

aus dem Celluloid mit einem aus reinem Campher hergestellten Produkte zeigte, daß beide schwerer wie Wasser, am Wasserbade flüchtig und in Äther und Alkohol löslich sind. Wenn demnach die Identität auch nicht analytisch nachgewiesen werden konnte, so ist sie aber doch höchst wahrscheinlich.

Mit Hilfe dieser Verbindung erklärt sich die auffallende Zersetzung der Nitrocellulose. Der Campher und ein Teil der Salpetersäure schützten sich gegenseitig vor dem Zerfalle. Es war daher nur der nicht an Campher sich bindende Teil der Nitrogruppen für die Reaktion übrig, wodurch die Kohleausscheidung und die niedrige Temperatur bedingt wurden. Allerdings darf nicht vergessen werden, daß auch der salpetersaure Campher durch eine höhere und länger einwirkende Temperatursteigerung einer Zersetzung unterliegen kann. Es ist daher gar nicht ausgeschlossen, daß bei großen Bränden, dort also, wo die Wärmeentwicklung eine intensive ist, die Zersetzung weiter schreitet, und sich aus dem Camphernitrat andere Produkte bilden.

Diese Annahme wird bezüglich der Temperatur durch die eingangs erwähnten Gasanalysen Wills⁹⁾ bestätigt. Dort wurde die Zersetzung des Celluloids unter dem Einfluß eines glühenden Platindrahtes und dem hohen Druck in der Bombe bis zu einem der reversiblen Gleichung $2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CO_2 + CH_4$ entsprechenden Gasgleichgewichte gebracht. Es erklärt sich damit auch, daß Will aus dem angewandten Celluloid 67,1%¹⁰⁾ gasförmige Produkte erhalten konnte, während im Laufe dieser Untersuchung nur 24,8% gefunden wurden.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei großen Celluloidbränden die Zersetzungsprodukte so rasch abgekühlt wurden, wie dieses im Laufe dieser Untersuchung geschah. Es werden daher die Dämpfe längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt sein, welche eine weitergehende Zersetzung veranlassen kann. Welcher Art diese Zersetzung ist, wird erst eine eingehendere Untersuchung des salpetersauren Camphers ergeben.

Da die Explosionen der Celluloiddämpfe gewöhnlich beim Beginn eines Brandes, wenn also in den Räumen noch genügend Luft vorhanden ist, und eine Erwärmung der Wände noch nicht stattgefunden hat, auftreten, so dürften hier dieselben Produkte wie bei dieser Untersuchung entstehen. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß das Camphernitrat in flüssiger Form, als Nebel oder als Dampf die hauptsächliche Ursache der Celluloidexplosionen ist.

Wie aus der vorstehenden Abhandlung hervorgeht, scheint die flammenlose Zersetzung des Celluloids ein ziemlich komplizierter Prozeß zu sein und bedarf daher noch eines weiteren eingehenden Studiums. Ich hoffe, bald über Resultate in dieser für die Brandtechnik so wichtigen Frage berichten zu können.

Wien, im Juli 1909.

⁹⁾ Loc. cit. S. 1.

¹⁰⁾ Wurde aus der Willischen Gasanalyse gerechnet.

Neue Hinweise zur Gewinnung coffein- bzw. teinarmer Lebensmittel, nebst Erörterungen zum Patentgesetz vom 7. April 1891.

Von Prof. Dr. C. KIPPENBERGER.

(Eingeg. 15./7. 1909.)

Coffeinhaltige Nahrungs- und Genußmittel, wie Kaffee und Tee spielen im täglichen Leben eine überaus wichtige Rolle. Sie wirken auf den menschlichen Organismus anregend und auch erfrischend, weil — vornehmlich beim Kaffeegenuß — eine die Verdauung begünstigende Wirkung als praktisch erwiesen angenommen werden darf.

Die Nervosität, welche sich während unseres Zeitalters der Menschheit immer mehr bemächtigt, voraussichtlich auch in Zukunft immer mehr bemächtigen wird, bedingt jedoch, möglichst alle jene Stoffe in den Lebensmitteln zu meiden, die, vornehmlich bei reichlichem Genuß derselben, die Nerven nur vorübergehend günstig beeinflussen, und die in gewissen, nach individueller Veranlagung der Einzelmenschen verschiedenen Dosen, gleichzeitig auch bereits beginnen langsam, doch in fortdauernd zunehmendem Maße, krankhafte Erscheinungen hervorzurufen. Das war der Grund, weshalb man Ersatzstoffe für den coffeinhaltigen Kaffee einführte, und derselbe Grund, verbunden mit gewissen kaufmännischen Interessen, schuf auch die Idee, dem Kaffee und Tee die angeblich nervenschädlichen Stoffe zu entziehen, ohne dadurch dem Wohlgeschmack dieser Lebensmittel Einbuße zu verurursachen.

In mehr oder weniger guter Form ist das angestrebte Ziel durch die Praxis auch erreicht worden. „Coffeinfreier Kaffee“ ist heute allenthalben käuflich. Zu dessen Gewinnung werden die Bohnen nach einer behufs Lockerung des Zellgewebes geeigneten Vorbehandlung mit sauren alkalischen oder ammoniakalischen Flüssigkeiten, Gasen oder Dämpfen behandelt, und das Coffein nunmehr mit „flüchtigen“ Lösungsmitteln, von denen Benzol, Alkohol, Essigäther, Chloroform, Äther, Petroläther und Gemische derselben, vornehmlich Benzol mit Alkohol genannt werden, entzogen. Der letzte Rest dieser flüchtigen Coffeinelösungsmittel wird durch gespannte Dämpfe oder im Vakuum entfernt. Die Anwendung des Verfahrens ist nur den Patentinhabern möglich. Das deutsche Patent 124 875, wonach gemahlene Bohnen in ähnlicher Weise verarbeitet werden sollen, scheint praktisch nicht mehr benutzt zu werden. Vornehmlich bei Tee ist alsdann die Zurückgabe von mit den Basen gleichzeitig entzogenen Aromastoffen u. a. m. notwendig, um ein dem Ausgangsmaterial im Geschmack einigermaßen gleichwertiges Produkt zu erzielen. Auch angesäuertes Wasser ist zur Entfernung des Coffeins aus Kaffee benutzt worden. Ferner wurde die Zerlegung des Coffeins der Kaffeebohne durch den elektrischen Strom unter Mitverwendung geeigneter Flüssigkeiten versucht; ein solches Verfahren dürfte aber zu praktisch verwertbaren Resultaten wohl kaum führen können.

Eine Zeitlang schien es, als ob alle „chemischen“ Verfahren der Gewinnung „coffeinarmer Kaffees“

als überflüssig zu betrachten seien, indem bekannt wurde, daß coffeinarmer Kaffee als Naturprodukt zu haben sei. U. a. verdanken wir G. Bertrand (Bll. des sciences pharmacolog. 1905, 152) die Angabe, daß die auf den Komoren vorkommende *Coffea Humblotiana* Baillon, nach Froehner eine Abart der *Coffea arabica*, ferner die madagassischen Arten *Coffea Gallienii*, *C. Mauritiana*, *C. Bonnieri*, *C. Mogeneti*, coffeinfrei oder doch coffeinarm seien. Auch auf die Mitteilungen Trillichs (1898), und die von F. Hanausek (Z. öff. Chem. 1898, 542; Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899, 545), *Coffea Bourbonica* oder *Mauritiana* (Café Marron) betreffend, sei hier hingewiesen.

Seit Februar 1907 versuche ich, von Madagaskar Proben solcher coffeinarmer Kaffeebohnen zu erhalten; alle Bemühungen sind jedoch erfolglos geblieben. Eine Mitteilung vom 6./2. 1908 aus Diego Suarez besagt mir, daß die in Betracht kommenden Pflanzungen (Mogenet) kurze Zeit nach Fertigstellung der für mich bestimmt gewesen Packungen das Opfer eines Bergrutsches geworden sind; eine Nachricht aus Tamatave vom 6./3. 1908 läßt zwar erkennen, daß „voraussichtlich“ auch noch von anderer Seite coffeinarmer Kaffee geliefert werden könne, doch sind weitere diesbezügliche Veranlassungen bisher ohne Resultat geblieben.

Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß „Industrie und Gewerbe“ mit „natürlich vorkommendem, coffeinarmem Kaffee“ einstweilen nicht zu rechnen haben, und ich glaube, dabei das Vorurteil aussprechen zu dürfen, daß es wohl erst langjähriger besonderer Kultivierungsversuche bedarf, um vielleicht durch Zuchtwahl coffeinarme Kaffeebohnen zu erhalten.

Einstweilen wird also jedem Verfahren, das auf zweckentsprechende Weise den Kaffeebohnen das Coffein entzieht, Beachtung zu schenken sein.

I.

Ich gebe die Beschreibung eines neuen Verfahrens zunächst in der Form einer Patentanmeldung.

Die Erfindung beruht auf der neuen Beobachtung, daß Coffein und Thein aus den hier in Betracht kommenden Nahrungs- und Genußmitteln, wie Kaffee und Tee, durch Behandlung mit erwärmten fetten Ölen (Glyceriden) einerseits und durch Glycerin, auch Aceton andererseits ausziehbar ist. Es hat sich nämlich gezeigt:

1. daß Coffein in Öl von Zimmertemperatur so gut wie unlöslich, in heißem Öl jedoch in ganz ungewöhnlich großen Mengen löslich ist, so daß beim Erkalten der warmen Lösung von Coffein in Öl eine Suspension von Coffein in Öl in dem Sinne eintreten kann, daß eine pastenförmige Masse entsteht;

2. daß Coffeintannat¹⁾, das, nebenbei bemerkt, in Äther, Benzol, Chloroform, Wasser so gut wie unlöslich ist, auch von ammoniakhaltigem Wasser nur schwer angegriffen wird, von Glycerin leicht und vollständig gelöst werden kann; auch

3. durch Aceton in Lösung übergeführt werden kann.

Das Verfahren ist daher z. B. das folgende: Der rohe Kaffee wird als solcher oder nach der Behandlung in technisch gut bekanntem Sinne, wie z. B. Anrösten, Behandlung mit Dampf (Aufschließen), mit fetten Ölen (Glyceriden) bei Temperaturen und unter Druckverhältnissen behandelt, bei welchen die Glyceride unzersetzt bleiben. Nach zweckentsprechender Zeit werden die Bohnen von der Flüssigkeit wieder befreit. Die Trennung der Flüssigkeit vom Kaffee kann in Zentrifugen oder auf irgend eine andere bekannte mechanische Weise, oder auch durch Abwaschen mit Äther oder anderen fettlösenden Mitteln erfolgen. Die Befreiung der Öle von Coffein erfolgt durch Erkaltenlassen der Lösung oder durch Ausschütteln mit Wasser oder anderen für Coffein bekannten Lösungsmitteln, so daß das Öl beständig zurückgewonnen wird. Ein solcher Kaffee ist gegenüber dem Ausgangsmaterial ein coffeinarmer Kaffee. Um ihm auch das an Gerbstoff gebundene Coffein teilweise oder ganz zu entziehen, kann der so hergestellte coffeinarme Kaffee noch entweder mit Glycerin oder mit Aceton oder mit beiden Lösungsmitteln in ähnlicher Weise wie mit Öl behandelt werden.

Es ist selbstverständlich, daß die Reihenfolge in der Behandlung mit Öl, Glycerin oder Aceton praktisch beliebig geändert werden kann.

Bei der Durchsicht der Patentliteratur ergibt sich, daß das französische Patent 362 472 Kaffee, auch andere bohnenartige Produkte, in auf 270° für sich erhitztem Öl rösten läßt, wobei die Materialien 5 Minuten lang der genannten Temperatur ausgesetzt werden. Die neue Beobachtung, daß erwärmte, vegetabilische und tierische Öle und Fette (Glyceride) auf Coffein und Thein lösend wirken, hat schon deshalb mit dem Anspruch des französischen Patent 362 472 nichts gemein, weil die Durchführung des französischen Patent 362 472 zu einem coffeinarmen Kaffee gar nicht führen kann, indem durch das vorgeschriebene, nur wenige Minuten dauernde Verweilen des Kaffees in vorher auf 270° erhitztem Öl kaum mehr als Spuren Coffein dem Kaffee entzogen werden können. Das Öl dient in diesem Falle lediglich als Hitzespeicher, um, wie die französische Patentschrift 362 472 ausdrücklich hervorhebt, statt während etwa halbstündiger gewöhnlicher Röstung binnen 5 Minuten eine vollständige Röstung des Kaffees zu bewirken. Durch dieses Rösten wird aber auch zugleich die Außenfläche der Kaffeebohnen für das Eindringen des Öles geschlossen, wie denn auch dementsprechend die französische Patentschrift hervorhebt, daß durch das Verfahren im Gegensatz zum alten Verfahren: flüchtige Öle und Gummarten im gerösteten Kaffee zurückbleiben.

Der Unterschied beider Verfahren — französisches Patent 362 472 und neues Verfahren — gibt sich aber auch dadurch kund, daß in der französischen Patentschrift auf die „fast unvermeidliche“ Zersetzung der vegetabilischen und tierischen Öle (Glyceride) bei so hohen Temperaturen wie 270° hingewiesen und im Anschlusse daran dargetan wird, daß mangels der Möglichkeit der Entfernung der Zersetzungsprodukte von Glyceriden aus dem Kaffee, den bei diesen Temperaturen unzersetztlichen

¹⁾ Ich schalte hier ein, daß genauere Angaben über das „gebundene Coffein“ oder über die Kaffee-gerbstoffsäure in der Literatur ersichtlich sind [z. B. K. Gorter, Liebigs Ann. 358, 327—348 (1907), und 359, 217—244 (1908)].

„Mineralölen“ (also den Kohlenwasserstoffen) der Vorzug zu geben sei, wobei das flüssige Paraffin als brauchbar bezeichnet wird.

Bei der Durchführung des neuen Verfahrens dürfen so hohe Temperaturen, wie sie in der französischen Patentschrift 362 472 angegeben und zur Durchführung des französischen Verfahrens benötigt werden, wegen der Zersetzung der Glyceride gar nicht zur Anwendung kommen; hier dürfte vielmehr die Temperatur 200° als unter normalen Druckverhältnissen äußerste Grenze der Erwärmung der Glyceride gelten. Bei diesen Temperaturen findet dann aber das nicht statt, was man in der Praxis als Rösten der Kaffeebohnen bezeichnen kann.

Die Verwendung von Glycerin mit Wasser ist zur Herstellung von Kaffee- und Teeextrakten in der britischen Patentschrift 8770 angegeben; die einer Mischung von Aceton mit Äther und Petroläther zu gleichen Zwecken in der britischen Patentschrift 25 211, analog auch in der französischen Patentschrift 359 263 beschrieben. Weder Zweck, noch Durchführung dieser Verfahren hat mit Zweck und Durchführung des neuen Verfahrens etwas gemein.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung coffein- bzw. theinarmer Nahrungs- und Genußmittel, dadurch gekennzeichnet, daß letztere zur Extraktion des nicht gebundenen Coffeins mit warmem, fettem Öl (Glyceriden) und zur Extraktion des gebundenen Coffeins mit Glycerin oder Aceton oder einem Gemisch beider behandelt werden. Es kann auch jede der einzelnen Arbeitsphasen allein zur Anwendung kommen.

II.

Auf die vorstehend veröffentlichte Patentanmeldung gab der Vorprüfer der entsprechenden Anmeldeabteilung des deutschen Patentamts den folgenden Vorbescheid:

Der in den neuen Unterlagen enthaltene Anspruch ist wegen des Zusatzes am Schluß nicht gewährt, denn es werden dadurch in Wirklichkeit zwei Ansprüche aufgestellt, von denen derjenige, welcher die Extraktion mit Öl allein betrifft, im Hinblick auf die schon in der Verfügung vom 4./1. 1909 genannte französische Patentschrift 362 472 etwas Neues nicht enthält. Die von dem Anmelder hervorgehobenen Unterschiede bestehen nämlich in Wirklichkeit nicht. Der Fachmann, welcher das bekannte Verfahren ausübt, braucht sich durchaus nicht an die in der französischen Patentschrift angegebene Temperatur und Röstdauer zu binden, da bekanntermaßen der Kaffee sehr verschieden stark geröstet wird und zudem die normale Rösttemperatur sehr viel niedriger liegt als 270°; in dem Buche: Der Kaffee, gemeinfaßliche Darstellung der Gewinnung, Verwertung und Beurteilung des Kaffees und seiner Ersatzstoffe, herausgegeben vom Kaiserlichen Gesundheitsamt Berlin, 1903, 76, werden 200—220° als gewöhnliche Rösttemperatur angegeben²⁾. Aus diesem Grunde trifft also das bekannte

²⁾ Diese Angabe stützt sich lediglich auf eine Mitteilung allgemeiner Art von H. J a e c k l e i n d. Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, 468; auch bezieht sie sich nur auf modern konstruierte Röstapparate. (K.)

Verfahren den entsprechenden Teil des vorliegenden doch neuheitsschädlich, so daß nochmals die Anforderung ergeht, den vom Vorprüfer vorgeschlagenen Anspruch anzunehmen³⁾.

In der angedeuteten, diesem Vorbescheid vorangegangenen Verfügung heißt es:

Aus der französischen Patentschrift 362 472 ist das Verfahren bekannt, Kaffee in Fett — Glyceride sind nicht ausgeschlossen — zu rösten, und nach erfolgter Röstung das Fett durch Abschleudern oder in sonst geeigneter Weise wieder zu entfernen. Es ist selbstverständlich, daß dabei, wenn auch unbeabsichtigt, ein von ungebundenem Coffein befreiter Kaffee erhalten werden muß. In dieser Ausführungsform ist also das angemeldete Verfahren nicht mehr neu und daher nicht mehr patentfähig; die neue Erkenntnis des Anmelders (Extrahierbarkeit des Coffeins mit Fetten) kann die Patentfähigkeit nicht mehr begründen, nachdem sich das zur praktischen Verwertung der Erkenntnis benutzte Verfahren als an sich bekannt erwiesen hat.

Es dürfte sich daher empfehlen, dem angemeldeten Verfahren die Form eines Kombinationsverfahrens zu geben, dessen neue Komponente die Extraktion des gebundenen Coffeins mit Glycerin oder Aceton oder einem Gemisch beider bildet. Für den Anspruch wird die aus der Anlage ersichtliche Fassung vorgeschlagen . . .

Zur Verfügung wie zum Vorbescheid des Vorprüfers nehme ich in der folgenden Form öffentlich Stellung:

In der Patentanmeldung ist der Erfindungsgedanke und Erfindungserfolg neu, denn die Wirkung der fetten Öle in dem beschriebenen Sinne war nicht vorauszusehen. Diese qualitativ neue Wirkung begründet die Patentfähigkeit. Zulässig ist es auch, in einem Patente zunächst eine Kombination und in einem zweiten Anspruche ein einzelnes Element dieser Kombination zu demselben Erfindungszweck zu schützen. Es ist also möglich, dem Anmelder sowohl die Einzelglieder als auch die Kombination zu schützen.

Das hat der Vorprüfer vom „praktischen Standpunkte aus“ offenbar auch eingesehen; er stützt sich lediglich darauf, daß das Mittel — fettes Öl — im Rahmen des „Kaffeegebietes“ schon einmal in Benutzung trat, vielleicht auch nur zur Erwärmung gelangte. Da jedoch sowohl der Zweck (Röstung) wie vor allem die Ausführung in der französischen Patentbeschreibung, auch im Anspruch (... à une température élevée [environ 270°] à les y laisser séjourner quelques minutes, puis à les en sortir rapidement ...) eine ganz andersartige ist, als in der vorliegenden Patentanmeldung zur Gewinnung coffein armer Nahrungs- und Genußmittel, so kann meines Erachtens vom Standpunkte des Praktikers ein „sachlich“ begründeter Einwand nicht erhoben werden. Diese Schlußfolgerung ergibt sich aber auch dann, wenn man sich in der Praxis nicht nach dem Wortlaut des französischen Patentanspruchs richtet, sondern die nach Ansicht des Vorprüfers im deutschen Patentamt angängige

³⁾ Wie oben im Anspruch angegeben, doch unter Streichung des Satzes: „Es kann auch jede der einzelnen Arbeitsphasen allein zur Anwendung kommen.“

Abänderung im Verfahren eintreten läßt, und beim Rösten der Bohnen nur Temperaturen von 200 bis 220° zur Einwirkung bringt. Beim Extrahieren der Kaffeebohnen mit fetten Ölen behufs Entziehung von Coffein, muß diejenige Temperatur vermieden werden, welche eine Röstung der Bohnen bewirkt. Dazu kommt, daß während der kurzen Röstdauer des Kaffees die Extraktion des Coffeins, wenn überhaupt, doch nur spurenweise erfolgen wird.

Ist der Einwand des Vorprüfers entgegen meinen Ausführungen dennoch berechtigt, dann könnte m. E. eine Reihe von Patenten als zu Unrecht bestehend gestrichen werden, weil „Mittel der Lösung“ und „Mittel der Reaktion“ stofflich in manchen derselben Klasse angehörigen Präparaten die gleichen sind, mithin nur der erste zu irgend einem Zwecke in Verwendung getretene Patentschutz zu Recht besteht. So beurteilt, würden also sämtliche Übertragungserfindungen, d. h. also die Verwendung bekannter Arbeitsmittel zu einem neuen Zwecke, nicht patentfähig sein. Fast möchte man logischerweise folgern, daß dann im vorliegenden Falle kein anderer als nur der Inhaber des französischen Patents: „Verfahren zur Röstung der Kaffeebohnen“, den Kaffee mit fetten Ölen behufs „Entziehung des Coffeins“ behandeln dürfe.

Mir scheint, es tritt hier deutlich ein Mangel in dem Vorprüfungsverfahren der Patentanmeldungen zutage, der unter Umständen deutsches Kapital zu schädigen vermag. Dazu führt unter allen Umständen der Zeitverlust, der heute für die rein „rechtskundige“ Vorprüfung in Anspruch genommen wird. Die am 19./9. 1908 erfolgte Anmeldung des oben beschriebenen Verfahrens hat erst am 27./5. 1909 mit dem angegebenen Vorbescheid die vorläufige „rechtskundige“ Erledigung gefunden. Da nun nur die „Endentscheidung der Abteilung“ — die erst nach Monaten erwartet werden kann — durch Beschwerdeinstanz anfechtbar ist, so sind alle Vorzüge des Patentrechtes im Unionsgebiet (internationales Patentrecht) verloren. Ist das Verfahren aber nur als Kombinationsverfahren durch Patent geschützt — wie es der Vorprüfer vorschlägt —, so ist der Wert des Patentes aus den folgenden Gründen erheblich gekürzt: Es ist praktisch zunächst weniger von Bedeutung, das in Wasser so gut wie unlösliche Coffeintannat aus den Kaffeebohnen zu entfernen; es kommt hier vielmehr darauf an, nur den Teil des Coffeins zu extrahieren, der in den zu Genußzwecken dienenden Kaffeeauszug übertritt. Ferner kommt in Betracht, daß die Behandlung der Kaffeebohnen mit fetten Ölen das Wertvollste in diesem Verfahren der Gewinnung coffein armer Kaffees darstellt (s. hierzu unter III).

In Hinblick auf die mir durch die zeitliche Verzögerung erwachsenen Umständlichkeiten, aber auch mit Rücksicht auf den Zeitverlust im bevorstehenden Kampf um die Wortdeutung des französischen Patentes, gebe ich das Verfahren zur allgemeinen Benutzung frei.

Für die Interessen der deutschen Industrie wäre es also wünschenswert, wenn in der Erledigung von Patentanmeldungen eine Beschleunigung eintrete. Diese könnte zweckmäßig dadurch erreicht werden, daß die erste Prüfung der Anmeldung nicht

nur von einem „rechtskundigen“ Vorprüfer erfolgt, sondern gleichzeitig von einem oder mehreren Praktikern geschieht.

Ein Einzelfall ist nicht maßgebend. Ich bin mir aber bewußt, daß durch Zeitverlust eingetretene Schädigungen ähnlicher Art nicht selten sind; die öffentlichen Beschwerden in der Industrie deuten darauf hin. Täusche ich mich nicht, so ist die Patentamtverwaltung auch gewillt, auf irgend eine Weise eine Beschleunigung in der Erledigung von Anmeldungen zu versuchen. Der erneute Hinweis auf die Notwendigkeit einer „zweckentsprechenden“ Änderung der Prüfung von Patentanmeldungen ist der Zweck der vorstehend gegebenen Diskussion im Einzelfalle⁴).

III.

Es hat sich gezeigt, daß die Glyceride ersetzt werden können durch ganze Gruppen anderer, im allgemeinen indifferenten und bisher als Coffeinelösungsmittel in der Literatur nicht erwähnter Körper, sofern dieselben einen Siede- oder Schmelzpunkt über 100°, am besten über 150° besitzen. Es ist nämlich eine bislang unbeobachtete Eigenschaft des Coffeins, daß dasselbe vornehmlich bei Temperaturen von 100—200°, dementsprechend vor seinem Schmelzpunkt (= annähernd 234°) und vor seinem Siedepunkt (= annähernd 384°) mit den angedeuteten indifferenten Körpern ein homogenes Gemenge (= klare Lösung verhältnismäßig großer Mengen Coffeins) gibt. Mit steigender Temperatur wächst das Lösungsvermögen der indifferenten Körper für Coffein, im Gegensatz dazu erfolgt bei niedriger Temperatur, sicher bei Zimmertemperatur, die Ausscheidung des Coffeins entsprechend seiner alsdann eingetretenen Unlöslichkeit oder verminderten Löslichkeit in den indifferenten Körpern.

Als solche indifferente Körper führe ich hier an: Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, einzeln für sich wie in Gemengen, z. B. Paraffine; ebenso Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und deren Derivate, vornehmlich deren Alkyl- und Halogenderivate. Ferner sind hervorzuheben: höhere Alkohole und Äther, auch Ester, wie Amylalkohol, Amyläther und Acetessigester. Zur Entfernung des Coffeins aus Nahrungs- und Genußmitteln, wie Kaffeebohnen, können nur solche Körper in Betracht kommen, die sich entweder ganz oder doch fast ganz aus den Lebensmitteln wieder entfernen lassen. So gut geeignet, wie das unter I genannte Öl (Glyceride), ist hierzu keiner der soeben erwähnten Körper. Es können aber unter Mitverwendung solcher Körper — vornehmlich der genannten höheren Alkohole, Äther und Ester — unter „Umständen Vorteile infolge schnellerer Lockerung des Zellgewebes der Lebensmittel, wie Kaffeebohnen, bewirkt werden.

Die Arbeitsweise bei der Verwendung der genannten Körper ist analog der bei Verwendung von Glyceriden.

⁴) Bei dieser Diskussion wurden benutzt: H. Robolski, Das Patentgesetz, Berlin, C. Heymann, und J. Tenenbaum, Sämtliche Patentgesetze des In- und Auslandes, Leipzig, H. A. L. Degener.

Die Behandlung der Kaffeebohnen mit fetten Ölen (Neutralglyceriden; Olivenöl, Sesamöl u. a. m.) führt nicht nur zu einem coffeinarmen Produkt, sondern wirkt auch verbessernd auf den Geschmack des gerösteten Kaffees. Das rührt offenbar daher, daß Öl die für den Geschmack des Kaffees wesentlichen Bestandteile nicht extrahiert, vielmehr nur substituierend auf Kaffeefette wirken kann, selbstredend auch gewisse andere in Öl lösliche Bestandteile — wie Harze — zu entfernen vermag. Die Extraktion ist im Batteriesystem von Diffuseuren gedacht, sodaß in Resten Öl der Kaffeebohne nicht auch Reste gelösten Coffeins zurückbleiben.

Die Entnahme des Überschusses an fettem Öl geschieht in erwärmten Zentrifugen. Die Erwärmung ist nötig, um das Coffein auch jetzt noch im fetten Öl gelöst zu erhalten. Der zurückbleibende Kaffee muß infolge Zurückhaltens geringer Mengen Öl sofort weiterbehandelt, also geröstet werden. Dadurch wird das Ranzigwerden des Ölrückstandes vermieden. Ich würde anraten, den gebrannten Kaffee zu caramelisieren oder zu harzen, um auch nach dem regelrechten Brennen des Kaffees eine Einwirkung der Luft und ihrer Mikroorganismen auf „etwaige“ Ölrückstände zu vermeiden.

Das zur Extraktion benutzte Öl gibt nach dem Schütteln mit Wasser an dieses das Coffein als solches oder in Salzform ab. Beim Verdunsten der filtrierten wässerigen Lösung hinterbleibt fast reines, also nur schwach gefärbtes Coffein.

Bei der analogen Behandlung von Tee mit fetten Ölen ergeben sich andere Resultate. Hierbei erleidet der Handelstee eine wesentliche Abnahme an ihm charakterisierenden Aromastoffen. Das bedeutet, daß das Verfahren zunächst einmal in den Teeplantagen an frisch geernteter Ware, also vor deren Gärung, vielleicht auch mit den behufs Oxydasenzerstörung schwach erwärmten Blättern ausprobiert werden müßte.

Das zur Extraktion des Handelstees benutzte Öl gibt beim Schütteln mit Wasser — ev. saurem Wasser — die Basen keineswegs in farblosem Zustande ab, vielmehr waren in den braungefärbten Verdunstungsrückständen der wässerigen Lösungen neben den Basen auch Gerbstoffverbindungen in bemerkenswerter Menge nachweisbar.

Die Behandlung der Kaffeebohnen mit Fettsäuren oder mit Triglyceriden und Fettsäuren (Stearinsäure) führt zu Präparaten, denen nach der Röstung ein eigentümlicher Geschmack eigen ist. Eine Substitution der Triglyceride durch Fettsäuren — mit dem Ziele, dadurch das gebundene Coffein zur Zerlegung zu bringen — muß also vermieden werden. Aus ähnlichen Gründen schalte ich die Behandlung der Bohnen mit Öl und Ammoniak oder mit Öl und fettsaurem Alkali a priori aus.

Die Behandlung der Kaffeebohnen mit Glycerin — behufs Entfernung des Coffeintannats — stößt auf einige Schwierigkeiten. Es ist schwer, das Glycerin späterhin aus den Kaffeebohnen vollständig zu entfernen. Der Kaffee läßt sich daher nur schwer rösten; man erreicht dabei die Entzündungstemperatur des Glycerins, da dessen Dämpfe bei 290° entweichen. Es ist selbstverständlich auch bei geschlossenen Trommelsystemen und in Gegenwart der bei der Röstung auftretenden Dämpfe

nebenher mit der Bildung von Acrolein zu rechnen. Solcher Art geröstete Kaffeebohnen sind unansehnlich; sie haben, im regelrechten Aufguß geprüft, einen „faden“ Geschmack.

Bei der Verwendung der diesbezüglichen Phase des Verfahrens ist es also durchaus notwendig, das Glycerin auch in den letzten Resten vor der Röstung der Kaffeebohnen zu entfernen. Es kann dies durch zweckentsprechende Auslaugung mit Wasser oder anderen Glycerinlösungsmitteln geschehen.

Die Behandlung der Kaffeebohnen mit Aceton führt zu Präparaten, die ein geradezu „prächtiges“ Äußere zeigen. Die ehemals etwa vorhandene Ungleichheit in der Färbung der Bohnen ist verschwunden; der Kaffee sieht wie „rein gewaschen“ aus. Auch ist das Verfahren der Extraktion an und für sich ein bequemes, einmal weil Aceton einen niedrigen Siedepunkt hat (56—57°), sodann weil das Aceton wenigstens „scheinbar“ leicht zu entfernen ist. Der nur mit Aceton behandelte Kaffee brennt auch durchaus korrekt; er ergibt jedoch in der Geschmacksprobe ein ungünstiges Resultat. Das dürfte sich darauf zurückführen lassen, daß das Aceton der Kaffeebohne den größten Teil der Fette und fettartigen Stoffe entzogen hat. Daher wird ein behufs Entfernung des Coffeintannats mit Aceton behandelter Kaffee unter allen Umständen noch mit fettem Öl im Sinne der obigen Ausführungsvorschläge zu bearbeiten sein.

Zum Schlusse weise ich darauf hin, daß die Kaffeebohne gegenüber allen sogenannten flüchtigen chemischen Substanzen, wie Äther u. a. m., auch dann sehr empfindlich ist, wenn diese Substanzen in absoluter Reinheit zur Anwendung gelangen. So ist es sehr schwer, die letzten Spuren Äther aus der Kaffeebohne zu entfernen. Für einen mit gutem Geruchs- und Geschmacksvermögen versehenen Menschen — und das ist der echte Kaffeeprüfer — übt diese Begleiterscheinung einen wesentlichen Eindruck aus. Er bezeichnet die Ware als übelriechend, an Laboratorium erinnernd. Ich habe solche Versuche öfters mit den mit Öl behandelten Kaffeebohnen durchgeführt, als ich die Behandlung mit der Zentrifuge umging und die letzten Reste Öl durch Waschen der Bohnen mit Äther entfernte. Solcher Art behandelter Kaffee fand auch nach längerem Verweilen in Temperaturen von 120° bei den „Kaffeekennern“ keinen Anklang. Daß diese scharfe, doch sichere Beurteilung den meisten Kaffeekonsumenten unmöglich ist, ergibt sich von selbst.

Bonn, im Juli 1909.

Das Schwefelsäurebildungsvermögen des Glovers und der Kraftbedarf im Schwefelsäurebetriebe.

Von Dr. THEODOR MEYER.

(Eingeg. 30./7. 1909.)

Die von Raschig in seinem auf S. 1182 d. Z. veröffentlichten Vortrage in Vorschlag gebrachte Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure führt ihn dazu, Untersuchungen über die Schwefel-