

MARIE ELEONORE BIRKENTHAL

Urimus kakao üle

Magistritöö

Tartu
1928

Trükise digitaalkoopia ehk e-raamatu tellimine (eBooks on Demand (EOD)) –miljonid raamatud vaid hiireklõpsu kaugusel rohkem kui kümnes Euroopa riigis!



Täname Teid, et valisite EOD!

Euroopa raamatukogudes säilitatakse miljoneid 15.–20. sajandi raamatuid. Kõik need raamatud on nüüd kättesaadavad e-raamatuna — vaid hiireklõpsu kaugusel 24 tundi ööpäevas, 7 päeva nädalas. Tehke otsing mõne EOD võrgustikuga liitunud raamatukogu elektronkataloogis ja tellige raamatust digitaalkoopia ehk e-raamat kogu maailmast. Soovitud raamat digiteeritakse ja tehakse Teile kättesaadavaks digitaalkoopiana ehk e-raamatuna.

Miks e-raamat?

- ⇒ Saate kasutada standardtarkvara digitaalkoopia lugemiseks arvutiekraanil, suurendada pilti või navigeerida läbi terve raamatu.
- ⇒ Saate välja trükkida üksikuid lehekülgi või kogu raamatu.
- ⇒ Saate kasutada üksikterminite täistekstotsingut nii ühe faili kui failikomplekti (isikliku e-raamatukogu) piires.
- ⇒ Saate kopeerida pilte ja tekstiosi teistesse rakendustesse, näiteks tekstitötlusprogrammidesse.

Tingimused

EOD teenust kasutades nõustute Te tingimustega, mille on kehtestanud raamatut omav raamatukogu. EOD võimaldab juurdepääsu digiteeritud dokumentidele rangelt isiklikel, mittekommertseesmärkidel. Kui soovite digitaalkoopiat muuks otstarbeks, palun võtke ühendust raamatukoguga.

- ⇒ Tingimused inglise keeles: <http://books2ebooks.eu/odm/html/utl/en/agb.html>
- ⇒ Tingimused saksa keeles: <http://books2ebooks.eu/odm/html/utl/et/agb.html>

Rohkem e-raamatuid

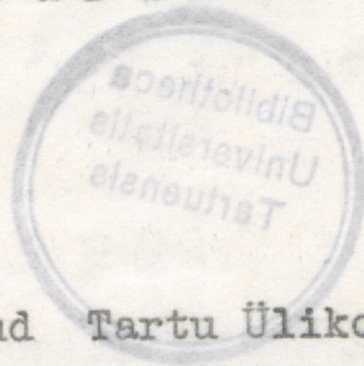
Seda teenust pakub juba tosin raamatukogu enam kui kümnes Euroopa riigis.

Lisainfo aadressil: <http://books2ebooks.eu>

Tartu Ülikooli Hügieeni instituut.

Juhataja: Prof. Dr. A. R a m m u l.

U r i m u s k a k a o ü l e .



Ettepannud Tartu Ülikooli arstiteaduskonnale

F a r m a a t s i a m a g i s t r i a s t m e

omandamiseks

Marie Eleonore B i r k e n t h a l .

Tartu

Jaan. 1928.

Hygienisches Institut der Universität

Tartu (Dorpat).

Leiter: Prof. Dr. A. R a m m u l .

E i n e U n t e r s u c h u n g d e s K a k a o s .

Vorgelegt der medizinischen Fakultät der
Universität Tartu (Dorpat) zur Erlangung
des M a g i s t e r g r a d e s d e r
P h a r m a z i e v o n

Marie Eleonore B i r k e n t h a l .

Tartu

Januar 1928.

Tartu Ülikooli Hügieeni instituut.

Juhataja: Prof. Dr. A. R a m m u l.

U r i m u s k a k a o ü l e .

Ettepannud Tartu Ülikooli arstiteaduskonnale
F a r m a a t s i a m a g i s t r i a s t m e
omandamiseks

Marie Eleonore B i r k e n t h a l .

Tartu

Jaan, 1928.

Hygienisches Institut der Universität

Tartu (Dorpat).

Leiter: Prof. Dr. A. R a m m u l .

E i n e U n t e r s u c h u n g d e s K a k a o s .

Vorgelegt der medizinischen Fakultät der
Universität Tartu (Dorpat) zur Erlangung
des M a g i s t e r g r a d e s d e r
P h a r m a z i e v o n

Marie Eleonore B i r k e n t h a l .

Tartu

Januar 1928.

I N H A L T .

	Seite.
Vorwort	1
Allgemeiner Teil	4
Chemische Zusammensetzung	31
Verdaulichkeit	38
Verfälschungen	40
Methoden der Kakaoanalyse.....	41
Normen, denen Kakao entsprechen muss.	153
Analytischer Teil	164
Zusammenfassung	178
Literaturnachweise	180

V O R W O R T.

(1)

Der Mensch genießt neben und mit den Nahrungsstoffen noch eine Anzahl Stoffe, welche die Speisen wohlschmeckend und genießbar machen, einen direkten Einfluss auf die Stoffzersetzung im Körper nicht ausüben und auch zur Erhaltung seines stofflichen Bestandes nicht beitragen. Es sind die Genussmittel, denen die wichtige Aufgabe zufällt, die Nahrungsstoffe zu einer genießbaren Nahrung zu machen. Die Genussmittel üben vor allem eine Wirkung auf das Nervensystem aus, wodurch die Verdauungstätigkeit angeregt, das Kraftgefühl gehoben, Müdigkeit und Unmut verscheucht werden. Auch das Hunger- und Durstgefühl wird durch Zufuhr einiger Genussstoffe mit Erfolg, wenn auch nur auf kurze Zeit, leichter ertragen. Die Genussstoffe erscheinen daher nicht als Luxusstoffe, sondern sie sind in der menschlichen Kost ebenso unentbehrlich, wie die Nährstoffe. Auffallend ist die Erscheinung, dass die Genussmittel in einer gewissen Abwechslung geboten werden

müssen; sonst treten, statt der angenehmen Empfindung, unangenehme auf. Wie endlich die Genussmittel in mässigen Gaben einen wohltätigen Einfluss ausüben, so können sie in grossen und häufig wiederholten Gaben die Verdauungstätigkeit und das Nervensystem - das gilt besonders von dem Genuss der alkoholhaltigen - zerrütten und den Körper im höchsten Grade schädigen.

(2) Die Anzahl der uns bekannten Genussmittel ist eine recht grosse, und ebenso mannigfaltig ist ihre Herkunft, die Verbreitung ihres Gebrauches und die Wirkung im Einzelnen.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist die Untersuchung eines Genussmittels, welches zugleich ein Nahrungsmittel ist - d e s K a k a o s. Die letztere Eigenschaft verdankt er dem Gehalt an Fett, Stärkemehl und Proteinstoffen, die mit der Genussmittelwirkung nichts zu tun haben. Die letztere beruht ausschliesslich auf dem Gehalt an einem Alkaloid, dem Theobromin.

(3) Infolge seines hohen Fettgehaltes übertrifft der Kakao die meisten Nahrungsmittel an Nährwert. Da der letztere von der Güte und der schwankenden Zusammensetzung des Kakaos abhängig ist, so sind Normen, denen der Kakao entsprechen muss, ausgearbeitet worden.

Bei der Kakaoanalyse wollte ich mich überzeugen, ob die, in Eesti, im Verkauf befindlichen Kakaosorten den Anforderungen der Nahrungsmittelchemie entsprechen.

ALLGEMEINER TEIL.

(4)

Unter Kakao versteht man der Herkunft nach die gerösteten oder ungerösteten getrockneten Samen des Kakaobaumes - *Theobroma cacao* L. Linne nannte , - ein wenig übertreibend - die Pflanze *Theobroma* - Götterspeise.

(5)

Ausser der genannten Art sind bekannt: *Theobroma integerrima* Stokes, *Theobroma guianensis* Willd., *Cacao sativa* Lam., *Cacao Theobroma* Tussaw., *Cacao minus* Gaertn., *Cacao guianensis* Aubl. mit zahlreichen, besonders in der Frucht- und Samenform und Grösse verschiedenen Kulturvarietäten, Rassen und Formen. Von der Varietät Criollo z.B. unterscheidet man wieder die Formen: Amarillo (gelb) und Colorado (rot), von Forastero: Cundeamor amarillo und colorado, amarillo und colorado ordinaire, amalonado amarillo und colorado, von Calabacillo: Amarillo und colorado.

Alle gehören sie zu der Familie Sterculiaceae - Theobrominae (*Theobroma*) Sect. *Eutheobroma*.

(6) Den Bewohnern Zentralamerikas soll der Kakao seit undenklichen Zeiten bekannt gewesen sein. (7) Der Baum hatte sich schon vor Eintreffen der Europäer von seiner ursprünglichen Heimat, die wir wohl im nördlichen Südamerika suchen müssen, über Mittelamerika, Mexiko und die Inseln verbreitet, denn schon im XVI. Jahrhundert war Kakao aus Mexiko, Nicaragua, San Salvador und San Domingo bekannt. Die Spanier trafen die Kakaosamen in Jucatan als Münze, in Mexiko fanden sie bei den Eingeborenen ein aus den Samen bereitetes Getränk in allgemeinem Gebrauch. Die Spanier nannten dasselbe "Chocolatl" (Choco = kakao, Latl = Wasser), die Pflanze, (7) die dort kultiviert wurde, "Cacao^m quahuitl", woraus die Namen Kakao und Schokolade entstanden sind.

(6) Nach Europa gelangte der Kakao erst 1520.

(7) In der Medizin fand Kakao und sein Fett, sowie besonders die Schokolade, die erst eingeführt, dann auch in Europa (Cadiz) dargestellt wurde, frühzeitig als Nähr- und Stärkungsmittel Verwendung.

(8) Die Samen kamen in der Mitte des XVII Jahrhunderts reichlich nach Europa, besonders aus Guatemala, wie wir es aus Schröders Pharmacopöa medico-chymica 1649 erfahren.

Von den Europäern wurden die ersten Kakaokulturen angelegt.

(7) Linne benannte die Pflanze *Theobroma cacao* *foliis integerrimis*. Er erkannte schon 1765 die Zusammengehörigkeit von Tee, Kaffee und Kakao zu einer Gruppe und die Bedeutung des Kakaos als Nahrungsmittel und Aphrodisiacum.

DIE BESCHREIBUNG DER STAMMPFLANZE.

(9) Der Kakaobaum gehört schon wegen seiner unscheinbaren Blüten nicht gerade zu den durch ihre Schönheit auffallenden. Er wird zwar wild und verwildert bis 15 m hoch, wird aber in den Plantagen, um ihn besser abernten zu können, meist, aber nicht immer, niedriger gehalten, indem man, wenn er einige Fuss hoch geworden, den Gipfeltrieb dekaptiert und von den Seitentrieben nur 2 - 4 stehen lässt.

(10) Der Stamm ist meist gebogen, knorrig, bis 25 cm dick, die Krone dicht. (9) Die grossen, bis 50 cm lang werdenden schönen Blätter sind anfangs rötlich, später tiefgrün, oblong oder umgekehrt - eiförmig, kurz und meist stumpf zugespitzt, am Grunde verschmälert, kurz gestielt. Die Pflanze ist, cauliflor, d.h. die hier auffallend kleinen (10) roten oder weissen (9) Blüten treten einzeln oder in kleinen Dichasien vereinigt aus dem Stamme oder den stärkeren Ästen hervor, (10) seltener an den jungen Zweigen.

(9) Die 5 pfriemlichen Kelchblätter, der aktinomorphen, pentameren Blüten sind aussen mit Sternhaaren besetzt. Die 5 Kronblätter sind unten bauchig ausgeweitet und tragen oben an einem Nagel eine rotgefärbte rhombisch-spatelförmige, gezähnte Spreite. Das Androeceum besteht aus 5 pfriemlichen, roten Staminodien und 5 damit alternierenden episepalen, aus je 2 dithezischen Staubgefässen verwachsenen Staubfäden mit 4 Theken, die in die lbauchig erweiterte Kronblattbasis hin-

einhängen. ¹¹ An der Basis ist das Androcœum zu einem Becher verwachsen. Der 5-fährige Fruchtknoten enthält in jedem Fache 14 - 16 anatrophe ovula. Der Gipfel endigt in eine 5-spaltige Narbe. Aus dem nur wenige Millimeter grossen Fruchtknoten entwickelt sich eine in der Grösse ^(1^h) je nach der Variätät variierende bis 20 cm lange und bis 12 cm breite Riesenfrucht, die je nach der Kulturvarietät verschieden gefärbt ist: gelb, orangefarben, rot oder braun und deren Oberfläche bald relativ glatt, bald buckelig, warzig oder auch nur uneben erscheint. Auch die 5 oder 10 Längsrinnen treten bei den Arten sehr verschieden deutlich hervor. Die Frucht schliesst zahlreiche, in 5 Reihen angeordnete, daher sich gegenseitig abplattende, in ein süsses Fruchtmus eingebettete Samen ein. In jedem der 5 Fächer liegen 10 - 14. Sie bestehen fast ganz aus den gefalteten Cotyledonen. Form, Grösse, Farbe und Geschmack der Samen wechselt nach den Arten und Kulturvarietäten. Der Samenkern, die "Nibs", ist bald weiss, bald

am Rande oder in den Falten violett.

Auf eine Acre rechnet man 1,5 - 3,5 Millionen Blüten, oder nur 8000 Früchte. A. Tschirch zählte an einem Baum in Java durchschnittlich 20 - 30 Früchte, 50 war das Maximum.

(10) Da der Baum schon bei Ankunft der Spanier in Amerika durch die Kultur verbreitet war, so ist es nicht möglich seine Heimat genau anzugeben. (9) Nach Humboldt ist wahrscheinlich die Heimat der Pflanze Ecuador, Kolumbien und das Waldgebiet des Amazonas und Orinocco. P r e u s s glaubt auch ein Indigenat in Mittelamerika annehmen zu können.

Jetzt wird die Pflanze in ganz pazifisch Mittelamerika, Ecuador, Kolumbien, Peru und Brasilien kultiviert. Nach den Philippinen brachten sie die Spanier schon im XVII. Jahrhundert, nach den Sundainseln, Ceylon, Westafrika, Madagascar kam sie durch Kultur im XIX. Jahrhundert.

PATHOLOGIE.

(12) Prof. F i s c h e r, (Dr. A. T s c h i r c h, Handbuch der

der Pharmakognosie) berichtet über die pflanzlichen Schädlinge von Theobroma Cacao. Wichtige Krankheiten des Kakaobaumes sind: die sog. Braunfäule der Früchte und als Krebs, Rindenfäule oder Kanker bezeichnete Erkrankung des Stammes, welche durch Phytophthora Faberi van Hall hervorgerufen werden. Von tierischen Schädlingen werden die Larven, Bockkäfer, dann Ameisen, Spechte, Eichhörnchen genannt.

VERBREITUNG DER KULTUR.

Die grössten Kakaokulturen in Amerika befinden sich in Ecuador. Der Reichtum des Landes ist der Kakao. In der Provinz Los Rios allein sind 30 Millionen Kakaobäume, darunter viel Theobroma bicolor; in El Oro $6\frac{1}{2}$ Millionen, in Guayas 6 Millionen, in Manibi 4 Millionen. Aus Ecuador kommt die als beste geltende Arriba-Sorte, die oberhalb von Guayaquil am Bodegasflusse gewonnen wird; aus Guayas, die nach ihrem Stapelplatz genannte Balao-Sorte; aus El Oro die Machala-Sorte; aus Manibi die Bahia-Sorte. Der beste Kakao stammt aus

den Kulturen in Venezuela. Er wurde nach dem früher allein benutzten Ausfuhrhafen Carakas benannt, aber jetzt nach den nunmehr benutzten Häfen Puerto Cabello und La Guayara. Die Zahl der Bäume in Venezuela beträgt 15 Millionen. Man pflanzt vornehmlich die Varietät Criollo und Corupano, von denen besonders die erste geschätzt ist.

Viel baut auch Kolumbien, wenig Bolivia und Peru. Grosse Kulturen hat Brasilien in Para und Bahia. Aus Mittelamerika und Mexiko kommt sehr guter Kakao. Der Zentralamerikanische Lagarto-Kakao stammt von *Theobroma pentagonum*, der Pataste-Kakao von *Theobroma bicolor*. Auch am Nicaragua-See, bei Puerto Lima in Costarica, in San Salvador, in Guatemala - von hier kommt die Soconusco-Sorte - und in Mexiko befinden sich Kulturen; sehr umfangreiche auf Trinidad und Grenada - auf Trinidad sollen ca 16 Millionen Bäume stehen-, kleinere befinden sich auf Jamaika, San Lucia, Haiti, San Domingo, Guadeloupe, Martinique und anderen Inseln der Gruppe.

In A f r i k a stehen in erster Linie die portugiesischen In-

seln Sao Thome, das jetzt in der Kakaoproduktion alle Länder ge -
schlagen hat, und Principe, dann die spanische Insel Fernando-Po .
Ferner kultiviert Cabinda, der Kongostaat, die Goldküste, Lagos,
Togo und Kamerun Kakao, weniger Deutsch-Ostafrika, Reunion, Madag-
ascar. .

In Asien wird viel Kakao auf Ceylon gebaut, dann auch auf Ja-
va und den Philippinen.

In A u s t r a l i e n wird auf Neu-Guinea und anderen In -
seln gebaut.

KULTUR UND ERNTEBEREITUNG.

(13) Der Kakaobaum ist anspruchsvoll. Er verlangt guten Boden und
ein feuchtes und warmes Tropenklima (10) (mit einer mittleren Jahres-
temperatur nicht unter 22°; auch in der kälteren Jahreszeit soll die
Temperatur nicht unter 10° sinken). (10) Sein Feuchtigkeitsbedürfnis
ist gross, (13) daher hat Ecuador, wo es selbst in der Trockenzeit reg-
net, ein ideales Kakaoklima und deshalb auch die ausgedehntesten Ka -

kaoplantagen. Tagelang reitet man hier oder fährt auf den Flüssen durch Kakaowälder, die oft wahre Dickichte bilden. Ganz anders sehen die Kakaoplantagen in Trinidad aus, wo sie grosse Plantagen, in Venezuela und auf der Insel Grenada, wo sie nicht sehr wohl gepflegte von Kanälen durchzogene Gärten bilden. Auch in Java und Ceylon sah Tschirch die Kakaogärten sorgfältig von Unkraut freigehalten.

Für Kakaokulturen eignet sich am besten die Meeresnähe bis 900 m über dem Meeresspiegel, der feinste Kakao wächst bis 400 m ü. d. M. in der Nähe der Meeresküste oder an Flussufern.

(10) Der Boden soll möglichst tiefgründig sein, da der Baum eine lange Pfahlwurzel hat. Die Samen werden verschieden ausgesät. Wie alle fett-haltigen Samen verliert der Kakao rasch seine Keimkraft, keimt aber rasch. Die Pflanzweite ist sehr verschieden, von ganz dichten Beständen (Ecuador) trifft man alle Übergänge bis zu weit angelegten Gärten (Surinam). Als beste Pflanzweite gelten - je nach dem Boden und Art 4 x 4 , 4 x 5, 5 x 5 m.

Gepflanzt werden zahlreiche Spielarten; als beste gelten die Criollo (d.h. der im Lande geborene), colorado, legitimo, mestizo und amarillo, Venezuela-Criollo (Venezuela ist das klassische Land des Criollo); als mittelgut die in Trinidad bevorzugte Trinidad-Forastero, als minderwertig Cundeamor und Colabacillo. (14) Viel gepflanzt wird auch Amelonado (Melonenkakao).

In Java ist besonders Criollo in Kultur, sowohl der Haupttyp, wie der weisse, der Java-Porceleine, dann Forastero und die wert - vollen Forastero - Hybriden.

Nur in den gut gepflegten Plantagen werden Entwässerungskanäle gezogen. Aber in den meisten Plantagen pflanzt man gleichzeitig Schattenbäume. Schon die alten Mexikaner pflanzten neben dem Kakao den Atlán (=Kakaomutter). Als solche werden: in Java und Ceylon Albizzia moluccana, Erythrinaarten und Artocarpus, - in Surinam die prachtvoll blühende Erythrina glauca, als "Kakao-Mama" gepflanzt; in Mittelamerika, Trinidad und Venezuela werden hauptsäch^blich verschiedene Eryth-

rina -Arten gepflanzt. Das Stehenlassen von Urwaldbäumen hat sich nicht bewährt. Die jungen Anpflanzungen werden durch Bananen (*Musa sapientum*) oder Platanen (*Musa paradisiaca*) geschützt. Keine Schattenbäume pflanzt man auf Grenada. (15) Wichtiger als Schatten ist Windschutz, da ein Sturm die ganze Ernte vernichten kann. Als "Windbrecher" werden auf Java *Briza orelana*, *Cedrela odorata* und andere gepflanzt.

Der Kakaobaum wird entweder sich selbst überlassen (Ecuador) oder man beschneidet ihn, sobald er die erste Gabel bildet. Man lässt nur 2 -4- Äste sich entwickeln, erzieht also Niederstämme.

(10) Die Tragfähigkeit beginnt mit dem 5. Jahre und erreicht ihren Höhepunkt im 10 - 12 Jahre. (15) Ein Baum liefert $1\frac{1}{2}$ - 5 Pfund Samen. Die Früchte reifen in 5 Wochen bis 9 Monaten. Die Ernte erfolgt durch die *Recogedores* (Arbeiter). Die leicht erreichbaren werden mit dem Buchmes^s - ser abgeschnitten, die höher sitzenden mit der Gabel abgedreht oder mit eigenartigen, an Bambusstäben befestigten Messern möglichst vorsichtig abgelöst, da am Grunde des Fruchtstieles neue Blüten und Früchte ent -

stehen. ¹⁵⁾ Man kann das ganze Jahr ernten, doch gibt es 2 Hauptern -
tezeiten, z.B. auf Trinidad - im Juni und Dezember, Ecuador wird Arri-
ba März-Juni, Balao und Machaba im August -November geerntet.

Die geernteten Früchte werden auf Tieren oder auf Kähnen in die
Stapelplätze gebracht, dort sortiert und sogleich oder nach mehrtägi-
gem Nachreifen entweder mit einem Messer geöffnet, oder mit einem höl-
zernen Prügel aufgeschlagen oder durch Aufschlagen auf einem Stein zer-
trümmert. Die Samen werden mit der Hand oder der Costilla herausge -
löst. Die mit der Pulpa herausgelösten Samen ("Bohnen") ⁽¹⁷⁾ werden ent-
weder direkt an der Sonne getrocknet (ungerotteter, Sonnekakao), oder
gewöhnlich, um den Wilden, herben und bitteren Geschmack zu beseitigen
oder zu einem milden, weniger bitteren abzuschwächen, fermentiert. Frü-
her geschah dies in Löchern oder durch Schichten in Haufen ("Rotten"),
jetzt durch einbringen in 4-eckige Kästen, in denen sie, von Bananen-
blättern bedeckt, verschieden lange verbleiben.

Gute Arten sollen mindestens 24 Stunden, weniger edle 6 - 8 Tage

gären. Die besten Fermentiermethoden hat Trinidad, Grenada und Surinam.

(16) Die Optimaltemperatur ist 40 - 50°, bei 70° verbrennen die Samen. Um die Oxydasen zur vollen Wirkung zu bringen, ist für Durchlüftung Sorge zu tragen. Selten geschieht die Fermentierung in Säcken, die von Zeit zu Zeit durchknetet werden, oder in Fässern; bisweilen unterbleibt sie ganz (Ecuador). Durch die Fermentation wird der wilde, herbe und bittere Geschmack in einen milden, schwach bitteren verwandelt. Dann werden die Samen bisweilen in fließendem Wasser gewaschen (Ceylon, Zentralamerika, Salvador, Mexiko). Doch unterbleibt dies oft (Surinam, Ecuador, Venezuela), Gaujaquil), da das Aroma dadurch leiden soll, und der Same kommt direkt auf die offenen Trockentennen, die verschiedener Konstruktion sind und aus verschiedenem Material gebaut sind. Hier werden sie mittels künstlicher Wärme oder unter Ausnutzung der Sonnenwärme getrocknet. Schnelles Trocknen ist zu vermeiden. Vor dem Trocknen und während desselben werden die Kakaobohnen bisweilen durch Treten mit den Füßen geknetet, dadurch geglättet und vom Schimmel befreit.

Ein Färben des Kakao mit stark eisenschüssiger Erde findet nur in Venezuela statt.

Nach dem Trocknen wird der Kakao sortiert.

(17) Da die gerotteten Samen auch die Keimkraft verloren haben, so erfolgt hieraus, dass das Rotten ziemlich tiefgreifende Veränderungen in den Samen hervorruft. (16) Diesen bei der Fermentation stattfindenden Vorgang hat A. Tschirch 1905 aufgeklärt und gezeigt, dass den Hefepilzen (*Saccharomyces Theobroma* Preyer), die S t u t z e r, P r e g n e r und andere für die Güte des Kakaos verantwortlich machen gar keine andere Rolle zufällt, als den Zucker des anhaftenden Fleisches zu vergären, und dass es ein intrazellulärer, enzymatischer Prozess ist, der sich im Samenkern (dem "Nibs") abspielt, der Farbe und Aroma bedingt und die Bitterkeit herabsetzt. Es werden durch Glykosidasen bittere Glykoside aufgespalten und durch Oxydasen Kakaorot gebildet; den Farbstoffzellen scheint nur eine sekundäre oder gar keine Rolle hierbei zuzufallen.

HANDEL.

(18) Die Weltproduktion an Kakao betrug : 1914 - 276.000, 1915 - 292,000, 1916 - 296,000, 1917 - 343,000, 1918 - 273.000 ton.

(18) Vor 20 Jahren war Ecuador das Hauptproduktionsland für Kakao, jetzt ist seine Jahresernte etwa gleich gross, wie die Brasiliens. Beide Länder sind aber seit 1913 weit überholt von der britischen Goldküste, die sich binnen 20 Jahren aus kleinen Anfängen zum ersten Kakao-produktionslande der Erde aufgeschwungen hat. Sie lieferte 1905 - 5.600 ~~Mill.~~, 1910 - 23.000 ~~Mill.~~, 1915 - 78.000 ~~Mill.~~, 1918 - 67.400 ton.

Der beste Kakao wird in Venezuela, Mexiko, Guatemala gewonnen. Die wichtigsten Handelssorten sind in Süd-und Mittelamerika : Gauja - quil, Caracas, Carupano, Puerto-Cabello, Domingo (gehen alle nach Hamburg), aber auch nach Bordeaux), Trinidad, Grenada, Bahia (gehen besonders nach London), Para (geht meist nach Le Havre), Surinam (geht nach Amsterdam), Maracas, Gutzko, Cauca, Caraquez, St. Lucia.

Von Afrika : San Thome (geht nach Lissabon), Goldküste, Kamerun

(geht nach Hamburg, erreicht an Güte jetzt den Java,- Ceylon- und Trinidad-Kakao).

Aus Asien : Ceylon(geht nach London), Südseeinseln (geht nach Hamburg).

VERARBEITUNG DES ROHKAKAOS UND GEBRAUCHSFORMEN.

(19) Die handelsfertigen Kakaobohnen bedürfen zur Überführung in genussfähige Ware einer weiteren Verarbeitung, auch pflegt man meist verschiedene Sorten in den Kakaofabriken zu mischen, um ein Produkt von stets gleichem Geschmack und Aroma zu erhalten. Die Rohkakaosorten weisen darin erhebliche Unterschiede auf.

(20) Die gerotteten Kakaobohnen, die hell und luftig lagern müssen, werden durch besondere Maschinen von Staub, Schmutz, Steinchen, kleinen Bohnen oder Bohnenstückchen und and. sowie durch einen Magnetapparat von Eisenteilen befreit, fallen dann auf langsam sich bewegendes Laufbänder, wovon sie mit der Hand ausgelesen und sortiert werden. Die gereinigten und sortierten Bohnen werden in ähnlicher Weise, wie

der Kaffee, geröstet, wodurch herbschmeckende Stoffe beseitigt werden, das Aroma entwickelt wird, ⁽¹⁹⁾ die Stärke zum Teil dejetriert und die Samenschale spröde wird. ⁽¹⁷⁾ Die Röstung wird in Kugelröstern, Rösttrommeln, über direktem Kohlenfeuer indirekt durch Heissluft - strom oder mittels Gas vorgenommen. Die geeigneteste Temperatur ist 130 - 140°; ein Überrösten, erkennbar an dem scharfen Akroleingeruch ist unter allen Umständen zu vermeiden. ⁽¹⁹⁾ Die gerösteten Bohnen werden darauf durch den kalten Luftstrom eines Ventilators möglichst schnell gekühlt.

⁽¹⁸⁾ Dem Rösten folgt in besonderen Maschinen das Brechen und Entschälen, wozu sich für die Herstellung von Schokoladen auch noch das Entkeimen gesellt.

⁽¹⁸⁾ Die abgelöste spröde Schale zusammen mit kleinsten Kern - stückchen wird durch einen Luftstrom weggeführt. Es gelingt die Schalen bis auf etwa 1,5% und weniger zu beseitigen; sie dienen entweder als Düngemittel, als Zusatz zu Futtermitteln, zur Herstellung von

sogenanntem Kakaotee, endlich auch vielfach in ungesetzlicher Weise zur Verfälschung von Kakaopulver und gemahlenem Kaffee. Die Kerne werden entsprechend ihrer Zerklüftung in Stücke zerbrochen; für bessere Waren wird noch das Würzelchen mit der Plumula abgesiebt, deren Teilchen Anlass zur Bildung eines unschönen Absatzes im Getränk Veranlassung geben. Diese Teile bilden zusammen ^{mit} kleinsten Kotyledonenstückchen den Kakaogries, das "Reine", und finden zur Herstellung geringerer Schokoladensorten Verwendung.

(17) Die bei diesen Vorarbeiten auftretenden Verluste betragen durch Putzen, Sieben, Auslesen 11,0 - 21,0%, durch Rösten 4,0 - 7,0%, durch Schälen (Enthülsen) - 7,0 - 14%, durch Entkeimen etwa 1,0%, so dass schliesslich etwa 75 - 66% reine geröstete Kerne verbleiben.

Die gerösteten, gebrochenen und geschälten Kakaokerne werden aufs feinste zermahlen, wozu man früher Glockenmühlen und Melangeure benutzte, jetzt aber besondere Kakaomühlen verwendet, die nach Art der Flachmühlen eingerichtet und mit Oberläufern versehen sind. Man

schaltet mehrere - bis 4 - Steinpaare hintereinander, bei denen die Stellung der Mühlsteine von einem zum andern Paare immer feiner wird. Neuerdings verbindet man zu dem Zweck Mühle und Walzwerk, um eine schädigende Erwärmung des Mahlgutes auf 50 - 60°, - wodurch das Aroma leidet, - zu vermeiden.

(19) Die reinen Kernbruchstücke werden bis zum Schmelzen des Kakao-fettes erwärmt, auf das Feinste gemahlen, die halbflüssige Masse zu dicken Tafeln oder Blöcken geformt und ergeben so die "Kakaomasse" mit rund 55 - 56% Fettgehalt.

17) Die Kakaomasse wird, um sie für den Genuss zusagender und in warmen Flüssigkeiten besser verteilbar zu machen, durch hydraulische Pressen heiss - bei etwa 100° - gepresst und von einem Teil des Fettes befreit. Die Entfettung kann je nach dem angewendeten Druck verschieden hoch, bis zu 85% und mehr des vorhandenen Fettes getrieben werden. Indes besitzt Kakaopulver, die nur noch unter 20% Fett enthalten, einen strohigen, bitteren Geschmack und verlieren an Aroma; in der Regel wird die Entfettung so weit getrieben, dass in der Trockensubstanz

noch 25 - 33% verbleiben. Bei solcher Entfettung lässt sich der Pressrückstand genügend fein pulvern und behält seinen Wohlgeschmack.

Mit der Entfettung wird jetzt in der Regel eine Aufschliessung (19) mit Wasserdampf unter Druck⁽²⁰⁾ oder mit fixen Alkalien oder Ammoniak, bzw. deren Carbonaten, verbunden, um dem Kakaopulver eine noch bessere Verteilbarkeit (Suspensionsfähigkeit) im Wasser zu erteilen. Durch diese Behandlung werden (19) das Fett in geringerem Zustande verseift, Cellulose, Stärke und andere Bestandteile in einen Quellzustand übergeführt, der bei Verteilung des aufgeschlossenen Kakaos in Wasser der Bildung eines Bodensatzes entgegenwirkt. Gleichzeitig wird etwaige freie Säure abgestumpft und zum Teil auch das Kakao - rot, der Träger des Aromas, angegriffen, welcher Umstand also nicht günstig ist.

(19) Ein Löslichwerden der Pulverbestandteile dieses sogenannten "leicht löslichen" Kakaos tritt natürlich nicht ein. (20) Auf den Geschmack des Kakaopulvers ist der Zusatz von Alkalien nicht ohne

Einfluss.

Ein nicht aufgeschlossenes Kakaopulver ergibt beim Kochen ein ausgezeichnetes Kakaogetränk. Doch eignen sich zur Herstellung von alkalifreiem Kakaopulver nur sog. Edelsorten und auch diese müssen dann ganz besonders gut gereinigt und gemahlen werden; ausserdem darf der Fettgehalt nicht zu sehr herabgesetzt werden, weil dann der Geschmack wenig angenehm wird. Man hat auch versucht, Kakao mit Mahl aufzuschliessen. Derartige Versuche blieben ohne jeden Erfolg. Etwas anders ist es, wenn man das Kakaopulver mit Stärkemehl versetzt. Hierbei wird natürlich infolge der Verkleisterung der Stärke ein sähmiges Getränk erhalten und das Ausflocken der Kakaoteilchen wird erheblich verzögert, wenn nicht verhindert.

(19) Der Zusatz der fixen Alkalikarbonate (holländisches Verfahren, van Houten) bzw. die Behandlung mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (deutsches Verfahren) erfolgt bald vor, während, oder nach dem Pressen.

Man besprengt im ersten Falle den schwach gerösteten, geschäl-

ten und gebrochenen Kakao 100 Teile mit 20 - 30 Teilen Wasser, die 1,5 - 3,0 Teile Pottasche, bzw. mit 15 - 30 Teilen Wasser, die 0,5-3,0 Teile Ammoniumkarbonat gelöst enthalten, röstet bei gelinder Feuerung zu Ende, entfettet und pulvert wie üblich. Wird die Aufschliessung nach dem Rösten und vor dem Entfetten oder nach dem Rösten und nach dem Entfetten vorgenommen, so mischt man den gerösteten, bzw. den gerösteten und entfetteten Kakao, mit der gleichen Menge der Aufschliessungsmittel - in diesen meistens Pottasche - und entfernt das zugesetzte Wasser entweder durch Dampfheizung, oder in Wärmeschränken, oder durch den Vakuumknetter.

(21) Man unterscheidet im Handel folgende Zubereitungen:

R e i n k a k a o .

a) Kakaomasse, aus den feinstgemahlene reiner Kotyledonenbruchstücken mit vollem Fettgehalt von etwa 55 - 56%, ohne alle Zusätze (abgesehen von etwaigen Aufschlussmitteln und einem Aschengehalte von 2,5 - 5%).

b) Kakaopulver, aus den gleichen Bestandteilen gewonnenes feinstes Pulver mit nicht mehr als 9% Wassergehalt:

a) schwach entölt mit mehr als 20% Fett;

B) stark entölt: mit weniger als 20% Fett, Aschengehalt, berechnet auf Masse mit 55% Fett - 3 --5%.

γ) Aufgeschlossener leicht löslicher Kakao, durch Behandlung mit Wasserdampf oder Alkali, gewonnen; der Aschengehalt, auf Masse mit 55% Fett berechnet, darf 8% nicht übersteigen, d.h. der Zusatz nicht flüchtiger Kalium - oder Magnesiumkarbonate darf nicht mehr als 3% des Rohmaterials betragen.

(17) Das entölte Kakaopulver wird teils zur Verbilligung, teils zu diätetischen und medizinischen Zwecken mit allerlei Zusatz (Stärke-
mehl /Sago/, Hafer-, Eichelmehl, Milchpulver u.a.) versetzt und dann unter einer den Zusatz angehenden Bezeichnung in den Handel gebracht, z.B. als Sago-, Hafer-, Malz-, Eichel-Milch-,Nährsalzkakao und andere Mischungen.

M o r p h o l o g i e d e s K a k a o s a m e n s .

(22) Die Kakaosamen sind ausgesprochen eiförmig, aber durch gegen -
seitigen Druck meist an den Flächen etwas plattgedrückt. Die Länge
schwankt zwischen 26 mm (Bahia) und 21 mm (Ceylon klein), meist sind
die Samen ca 25mm lang, ⁽²³⁾ 15 mm breit und 10 mm dick. Am stumpfen
Ende befindet sich das Hilum, von wo aus auf der einen Schmalseite die
Raphe zum gegenüberliegenden Ende verläuft und sich hier in mehrere
Bündel auflöst, wodurch sich das reichliche Vorkommen derselben in der
Samenschale erklärt. ⁽²⁴⁾ Die braune, ziemlich spröde Samenschale um -
schliesst den Embryo, der noch von einem zarten Häutchen (Silberhaut)
bekleidet ist. Der Embryo besteht aus den dickfleischigen Kotyledonen,
die vielfach ineinander gefaltet und von aussen eingeschnürt sind, der
keuligen Radicula und der als kleines Spitzchen kenntlichen Plumula.
Wegen der vielen Falten zerfallen die Kotyledonen leicht in kantige
Stücke. Ihre Farbe ist auf dem Querschnitt mehr oder weniger graun bis

violett. Die Kotyledonen bestehen zuäusserst aus einer aus dünnwandigen Zellen gebildeten Epidermis, die häufig (besonders an den Falten und an der Radicula) zu eigentümlichen Haaren - Mitscherlich'schen Körperchen - ausgewachsen sind. Die Epidermiszellen enthalten 3 - 4 ~~5~~⁵ ~~und~~ grosse kantig - rundliche Pigmentkörner von orangegelber bis brauner Farbe, die mit Chloralhydrat blutrot, mit Eisenchlorid olivbraun werden. Das übrige Gewebe besteht, abgesehen von zarten Procambiumsträngen und schwach entwickelten Gefässbündeln, aus zarten Parenchymzellen, als deren Inhalt sich kristallinisches Fett, Plasma und Aleuronkörner erkennen lassen. Letztere enthalten entweder ein Kristalloid und färben sich mit Jod gelb, oder sie färben sich nicht mit Jod und enthalten dann ein oder mehrere Globoide. Beide Formen sollen nicht in derselben Sorte nebeneinander vorkommen. Endlich enthalten sie Stärke in kleinen einfachen, rundlichen oder wenig zusammengesetzten Körnern. Die Körnchen sind bei den einzelnen

Sorten nicht gleich gross, und sie können wohl mitbenutzt werden, einzelne Sorten zu charakterisieren. Zahlreiche Zellen - Pigmentzellen - der meisten Sorten enthalten Farbstoff (Kakaorot), das entweder braun oder violett (mit mehr oder weniger rötlichem Stich) ist; diese Pigmentzellen sind im allgemeinen regellos zerstreut, gegen die Epidermis bilden sie häufig kurze Reihen. Manchen Sorten fehlen sie ganz. Sie werden mit Eisenchlorid blauschwarz, mit konzentrierten Säuren rot, mit Kalilauge blau.

Aus dem Gewebe der Radicula sind als charakteristische Elemente zu erwähnen: Einzelkrystalle und kleine Drüsen von Kalkoxalat. Die Gefässbündel sind weiter entwickelt, wie diejenigen der Kotyledonen.

Das den Embryo bedeckende Silberhäutchen, der Rest des Perisperms, enthält in seinen Zellen Krystalle und Krystallaggregate von Fett in rundlichen und keuligen Formen.

Aus dem Gewebe der Samenschale ist bemerkenswert die Epidermis mit polygonalen Zellen, deren gelbgefärbte Wände etwas verdickt sind,

das zusammengefaltene Parenchym mit braunrötlichem Inhalt, die abrollbaren Spiralgefässe und eine Schicht kleiner Sklereiden, die an der Innenwand und den Seitenwänden verdickt sind.

D i e c h e m i s c h e n B e s t a n d t e i l e d e s
K a k a o .

(25)

Die chemische Zusammensetzung der Kakaosamen ist naturgemäss nicht unerheblichen Schwankungen unterworfen, jedoch steht der Gehalt an den wichtigsten Bestandteilen (Fett, Theobromin) nicht in Beziehung zu den einzelnen Handelssorten. Durch die Verarbeitung geben dann weitere - wenn auch nicht wesentliche - Veränderungen in der Zusammensetzung vor sich.

Der Kakaosamen enthält Theobromin und etwas Coffein. Der Alkaloidgehalt ist recht verschieden: im Samenkern 1,34%; Samen von *Theobroma bicolor* nur 0,1395% Alkaloid. Die Samen, die frisch weisse oder weisslich-violette "Nibs" enthalten, pflegen weniger Alkaloid zu ent-

halten, als die mit ausgesprochen violetten "Nibs". Die Pyroanalyse (Mikrosublimation) des Kakaos gibt lange Kristallnadeln. Das Sublimat gibt an Tetrachlorkohlenstoff einen in Wasser löslichen Körper ab, der mit Silbernitrat eine moosähnliche Fällung gibt (Coffein), der unlösliche Rückstand löst sich in Chloroform und gibt die Mureidreaktion (Theobromin). Ein Teil des Theobromins ist im Samenkern gebunden (1,58 -2,75%), ein Teil (1,5 -2,4%) frei. Auch die Samenschalen enthalten meist 0,45 - 0,58% Theobromin, und die Fabriken stellen es jetzt meist aus den bei der Schokoladenfabrikation abfallenden Schalen her.

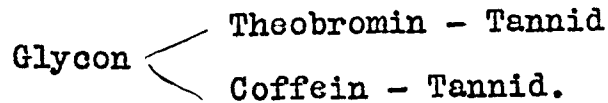
Junge Früchte enthalten kein Alkaloid, reife führen es sowohl in den Samen, wie im Mesocarp. In den Keimpflanzen vermehrt sich der Alkaloidgehalt beim Verdunkeln.

Die sogenannten "Keime" d.h. die leicht herausfallenden und als "Abfall" der Kakaofabrik auftretenden Würzelchen enthalten 0,22% Theobromin und 0,08% Coffein.

Zum Aroma steht der Alkaloidgehalt in keiner Beziehung. Der, was Geschmack und Aroma betrifft, an der Spitze allaer Kakaosorten stehende Venezuela- Criollo ist alkaloidarm.

(26) Das Kakaorot, der vorwiegende Träger des eigenartigen Aromas und Geschmackes des Kakaos, bildet sich aus dem Glykosid Kakaonin.

(24) S c h w e i z e r s aus frischen Samen isoliertes amorphes Kakaonin gab bei der Hydrolyse Zucker, Theobromin, Coffein und Kakaorot. Wenn auch Schweizers Konstruktionsformel des Kakaonins sehr Zweifelhaft ist, so nimmt A. T s c h i r c h doch an, dass auch im Kakao ein leicht dissoziierbarer Alkaloido-Tanno-Glykosid vorhanden ist: d.h. ein analoger Körper, wie in den anderen Purindrogen etwa von dem Typus:



und das das Kakaorot ein secundäres Umsetzungsprodukt des Tanninkomplexes ist, wobei es aber noch zweifelhaft ist, ob es sich hier wirklich um ein echtes Tannid handelt. Jedenfalls fand A. T s c h i r c h frische Kakaosamen stets farblos, bis auf die

nicht immer deutlichen Farbstoffzellen, und konnte feststellen, dass die rote Farbe auf dem Querschnitt erst beim Fermentieren auftritt, also bei einem enzymatischen Prozesse entsteht. ⁽²³⁾ Dem stehen andere Angaben gegenüber, nach denen es auch Sorten gibt, die das Pigment schon im frischen Zustande führen.

(27) Während das "Kakaorot", das man besser "Kakaobraun" nennen sollte, erst im Fermentationsprozesse entsteht, wird das "Kakaoviolett" in den Farbstoffzellen unabhängig von dem Fermentationsprozesse in den sogenannten Farbstoffzellen gebildet und ist schon im frischen Samen vorhanden. Es ist allerdings auch ein Tannid. Die Farbe des gerotteten Kakaos ist also eine Mischfarbe.

Das den Marktwert des Kakaos z. Teil bedingende Aroma entwickelt sich zum grössten Teil erst bei der Fermentation, also wohl auch unter dem Einfluss von Enzymen. Die Samen der Varietäten sind sehr verschieden aromatisch (Criollo z.B. fein aromatisch, Forastero weniger).

Der Stärkegehalt beträgt nach B e k u r t s 7,56 (Java) bis 16,53% (Guayaquil, Balao), daneben findet sich 0,3 - 0,8 Saccharosen und 0,4 - 2,7% Dextrose.

P e n t o s a n e finden sich im Samenkern 2,17 - 2,41% (bei der Hydrolyse entsteht Arabinose, in den Samenschalen 8,2 - 9,6% (4,25 - 7,35) neben Methylpentosanen, doch scheint der Gehalt daran schwankend, 1 - 2% Furfuroide werden als Regel für die Samenschale angegeben. Da im Samenkern Methylpentosane fehlen, kann ihr Nachweis (durch die Spektralreaktion) des Methylfurfurols) zum Auffinden von Schalen benutzt werden, aber Spuren von Schalen enthält jeder Kakao.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch Glycosidasen und Oxydasen (Theobromase Lambert) im Kakao vorkommen. Frische Kakaosamen werden, wenn man sie durchschneidet, nach kurzer Zeit auf der Schnittfläche rot, was unterbleibt, wenn man das Enzym zuvor durch Erhitzen abtötet.

(29) Die Asche beträgt 3 - 4 %, enthält bisweilen Kupfer. (30) Während

nach den meisten Untersuchungen im Samen, wie in den Schalen von Kakao nur einige Milligramme Kupfer auf 1 Kg vorkommen, gibt Tisza bis 108 mg, G a u t i e r in 2 Fällen 200 und 225 mg Kupfer in Kakaoschalen an. C. F o r m e n t i (Zeitschr. f. N. und Genussmittel 1913, 25, 149) hat daher Veranlassung genommen, diese Frage erneut zu prüfen und hat folg. Kupfermengen in 1 Kg Substanz gefunden:

Entschält	Samenschalen
Samen	3 Proben
3 Proben	mg.
<u>mg</u>	
20 - 34	14 - 40

(29) A. T s c h i r c h hat in seinem Laboratorium nur in einzelnen Sorten Spuren von Kupfer gefunden, Maximum 0,012% .

Die Asche der Samenkerne enthält viel mehr (30 - 38,5%) Phosphorsäure, als die Samenschalen (9 - 13%); umgekehrt sind die Schalen reicher an Kieselsäure.

-37-

Die Kakao Samen des Handels enthalten (nach König's Zusammenstellung)
in %:

Wasser	Stickstoff- haltende Substanz	Theobromin	Fett	Kohlehydrat	Rohfaser	Rein- Asche.
7,53-8,27	13,5-15,37	1,31-1,66	44,62- 46,46	19,40-26,45	1,30- 6,19	3,16- 4,91.

(31) Das Kakaofett (48 - 55% in der Trockensubstanz der natürlich, 50 - 58% in den gereinigten und entschälten Samen) besteht aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin-, Öl- und Arachinsäure.

Das durch chemische Lösungsmittel ausgezogenen Fett ist von dem hydraulisch abgepressten schon kasserlich, ebenso durch das spezifische Gewicht und dem Schmelzpunkt verschieden. Letztere beide Werte werden erst durch achttägiges Aufbewahren im Dunkeln und durch Kühlen auf Eis konstant. Der Schmelzpunkt liegt dann nicht unter 33 und nicht über 35°.

Die Schalen sind arm an Fett (1,89 - 10,75) und Theobromin (0,58 - 0,78) und auch an Rohfaser (10 - 24) und an Asche 6,08 - 9,06.

Sie enthalten organisch gebundenes Eisen.

(29) Die Fruchtschale ist sehr schleimreich und wird von P e c k-
o l t als Leinsamenersatz empfohlen. Sie enthält 43% Schleim und
12 -15% Zucker.

Die einen schwachen Obstgeruch besitzende Pulpa enthält 3,8%
Glycose. Sie liefert vergoren ein angenehm schmeckendes Getränk, das
aber rasch unter Essigbildung sauer wird.

(32) V i t a m i n e. Bis jetzt liegen keinerlei Angaben über
den Vitamingehalt der sogenannten Kakaokeime vor. Sollten wirklich
Vitamine vorhanden sein, so kann die Menge sicher nicht gross sein,
und ausserdem wird durch die Bearbeitung des Rohmaterials und durch
die Röstung der Bohnen sicher eine starke Beeinträchtigung, wenn nicht
gar Zerstörung der Vitamine eintreten.

D i e V e r d a u l i c h k e i t d e s K a k a o s .

(33) Der Kakao ist bezüglich seiner Stickstoffsubstanz und seiner
Kohlenhydrate schwer verdaulich, dagegen zeigt das Fett eine gute und

hohe Ausnutzungsfähigkeit. R. O. N e u m a n n (Archiv f. Hygiene 1906, 58,1) hat nachgewiesen, dass die Verdaulichkeit des fettreichen Kakaos eine bessere und höhere ist, als die des stark entfet- teten (fettarmen Kakaos). Es wurden im Versuchen bei ihm selbst in Prozent der verzehrten Menge ausgenutzt :

Gemischte Nahrung (Cervelatwurst, Bierkäse, Roggenbrot, Schmalz und Zucker).

Nährstoff	+35gr Kakao		+ 100 gr Kakao	
	fettreich	fettarm	fettreich	fettarm
Protein	82,6%	77,4%	59,4%	52,0%
Fett	95,9%	93,8%	90,4%	86,3%

(34) In anderen Versuchen fand R. O. N e u m a n n die Verdaulichkeit des Kakaofettes zu 94,7%.

P i n k u s s o n (Zeitschr. d. N. u. Gen-mittel 1906, 12, 5,99) gibt zwar an, dass fettarmer Kakao die Magensaftabsonderung stärker anrege als fettreicher, aber das erscheint wenig wahrschein-

lich, weil das Aroma des Kakaos, welches wie alle Aromaarten die Magensaftabsonderung wesentlich begünstigt, vorwiegend an das Fett gebunden ist. Auch verdient der fettreiche Kakao schon deshalb den Vorzug, weil das Fett den Hauptnährwert desselben bedingt.

(35) Die Schwankungen in der Verdaulichkeit des Proteins - nach K ö n i g 25 - 63% - sind nach G. G o y vorwiegend durch die verschiedene Art des Röstens bedingt: je länger und bei je höherer Temperatur dieselbe ausgeführt wird, um so unverdaulicher soll das Protein sein.

V e r f ä l s c h u n g e n .

Die Verfälschungen des Kakaos bestehen vorwiegend in der Mitverwendung von Kakaoschalen bzw. - Abfällen und verdorbenen Kakao-samen, in dem Zusatz von Mehlen und Stärkemehlen ohne Deklaration, Wiederauffärben mit Ocker, Ton und Farben aller Art, in dem Zusatz von fremden Fetten und sogenannten Fettsparern (Dextrin, Gummi, Tragant, Gelatine).

Methoden der Kakaeanalyse.

(36)

Für die Untersuchung kommen folgende Bestimmungen in Betracht:

Die Sinnenprüfung (Geruch, Geschmack treten am deutlichsten beim Kochen hervor), Reaktion (ohne Zusätze verarbeiteter Kakao reagiert sauer, mit Alkali aufgeschlossener dagegen alkalisch), Wasser, Asche, Fett (besonders bei Puderkakao), Stärke, Zucker (besonders bei Schokolade), wünschenswert ist in den meisten Fällen die Bestimmung von Theobromin, Rohfasern und die Prüfung auf Kakaoschalen; dazu gesellt sich unter Umständen die Feststellung von fremden Fetten, Fettsäuren, von Aufschliessmitteln für löslichen Kakao und von Färbungsmitteln. Für die Feststellung von Kakaoschalen und fremden Mehlen oder Pflanzenstoffen muss die mikroskopische Untersuchung mit herangezogen werden.

637) Als Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Kakaos, können folgende Mittelwerte dienen (Tabelle) :

P r o b e e n t n a h m e. Zur Untersuchung sollen in der Regel mindestens 200 g der Erzeugnisse entnommen werden, und zwar tunlichst in Originalpackung. Lose waren müssen so verpackt werden, dass sie weder Feuchtigkeit abgeben, noch aufnehmen können.

Die Zusammensetzung des Kakaos nach Dr. K ö n i g . (37)

	Wasser %	Stickstoff- sub- stanz %	Theo- bro- mis %	Fett %	Glykose %	Stär- ke %	Pen- tosa- ne %	Stick- stoff- freie Ex- trakt- stoffe %	Roh- fa- ser %	Asche %	Calorien 1 kg Substanz	
											rohe	reine
Puderkakao mit 28% Fett	5,50	22,31	2,51	26,46	2,71	14,37	2,62	13,91	6,35	5,77	4831	3916
" " 14% "	5,50	26,62	3,00	13,23	2,81	17,16	2,86	17,35	7,57	6,90	4062	3062
Puderkakao aufgeschlossen mit	}	nicht	5,54	20,33	1,88	28,34	15,60	17,70	5,37	5,27	4903	4056
		K_2CO_3	4,54	19,86	1,74	28,98	13,61	17,94	5,25	7,06	4871	4043
		$(NH_4)_2CO_3$	5,73	21,72	1,69	28,08	14,46	17,37	5,68	5,28	4884	4009

C h e m i s c h e U n t e r s u c h u n g .

(38) W a s s e r. 5 g der fein gepulverten Probe werden mit 20 g ausgeglühtem Seesande gemischt und bei 100 - 105°C getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Der Gewichtsverlust wird als Wasser in Rechnung gesetzt. (Puderkakao 2 - 5% Wasser; der mit Alkalien aufgeschlossene Kakao pflegt 1 - 2% Wasser mehr zu erhalten, als der nicht aufgeschlossene).

(27) Da das wasserfreie Kakaopulver begierig Wasser anzieht, wägt man zweckmässig ein passendes Uhrglas mit, das beim Wägen dann auf die Schale gedeckt wird.

(39) A s c h e: a) Gesamtasche. 5 g Pulver werden in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale durch eine mässig starke Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit heissem Wasser ausgelaugt, das Ganze durch ein möglichst aschefreies Filter oder ein solches von bekanntem Aschengehalt in ein kleines Becherglas filtriert und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen. Das Filter mit dem Rückstan-

de wird alsdann in der Platinschale getrocknet und vollständig verascht, bis keine Kohle mehr sichtbar ist. Zu diesem Rückstande gibt man nach dem Erkalten der Schale das erste Filtrat hinzu, dampft auf dem Wasserbade unter Zusatz von Kohlensäurehaltigem Wasser ein, setzt gegen Ende des Eindampfens nochmals mit Kohlensäure gesättigtes Wasser hinzu, dampft vollends zur Trockne, erhitzt bis zur Rotglut und wägt nach dem Erkalten.

A l k a l i t ä t. Die Asche wird alsdann mit 100 ccm heissem Wasser ausgezogen und in dem filtrierten Auszuge die Alkalität (wasserlöslich) durch Filtrieren mit 1/10 Normalsäure ermittelt.

Den unlöslichen Teil der Asche kann man glühen und wägen.

W a s s e r u n l ö s l i c h e r u. l ö s l i c h e r
A n t e i l d e r A s c h e.

Nach F a r n s t e i n e r: 0,45 g der feinzerriebenen Asche werden mit heissem Wasser zu einem Brei angerührt und sodann nach weiterem Zusatz von etwa 20 ccm heissem Wasser in bedeckter Schale eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erhitzt.

Der Rückstand wird dann durch ein kleines Filter in einen 100 ccm-Kolben abfiltriert. Man wäscht mit siedendem Wasser nach, bis das Filtrat nahezu 100 ccm beträgt, verascht den Rückstand ohne Zusatz von Ammoniumkarbonat und wägt. Das nach dem Abkühlen zu 100 ccm aufgefüllte Filtrat dient zur bestimmung der Alkalität.

Die Genauigkeit des Verfahrens wird von F a r n s t e i n e r zwar als gering, aber doch ausreichend bezeichnet. Die Filtrate sind bei Aschen von unaufgeschlossenem Kakao mit niedriger positiver oder negativer Alkalität meist opalisierend oder fein getrübt, sonst immer klar.

A l k a l i t ä t nach H. Tillmans u. A. Bohrman wird in Aschen, die Karbonate und Oxyde enthalten, mit derselben Genauigkeit wie nach Farnsteiner, jedoch einfacher in folgender Weise erhalten: Die Asche wird mit filtrierter Säure im Überschusse gelöst, die Lösung in einem Becherglase zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht, mit 30 ccm 40%-iger Chlorcalciumlösung versetzt (zur Beseitigung des störenden Einflusses der Phosphate) und mit der Lauge gegen Phenol -

phtalein zurücktitriert. Rechnet man die Wasserlösliche Alkalität der Asche um, auf Kaliumkarbonat (um die bei dem sogenannten holländischen Aufschliessungsverfahren angewendeten Alkalien annähernd zu berücksichtigen) und zieht den Betrag von der sandfreien Asche ab, so erhält man die "Reinasche"; ihre Ermittlung bildet zwar kein sicheres Hilfsmittel zur Erkennung einer Verfälschung, erscheint aber nach G r ü n h u t (Zeit. anal. Ch. 1917, 56, 350) zweckmässig, die etwa bestimmten einzelnen Aschebestandteile zwecks besserer Vergleichbarkeit der Ergebnisse auf Reinasche zu beziehen.

A l k a l i t ä t d e r A s c h e , i h r e s l ö s l i c h e n
u n d u n l ö s l i c h e n T e i l e s.

Zur Bestimmung der Gesamtalkalität dienen etwa 0,25 g der noch - mals schwach geglühten Asche; zu ihrer Lösung werden 10 ccm $\frac{1}{2}$ N-HCl, zur Fällung 15 ccm einer ammoniakalischen Calciumchloridlösung (Ammoniak mit 75 g Chlorcalcium und 20 g Chlorammonium im Liter) verwendet, wobei man zuerst die ammoniakalische Chlorcalciumlösung in den Zylinder einfliessen lässt, dann etwas verdünnt und hierauf die

saure Aschenlösung zufügt, bei umgekehrter Reihenfolge klärt sich die Flüssigkeit nur langsam.

Die Alkalität des unlöslichen Teiles der Asche wird an dem , wie oben erwähnt, gewonnenen unlöslichen Rückstande, die des löslichen Teiles an 50 ccm des obigen Filtrates ermittelt, dessen andere Hälfte zur vergleichenden direkten Alkalitätsbestimmung dient.

D e u t u n g d e s A n a l y s e n e r g e b n i s s e s .

Die Gesamtalkalität für die Asche aus 100 g Rohkakao (A) schwankt zwischen -2,5 und +12,75 und beträgt im Mittel nach Farnsteiner +5,0. Ein Zusatz von 1% K_2CO_3 erhöht den Wert A theoretisch um 14,6%, praktisch nur um 12 - 13 Einheiten. Bei Kakao mit stark negativen Werten für A könnte sich somit ein Zusatz von 1% der Erkennung auf diesem Wege entziehen. Der unlösliche Anteil der Asche (R), bei Rohkakao durchweg über 60% der Asche, wird schon durch Zusatz von weniger als 1% Kaliumkarbonat unter 50% herabgedrückt; im grossen und ganzen sinkt dieser Wert um so mehr, je höher der Zusatz wird; Magnesiumzusätze dagegen steigern ihn.

Hiernach wird man mit einiger Sicherheit einen Kakao, welcher alkalische Reaktion zeigt und auf 100 g Masse mit 55% Fett berechnet, Werte für A über 15 und für R unter 50% besitzt, als mit Kalium- oder Natriumkarbonat behandelt bezeichnen können. Ist A über 15, dagegen R über 60%, so ist auf eine Behandlung mit Magnesiumkarbonat zu schliessen. Findet man R im Verhältnis zu A auffallend hoch, so kann ein Gemisch von Alkali- u Mgkarbonat angewendet worden sein.

Die Berechnung der Höhe des Alkalizusatzes. kann nur den Wert einer Schätzung besitzen und muss auf einer Bestimmung des Wertes A beruhen, den man um den für reinen Kakao gefundenen Mittelwert $A = 5,0$ vermindert. Der grösste Fehler wird sich bei dieser Berechnung theoretisch auf etwa 0,5% Kaliumkarbonat ergeben. Für die Abschätzung des Zusatzes von Kaliumkarbonat kann man auch den prozentischen Wert von R zugrunde legen, z.B. gefundenen Gesamtasche, auf Kakaomasse berechnet = 4,5% u. $R = 25,0$; dann ist der Zusatz von Kaliumkarbonat in 100 g Kakaomasse =

$$= 0,56 \times 4,5 = 2,07\%.$$

(41) Alkalinisierung von Kakao, ihr Nachweis und quantitative Bestimmung nach X. Rocques.

Man bestimmt zunächst den Gehalt an Wasser (H) und Fett (G), wägt sodann: $\frac{500}{100 - (H+G)}$ = 5 g fettfreier Trockensubstanz in einer Platinschale ab und verascht bei schwacher Rotglut, verreibt die Asche mit einem Glasstabe und glüht nach Zugabe von wenig Wasser und etwas Ammoniumkarbonat noch einmal durch. Zur Bestimmung löslicher Asche zieht man 5 - 6 mal mit wenig Wasser heiss aus und wägt den unlöslichen Anteil nach dem Trocknen und glühen. Die Lösung wird nach Zusatz von 1 Tropfen Tropäolinlösung mit $\frac{1}{2}$ Norm.-Schwefelsäure titriert. Anzahl ccm verbrauchter Säure mal 0,69 = Alkalität von 100 g fettfreier Trockensubstanz. In der neutralisierten Flüssigkeit wird sodann die Phosphorsäure bestimmt.

Bestimmung der Phosphate in der Asche .

Etwa 20 g Kakaopulver, genau gewogen, werden in einer flachen Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Der Rückstand wird wiederholt mit geringen Mengen heissen Wassers ausgezogen, der wässrige Auszug durch ein kleines aschearmes Filter filtriert und das Filter samt der Kohle in die Schale zurückgebracht, zur Trockne verdampft und schwach geglüht.

Die Asche wird mit Wasser befeuchtet und mit einigen Tropfen 30%-igem Wasserstoffsperoxyd fein zerrieben. Nach vorsichtigem Zusatz von 100 ccm 25%-iger Salzsäure wird die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen konz. Salzsäure verrieben, mit heissem, ausgekochtem Wasser aufgenommen und in eine kleine Porzellanschale filtriert, wobei Kieselsäure und Kohleteilchen auf dem Filter zurückbleiben.

Das abgekühlte Filtrat wird nach Zugabe von 2 Tropfen Methylorangelösung (0,1 g in 100 ccm Wasser gelöst) mit $\frac{1}{2}$ N.-Alklilauge fast

fast bis zum Umschlag des Methylorange versetzt. Nach 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung in der Kälte erforderlichenfalls noch soviel 1/10 N.-Alkalilauge zugegeben, dass sie nur noch schwach sauer gegen Methylorange bleibt. Von dem aus Eisen und Aluminiumphosphat bestehenden Niederschlage wird die Lösung in einem Messkolben von 100 ccm Inhalt abfiltriert, das Filterchen mit wenig heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat bei 15° bis zur Marke aufgefüllt.

a) Bestimmung der löslichen Phosphate:

10 ccm des die löslichen Phosphate enthaltenden Filtrats, - entsprechend 1/10 der Gesamtmenge - werden mit 30 ccm einer neutralen 10%-igen Calciumchloridlösung (zur Herstellung der Lösung wird 1 kg kryst. Chlorcalcium ($\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) in 250 ccm ausgekochtem Wasser gelöst. Die Lösung ist brauchbar, wenn 20 ccm mit 10 ccm ausgekochtem Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Phenolphthaleinlös -

ung versetzt, farblos sind, aber durch 1 Tropfen 1/10 N.-Alkalilauge dauernd gerötet werden.

(39) N a c h w e i s d e r s o g e n a n n t e n A u f -
s c h l i e s s v e r f a h r e n n a c h F a r n s t e i n e r .

a) R e a k t i o n: 2 g Kakaopulver werden mit 100 ccm heissem Wasser übergossen, verrührt und dann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasser - bade erhitzt. Ein Tropfen der überstehenden Lösung wird nach dem Ab - sitzen auf empfindliches violettes Lackmuspapier gebracht, nach et - wa 5 - 10 Sekunden durch Abstreichen entfernt und eine etwaige Far - benveränderung des Papiers festgestellt. Während alle 12 von Farn - steiner geprüften Rohkakaos sauer reagierten, zeigten die mit Alkali - karbonat oder Magnesium aufgeschlossenen Proben im allgemeinen eine alkalische Reaktion.

b) A m m o n i a k. Zur Vorprüfung wird etwas Kakaopulver (2g) mit 0,1 Magnesiumoxyd und 10 ccm Wasser in einem Kölbchen zu einem dünnen Brei angerührt und das Kölbchen mit einem geschlitzten Stop - fen verschlossen, in den ein angefeuchteter Streifen von violettem

oder rotem Lakmuspapier eingeklemmt ist. Aus dem Ausbleiben oder dem Grade der auftretenden Blaufärbung kann man auf die Abwesenheit oder auf den Gehalt des Ammoniaks schliessen.

Zur **q u a n t i t a t i v e n** Bestimmung vermischt man 10g Kakao mit 0,5 Magnesiumoxyd u. 250 ccm Wasser in einem Literkolben u. destilliert von dem stark schäumenden Gemische 100 ccm in titrierte Säure über doppeltem Drahtnetz mit Hilfe eines Pilzbrenners ab.

(43) **G e s a m t f e t t**. 5 g Kakaopulver werden mit gleichen Teilen reinen Quarzsandes verrieben; das Gemenge wird in eine aus entfettetem Filtrierpapier hergestellte Hülse gebracht und in einem geeigneten Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung (18 Stunden) /nach Röttger 10 - 12 Stunden (Seite 1801)/ mit Äther ausgezogen. Nach Vollendung der Extraktion wird der Äther aus dem Extraktionskölbchen abdestilliert, der Rückstand eine Stunde im Wassertrockenschranke getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die geringen Mengen Theobromin, welche durch den Äther gelöst werden, bleiben un-

berücksichtigt.

Nach F a r n s t e i n e r ist die Extraktion des Fettes mit Äther schon nach 3 - 4 Stunden beendet. Durch längere Extraktion werden lediglich nicht Fette ausgezogen, besonders Theobromin, auf dessen Schwerlöslichkeit alle Angaben über die Schwierigkeit der Fettbestimmung beruhen. Am besten würde es nach seiner Ansicht sein, Fett und Theobromin zugleich mit Chloroform zu extrahieren und das aus dem Stickstoffgehalt berechnete Theobromin zu subtrahieren.

(44) (Zeit. d. N. u. Gen. 4310, B. 39, 1920.) K e l l e r findet, dass das Verreiben mit Sand zwecklos und sogar nachteilig ist, weil der Rückstand nicht mehr weiter verwendet werden kann. Er findet, dass 16 Stunden Ausziehen genügen muss. 5 Stunden genügen nicht. Bei längerem Ausziehen dagegen (24 St.) tritt keine Vermehrung der Fettmenge ein, die bei gewöhnlicher Analyse nicht ins Gewicht fällt. Das Pulver darf nicht fest in die Hülse gedrückt werden, sondern es ist durch leichtes Aufstossen auf die Tischplatte eine gleichmässige Lagerung in der Hülse zu bewirken. Der Äther soll flott destillieren.

Die bekannt weissen Abscheidungen an den Wandungen des Kölbchens haften nach dem Trocknen des Ätherextraktes so fest, dass man das Fett mit Äther herauspülen und als "Reinfett" wägen könnte. Bei genauen Analysen müssen diese Unterschiede berücksichtigt werden, dagegen ist das nicht nötig bei den gewöhnlichen Analysen der Nahrungsmittelkontrolle. Der weisse Belag enthält ausser Theobromin offenbar noch einen weiteren basischen Stoff.

(43) V e r f a h r e n v o n T s c h a p l o w i t z .

Mehrere Gramm Kakao werden mit 10 - 15 g Alkohol und darauf mit ebensoviel Äther in einem kleinen Kölbchen von etwa 80ccm Inhalt, dessen Hals von 73 - 77 ccm in Fünftelkubikzentimeter eingeteilt ist, aufgeköcht. Nach dem Erkalten füllt man mit Äther bis 77 ccm auf, schüttelt um und notiert nach völligem Absitzen des Ungelösten das Volumen. Darauf werden 50 ccm mit der Pipette abgemessen und auf dem Wasserbade eingedunstet. Den Rückstand nimmt man mit etwas Äther auf, filtriert durch Watte in ein Becherglas, trocknet

nach dem Verjagen des Lösungsmittels zuerst vorsichtig bei 70 - 80°, dann kurze Zeit bei 100° und wägt. Für das Volumen des Bodensatzes, bringt man auf je 3 g Kakao 1 ccm von dem Gesamtvolumen in Abzug und rechnet dann auf Prozent um.

A u s s c h ü t t e l u n g s v e r f a h r e n v o n
P. W e l m a n n .

5 g Kakao werden zunächst mehrere Minuten in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Wassergesättigtem Äther und darauf mit 100 ccm äthergesättigtem Wasser bis zur Emulsionsbildung kräftig geschüttelt. Sobald nach 6 - 24 stündigem Stehen völlige Schichtentrennung eingetreten ist, pipettiert man von der klaren ätherischen Lösung 50 oder mindestens 25 ccm ab, destilliert den Äther ab, trocknet 1 Stunde im Dampftrockenschranke und wägt. Die Umrechnung auf Prozent erfolgt nach der Formel: $\frac{10000 b}{a (50-b)}$, in welcher a die Menge des angewendeten Kakaos, b die beim Eindunsten von 50 ccm der ätherischen Lösung hinterbleibende Fettmenge darstellt. Zum Abmessen der

ätherischen Lösung kann man sich nach B e y t h i e n s Erfahrungen zweckmässig der Apparate von R ö h r i g oder von S i m m i c h bedienen.

V e r f a h r e n v o n H a n u s. In genauer Nachbildung der G o t t l i e b - R ö s e s c h e n Vorschrift wird 1 g Kakao in einem in halbe Kubikzentimeter eingeteilten Messzylinder von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm heissem Wasser, darauf mit 2 ccm Alkohol versetzt und nach jedem Zusatze gut durchgeschüttelt. Alsdann schüttelt man noch 15 Minuten nach Zusatz von 25 ccm Äther und 15 Minuten nach Zusatz von 25 ccm Petroläther, pipettiert nach 2-stündigem Absitzen 25 ccm der abgelesenen Ätherschicht in ein gewogenes Kölbchen, dampft ein, wägt (versagt bei stark ranzigen Fetten).

(45) V e r f a h r e n v o n A a g e K i r c h n e r. In einem Messzylinder von 75 oder 100 ccm, welcher bis zum Teilstriche 75 mindestens 30 cm lang sein muss, bringt man 20 ccm Alkohol von 50 Volumenprozent und 1,5 g Kakao, setzt darauf 25 ccm Äther hinzu und schüttelt während einer $\frac{1}{4}$ Stunde ab und zu gut durch. Zum Schlus-

se wird nach Zusatz von 25 ccm unter 80° siedenden Petroläther unter Vermeidung von Emulsionsbildung gut durchgemischt und nach 1-stündigem Stehen ein Teil (genau 45 ccm) der klaren Lösung abgehoben. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels trocknet man und wägt. Da das Ablesen des Volumens durch den Kakao erschwert wird, ermittelt man zweckmässig für jeden Zylinder das Volumen der Äthermischung ohne Kakao und addiert dann das gefundene Fettgewicht, in Kubikzentimeter ausgedrückt hinzu.

V e r f a h r e n v o n A. K r e u t z. 1 -1,5 g Kakao werden in einen Erlenmeyerkolben von 100 - 150 ccm Inhalt mit 2-3g festem Chloralhydrat auf dem Wasserbade zusammengesmolzen. Der nach wenigen Minuten entstehende Brei wird nach sorgfältigem Verrühren noch heiss mit 10 -15 ccm Äther vermischt, darauf nach Zusatz von weiteren 30 - 35 ccm Äther gründlich geschüttelt und filtriert. Der Filtrerrückstand wird 3 mal mit wenig Äther nachgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und das Fett bei 105 bis höchstens 110° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet.

Das Extrahierte Fett ist meist stärker gefärbt und besitzt den aromatischen Geruch nur in geringerem Grade oder garnicht.

Das spezifische Gewicht des Kakaoöles nimmt nach W h i t e bis zum 4. Tage stetig zu, um von da an beständig zu bleiben. (So wurde das spez. Gewicht im Mittel von 5 Proben gefunden:

<u>1 Tag</u>	<u>4 Tag</u>	<u>3 Wochen</u>
0,9784	0,9932	0,9950

(46) K e l l e r hatte verschiedene Methoden bei der Fettbestimmung verglichen. Dabei wurde der "wahre Fettgehalt" durch 24-stündiges Ausziehen nach dem Soxhlet-Verfahren, ohne Sandzusatz und nach Abzug des Theobromins erhalten. Damit verglichen wurden die Verfahren von Kirchner, A. Kreutz und F. Welmanns. Das letzte Verfahren schied als nicht zuverlässig, bzw. nicht immer durchführbar, aus. Das Kirchnersche Verfahren gibt bei geringerem Fettgehalt Werte, die mit dem "wahren Fettgehalt" gut übereinstimmen; bei über 20% Fett wird dagegen zu wenig gefunden. Es ist nötig das Gemisch von Kakao, Alkohol (50%) und Äther kräftig und anhaltend zu schütteln, ehe der Petroläther zugesetzt wird.

Das Verfahren von Kreutz, dass sich sehr schnell durchführen lässt, ist neben dem Soxhletschen ganz besonders zu empfehlen. Notwendig ist es, dass das Pulver mit dem geschmolzenen Chloral-alkoholat ganz gleichmässig verrührt wird.

(47) *E i n f a c h e , g e w i c h t s m ä s s i g e F e t t -
B e s t i m m u n g i n K a k a o v o n P . H a a s e .*

Man wägt 5 g Kakao in ein hohes enges Gefäss mit gut schliessendem Stopfen, misst mit einem 10 ccm Rohr 20 ccm Petroläther darauf, dessen Wärme man ermittelt hatte, schüttelt eine Minute und lässt über nacht absitzen. Alsdann hebt man mit demselben Messrohre 10ccm ab, lässt sie in eine Schale fliessen, misst die Wärme des Restes, verdunstet die abgemessene Menge auf heissem Wasserbade bei gelöschter Flamme, trocknet 15 Minuten bei etwa 105° und wägt. Sind f Teile Fett zur Wägung gelangt, so enthalten 100 Teile Kakao $\frac{f}{9,868} = f \cdot 394,7$ Teile Fett, wobei die Dichte des Kakaofettes zu 0,9868 eingesetzt ist (Kakaofett hat aber die Dichte von etwa 0,91). Waren Petroläther u. Fettlösung ungleich warm, so kommt noch der in folgendem Tafelohen

verzeichnete Betrag hinzu, und zwar gleichmässig mit dem Wärme -
zuwachs der Fettmenge:

Fettmenge f		0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Wärmezuwachs	1°	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06
d.Fettlösung	2°	0,04	0,06	0,07	0,09	0,10	0,12
	3°	0,06	0,09	0,11	0,13	0,15	0,18
	4°	0,08	0,11	0,14	0,17	0,21	0,24
	5°	0,11	0,14	0,18	0,22	0,26	0,30

(48) N ä h e r e U n t e r s u c h u n g d e s F e t t e s .

Von Konstanten sind besonders der Schmelzpunkt und die Jod -
zahl für den Nachweis fremder Fette von Bedeutung. Der Schmelzpunkt
liegt im allgemeinen zwischen 32 -34°, obwohl in vereinzelt en Fäl -
len auch Werte von 30,28 und 26,5° gefunden worden sind. Zusätze von
Kokosfett und von flüssigen Ölen drücken den Schmelzpunkt herab,

während er durch Stearine erhöht wird.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ist zu berücksichtigen, dass das Kakaofett erst nach langer Zeit seinen normalen Zustand annimmt. Es empfiehlt sich daher bei der Untersuchung das extra - hiierte Fett in eine beiderseits offene Kapillare einzusaugen und lässt es dann mindestens 8 Tage lang im dunklen Eisschranke er - starren. Die Kapillare wird so an dem Thermometer befestigt, dass das 4 mm hohe Fettsäulchen sich neben der Mitte der Quecksilberku - gel befindet, und wird dann in den Apparat von Filsinger und Hen - king gebracht. Derselbe besteht aus einem 4 cm weiten, mit ausge - kochtem Wasser gefüllten Gläschen, welches in einem leeren mit Queck - silber beschwerten Becherglase hängt, das schliesslich von einem mit Wasser gefüllten Glase umgeben ist. Man erhitzt den Apparat bis das Fett vom Wasser nach oben gedrückt wird.

Die q u a l i t a t i v e P r ü f u n g auf Sesamöl mit Hilfe der Reaktion von B a u d o u i n S o l t s i e n führt bisweilen zu Irrtümern, weil auch notorisch reine Kakaofette unter Umständen

Rotfärbung ergeben. Die Ursache dieser Erscheinung ist nach Farnsteiner darin zu erblicken, dass geringe Mengen Kakaorot durch das Filter gehen; man muss daher für sorgfältige Filtration sorgen, oder das Fett mit heissem Wasser schütteln, wodurch nach G. Posetto die Pigmentstoffe entfernt werden.

H a l p h e n s P r o b e. - Eine Lösung des Fettes in dem doppelten Volumen Tetrachlorkohlenstoff wird langsam mit einer stark konzentrierten Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff im Überschusse versetzt, dann durch ein Gemisch von gleichen Teilen Sand und Stärke filtriert und nach Zusatz von 4 - 5 Raumteilen Petroläther 2 Stunden lang auf 15° abgekühlt. Bei reinem Kakao bleibt die Lösung völlig klar, während bei Anwesenheit von 10% Kokosfett ein starker Niederschlag entsteht.

B j ö r k l u n d s P r o b e (auf Reinheit des Fettes).

3 g Fett werden mit 6 g Äther in einem verschlossenen Reagenzglas auf 18° erwärmt. Bei Gegenwart von Wachs ist die Flüssigkeit getrübt. Ist die Lösung klar, so stellt man das Röhrchen in Wasser

von 0° und beobachtet die Zeit nach welcher eine Trübung eintritt. Bei Gegenwart von Rindstalg tritt bereits vor 10 Minuten eine deutliche Trübung ein, während bei reinem Kakaofett erst nach 10-15 Minuten eine Trübung zu beobachten ist. Beim Erwärmen auf $18 - 20^{\circ}$ verschwindet die Trübung wieder.

F i l s i n g e r s P r o b e.- 2 g Fett werden in einem graduierten Röhrchen geschmolzen und mit 6 ccm einer Mischung von 4 Teilen Äther (0,725 spez. Gewicht) und 1 Teil Alkohol (0,810 spez. Gewicht) geschüttelt und bei Zimmerwärme bei Seite gestellt; reine Kakaobutter gibt eine klarbleibende Lösung.

H a g e r s A n i l i n p r o b e.- Man erwärmt 1 g Fett mit 2 - 3 g Anilin bis zur Lösung und lässt bei 15°C eine Stunde, bei $17 - 20^{\circ}\text{C}$ $1\frac{1}{2} - 2$ Stunden stehen. Reines Kakaofett schwimmt als flüssige Schicht auf dem Anilin; Talg, Stearin und Paraffin setzen sich als körnige oder schollige Partikel in der Ölschicht ab und bleiben bei gelindem Umschwenken an der oberen Wandung hängen.

Prüfung auf den Geschmack. Stets muss das extrahierte Fett auf seinen Geruch und Geschmack geprüft werden, weil sich hierbei die Verarbeitung minderwertiger (havariierter oder verdorbener) Kakaosamen zu erkennen gibt.

a) Die J o d z a h l schwankt, abgesehen von wenigen Ausnahmen zwischen 34 - 38 und beträgt meist 35.

Durch pflanzliche Öle (Sesamöl, Erdnussöl) wird sie erhöht, durch Kokosfett erniedrigt.

b) Für die übrigen Konstanten sind folgende Werte angegeben : Brechungsindex bei 40° 1,456 -1,458, entsprechend einer Refraktometeranzeige von 46 -47,8; Verseifungszahl 192 - 204, meist 194 - 195; Reichert-Meiselsche Zahl 0,3 -1,6.

(49) Bestimmung der Stickstoffverbindungen.

Sie geschieht in 1 - 2 g Substanz nach der Kjeldahlschen Methode.

Etwa ein Gramm Trockensubstanz wird in einem etwa 250 ccm fassenden Rundkühlchen (Zersetzungskolben aus Kaliglas) mit 20 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen metallischem Quecksilber gelinde (schäumen), später zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden und die Oxydation beendet ist. /Prüfung durch Zusatz von wenig fein gepulvertem Kaliumpermanganat(Grünfärbung)/. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, spült in einem Erlenmeyerschen Destillationskolben, macht mit ausgekochter Natriumlauge (300g nitratfreies Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser) stark alkalisch, fügt eine dem zugesetzten Quecksilber mehr als entsprechende Menge Schwefelkaliumlösung (40 g K_2S in 1 Liter) hinzu, bis die Flüssigkeit schwarz erscheint, gibt einige Körnchen Zink in den Kolben (Wasserstoffentwicklung, Verhinderung des Stossens) und destilliert das durch die Natronlauge freigemachten Ammoniak unter Anwendung eines Kühlers

der mit einem Reitmeisterschen Destillationsaufsatz und mit einem Vorstosse versehen ist, in eine Vorlage, welche 25 ccm $\frac{1}{2}$ N. Schwefelsäure enthält. Den Vorstoss lässt man in die vorgelegte Schwefelsäure eintauchen, bis Wasserdämpfe in die Vorlage übergehen, später ist ein Eintauchen nicht mehr nötig. Wenn das Stossen der Kochenden Flüssigkeit beginnt, ist sicher aller Ammoniak überdestilliert. Man spült den Vorstoss aus und titriert nach Zusatz von Lackmustinktur die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ -N.-Alkali zurück.

(50) T h e o b r o m i n b e s t i m m u n g .

a) Verfahren von H. B e c k u r t s und J. F r o m m e .

6 g gepulverter Kakao werden mit einer Mischung von 197 g Wasser und 3 g verdünnter Schwefelsäure in einem tarierten (1 lit) Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf fügt man weitere 400 g Wasser und 8 g damit verriebener Magnesia hinzu und kocht noch eine Stunde. Nach dem Erkalten wird das verdunstete Wasser genau ergänzt.

Man lässt darauf kurze Zeit Absitzen, filtriert 500 g, entsprechend 5 g Kakao, ab und verdunstet das Filtrat für sich oder in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, zur Trockne. Sofern das Filtrat ohne Quarzsand verdunstet wurde, wird der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, mit 10 ccm Wasser in einen Schüttelzylinder gebracht und 8 mal je 50 ccm heissem Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird durch ein trockenes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert, das Filtrat durch Destillation von Chloroform befreit, der Rückstand (Theobromin + Coffein) bei 100 ° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet und gewogen.

Man kann auch den Rückstand mit etwas Wasser in einem geeigneten Perforator auf Chloroform schichten und mit letzterem 6 - 10 Stunden ausziehen.

Ist das Filtrat, über Quarzsand geschichtet, zur Verdunstung gebracht, so kann man den fein zerriebenen Rückstand in einem geeig-

ten Filterextraktionsapparate mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausziehen.

Zur getrennten Bestimmung von Theobromin u. Coffein übergießt man den Verdunstungsrückstand des Chloroforms mit 100 g Tetrachlorkohlenstoff (dem Lösungsmittel für Fett und Coffein) /Röttger S.1804, B.II 1926/, lässt eine Stunde bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen und filtriert. Die filtrierte Lösung wird durch Destillation od. Abdunsten (Röttg.1804) von Tetrachlorkohlenstoff befreit, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung in einer gewogenen Schale eingedampft und bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet (Coffein). Das im Kolben ungelöst gebliebene Theobromin, ferner das Filter werden mit Wasser ebenfalls wiederholt ausgekocht, dieses verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen (Theobromin).

(51) Verfahren von A. Kreuz. - 1,5 - 2 g Kakao werden in einen etwa 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 3 g festem Chloralalkoholat vermischt und auf das siedende Wasserbad gebracht. Nachdem das Alkoholat geschmolzen ist, wird der Kakao möglichst gleichmässig darin verteilt und dann die heisse Schmelze mit kleinen Mengen Äther ausgezogen. Zum Filtrieren benutzt man zweckmässig gehärtete Filter von Schleicher und Schüll.

Mit etwa 40 - 50 ccm Äther lässt sich das gesamte Fett und das im Alkoholate lösliche Theobromin quantitativ ausziehen. Das ätherische Filtrat wird in einem gewogenen Fraktionskolben gesammelt. Äther und Alkoholat werden auf dem Wasserbade abdestilliert, das letztere unter vermindertem Drucke. Bei dieser Destillation benutzt man zweckmässig ein hochwandiges Becherglas als Wasserbad und taucht den Kolben bis zum Destillationsrohr ein. An der Kapillare sammelt sich stets etwas Fet und Theobromin, das durch Abspülen mit kleinen Mengen Äther in den Kolben zurückgebracht werden muss. Der Rückstand im Kolben stellt

eine schwach rotlich

(gefärbte trübe, schwerflüssige Masse dar. Der Kolben mit Inhalt wird im Trockenschrank bei 100 -105° getrocknet. Nach dem Erkalten und Wägen wird das Fett mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff in Lösung gebracht und von dem ungelöst bleibenden Theobromin abfiltriert. Das vom Lösungsmittel befreite Fett wird dann wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des durch Chloralalkohol aus dem Kakao gelösten Theobromins. Der KakaoRückstand im Filter wird inzwischen getrocknet und restlos, in den ursprünglichen Extraktionskolben zurückgebracht. Dazu gibt man etwa 50ccm 4% Schwefelsäure und erhitzt eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Die heisse Flüssigkeit wird in ein grosses Becherglas gespült heiss mit in Wasser aufgeschäumtem Bariumkarbonat neutralisiert und in einem Hoffmeisterschen Schälchen zur Trockne eingedampft. Das Schälchen samt Inhalt wird in einem grossen Mörser gepulvert, mit ge-
glühtem und gewaschenem Sande gemischt und im Soxhletschen Extraktionsapparate 5 Stunden mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestill-

Ällieren des Chloroforms hinterbleibt eine reinweisse Masse, die den ursprünglich in glükosidartiger Bindung vorhandenen Teil des Theobromins darstellt.

B e s t i m m u n g d e s f r e i e n u n d g e b u n -
d e n e n T h e o b r o m i n s i n K a k a o v o n A d .
K r e u t z .

Das vorstehende Verfahren ist zur Bestimmung des Theobromins im gerotteten Kakao und in den geschälten Samen nicht geeignet, weil ausser dem Fett und Theobromin auch noch sonstige Stoffe in Lösung gehen, die sich von Theobromin nicht trennen lassen. Um ferner freies und gebundenes Theobromin zu bestimmen, verreibt A. K r e u t z 1,5 - 2 Kg geschälte Samen mit Seesand und zieht diese 8 -10 Stunden im Soxhletschen Extraktionsapparate aus. Nach dem Verjagen des Chloroforms wird das mitgelöste Fett durch kalten Tetrachlorkohlenstoff gelöst und das ungelöst bleibende Theobromin auf einem gewogenen Filter gesammelt, - da es aber unrein zu sein pflegt, liefert die Bestimmung des Stickstoffes und die Berechnung aus dem Stickstoffge-

halt richtigere Werte (Stickstoff x 3,214 = Theobromin). Der mit Chloroform erschöpfte Rückstand in der Papierhülse wird verlustlos in ein Kölbchen übergeführt und mit 30 - 40 ccm 4% Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die saure Flüssigkeit wird heiss mit Bariumkarbonat neutralisiert, in Hoffmeisterschen Glas - schälchen zur Trockne verdampft, gepulvert und von neuem 6 Stunden mit Chloroform ausgezogen. Der nach dem Verjagen des Chloroforms verbleibende Rückstand gibt die Menge des gebundenen Theobromins. Kreuz fand auf diese Weise z. B. für drei Sorten gerösten und geschälten - aber nicht gerösteten - Kakaos :

Theobromin	amana,	Venezuela St. Rosa	Babia
Frei	2,38	1,54	1,54
Gebunden	2,75	1,29	1,58

(52) V e r f a h r e n v o n K a t z. - 10 g Kakao werden mit 100 gcm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, darauf setzt man portionweise 8 g ge-

brannte, mit Wasser verriebene Magnesia hinzu und ergänzt die Flüssigkeit auf etwa 300 ccm. Es wird wieder 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, darauf durch ein Saugfilter filtriert und der Rückstand noch 3 mal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden auf ca 10 ccm eingedampft, in der Wärme mit 2 g Phenol (od. 2,5 g flüssiger farbloser Carbonsäure) versetzt und mit lauwarmem Wasser in einen Katzschen Perforator gespült. Die Flüssigkeit wird alsdann 3 Stunden lang im Trockenschranke oder auf dem Wasserbade getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Eine eventuell gewünschte Trennung des Theobromins und Coffeins ist nach Brunner und Leins mit Hilfe von ammoniakalischem Silbernitrat auszuführen.

(53) .

G. L a v i n i . Ü b e r d i e B e s t i m m u n g v o n
T h e o b r o m i n u n d C o f f e i n i n K a k a o .

12 g Kakao werden in 500 ccm -Kolben mit 70 ccm leicht siedendem Petroläther 10 Minuten auf dem Wasserbade gekocht, die war-

Die Lösung abfiltriert und das Verfahren in gleicher Weise noch 2 mal wiederholt. Filter und Inhalt werden im gebäuchten Kolben zur Vertreibung des Petroläthers kurze Zeit erwärmt, mit 5 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure und 250 ccm Wasser unter Rückfluss 1 Stunde gekocht, warm in einen 300ccm -Kolben übergespült und bei 30° zur Marke aufgefüllt. 250 ccm Filtrat = 10 g Ausgangsmaterial werden mit 10 g Sand und wenig Magnesiaoxyd zur Sirupdicke abgedampft, noch 8 - 10 g Magnesiaoxyd zugegeben und nach vollständigem Trocknen gepulvert. Die Mischung wird mit 100ccm Chloroform und 5 ccm Wasser (verwandt zum Abspülen des Mörsers und des Pistills) 0,25 ccm konz. Ammoniak unter Rückfluss $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Das Chloroform wird heiss durch ein kleines Filter gegossen, der Rückstand noch 3 - 4 mal in gleicher Weise mit je 100 ccm reinem Chloroform behandelt und dann abdestilliert. Der Rückstand wird getrocknet, 2 mal mit je 5 ccm Petroläther ausgezogen, in wenig sie-

dendem Wasser gelöst durch das gleiche Filter gegossen und in gewogener Platinschale abgedampft. Der Kolben wird ebenfalls mit siedendem Wasser gewaschen, die Lösung in die Platinschale gegeben und nach dem Abdampfen 1 Stunde bei 100° getrocknet.

Rückstand x10 = % Theobromin + Coffein.

(54) L. D é b o u r d e a u x. Die Bestimmung des
T h e o b r o m i n s .

100 g Kakao werden mit 40 ccm Wasser verrieben und die Mischung mit einer Lösung von 60 g krystallisiertem Phenol in 340 g Chloroform unter Rückfluss 2 Stunden gekocht, die Lösung abfiltriert und der Rückstand noch 2 mal mit 300 g Chloroform-Phenolmischung, bzw. 300 g Chloroform je 1 Stunde gekocht und die vereinigten Lösungen in einen 2 Literkolben (A) klar filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Zum phenolhaltigen Rückstand gibt man 900 g Äther und lässt nach kräftigem Umschütteln eine Nacht stehen. Theobromin fällt aus, während Coffein, Fett und der grösste Teil des Farbstoffes in

Lösung geht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, der Kolben A mit wenig Äther nachgespült und der Niederschlag mit einer Mischung von 20 g Schwefelsäure (66°Be) + 180 ccm Wasser vom Filter in Alkohol gelöst, die Flüssigkeit einige Minuten aufgekocht und in einem Liter-Kolben B, welcher 250 ccm Ammoniak (22Be) enthält, filtriert und A und Filter zunächst mit 7,5 g Schwefelsäure + 142,5 ccm Wasser, dann mit 100 ccm siedendem Wasser + 30 Tropfen Schwefelsäure nachgewaschen. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit 3 g Silbernitrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches eingedampft und nach Auffüllen über Nacht stehen gelassen. Man gibt 600 g Amylalkohol hinzu und destilliert bei einer Temperatur von 127 - 128° ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat 2 mal mit je 100 g siedendem Amylalkohol ausgewaschen. Das Filtrat wird bei 15° 12 - 36 Stunden zur Krystallisation stehen gelassen. Das Theobromin wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit Äther ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Dem Resultat rechnet man für je

100 g abfiltrierten Amylalkohol 0,02 g Theobromin hinzu.

(52) N a c h w e i s e i n e s Z u s a t z e s v o n s t ä r -
k e m e h l h a l t i g e n S t o f f e n u. B e s t i m m -
u n g d e s S t ä r k e m e h l e s .

Für den qualitativen Stärkenachweis kocht G. P o s e t t o
2 g der zu untersuchenden Probe 2 Minuten lang mit 20 ccm Wasser,
setzt dann ohne Umschütteln 20 ccm Wasser zu und weiter 1 - 2 ccm
einer Lösung von 5 g Jod in 100 ccm einer 10% Jodkaliumlösung, Bei
Anwesenheit fremder Stärke tritt sofort starke Blaufärbung ein und
hält auch stundenlang an, während bei reinem Kakao entweder keine
Blaufärbung eintritt oder alsbald verschwinden soll.

Z u r B e s t i m m u n g d e s G e s a m t s t ä r k e -
g e h a l t e s nach der zollamtlichen Vorschrift werden 5 - 10 g
der feingepulverten Probe, welche durch Äther von Fett und durch
verdünnten Alkohol(25%) von Zucker befreit ist, in einem bedeckten
Fläschchen oder noch besser in einem bedeckten Zinnbecher von 150-

- 200 ccm Raumgehalt mit 100 ccm Wasser gemengt und in einem Soxhlet-Dampftopfe 3 - 4 Stunden lang bei 3 Atm. Druck erhitzt. In Ermangelung eines Dampftopfes kann man sich auch des Reischauer-Lintnerschen Druckfläschchens bedienen, welches 8 Stunden bei $108 - 110^{\circ} \text{C}$ im Glycerinbade erhitzt wird. Der Inhalt des Bäckers oder Fläschchens wird sodann noch heiss durch einen mit Asbest gefüllten Trichter filtriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand darf unter dem Mikroskop keine Stärkereaktion mehr geben. Das Filtrat wird auf etwa 200 ccm ergänzt und mit 20 ccm Salzsäure von 1,25 spez. Gewicht 3 Stunden lang am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird rasch abgekühlt und mit soviel Natriumhydroxyd versetzt, dass die Flüssigkeit noch eben schwach sauer reagiert, dann auf 500 ccm aufgefüllt, und in dieser Lösung, wenn nötig nach dem Filtrieren, die entstandene Glykose nach dem Verfahren von Allihn bestimmt. Die gefundene Glykosemenge mit 0,9 vervielfältigt, gibt die entsprechende Menge Stärke. Will man

die Glykose massanalytisch nach Soxhlet bestimmen, so ist die Zuckerlösung auf eine geringe Raummenge einzuengen.

(55) Die Stärke lässt sich recht gut nach dem polarimetrischen Verfahren von C. Lindner bestimmen. Man bringt 2,5 g Kakao in einen Goochtiiegel mit Asbesteinlage, saugt mehrmals kaltes Wasser durch, um den Zucker zu entfernen, wäscht darauf behufs Entfernung des Fettes genügend mit Alkohol und Äther aus und bringt den Tiegelinhalt, also mit Asbest, in eine Porzellanschale. Hierin verreibt man die Masse mittels eines Glasstabes mit 25 ccm Wasser, fügt 20 ccm konz. Salzsäure (1,19) hinzu, verrührt hiermit, lässt genau 30 Min. unter öfterem Umrühren stehen und füllt dann die ganze Masse in ein 10 ccm-Kölbchen um, indem man die Schale mit verdünnter Salzsäure (1,125) ausspült, diese ebenfalls in das Kölbchen gibt, bis der Inhalt etwa 80 ccm beträgt. Darauf setzt man 5 ccm einer 4% Natriumphosphorwolframatlösung zu, füllt mit Salzsäure (1,125) auf 100 ccm auf, filtriert durch ein 2- bis 3-faches Papierfilter und verfährt wie sonst. Ist der Drehungs-

winkel (α) z.B. $3,30^\circ$, so ergeben sich, wenn man die spez. Drehung der Stärke (König III B. I.T., S. 445) zu 202° annimmt, $0,2475x \times 3,30 \times 40 = 32,67\%$ Stärke. Hat man mikroskopisch in dem Kakao Reisstärke (mit $84,36\%$ Stärke) nachgewiesen und nimmt man den Durchschnittsgehalt des natürlichen Kakaos zu $8,75\%$ an, so berechnet sich der $\%$ -Gehalt an Kakao- und Reisstärke in folgender Weise.

Nennt man $K = \%$ -Gehalt Stärke im Kakao

$S = \%$ " " z.B. in d. Reisstärke ($84,36$)

$p =$ Gesamtstärke und

$x = \%$ Kakao.

$$\text{dann ist } \frac{(100-x) \cdot S}{100} + \frac{K \cdot x}{100} = p \quad \text{oder}$$

$$\frac{(100-x) \cdot 84,36}{100} + \frac{8,75 x}{100} = 32,67.$$

$$75,61 x = 5169, \quad x = \frac{5169}{75,61} = 68,36\% \text{ Kakao und } 100 - 68,36 =$$

31,64% Reisstärke.

(56) Annähernde Werte liefert auch, wenigstens bei mehrreichen Mischungen, wie Suppenmehl, Haferkakao und dergleichen, das Verfahren von B e y t h i e n und H e m p e l (Z. d. U. d. N. u. Gen.-Mittel 1901, 4, 23) welches aus einer Berechnung aus dem Fettgehalte und der Jodzahl des Fettes beruht und für das Kakaofett eine mittlere Jodzahl von 34, für das Weizenfett eine solche von 115 zugrunde legt.

Angenommen das Gemisch hat ein Gehalt von $F\%$ Fett mit einer Jodzahl J , und die Menge in F enthaltenen Weizenfettes sei x , diejenige des Kakaofettes y , so gelten die Gleichungen $x + y = F$;

$$\frac{115x + 34y}{x + y} = J; \quad x = \frac{F}{81} (J - 34); \quad y = \frac{F}{81} (115 - J) \text{ bzw. } y = F - x.$$

Unter der weiteren Annahme, dass der mittlere Fettgehalt des Kakaopulvers 25% beträgt, ergibt sich dann der Kakaogehalt des Gemi -

ches zu 4 g, der Mehlgehalt zu (100-4g-Zucker),

Z u c k e r. Zur Bestimmung der geringen in Kakao enthaltenen Mengen von Invertzucker oder Glykose extrahiert man die entfettete Substanz mit Alkohol und behandelt die Lösung, weiter gewichtsanalytisch nach Allihn.

(57) P e n t o s a n e. V e r f a h r e n v o n T o l l e n s u n d
K r ü g e r.

Die Bestimmung der P e n t o s a n e beruht darauf, dass die Pentosane bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern, welches mit Phloroglucin einen sich aus salzsaurer Lösung ausscheidenden Niederschlag von Furfurol-Phloroglucin ergibt. 2,5 g entfetteter Substanz werden in einem Rundkolben mit jeweiligen Mengen von ca 60 ccm 12% Salzsäure, spez. Gewicht 1,06, gekocht und die Säure abdestilliert. Wenn 30 ccm übergegangen sind, gibt man wieder ebensoviel frische Säure in den Kolben und setzt das Verfahren fort, bis ungefähr 400 ccm resultieren; Man kann alsdann sicher sein, dass kein Furfurol mehr übergeht. Man löst nun doppelt so viel chemisch

reines Phloroglucin (frei von Resorcin), als ungefähr Furfurol zu erwarten ist, in wenig 12% Salzsäure, setzt diese Lösung dem Destillat zu und füllt genau bis auf 400 ccm auf (ebenso mit 12% Salzsäure). Nach 15 - 18 stündigem Stehen hat sich ein Niederschlag gebildet, den man auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filtersammelt und mit 150 ccm Wasser auswäscht. Das Filter mit dem Niederschlag von Furfurol-Phloroglucin wird wieder getrocknet und gewogen. Aus der Menge desselben erhält man das Furfurol durch Division mit 1,84. Gefundenes Furfurol - $0,0104 \times 1,88 =$ Pentosan.

Bohnen enthalten 2,5 - 4,6% Pentosane (auf fettfreie Trockensubstanz berechnet), Schalen hingegen 7,6 - 11,20%. Weniger wie 25% Schalen können durch die Pantosanbestimmung kaum nachgewiesen werden.

R o h f a s e r .

Unter Roh-oder Holzfaser versteht man den bei einer bestimmten Behandlung der Futter-und Nahrungsmittel mit verdünnten Säuren und Alkalien von bestimmtem Gehalt verbleibenden Rückstand.

Schon aus dieser Erklärung geht hervor, dass wir es in den Rohfasern nicht mit einer einheitlichen Substanz, etwa Zellulose, zu tun haben, wie der Rückstand vielfach bezeichnet worden ist, bzw. wird. Er bildet vielmehr nur den unlöslichen, bzw.: schwer - löslichen Teil der Zellmembran.

(59) Methode von H e n n e b e r g - H o l d e f l e i s s
(sogenanntes W e e n d e r - V e r f a h r e n).

3 g (bei schalenreichem Kakaopulver, sonst besser 5 g, zweckmässig den Rückstand von der Fettbestimmung im Filterrohre) der entfetteten Probe werden in einer Porzellanschale (besser in einem Becherglase), welche bis zu einer im Inneren angebrachten kreisförmigen Marke 200 ccm Flüssigkeit fasst, mit 200 ccm $1\frac{1}{4}\%$ Schwefelsäure (von einer Lösung, welche 50g konz. Schwefelsäure in 1 L enthält, nimmt man 50 ccm und setzt 150ccm Wasser hinzu) genau $\frac{1}{2}$ Stunde unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht, sofort durch ein dünnes Asbestfilter filtriert und mit heissem Wasser hinreich-

end ausgewaschen. Darauf spült man das Filter samt Inhalt in die Schale zurück, gibt 50 ccm Kaliumlauge hinzu, welche 50 g Kaliumhydroxyd im Liter enthält, füllt bis zur Marke, der Schale mit Wasser auf, kocht wiederum genau $\frac{1}{2}$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers, filtriert durch ein neues Asbestfilter oder durch einen grösseren Gooch'schen Tiegel und wäscht mit einer reichlichen Menge kochenden Wassers und darauf nach Entfernung des Filtrats aus der Saugflasche je 2 - 3 mal mit Alkohol und Äther nach. Das alsdann sehr bald lufttrockene Filter nebst Inhalt hebt man mit einem Platinspatel ab und bringt es in eine ausgeglühte Platinschale. Diese wird 1 Stunde bei 100 - 105° getrocknet und zum Erkalten unter eine Glasglocke gestellt. Sodann wird sie so schnell wie möglich gewogen, kräftig geglüht, bis kein Aufleuchten von verbrennenden Rohfaserteilchen mehr statt findet, und nach dem Erkalten unter der Glasglocke wiederum schnell gewogen. Der Unterschied zwischen ers-

ter und zweiter Wägung ergibt die Menge der in 3 g der Probe vorhandenen Rohfaser.

Die auf diese Weise erhaltene Rohfaser enthält noch Stickstoffverbindungen (entsprechend 0,1 - 0,4% Stickstoff), die jedoch in der Regel nicht berücksichtigt zu werden pflegen. Sollen sie berücksichtigt werden, so ermittelt man in einem gleich behandelten Teile der Probe nach dem zweiten Filtrieren den Stickstoff durch Verbrennen nach Kjeldahl vielfältigt die Menge des Stickstoffes mit 6,25 und bringt die hiernach sich ergebende Menge von der Menge der Rohfaser in Abzug.

(58) Das allgemein eingeführte verfahren von W. H e n n e b e r g und Fr. S t ö h m a n n hat den Mangel, dass die 1 $\frac{1}{4}$ % Schwefel - säure, wie die Untersuchung von T o l l o n s und D ü r i n g, J. K ö n i g und O. K e l l n e r nachgewiesen haben, nicht alle Hemizellulosen, wenigstens bei weitem nicht alle Pentosane, löst, während durch die 1 $\frac{1}{4}$ % Kalilauge ein Teil der Lignine und ohne Zweifel auch das Cutins gelöst wird.

(60) Bestimmung der Rohfaser nach
König.

3 g entfettete, lufttrockene, bzw. 5 - 14% Wasser enthaltende Substanz werden in einem 500 - 600 ccm-Kolben oder in einer 500-600ccm fassenden Porzellanschale mit 200 ccm Glycerin von 1,23 spez. Gewicht, welches 20 g konz. Schwefelsäure in 1 lit. enthält, versetzt, durch häufiges Schütteln bzw. Rühren mit einem Glasstabe gut verteilt und entweder am Rückflusskühler bei 133-135° 1 Stunde gekocht, oder in einem Autoklav bei 137° (= 3 Atm.) eine Stunde lang gedampft. Darauf lässt man erkalten, verdünnt den Inhalt des Kolbens oder der Schale auf ungefähr 400 -500 ccm, kocht nochmals auf und filtriert heiss durch ein Asbestfilter entweder im grossen weitlochigen Gooch'schen Platintiegel von 6 cm Höhe, 6 cm oberem und 4 cm unterem Durchmesser, oder auf einer durchlöcherten Porzellanplatte mittels der Saugpumpe. Den Rückstand auf dem Filter wäscht man mit ungefähr 400 ccm siedendheissem Wasser, darauf, wie bei dem Hennerschen Verfahren, zunächst mit erwärmtem Spiritus (von 80-90%) und zuletzt mit einem

erwärmten Gemisch von Alkohol und Äther aus, bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft. Darauf wird der Gooch'sche Tiegel mit dem Rückstande, nach dem ^{1/2}quantitativ in eine Platinschale umgefüllt ist, bei 105 - 110° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet und gewogen, weiter über freier Flamme vollständig verascht und zurückgewogen. Der Unterschied zwischen beiden Wägungen gibt die Menge aschenfreier Rohfaser an.

A n m e r k u n g. Stoffe die über 10% Fett enthalten, werden Zweckmässig vorher entfettet. Man gibt die abgewogene Menge Substanz in einen Gooch'schen Tiegel mit Asbesteinlage und zieht unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe mit siedendem absolutem Alkohol und dann mit warmem Äther aus.

Die Ausführungsweise nimmt jedoch wenigstens 2 Tage in Anspruch; Fr. Holdefleiss und H. Wattenberg haben daher andere Ausführungsweisen in Vorschlag gebracht, welche schneller zum Ziele führen.

~~443~~ ~~222~~ ~~U. J. A. N. u. Gen-mittel, S. 309, B 39, 1926.~~

(44) K e l l e r bringt die Rohfaserbestimmung nach König in folgender Form zur Anwendung: Nach dem Kochen mit Glycerin-Schwefelsäure wird die unter 100^o abgekühlte Flüssigkeit mit heissem Wasser auf etwa 1500 ccm verdünnt und in einem geeigneten Gefäss über Nacht zum Absetzen beiseite gestellt. Man kann dann am nächsten Morgen fast die ganze geklärte Flüssigkeit in wenig Minuten absaugen und bringt nun den dicken Bodensatz nach vorgängiger Erwärmung auf dem Wasserbade, auf das Filter, um ihn zunächst mit heissem Wasser auszuwaschen. Das geht verhältnismässig schnell und ohne besondere Schwierigkeiten vor sich. Dann wird mit heissem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und schliesslich mit Äther. Heisser Alkohol löst noch soviel Farbstoff, dass die ersten Tropfen als violettbraune, fast ölige Masse abfliessen.

(61)

N a c h w e i s v o n K a k a o s c h a l e n .

Zum Nachweise von Kakaoschalen sind sowohl chemische als mechanische Untersuchungsverfahren vorgeschlagen. Zu ersteren gehören

die Bestimmung der Asche und gewisser charakteristischer Stoffe dergleichen Eisen, lösliche Kieselsäure, Phosphorsäure, ferner der Aschenalkalität, Rohfaser, Pentosane, Methylpentosane. Wichtigere als die chemische sind eine Reihe von Verfahren, welche als mechanische bezeichnet werden können, weil sie in einem Schlämverfahren bestehen, durch welches die gröberen und schwereren Schalen - teile von den feineren Kakaopartikeln getrennt werden.

a) A u s s c h e i d u n g d e r S c h a l e n d u r c h S c h l ä m m e n m i t W a s s e r. Auf dieses Verfahren hat zuerst F. F i l s i n g e r aufmerksam gemacht.

5 g Kakao durch officinellen Schwefeläther entfettet und getrocknet, werden mit Wasser angerieben, in ein grosses Reagenzglas gespült und einer völlig gleichmässigen Flüssigkeit von ca 40 - 50 ccm Volumen aufgeschüttelt. Diese wird eine zeitlang der Ruhe überlassen, das Suspendierte bis nahe zum Bodensatz abgossen, der Rückstand mit neuem Wasser aufgeschüttelt, nach dem Absetzen wieder abgossen, ~~der Rückstand mit neuem Wasser aufgeschüttelt, nach~~

~~den Absätzen wieder abgegossen~~ usw. und die Manipulation so oft wiederholt, bis alles Abschlämmbare entfernt ist, das über dem Bodensatze stehende Wasser sich nicht mehr trübt, sondern nach Senkung des dichten, meist ziemlich grobpulverigen Rückstandes wieder klar erscheint. Man spült diesen nun auf ein tariertes Uhr-
glas, trocknet auf dem Wasserbade ein, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Der gewogene Rückstand wird durch Natronlauge und Glycerin erweicht und mikroskopisch eingehend besichtigt. Man hat dabei auf ungenügend zermahlene Kotedonenteilchen, welche sich zufällig der Schlämmung entzogen haben können, zu achten, und wird auch Aufschluss gewinnen, ob vorwiegend Hülsen oder Samenhäute vertreten sind. Ist der Schlämmprozess richtig ausgeführt, so wird Kakaosubstanz, hier besonders an dem Gehalte von Kakaostärke kenntlich nur spurenweise beobachtet. Man erhält auch den Sand, welcher vom Rotten her den Hülsen immer noch anhaftet, in gut erkennbarem

Zustande, und kann schon durch einfache Lupenbesichtigung des ausgewaschenen Rückstandes im Reagierzylinder oder auf dem Uhrglase vor dem Trocknen wertvolle Fingerzeige über manche Eigenschaften des Objektes gewinnen.

Der Schalengehalt in Kakaos aus ungeschälten Samen ergibt such zu 6 -8%.

Das Filsinger'sche Verfahren muss zur Erzielung richtiger Werte zwei Voraussetzungen erfüllen. Einerseits müssen durch das Shhlämmverfahren sämtliche Teile der Samen (Kotyledonen) entfernt werden, da die Ergebnisse sonst zu hoch ausfallen. Andererseits dürfen keine Schalenteilchen abgeschäl^lmt werden, da sonst zu niedrige Werte entstehen.

Beide Voraussetzungen sind als unzutreffend bezeichnet worden, und man hat das Verfahren daher vielfach als unbrauchbar verworfen. Eine unrechtfertigte Beanstandung ist aber nur bei Begehung des ersten Fehlers zu befürchten, und gegen diesen kann man sich nach A. Beythien selbst schützen. Man muss sich nur, wie auch Filsinger vor-

schreibt durch mikroskopische Untersuchung davon überzeugen, ob alle stärkehaltigen Teilchen völlig entfernt sind. Ist letzteres nicht der Fall, dann wird man bei einem nochmaligen Versuche etwas stärker abschlämmen und s. f., bis der Rückstand stärkefrei ist. Das Mittel aus 3 parallelen Bestimmungen wird der Wahrheit nahekommen.

Bei Kakaobohnen mit gröberem Körnern, wie sie in letzterer Zeit, anscheinend infolge der stärkeren Abpressung, häufig vorkommen, bleibt der Rückstand immer stärkehaltig. In solchen Fällen muss man natürlich von der Anwendung des Schlämmverfahrens absehen.

Richtig ist es daher, dass des Filsinger'sche Verfahren neuerdings oft zu niedrige Werte ergibt. Wahrscheinlich liegt es daran, dass sich seit der ersten Veröffentlichung Filsingers, wesentliche Veränderungen in der Fabrikation vollzogen haben. Die Trennung durch Abschlämmen beruht darauf, dass die mit den Samen zusammen vermahlenden Schalen ein weniger feines Pulver bilden und worauf P. Welmans aufmerksam macht, die Form grösserer Blättchen behalten. Seit dem sie

für sich allein zu einem feinen Pulver zermahlen werden, geraten sie mit dem abgeschlammten Anteil in Verlust. Man muss sich damit abfinden, dass das Verfahren nur unter gewissen Voraussetzungen anwendbar ist und sehr oft versagt.

P. D r a w e verrührt zur Verbesserung des Filsingerschen Verfahrens 2 g Kakaopulver mit 100 ccm Wasser, kocht unter beständigem Rühren so lange, bis der anfängliche Schaum verschwunden ist, lässt absitzen und gibt für die weitere Behandlung genaue Vorschriften, um übereinstimmende Werte zu erhalten. Da die Schalen durch die Behandlung um etwa 30% an Gewicht abnehmen, so multipliziert er den gewogenen Rückstand mit 1,43.

(62) J. H. D r i e s s e n hat für das Schlämmen des Kakao - pulvers einen besonderen trichterförmigen Apparat angegeben, der gestattet; die obere Schlammflüssigkeit ablassen zu können, ohne den in dem spitzen Ende sich sammelnden Bodensatz mit aufzurühren.

Die erste Flüssigkeit fließt in eine zweite trichterförmige Vorrichtung, worin ein zweiter Bodensatz gebildet wird. Beide Bo-

densätze werden mehrmals, der erste mit frischem Wasser, der zweite mit der abfliessenden Flüssigkeit des ersten Trichters von neuem geschlämmt, bis der Bodensatz genügend rein ist. Vor dem Schlämmen werden 5 g Kakaopulver mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumkarbonat in 100 ccm Wasser bis zum Kochen erhitzt.

Durch letztere Verbesserungsvorschläge scheint aber das Fillingersche Verfahren keine wesentlich grössere Sicherheit zu haben.

(62) b) Trennung der Schalen nach ihrem spezifischen Gewicht.

d) B o r d a s und T o u p l a i n benutzen zur Trennung der Mischbestandteile in Kakao mehrere durch Mischen von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol hergestellte Flüssigkeiten von verschiedenem spez. Gewicht (0,0340 - 1,600). Bei den geringen Unterschieden im spez. Gewicht von Kakaopulver und Schalen - ersteres sinkt in einer Flüssigkeit von 1,440, letzteres erst in einer solchen von 1,540 spez. Gewicht unter - und bei der leichten Veränderlichkeit der Mischung von Tetrachlorkohlenstoff mit wechselnden Mengen Ben-

zol dürfte indes dieses Verfahren ebensowenig zuverlässig sein als die vorstehenden.

B) A. G o s k e benutzt ebenso wie Bordas und Touplain das verschiedene spez. Gewicht der Kakaokernmasse und der Schalen zur mechanischen Abscheidung der letzteren und verwendet für den Zweck eine Lösung von Chlorcalcium von genau 1,535 spez. Gewicht bei 30°. Man bringt in einen Messkolben von 250 ccm nach und nach 267,75 Chlorcalcium(Calciumchloratum) pur sicc. der Drogenhandlungen) unter jedesmaligem Wasserzusatz, füllt, wenn alles Chlorcalcium eingetragen ist, mit heissem Wasser bis etwa 230 ccm auf und erhitzt auf kleiner Flamme bis zum Sieden. Darauf wird der Kolben bis auf 50° abgekühlt und mit Wasser von 50° bis zur Marke aufgefüllt. Das spez. Gewicht der Lösung wird bei 30° bestimmt, und wird bei dieser Temperatur durch die Bestimmung des Schalengehaltes von Kakao ausgeführt.

Filsinger und Bötticher haben mit dem Verfahren keine befrie-

digenden Ergebnisse erzielt, besonders dann nicht, wenn verhältnismässig viel Schalen zugesetzt waren. A. G o s k e entkräftet die Einwendung und hebt hervor, dass man bei hohem Schalengehalt nicht 1 g, sondern nur 0,5 g bzw. 0,25 g Substanz anwenden dürfe. Aber auch so liefert das Goske'sche Verfahren nach Filsinger und Bötticher unwichtige Ergebnisse. F. S c h m i d t und G ö r b - i n g halten das Goske'sche Verfahren ebenfalls für völlig ungeeignet zur Ermittlung eines Schalengehaltes im Kakaopulver.

(63) L u i s e K a l u s k y gibt das spez. Gewicht der Kotyledonenmasse zwischen 1,1131 - 1,3501, das der Schalen zwischen 1,4324 - 1,9337 an, befeuchtet 4 - 5 g, bevor sie die Trennung nach dem spez. Gewicht vornimmt, auch erst vollständig mit Wasser kocht mit Wasser, behandelt nach dem Abkühlen auf 60 - 65° erst mit Diastase, kocht darauf noch mit Salzsäure, sammelt den Rückstand auf einem Papierfilter und einem Goochtiigel, trocknet und behandelt 0,2 - 0,3 g dieses Rückstandes mit der Flüssigkeit von genau

1,50 spez. Gew. bei 17^o. Diese Flüssigkeit wird durch Mischen von 210 g Chloralhydrat, 50 g Glycerin und 35 g Wasser hergestellt und das genaue spez. Gew., je nachdem es zu hoch, durch Zusatz von Wasser oder, falls es zu niedrig ist, durch Zusatz von Chloralhydrat erreicht.

(63) N a c h w e i s v o n K a k a o s c h a l e n n a c h
d e m E i s e n c h l o r i d - V e r f a h r e n v o n
C h r. U l r i c h .

J. K ö n i g hält für den Nachweis von Kakaoschalen das Verfahren von Filsinger- Drawe für das geeignetste. Er selbst benutzt die Reaktion des Kakaorots, eines dem Gerbstoff nahestehenden, nur im schalenfreien Kakao vorkommenden Körpers, mit Eisenchlorid für den Nachweis von Schalen, in folgender Ausführung: 1 g der von Fett und Wasser befreiter Substanz, welche auf das feinste gepulvert sein muss, wird in einem 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 120ccm reinster Essigsäure (50 - 51%) versetzt und am Rückflusskühler 3 St.

im Kochen erhalten. Nach dem Abkühlen bringt man den Kolbeninhalt in einen 150 ccm Messkolben im kalten Wasser, füllt bei 15° zur Marke auf, und lässt nach gutem Durchschütteln mindestens 12 Stunden stehen. Von der klar filtrierten Flüssigkeit werden 135 ccm = 0,9 g Substanz in einem Erlenmeyerkolben mit 5 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm einer 20% Eisenchlorid-Lösung versetzt, mit aufgesetztem Rückflusskühler zum Kochen erhitzt und 10 Minuten darin erhalten. Nach raschem Abkühlen bringt man sofort den körnig gewordenen und nicht an der Wand haftenden Niederschlag nebst der Flüssigkeit in ein Becherglas, filtriert nach mindestens 6 Stunden durch ein getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht den Niederschlag bis zum Aufhören der Eisenreaktion mit heissem Wasser aus. Nach 6-stündigem Trocknen bei 105° wird der Niederschlag gewogen und ^mProzent auf fettfreie Trockensubstanz und lufttrockene Substanz berechnet. Nach Ulrich geben Schalen überhaupt keinen Niederschlag, während geröstete Bohnen einen starken Niederschlag liefern und zwar 5,63 - 7,75% der Trockensubstanz, bzw. 11,12 - 16,54% der fettfreien

Trockensubstanz, dagegen Schalen Null.

(63)

d) N a c h w e i s d e r K a k a o s c h a l e n d u r c h
d i e c h e m i s c h e A n a l y s e. Als Bestandteile, wo-
durch sich die Kotyledonenmasse und die Schalen des Kakaos unter -
scheiden und die Anwesenheit der letzteren in ersterer sollte er -
bracht werden können, sind angeführt worden:

a) D e r G e h a l t a n A s c h e u n d A s c h e n -
b e s t a n d t e i l e n.

Indes kann der Gehalt an Gesamtasche hierfür nicht in Frage
kommen, weil der Aschengehalt der Schalen nur etwa 8% beträgt und
daher innerhalb der für reine Kakaosamen beobachteten Grenzen von
4 - 8% liegt. Auch die Heranziehung der Alkalität und einzelner
Aschenbestandteile hat sich als wertlos erwiesen. Die ursprünglich
von H. M a l t h e s und seinen Mitarbeitern geäußerte Ansicht,
dass die Samen nur minimale Spuren (0,26 - 1,04%), die Schalen hin-
gegen erhebliche Mengen (2,58 - 39,05%) löslicher Kieselsäure in
der Asche enthielten, und dass auf dieser Grundlage ein Schalen -

nachweis erfolgen könne, ist später von M a t t h e s widerrufen. Denn in Gemeinschaft mit O. R o h d i c h hat er auch in den Ka -
 kaosorten hohe Gehalte an löslicher Kieselsäure nachgewiesen, näm-
 lich:

	in 27 Sorten mit geringem Gehalt %	In 3 Sorten Ceylon billig %	mit hohem Gehalt Trinidad %	Socos- nusco. %
Asche	2,95 - 4,36	4,68	4,49	5,97
Sand	0,023 - 0,32	0,22	0,46	1,34
Kieselsäure	0,020- 0,079	0,118	0,223	0,880.

Dasselbe gibt von dem Gehalte an Eisenoxyd und lösliche Phos-
 phorsäure, welcher in hohem Grade von der Art des Rottens und der
 nachfolgenden Reinigung beeinflusst wird. Auf einen etwaigen Kupfer-
 gehalt aber kann man den Schalennachweis nicht begründen, weil der
 Kupfergehalt der Schalen meist zu gering ist, ja nach Ed. T i s z a
 unter Umständen gänzlich fehlen kann.

(63) _B) G e h a l t a n R o h f a s e r .

(63)

G e h a l t a n R o h f a s e r .

Etwas wertvoller ist die Rohfaserbestimmung, weil die Schalen nach D e v i n und S t r u n c k u.a. 15,5 - 18,2% Rohfaser, also mehr als den doppelten Gehalt der Bohnen (6,8 - 7,8% auf fettfreie Trockensubstanz berechnet) enthalten. Immerhin sind auch hier die Schwankungen so gross, dass man erst bei erheblicher Überschreitung der normalen Werte auf einen Schalenzusatz schliessen kann. Das Schweizerische Lebensmittelbuch gibt daher 11% Rohfaser für fettfreie Trockensubstanz als äussere Grenze an; und mit Recht weist L ü h r i g darauf hin, dass nach diesem Verfahren ganz erhebliche Mengen dem Nachweise entgehen können.

) G e h a l t a n P e n t o s a n e n . G egon den Vorschlag von J. D e k k e r, sowie von J a e g e r und U n g e r, die Pentosane heranzuziehen, haben L ü h r i g und S e g i n das Bedenken erhoben, dass der Pentosangehalt der Schalen und der Bohnen zu wenig von einander verschieden sei, dafür aber selbst beträchtlichen Schwankungen unterliege. Sie fanden in Schalen

7,59 - 11,23 und in Bohnen 2,51 - 4,58%. Durchaus andere Werte teilen demgegenüber G. D e v i n und H. S c h r u n c k mit, nämlich 0,48 - 1,57% Pentosane in den Bohnen und 3,00 - 5,28% in den Schalen. Nach vorheriger Entfernung der Hexosen ergeben die Schalen durch Fällen mit Phloroglucin 3,7 - 6,0x, durch Fällen mit Barbitursäure 6,3 - 8,4x mehr Pentosane als die Kötyledonen. /Hiermit erscheint daher eine Nachprüfung des Verfahrens wünschenswert/. Die von Dekker empfohlene Prüfung auf M e t h y l p e n t o s a n e hat sehr an Bedeutung verloren, seitdem G. Deven zeigte, dass die Annahme Dekkers, in den Bohnen kämen Methylpentosane überhaupt nicht vor, irrig ist. Man ist daher auch hier wiederum auf die quantitative Bestimmung angewiesen. Für die Beurteilung auf dieser Grundlage fehlt es aber an analytischem Material.

Dasselbe gilt von der Prüfung auf Furfuroide nach B r a u n s, dessen Angabe, das reine Kakaopulver 0,05 - 0,07% Furfuroide, Kakaoschalen hingegen 1,1 - 1,6% Furfuroide enthält, noch der Bestätigung bedarf.

(64)

N a c h w e i s v o n F e t t s p a r e r n .

D e x t r i n. Zur qualitativen Prüfung auf Dextrin versetzt man 10 ccm des wässrigen Auszuges mit 40 ccm 96% Alkohol, wodurch bei Gegenwart von Dextrin eine milchige Trübung entsteht.

Die quantitative Bestimmung nach P. W e l m a n s beruht auf der Tatsache, das Dextrin nicht durch Bleiessig, sondern nur durch Bleiessig und Ammoniak gefällt wird. Er versetzt also aliquote Teile des wässrigen Auszuges einmal mit 1 - 15ccm Bleiessig und 10ccm Tonerdebrei, andererseits mit der gleichen Menge Bleiessig und Tonerdebrei und ausserdem mit Ammoniak, filtriert und polarisiert die Lösung. Die erste Polarisation a wird durch die Summe von Saccharose und Dextrin, die zweite Polarisation b durch die Saccharose allein hervorgerufen, und die Differenz beider Werte $a - b$ ist sonach ein Massstab für die Menge des vorhandenen Dextrins. Unter der Annahme, dass eine Drehung von einem Winkelgrad einem Gehalte von 0,3764 g

Dextrin in 100 ccm entspricht, findet man die Menge des in 100 ccm enthaltenen Dextrins zu $(a - b) \cdot 0,3764$.

T r a g a n t. Nach dem Verfahren von P. W e l l m a n s verreibt man 5 g der entfetteten Substanz längere Zeit mit soviel verd. Schwefelsäure, als zur Bildung eines dicken Breies erforderlich ist, setzt dann 10 Tropfen Jod-jodkaliumlösung hinzu, mischt nochmals anhaltend und beobachtet nach Zusatz von etwas Glycerin in ganz dünner Schicht bei 160-facher Vergrößerung. Bei Gegenwart von 2% Tragant erscheint das ganze Gesichtsfeld von zahlreichen, teils kugeligen, teils unregelmässigen blauen Punkten erfüllt. Vielfach zeigen sie auch die grossen, der Kartoffelstärke ähnlichen Zellen des Tragants, während in reinem Kakao nur die kleinen blauen Pünktchen der Kakaostärke auftreten. Die Unterscheidung der Tragantstärke von der ähnlich geformten Kartoffel- und Weizenstärke ist nur bei grösserer Übung mit Hilfe selbst hergestellter Vergleichungsmischungen möglich.

N a c h w e i s e i n e r k ü n s t l i c h e n F ä r -
b u n g u n d e i n e s Z u s a t z e s v o n M i n e r a l -
s t o f f e n .

(65) Ein Zusatz von Teerfarbstoffen wird in üblicher Weise mit Wolle ermittelt. Eine mit entfettetem Kakao bereitete Abkochung(100 ccm) wird mit 10ccm einer 10% Kaliumbisulfatlösung und einigen Fäden weisser, entfetteter Wolle 10 Min. in einem Becherglas gekocht. Die herausgenommenen Fäden werden mit Wasser gewaschen und, wenn sie gefärbt sind, mit verdünntem Ammoniak behandelt. Bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen bleibt der Wollfaden gefärbt. Da aber nach S c h m i t z D u m o n t auch reiner Kakao bisweilen mit Wolle Färbung liefert , zieht man bei positivem Ausfall der Wollprobe einige Gramm Kakao mit 70% Alkohol aus und füllt die Lösung mit Bleiessig. Während bei reinem Kakao über dem graugrünen Niederschlag eine farblose Flüssigkeit steht, bleibt sie bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen gefärbt.

E i s e n o x y d , das ab und zu zum Färben des Kakaos benutzt

wird, wird durch Bestimmung des Eisengehaltes der Asche nachgewiesen.

S a n d e l h o l z , das besonders zum Auffärben der sog. Suppenmehle, das sind Kakaopulver mit Mehl und Zucker, Verwendung findet, wird nach R i e c h e l m a n n und L e u s c h n e r folgendermassen nachgewiesen. 2 - 3 g Substanz werden mit 10ccm absolut. Alkohol geschüttelt. Die Lösung ist bei reinem Kakao fast farblos bis schwach gelblich und gibt mit verd. Natronlauge einen weissen Niederschlag, wird aber durch wässrige und alkoholische Eisenchloridlösung nicht verändert. Bei Gegenwart von Sandelholz entsteht eine gefärbte Lösung, welche auf Zusatz eines Tropfens verdünnter alkoholischer Eisenchloridlösung tief violett wird. Falls extrahiertes, ölfreies Holz vorhanden sein sollte, muss man die Eisenchloridlösung kurz über dem Spiegel der Flüssigkeit an die Wand des Reagenzglases bringen und freiwillig herunterfliessen lassen. Auf weisser Unterlage kann deutlich das Auftreten violetter

Schlieren beobachtet werden.

Auf mikroskopischem Wege lässt sich Sandelholz unschwer im Kakao erkennen durch Bruchstücke von dickwandigen Librifasern mit spaltenförmigen Tüpfeln, durch einfachgetüpfelte Holzparenchymzellen und durch die Bruchstücke grosser Gefässe.

(66) B e s t i m m u n g d e r K o r n f e i n h e i t
n a c h B o l l .

Auf Grund der Beobachtung, dass das Volumen des unter bestimmten Versuchsbedingungen aus einem Kakaogetränk abgetrennten Bodensatzes einen Massstab für die Feinheit der Mahlung bildet, kocht Verfasser 5 g Kakao mit 100 ccm Wasser nach gründlichem Durchschütteln einmal auf und giesst die Flüssigkeit darauf in ein graduiertes Reagenzglas um, welches sich seit einiger Zeit in einem auf 80 -82° erhitzten Reagenzglas befindet. Nunmehr lässt man die Temperatur des Wasserbades allmählich auf 75° sinken, nimmt den Zylinder heraus, schüttelt einmal gut durch und liest nach 15 Min. langem Stehen das Volumen des Bodensatzes ab. Die 5 verschiedenen Kornfeinheiten des-

delben Kakaos fand Verfasser auf diese Weise nachstehende Werte:
57,5 - 66,0 - 73,0 - 75,0 - 79,0 ccm.

(66)

M i k r o s k o p i s c h e U n e r s ü c h u n g .

Die Samen der Kakaofrucht sind von einer dünnen, braunen Samenschale umgeben. An den Samen des Handels haften aussen Reste des Fruchtfleisches, in das sie eingebettet waren, sowie Erde (vom Rotten). Die Kakaoschalen lassen sich leicht von den Samen trennen und müssen vor der Verarbeitung zu Kakaopulver und Schokolade vollständig entfettet werden. Unter der Samenschale befindet sich als Rest des Nährgewebes (Perisperm) ein feines Häutchen, die sogen. Silberhaut, welche auch Falten in die Windungen und Zerklüftungen der Kottyledonen hineinsendet und an ihrer Innenseite bisweilen mit Kristallen von Fett und Theobromin bedeckt ist. Die beiden Kottyledonen sind an der inneren Fläche mit ineinandergreifenden Höckern und Vertiefungen versehen. Zwischen ihnen liegt der sogen. Keim der Kakaobohne. Zum Nachweis eines Zusatzes von Schalen ist es aber, da gerin-

ge Mengen von Kakaoschalen als zufällige Verunreinigung zugegen sein können, notwendig, ein annäherndes Urteil über die Menge zu erlangen.

(67) V e r f a h r e n v o n F i s c h e r .

5 g des entfetteten Kakaopulvers werden mit 250 ccm Wasser unter Zusatz von 5 ccm 25% Salzsäure 10 Minuten in einem Porzellankasserol gekocht. Man lässt absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit, kocht nochmals mit 250 ccm Wasser und dekantiert wiederum. Den Rückstand kocht man etwa 5 Minuten mit 100 ccm 5% Natronlauge, verdünnt mit 200 ccm heissem Wasser, lässt absitzen und dekantiert von neuem. Durch diese Behandlung werden die störenden sauren Bestandteile der Kakaobohnen (Kakaorot) weggeschafft und man erhält ein klares Operationsfeld. Der hiernach verbleibende Rückstand wird mit Natriumhypochloridlösung nach B. F i s c h e r (10% Natronlauge in der Kälte mit Chlor gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen 10% Natronlauge versetzt) angeschüttelt, mit Wasser verdünnt und in ein Sedimentierglas gebracht. Nach dem Absitzen ver-

teilt man den Bodensatz in einer Petri'schen Kulturschale und fertigt nunmehr Präparate zur mikroskopischen Untersuchung an. Die anatomischen Details liegen jetzt völlig klar, Gewebstrümmer sind durch die Behandlung mit der Natriumhypochloridlösung so durchsichtig und farblos geworden, dass es sich unter Umständen empfiehlt, sie zu färben. Findet man in jedem Präparate, ohne angestrengt suchen zu müssen, die charakteristischen Sklerenchymzellen der Kakaoschale, so sind Schalen in unzulässiger Menge vorhanden. Muss man erst sorgfältig eine Präparat durchmustern, um gelegentlich die Sklerenchymzellen zu finden, so ist die Anwesenheit von Schalen nur als zufällige und unvermeidliche Verunreinigung anzusehen.

2) Verfahren von G. Lagerheim und
von H. Huss.

Wie G. Lagerheim beobachtet hatte, lassen sich die in Wasser aufquellenden Schleimzellen, welche nur im Keim und in den Schalen, aber nicht in den Kotyledonen vorkommen, sichtbar machen,

wenn man die Formelemente färbt, weil sie selbst hierbei unverändert bleiben. Er verreibt daher die Substanz auf einem Objektträger mit Wasser und chinesischer Tusche und beobachtet dann bei schwacher Vergrößerung, wie die hellen ungefärbten Schleimzellen als starre lichtbrechende Flecken in dem übrigen schwarzen Gesichtsfelde hervortreten. Da dieses Verfahren bei Kakao (und Schokolade), welche Stärke, Mehl, Trockenmilch und andere Zusätze enthalten, versagt, weil diese Stoffe ebenfalls ungefärbt bleiben, hat H u s s eine kombinierte Färbungsmethode ausgedacht, für welche folg. Lösungen benutzt werden:

I Kongorot : 1 g Kongorot in 100 g Wasser gelöst;

II Brillantblau: 1 g Brillantblau, 20 gr Glycerin, 80 g Wasser;

III Sudanglycerin: 0,1 Sudan III, 50 g Glycerin, 50g Alkohol (95%).

Man verreibt 0,01 - 0,05g Kakao auf einem Hebebrand'schen Objektträger mit einem Tropfen Sudanglycerin zu einer feinen Salbe und erhitzt zur Verkleisterung der Stärke mit einer Bunsenflamme. Bei hohem Stärkegehalt empfiehlt es sich bisweilen, die Verkleis-

terung vorher in einem Reagenzglase auszuführen. Darauf setzt man einen Tropfen Kongorot und nach etwa einer Minute noch einen oder 2 Tropfen Brillantblau hinzu, mischt gut durch und legt zu Vermeidung von Luftblasen ein erhitztes Deckglas auf.

Unter dem Mikroskop zeigen sich jetzt die Öltröpfchen rötlichgelb und die Fragmente der Silberhaut ganz oder teilweise tot gefärbt, während die etwa vorhandene Stärke oder Trockenmilch blau bis violett erscheint. Nur die stark lichtbrechenden Schleimzellen der Kakaoschalen und der Radicula sind völlig ungefärbt geblieben und daher leicht zu erkennen. Nach einer weiteren Mitteilung von Huss ist das Verfahren nicht, wie er anfangs hoffte, zu einer quantitativen Bestimmung, sondern nur zur qualitativen Nachweise der Schalen geeignet. Hierfür hat es sich aber ganz brauchbar erwiesen,

Für die Untersuchung des Kakaopulvers bedient man sich nach R o s e n zweckmässig der Hoyerschen Flüssigkeit (Gummi arabic in einer verdünnten Lösung von Chloralhydrat gelöst und mit etwas Glycerin versetzt) oder stellt zunächst ein Wasserpräparat her. Neben

den zahlreichen Stärkekörnchen, welche sich durch ihre Kleinheit von den fremden Stärkearten unterscheiden, zeigen sich grössere oder kleinere, Bruchstücke, welche infolge der Röstung meist gebräunt und strukturlos erscheinen. Besonders reichlich sind die violetten Farbstoffklumpen vorhanden, welche mit Hilfe der angegebenen Reaktion leicht sichtbar gemacht werden können. Daneben zeigen sich in geringer Menge Teile der Epidermis mit braunen Chromatophoren und des Perisperms (Silberhäutchen) mit fächerförmigen Krystallen. Sehr selten treten Haare und Gefässfragmente der Radicula auf. Abgerollte Spiralen fehlen fast gänzlich.

(68)

Nachweis von Kakaoschalen.

Für den Nachweis der Kakaoschalen sind folgende Merkmale zu berücksichtigen: In Querschnitten zeigen sie als äusserste Schicht der Kakaoschale ein lockeres Parenchym, welches Reste des Fruchtfleisches darstellt und meist weisse und schwarze Pilzfäden, sowie Haufen von Pilzsporen enthält; am gerotteten Kakao sind die Zellen eingetrocknet, quellen aber in Wasser schleimig auf und erscheinen

in der Fläche unregelmässig, schlauchförmig. Darunter folgt die innere Epidermis des Fruchtfleisches, welche eine Reihe zartwandiger Zellen bildet.

Die äussere Epidermis der Samenschale wird von grossen, hohen derbwandigen, im Querschnitt quadratischen, aber meist verschobenen und verzogenen Zellen gebildet, welche nach aussen zu von einer derben dunklen Cuticula begrenzt werden. Darunter folgt eine vielfach unterbrochene Lage sehr grosser Schleimzellen, deren innere Membranschichten sehr quellbar sind. Sie dienen bei dem Verfahren von H u s s zur Schalenachweise. Das derbwandige, aus grossen Zellen gebildete Schalenparenchym erscheint im Querschnitt wenig charakteristisch, dient aber in der Flächenansicht als sogen. Schwamm- oder Flockenschicht als wichtiges Leitelement. Es umschliesst zahlreiche Gefässbündel, welche beim Trocknen meist in die einzelnen Gefässe zerfallen, wobei sich die Spiralen, zum Unterschiede von den Gefässen der Radicula, loslösen. Besonders wichtig für die Erkennung ist schliesslich eine in die Schwammschicht ein-

eingelagerte Sklereidenschicht, welche aus kleinen rechteckigen Zellen mit nach innen und an den Seiten stark verdickter, braungefärbter und stark lichtbrechender Membran besteht und in ihrer Form, besonders in der Flächenansicht, an die Becherzellen einiger Cruciferen erinnert.

In der Flächenansicht erscheinen die Oberhautzellen als grosse dickwandige, braune, unregelmässige polygonale Zellen. Über ihnen liegt das Parenchym des Fruchtfleisches mit den zahlreichen Pilzsporen, und die Epidermis des Fruchtfleisches als ein feines, schräges Streifensystem. Die Schleimzellen treten in Flächenschnitten nur undeutlich hervor, können aber nach Huss durch eine geeignete Färbung sichtbar gemacht werden. Das Parenchym der Samenschale bietet in Flächenschnitten oder in Bruchstücken ein charakteristisches Bild. Die sehr ungleich dicken Wände sind flockig mit einander verwebt und verklebt. Überdies finden sich zwischen ihnen luftführende Interzellularräume und zahlreiche

Spiralgefäße, so dass das Ganze an einen Schwamm erinnert. Die Sklereidenplatte endlich besteht in der Aufsicht aus zahlreichen 4-beckigen, spitzwinkligen Polyedern^{rn}, welche im allgemeinen lückenlos aneinander gefügt sind und nur hin und wieder durch dünnwandige unverholzte, in der Fläche etwa isodiametrisch polygonale Zellen, unterbrochen sind und so Gänge freilassen, als wären sie schollig auseinander gebrochen.

Besonders beweisend ist die Epidermis sowie die Sklereidenplatte und das Vorkommen zahlreicher Spiralgefäße, besonders abgerollter Spiralen. Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Schalen bieten auch die Auffindung von Pilzsporen und Teilen der Schwamm-
schicht.

(69) In der Zeitschr. f. Untersuchung der Lebensmittel B51, S.174 (1926) gibt Joh. A. E z e n d a m eine neue Methode der Bestimmung des Gehaltes der Kakaoschalen im Kakaopulver an, nach welcher mittels einer Zählkammer befriedigende Genauigkeit erreicht werden kann.

(69) Mikroskopische Bestimmung des
Schalengehaltes in Kakaowaren nach
C. Griebel und F. Sonntag.

Die Versuche zielen darauf hin, die mikroskopische Prüfung zu einem quantitativen Verfahren zu gestalten. Sie gründen sich auf die Beobachtung, dass die Kakaoschale charakteristische Zellelemente enthält, die anscheinend bei allen Sorten in etwa gleicher Menge vorkommen, nämlich die Schleimzellen und Sklereiden. Der Umfang des Auftretens dieser Zellelemente in den mikroskopischen Präparaten lässt daher einen Schluss darüber zu, in welchem Masse die zu untersuchenden Kakaowaren Schalentheile enthalten.

Eine zahlenmässige Feststellung der Schleimzellen bietet jedoch deswegen grosse Schwierigkeiten, weil diese Gebilde infolge ihrer ziemlich erheblichen Grösse beim Mahlen des Kakaos stets mehr oder weniger zertrümmert werden und hierbei zudem gewöhnlich ungleich grosse Bruchstücke liefern. Trotzdem gaben sie bisher den besten

Anhalt für die Beurteilung des Schalengehaltes des Kakaopulvers. Die anscheinend wesentlich aussichtsreichere zahlenmässige Feststellung der Sklereiden ist dagegen erst in letzterer Zeit praktisch durchgeführt worden.

Die im inneren Teil der Kakaoschale gelegene Sklereiden - platte besteht bekanntlich aus einer einreihigen, nur hin und wieder von dünnwandigem Parenchym unterbrochenen Schicht, die sich aus kleinen, in ihrer Grösse aber unter einander nur wenig verschiedenen Zellen (Breite 10 - 12, Länge 10 - 30), zusammensetzt. Dieser Umstand lässt die Sklereiden für die Auszählung besonders geeignet erscheinen, zumal da sie bei fabrikmässigem Zerkleinern des Kakaos - im Gegensatz zu den Schleimzellen - grösstenteils unverletzt erhalten bleiben. Infolge ihrer Lage im Innern der Samenschale werden diese Zellgebilde aber erst bei entsprechender Aufhellung des Materials deutlich sichtbar. Als zweckmässige Behandlungsweise erscheint die unmittelbare Bleichung durch Javelle'sche Lauge. Da jedoch das Auge bei der Auszählung sehr angestrengt wird

(wegen der geringen Kontraste), wird das Präparat nachträglich gefärbt. Dazu eignet sich besonders Carbolfuchsin, das die sklerosierten Elemente stark, die unverdickten wenig anfärbt.

Von der nach der Bleichung und Färbung erhaltenen Suspension lassen sich entsprechende Mengen für die Auszählung abmessen und abwägen. Für die Zählung der Sklereiden dient eine entsprechende Zählkammer.

Für die Gewinnung einwandfreier Grundlagen erschien jedoch das Abmessen oder Abwägen einer solchen Suspension mit Rücksicht auf das grössere spez. Gewicht der Sklereidenverbände keine ganz sichere Gewähr zu bieten. C. G r i e b e l und F. S o n n t a g entschlossen sich daher, obwohl damit ein Zeitverlust verbunden ist, das Material nach der Bleichung und Färbung wieder in ein trockenes, leicht abwägbares Pulver zu verwandeln. Dies gelang durch Eindampfen der in Wasser suspendierten gefärbten Teilchen mit Bromkalium zur Trockne

und zerreiben des Verdunstungsrückstandes/ nach vorheriger Fest -
stellung seines Gewichtes.

In der Praxis wird die Untersuchung folgendermassen ausge-
führt:

0,5g des entfetteten und getrockneten Kakaopulvers werden in
einem gewogenen Zentrifugenröhrchen von etwa 30ccm Fassungsraum mit
Javelle'schen Lauge klumpenfrei verrührt. Sodann füllt man das Röhr-
chen mit Javelle'scher Lauge bis zu einer vorher angebrachten Mar-
ke auf, lässt etwa 30 Minuten stehen und zentrifugiert. Die über -
stehende Flüssigkeit wird durch ein glattes Filter gegossen, der
Bodensatz mit Wasser gut durchgerührt und nach dem Abfüllen des Röhr-
chens erneut durch Zentrifugieren abgeschieden. Das Waschwasser
giesst man wieder durch das glatte Filter, worauf der Waschprozess
noch einmal in derselben Weise wiederholt wird. Sodann schlämmt man
das im Röhrchen befindliche Sediment sorgfältig mit 20 ccm Wasser
auf und lässt die Suspension nach Zusatz von 0,5 ccm Carbolfuchsin

unter wiederholtem Umrühren 30 Minuten stehen. Dann wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit durch das oben erwähnte glatte Filter gegossen und der gefürbte Bodensatz durch noch 2 mal wiederholtes Zentrifugieren, wie oben, mit Wasser ausgewaschen. Die auf dem Filter befindlichen Pulverteilchen werden in eine Glasschale abgespritzt und, nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zum grössten Teil wieder verdampft wurde, in das Zentrifugenröhrchen übergeführt, worauf man das Gewicht der Suspension auf 5 g ergänzt. Nach gleichmässiger Verteilung des Bodensatzes werden 15 -20 mg der Suspension mit Hilfe einer Platinöse auf einen zur Auszählung geeigneten gewogenen Objektträger gebracht, der zwecks Feststellung der Flüssigkeitsmenge dann in ein Wüeglas eingeschlossen und erneut gewogen wird. Der verwendbare Objektträger, der einer Zählkammer entsprechende Einteilung aufweist: ein Quadrat von 16 mm Seitenlänge ist durch parallele Linien in 40 Längsstreifen von 0,4mm Breite geteilt. Nach der Wägung verteilt man die Flüssigkeit mit Hilfe eines

zu haarfeiner Spitze ausgezogenen Glasstabes auf dem Quadrat des Objektträgers, lässt völlig lufttrocken werden, oder trocknet bei mässiger Wärme und fixiert den Ausstrich mit stark verdünntem Kollodium (1 Teil Kollodium, 5 Teile Alkohol, 35 Teile Äther). Die Auszählung erfolgt nach Zugabe eines Tropfens Glycerin bei aufgelegtem Deckglas.

Da die nach dem Ausstrichverfahren erhaltenen Werte untereinander oft erhebliche Differenzen zeige, müssen mindestens 3 Zählungen ausgeführt werden, um einen hinreichend genauen Durchschnittswert zu erhalten.

Auf diesem Wege ist die Ermittlung des wirklichen Schalengehaltes in Kakaowaren, also eine exakte quantitative Bestimmung, nicht möglich. Dennoch dürfte es aber in zahlreichen Fällen, in denen die bisherigen Verfahren versagen, bedenkenfrei gelingen, einen unzulässigen Schalengehalt festzustellen. Es wird sogar möglich sein, auf Grund der Sklereidenzahl einen Mindestgehalt an Schalen für jede Kakaoware anzugeben, sofern ihr Gehalt an fettfreier Kakaotrockenmasse

berechnet, werden kann. Die Aufstellung entsprechender Grenzzahlen nach der vorkommenden Sklereiden zahl ist vorläufig verfrüht. Im -merhin scheint aber Kakaopulver mit einer Sklereidenzahl von 350-400 in 1 mg fettfreier Trockensubstanz bereits an der Grenze des Zulässigen zu liegen. Die Bohnensorten, die für Konsumkakao vorwiegend Verwendung finden, weisen eine an Sklereiden besonders reiche Schale auf. Bei diesen Sorten dürften die aus der Sklereidenzahl errechneten Werte dem wirklich vorhandenen Schalengehalt in vielen Fällen sehr nahe kommen.

(70)

Nachweis und Bestimmung der Kakaoschalen nach Dr. J. Grossfeld.

Aus der allgemeinen Zusammensetzung von 5 Kakao -und 10 Kakaoschalenproben (Tabelle Nr1.) wird geschlossen, dass zum Nachweise grösserer Schalenmengen der Gehalt an Rohfaser und die Verhältniszahl Stickstoffsubstanz : Rohfaser vorteilhaft verwendet werden kann (Tabelle Nr2.) Letztere beträgt für Kakao in der Regel über 4 , für Kakaoschalen etwa 1 und ist vom Fettgehalte der Probe unabhängig. Ein fehlender Sandgehalt spricht mit ziemlicher Sicherheit gegen die Anwesenheit von Kakaoschalen, ein vorhandener mit Wahrscheinlichkeit dafür. Das Filsinger'sche Abschlämmverfahren liefert bei den heutigen Kakaoarten unbrauchbare, erheblich zu hohe Werte, auch bei Berücksichtigung des Rohfasergehaltes. Dieses Verfahren führt Dr. J. Grossfeld in folg. Weise aus:

Eine abgewogene Menge (5 - 10g) des entfetteten Kakaos wird mit wenig 90%-igem Alkohol angefeuchtet, darauf Wasser zugesetzt

und das Gemisch mit Leitungswasser in mit Glasstopfen verschliessbaren Standzylinder auf 250ccm gebracht und umgeschüttelt. Von dem nach 30 Minuten gebildeten Bodensatz wird die darüberstehende Flüssigkeit durch Absaugen entfernt, der Bodensatz abermals durch Schütteln in etwa 250ccm Wasser verteilt, wieder absitzen gelassen, abgesaugt und diese Behandlung nochmals wiederholt. Alsdann wird der Rückstand durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit Alkohol und Äther durchgewaschen und getrocknet.

An Versuchen (Tabelle Nr.3) wird gezeigt, dass der Rohfasergehalt von Kakao und Schalen durch die Behandlung mit Wasser um im Mittel 45 bzw. 28% ansteigt, während die Menge der Stickstoffsubstanz, besonders bei Kakao, erheblich abnimmt.

Durch die Auslaugung mit Wasser wird der Unterschied im Rohfasergehalte von Kakao und Kakaoschalen verringert, die Konstanz der Werte bei Kakao und Schalen aber erhöht, sodass der Rohfasergehalt des Abschlämmerückstandes zur Ermittlung von dessen Gehalt an

Schalensubstanz sehr geeignet ist.

Es wird eine Formel zur Berechnung des Schalengehaltes von Kakao aus dessen Gehalt an Schlämmrückstand und dem Rohfasergehalt des letzteren abgeleitet. Eine weitere Formel zur Berechnung des Rohfasergehaltes der schalenfrei gedachten Probe aus den genannten Werten und dem Rohfasergehalte der fett und extraktfreien Trockenmasse wird ebenfalls abgeleitet und gezeigt, dass damit eine genauere Bestimmung des Schalengehaltes möglich ist. Gefunden wurde, dass je einem Teile fett -und extraktfreier Schalentrockensubstanz im Mittel 1,5 Teile ursprünglichen Schalen entsprechen.

Die Untersuchung einer Kakaoprobe auf Schalensubstanz gestaltet sich zweckmässig wie folgt:

A. Vorproben:

1) Mikroskopische Prüfung, zweckmässig in dem mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge nacheinander in üblicher Weise aufgeschlos-

senen, nötigenfalls durch Erwärmen mit Natriumhypochloridlösung gebleichten Abschlammrückstände. Bei Beobachtung von Schalenteilchen (Steinzellen) ist auf Schalengehalt zu schliessen und die weitere Prüfung vorzunehmen.

- 2) Bestimmung des Aschen- und Sandgehaltes.
- 3) Bestimmung des Rohfaser- und Stickstoffgehaltes.

Diese Bestimmungen haben in der ursprünglichen Substanz nur dann Wert, wenn die mikroskopische Prüfung die Anwesenheit grösserer Mengen von Schalen ergeben hat. In diesem Falle empfiehlt sich besonders die Beobachtung der Verhältniszahl Stickstoffsubstanz : Rohfaser.

Tabelle N1. Nachweis und Bestimmung der Kakaoschalen in Kakao und Schokolade
v. Dr. J. G. Rossfeld.

NN	Gegenstand	-In-der ursprünglichen Substanz					In d. fettfr. Trockenmasse				
		Wasser %	Stickstoff- substanz (Nx6,25) %	Fett %	Roh- fa- ser %	Asche %	Sand %	Stickstoff- substanz %	Roh- fa- ser %	Asche %	Sand %
1	Kakao d. Firm A	7,45	20,13	22,42	4,12	6,87	0,16	28,70	5,75	9,80	0,23
2	B	7,90	20,78	21,17	4,78	7,16	0,16	29,29	6,86	10,10	0,23
3	C	7,55	23,26	16,84	4,72	5,63	0,04	30,76	6,24	7,44	0,05
4	D	5,15	21,82	25,64	4,09	5,51	0,08	31,53	6,05	7,96	0,11
5	E	8,30	20,56	20,60	4,90	6,13	0,26	28,92	6,90	8,62	0,37
Kakaoschalen											
6	Aus d. Kleinhan- del	11,15	13,68	4,74	17,46	7,90	1,41	16,26	20,76	9,39	1,68
7	Von Acra-Kakao I	9,80	18,23	2,79	19,89	8,63	0,64	20,86	22,76	9,87	0,73
8	II	10,55	19,01	1,60	18,52	8,25	0,90	21,64	21,09	9,39	1,02
9	Von Thome-Kakao I	9,12	18,27	4,03	16,14	8,21	0,69	21,04	18,58	9,45	0,79
10	II	9,85	18,25	3,32	16,18	8,50	0,45	21,02	18,63	9,79	0,52
11	Von Bahia-Kakao I	10,90	16,17	2,87	18,48	5,37	0,87	18,75	21,43	6,23	1,01
12	II	9,75	17,06	2,52	16,66	8,41	1,13	19,44	18,99	9,59	1,29
13	Von Arriba-Kakao	8,65	15,95	5,47	12,54	7,91	1,56	18,57	14,60	9,21	1,82
14	Von Java-Kakao	8,82	14,01	12,54	13,44	5,50	0,62	17,81	17,09	7,00	0,79
15	Gemisch versch. Sorten	7,00	18,70	6,36	16,98	8,52	1,67	21,58	19,60	9,83	1,93
Mittel- werte											
(Kakao (NN 1-5):		7,27	21,31	21,33	4,54	6,26	0,14	29,84	6,36	8,78	0,20
(Kakaoscha- len (N6-15))		9,56	16,93	4,62	16,63	7,72	0,99	19,70	19,35	8,98	1,16

T a b e l l e N 2.

A. K a k a o .

Nummer	1	2	3	4	5	Mittelwerte
Steckstoffsubstanz (Nx6,25)%	20,13	20,78	23,26	21,82	20,56	21,31
Rohfaser %	4,12	4,87	4,72	4,09	4,90	4,54
Verhältniszahl	4,9	4,3	4,9	5,3	4,2	4,7

B. K a k a o s c h a l e n .

Numer	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Mittelwerte
Stickstoff- substanz (Nx6,25)%	13,68	18,23	19,01	18,27	18,25	16,17	17,06	15,95	14,01	18,70	16,93
Rohfaser %	17,46	19,89	18,52	16,14	16,18	18,48	16,66	12,54	13,44	16,98	16,63
Verhält- niszahl	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	0,9	1,0	1,3	1,0	1,1	1,0

T a b e l l e Nr. 3.

Nachweis und Bestimmung der Kakaoschalen nach Dr.

J. Grossfeld.

A u s l a u g u n s r ü c k s t ä n d e der K a k a o s .					
In der lufttrocknen Substanz.			In der Trockensubstanz.		
Nr.	Wasser%	Stickstoffsubst. (Nx6,25)%	Rohfaser %	Stickstoffsubstanz (Nx 6,25) %	Rohfaser %
1	10,18	20,06	8,48	22,33	9,44
2	7,58	22,84	8,80	24,72	9,52
3	4,92	25,40	8,00	26,71	8,41
4	7,94	25,64	8,60	27,85	9,34
5	7,65	25,28	8,80	25,21	9,44
	Mittelwerte	N 1-5		25,36	9,23

Tabelle N 3. Nachweis u. Best. der Kakaoschalen nach
Dr. J. Grossfeld.

Auslagerungsrückstände der Kakaos.

	In der lufttrockenen Substanz			In der Trockensubstanz	
	Wasser %	Stickstoffsub- stanz (Nx6,25) %	Rohfaser %	Stickstoff- substanz (Nx6,25) %	Rohfaser %
1	10,18	20,06	8,48	22,33	9,44
2	7,58	22,84	8,80	24,72	9,52
3	4,92	25,40	8,00	26,71	8,41
4	7,94	25,64	8,60	27,85	9,34
5	7,65	23,28	8,80	25,21	9,44
		Mittelwerte N 1 - 5		25,36	9,23.

B. Auslagerungsrückstände der Kakaoschalen.

6	8,70	17,38	22,72	19,04	24,98
7	9,49	18,56	24,93	20,51	27,54
8	11,23	18,02	23,56	20,34	26,54
9	7,16	18,74	21,58	20,18	23,25
10	7,36	18,38	21,97	19,84	23,72
11	7,95	16,55	24,15	17,98	26,24
12	8,77	18,82	23,04	19,53	25,25
13	9,70	15,94	19,50	17,65	21,59
14	10,16	13,00	20,70	14,47	23,04
15	10,83	19,40	22,74	21,76	25,50
		Mittelwerte N 6 - 15		19,13	24,76.

B. Auslaugungsrückstände der Kakaoschalen.

In der lufttrocknen Substanz In der Trockensubstanz.

Nr.	In der lufttrocknen Substanz			In der Trockensubstanz.	
	Wasser %	Stick- stoff- subst. (Nx6,25) %	Rohfaser %	Stickstoffsubstanz (Nx 6,25) %	Rohfaser %
6	8,70	17,38	22,72	19,04	24,98
7	9,49	18,56	24,93	20,51	27,54
8	11,23	18,02	23,56	20,34	26,54
9	7,16	18,74	21,58	20,18	23,25
10	7,36	18,38	21,97	19,84	23,72
11	7,95	16,55	24,15	17,98	26,24
12	8,77	17,82	23,04	19,53	25,25
13	9,70	15,94	19,50	17,65	21,59
14	10,16	13,00	20,70	14,47	23,04
15	10,83	19,40	22,74	<u>21,76</u>	<u>25,50</u>
	(Mittelwerte		Nr.6-15	19,13	24,76

Zur bequemen Ablesung von x (fett- und extraktfreie Schalentrockenmasse) und X (ursprüngliche Schalen), also zur Vermeidung der Ausrechnung aus dem gefundenen Rohfasergehalte des Abschlämnrückstandes dient die nachfolgende Tafel. Deren Zahlen für den Gehalt des Abschlämnrückstandes an Schalensubstanz bzw. Schalen mal A (Abschlämnrückstand) ergeben den Schalengehalt des Kakaos.

Tabelle N 4. (x und X in % des Schlammrückstandes).

Rohfaser- gehalt des Schlamm- rückst. %	0,0		0,1		0,2		0,3		0,4		0,5		0,6		0,7		0,8		0,9	
	x	X	x	X	x	X	x	X	x	X	x	X	x	X	x	X	x	X	x	X
9	0	0	0	0	1	1	1	1	2	3	2	3	3	4	4	5	4	6	5	7
10	5	8	6	9	7	10	7	11	8	12	9	13	9	14	10	15	11	16	11	17
11	12	18	13	19	13	20	21	14	22	15	23	16	23	16	24	17	25	18	26	26
12	18	27	19	28	20	29	20	30	21	31	21	32	22	33	23	34	23	35	24	36
13	25	37	25	38	26	39	27	40	27	41	28	42	29	43	29	44	30	45	30	46
14	31	47	32	48	32	49	33	50	34	51	34	52	35	52	36	53	36	54	37	55
15	37	56	38	57	39	58	39	59	40	60	41	61	41	62	42	63	43	64	43	65
16	44	66	45	67	45	68	46	69	46	70	47	71	48	72	48	73	49	74	50	74
17	50	75	51	76	52	77	52	78	53	79	53	80	54	81	55	82	55	83	56	84
18	57	85	57	86	58	87	59	88	59	89	60	90	61	91	61	92	62	93	62	94
19	63	95	64	95	64	97	65	98	66	98	66	99	67	100	68	101	68	102	69	103
20	69	104	70	105	71	106	71	107	72	108	73	109	73	110	74	111	75	112	75	113
21	76	114	77	115	77	116	78	117	78	118	79	119	80	120	80	121	81	122	82	122
22	82	123	83	124	84	125	84	126	85	127	85	128	86	129	87	130	87	131	88	132
23	89	133	89	137	90	135	91	136	91	137	92	138	93	139	93	140	94	141	94	142
24	95	143	96	144	96	145	97	146	98	146	98	147	99	148	99	149	100	150	100	150

B. Bestimmung des Schlämmrückstandes (A) und dessen Rohfaser.

1) Bestimmung des Schlämmrückstandes. 5 g im Soxhlet-Apparate durch 6-stündige Extraktion mit Äther entfetteten Kakaos werden mit etwa 90%-igem Alkohol verrührt, bis eine gleichmässige breiige Masse entstanden ist; man lässt etwa 10 Minuten stehen, fügt sodann allmählich Wasser in kleinen Mengen hinzu, führt das Gemisch in einen Standzylinder von 250ccm Inhalt über und füllt unter Mischen soviel Wasser hinzu, bis die obere Marke erreicht ist. Man lässt nun 30 Minuten ruhig stehen, wobei sich die Schalen nebst den nicht abschlämmbaren Kakaoteilchen absetzen. Sollte sich an der Flüssigkeitsoberfläche Schaum gebildet haben und möglicherweise Schalenteilchen eingeschlossen haben, so entfernt man diese daraus durch vorsichtiges Umschwenken des Standzylinders.

Von dem entstandenen Bodensatze saugt man darauf durch eine

Saugpumpe mit eingeschalteter grosser Saugflasche, die über dem Bodensatze stehende trübe Flüssigkeit, bis auf etwa 1 - 2 cm über dem Bodensatze, vorsichtig ab, ohne diesen aufzuwirbeln; dann füllt man wieder mit Wasser auf, mischt, lässt abermals 30 Minuten stehen, saugt wieder ab und wiederholt diese Behandlung solange, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist bzw. filtriert werden kann. Schliesslich bringt man den abgesetzten Rückstand auf einen mit Asbest beschickten, gewogenen Gooch-Tiegel, spritzt den Glaszylinder mit kaltem Wasser aus und filtriert unter schwachem Ansaugen ab. Darauf wäscht man einmal mit wenig Alkohol, zweimal mit Äther nach und trocknet den Tiegel bei $105 - 110^{\circ}$ bis zur Gewichtskonstanz. Die Gewichtszunahme gegenüber dem Gewichte des Tiegels ergibt die Menge des Abschlämmrückstandes in g, mal 20 in %, mal 0,2 als Grösse A.

2) B e s t i m m u n g d e r R o h f a s e r. Der getrocknete Schlämmrückstand wird quantitativ in einen Erlenmeyer-Kolben

von wenigstens 300 ccm Inhalt übergeführt und auf je 0,1g Rückstand werden 10 ccm, mindestens aber 50ccm 1 $\frac{1}{4}$ %-ige Schwefelsäure zugefügt, 30 Minuten am Rückflusskühler im Kochen gehalten, siedendheiss durch einen Gooch-Tiegel unter schwachem Ansaugen filtriert, durch Abspritzen mit Wasser in den Kolben zurückgebracht und mit der gleichen Menge 1 $\frac{1}{4}$ %-iger Kalilauge 30 Minuten im Sieden gehalten. - Hierbei darf jedoch wegen des häufig eintretenden Schäumens nur mit sehr kleiner Flamme erhitzt werden. Nach beendeter Kochung wird abermals Filtriert, mit 90%-igem Alkohol und Äther ausgewaschen, die Rohfaser in üblicher Weise zur Wägung gebracht und in %% des Abschlämmerückstandes ausgedrückt.

3) Berechnung des wahrscheinlichen Schälengehaltes.

Der gefundene Rohfasergehalt des Schlämmerückstandes in %% desselben, ergibt, durch 100 geteilt, die Zahl q, die Menge des Schlämmerückstandes selbst, in %% des Kakaos, durch 100 geteilt,

die Zahl A. Hieraus berechnet sich der Gehalt an fett,-wasser-und extraktfreier Schalentrockensubstanz (x) oder an ursprünglichen Schalen (X) zu :

$$x = 6,4 A (q - n) \quad (A = \text{der Schlammrückstand,}$$
$$X = 9,5 A (q - n) \quad q = \text{Rohfasergehalt d. Abschlämmerückstandes}$$
$$n = \text{Rohfasergehalt d. Kakaosubstanz}).$$

C. G e n a u e r e B e s t i m m u n g d e s S c h a l e n - g e h a l t e s .

1) Bestimmung des Rohfasergehaltes der schalenfreien Kakaosub -
stanz.

0,5 g des entfetteten Kakaos werden in einem kleinen Becher-
glase mit etwa 2 -3 ccm 90%-igem Alkohol zu einem gleichmässigen
Brei verrührt, einige Minuten stehen gelassen und mit 50 ccm Wasser
verdünnt. Man lässt etwa eine Stunde unter zeitweiligem Umrühren
stehen, filtriert dann durch einen mit einem starken Asbestfilter
versehenen gewogenen Gooch-Tiegel zunächst ohne Ansaugen und Nach-

waschen mit kaltem (!) Wasser und saugt schliesslich ab. Dann wäscht man mit möglichst wenig 90%-igem Alkohol und schliesslich sorgfältig mit Äther nach, trocknet und wägt den Rückstand. In weiteren 1 g des entfetteten Kakaos bestimmt man sodann nach B2 den Rohfasergehalt. Dessen Menge in % des im Wasser Unlöslichen, geteilt durch 100, ergibt die Zahl p (der gefundene Rohfasergehalt).

2) Berechnung der Zahlen (Rohfasergehalt der Kakaosubstanz). Aus den gefundenen Werten für p, A und q ergibt sich n nach folgender Gleichung:

$$n = \frac{p - Aq}{1 - A}$$

3) Berechnung des Schalengehaltes. Diese erfolgt für Schalensubstanz x und ursprüngliche Schalen X nach folgenden Gleichungen:

$$x = \frac{A(q - n)}{m - n} \quad (\text{m Rohfasergehalt der Schalensubstanz})$$

$$X = 1,5 \frac{A(q - n)}{m - n}$$

Auch hier ergeben die Werte für x Tabelle Nr 4 bzw. x mal 100 wieder den Prozentgehalt des Kakaos an Schalensubstanz bzw. Schalen.

Einige vorläufige Proben an von Dr. J. Grossfeld bereiteten Gemischen nach vorstehenden Verfahren führten zu folg. Ergebnissen:

Nr.	Zusammensetzung des Gemisches	Berechneter Gehalt an Schalensubstanz	Angenäherte Berech-			Genauere Be- rechnung nach C.	Be-
			nach B.	Berech-	nach C.		
		x	A	q	x	n	x
1	5g entfetteter Ka- kao Nrl mit 0,5g entf. Schalen Nr7	6,6	0,156	0,179	8,7	0,0930	7,3
2	Desgl.mit 0,25g Schalen Nr.7	3,4	0,123	0,133	3,3	0,3930	2,8
3	5g entf. KakaoN.3 mit 0,1g entf. Scha- len Nr9.	2,0	0,149	0,105	1,3	0,0831	1,9
4	Desgl. mit 0,05g Scha- len Nr.9	1,3	0,138	0,098	0,6	0,083	1,3
5	5g entf. schalenfreie Kakaomasse a/Bahia-K.	0	0,098	0,078	0	-	-
6	Desgl.a. Phome Kakao	0	0,147	0,072	0	-	-
7	Kakao mit nach mir- roskopischer Schätz- ung über 3% Schalen	-	0,120	0,133	3,2	-	-

Die Zahlenwerte lassen erkennen, dass nach vorliegendem verfahren eine Verfälschung mit Kakaoschalen mit Sicherheit nachgewiesen und auch wenigstens angenähert bestimmt werden kann.

(71)

N a c h w e i s d e r K a k a o s c h a l e n i m K a k a o p u l v e r n a c h T. F. H a n a u s e k .

T. F. Hanausek weist die Kakaoschalen nach den Schleimzellen nach und gibt einige Winke, die sich auf die Zurichtung des Präparates beziehen.

Wenn die Probe des entfetteten Kakaopulvers auf dem Objektträger in Wasser sorgfältig ausgebreitet ist, so dass sie eine homogene Fläche bildet, so legt man das Deckgläschen darauf und fügt falls die Flüssigkeit gänzlich von der Probe aufgesaugt wurde, nach Bedarf am Rande des Deckgläschens noch einen Tropfen Wasser hinzu. Dadurch ist die Gefahr, dass beim Erwärmen, das auf kleinster Flamme zu geschehen hat, das Präparat zu stark austrocknet, so ziemlich ausgeschlossen. Ein Erwärmen ohne Deckgläschen ist nicht empfehlenswert.

Ferner macht T. F. Hanausek darauf aufmerksam, dass sich in dem Pulverbrei trotz aller Sorgfalt manchmal Lücken ^lfinden, nicht selten als Folge der Erwärmung, die Schleimpartikel vor - täuschen. Da man diese Untersuchung zunächst bei kleiner, etwa bei 100-facher Vergrösserung vornimmt, so ist es sehr leicht, mit der Nadel, während man ins Mikroskop sieht, nochmals leicht niederzudrücken. Ist die Stelle eine blosser Lücke, so wird sie sich dabei verziehen bzw. von dem Detritus ausgefüllt werden. Ist sie aber von einer Schleimpartikel bedingt, so bleibt sie erhalten, die Schleimpartikel wird beim Niederdrücken des Deckgläs - chens sich verbreiten, um beim Nachlassen des Druckes wie ein elastischer Körper wieder die frühere Form anzunehmen; sie lässt sich auch etwas verschieben, hin- und herwalzen und ist auf diese Weise leicht und sicher zu erkennen.

Der Verfasser nimmt an, dass bei dem Vorkommen von durchschnittlich mehr als 6 grösseren Schleimpartikeln eine Verfäl -

schung nachgewiesen sei. Bei der feinsten Mahlung der Kakaoschalen bedingt die Verkleinerung der Schleimpartikel eine besondere Grenzzahl. Eine Verfälschung liegt dann vor, wenn in einem feinst gemahlten Präparat mindestens 15 kleine Schleimpartikel gezählt werden, nach anderen Forschern 15 - 20 Schleimpartikel.

(72)

A n w e i s u n g z u r U n t e r s u c h u n g v o n
K a k a o p u l v e r a u f e i n e n u n z u l ä s s i -
g e n G e h a l t a n K a k a o s c h a l e n n a c h
K. H o e p n e r .

Die Kakaoware wird zunächst mikroskopisch geprüft, und ihr Gehalt an aschefreier Rohfaser ermittelt. Ist aus dem mikroskopischen Befunde zu schliessen, dass Schalentheile in unzulässiger Menge in der Ware nicht enthalten sind, und beträgt bei Kakaopulver der Gehalt an aschefreier Rohfaser 4% oder weniger, so ist von weiterer Bestimmung abzusehen. Liegt dagegen der mikroskopische Befund dem Verdacht eines unzulässigen Schallengehaltes nahe, oder

bleibt das Ergebnis der mikroskopischen Prüfung zweifelhaft, und beträgt der Gehalt an aschefreier Rohfaser mehr als 4% so ist

1) beim Kakaopulver der Gehalt an aschefreier Rohfaser auf fettfreie Trockensubstanz zu berechnen und

2) der Gehalt der fettfreien Trockensubstanz an Eisenoxyd und säurelöslicher Asche zu ermitteln.

Der Nachweis eines unzulässigen Gehaltes an Kakaoschalen ist als erbracht anzusehen, wenn

1) die mikroskopische Prüfung Schalensubstanz (Schleimzellen), (Steinzellen) in grösserer Zahl erkennen lässt,

2) der auf fettfreie Trockensubstanz bezogene Gehalt an aschefreier Rohfaser mehr als 6% beträgt und

3) der auf fettfreie Trockensubstanz bezogene Gehalt an Eisenoxyd mehr als 0,1% und der an säureunlöslicher Asche (Kieselsäure und Silikaten) mehr als 0,5% beträgt.

Trifft eine dieser Voraussetzungen nicht zu, dann ist die fragliche Kakaoware als "eines unzulässigen Schalengehaltes ver -

dächtig" und als "noch einfuhrfähig" zu bezeichnen.

Der annähernde Mindestgehalt eines zu beanstandenden Kakao-
pulvers an unzulässigen Schalenteilen ergibt sich, indem der Un-
terschied zwischen dem ermittelten Gehalte an aschefreier Roh -
faser und dem zulässigen Höchstgehalt normaler Kakaopulver, in
beiden Fällen bezogen auf fettfreie Trockensubstanz, mit 10. mul-
tipliziert wird.

II. Verfahren der Untersuchung.

1) M i k r o s k o p i s c h e P r ü f u n g. Eine Probe
der entfetteten Kakaoware wird entweder mit konz. Chloralhydrat-
lösung oder nach einem anderen Verfahren vorbehandelt und in ei-
ner grösseren Reihe von Präparaten mikroskopisch geprüft. Hier-
bei ist besonders auf die den Kakaoschalen eigentümlichen Schleim-
zellen und Steinzellen zu achten. Ein reiches Vorkommen dieser
Zellen weist auf einen unzulässig hohen Gehalt an Kakaoschalen
hin.

2) Bestimmung der aschefreien Rohfaser. 5,000g Kakaopulver

- bei schalenreichen Kakaopulvern 3,000g - werden in einem etwa 100ccm fassenden Becherglase mit etwa 50ccm Äther übergossen und in gleicher Weise behandelt. Nach völligem Verdunsten des Äthers wird sowohl das auf dem Filter als auch das im Becherglase befindliche entfettete Pulver mit warmem Wasser in eine Porzellanschale gespritzt, welche bis zu einer im Innern angebrachten Kreismarke 200 ccm fast. Nach Zusatz von 50ccm 5%-iger Schwefelsäure und Auffüllen mit Wasser bis zur Marke wird der Schaleninhalt unter häufigem Ersatz des verdampfenden Wassers $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, heiss durch ein festes, aber nicht gehärtetes Filter filtriert und letzteres mit heissem Wasser ausgewaschen. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird nunmehr mit warmem Wasser in die Schale zurückgespritzt und in gleicher Weise, wie vorher $\frac{1}{2}$ Stunde unter Zusatz von 50ccm Kalilauge gekocht, durch das vorher benutzte Filter filtriert und ausgewaschen. Der Filterrückstand wird wiederum in die Schale zurückgespritzt und die abwechselnde Behandlung mit verdün-

ter Schwefelsäure und verdünnter Kalilauge 2 mal in der vorher beschriebenen Weise wiederholt. Sollte bei Schalenreichen Kakaopulvern die Flüssigkeit der ersten sauren und der ersten alkalischen Kochung sehr langsam durch das Filter laufen, so empfiehlt es sich das Filter zu wechseln. Bei sehr reichen Kakaopulvern oder bei reinem Schalenpulver ist es zweckmässig, den Schalengehalt nach der ersten sauren wie auch nach der ersten alkalischen Kochung in einen grösseren Zylinder - etwa 50x6 ccm - überzuführen, Um am anderen Tage die über dem Bodensatz stehende saure bzw. alkalische Lösung abzuhebern, den Flüssigkeitsrest mitsamt dem Bodensatz in ein grösseres Becherglas überzuführen und nach dem Erwärmen in der vorher beschriebenen Weise zu filtrieren und auszuwaschen.

Der Rückstand der 3. alkalischen Kochung wird mit Alkohol in die Schale zurückgespritzt, aufgeköcht und nach dem Erkalten durch ein gewogenes Filter von 11 cm Durchmesser filtriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und nach dem Vortrocknen bei etwa 105°C im

Soxhlet'schen Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, verascht und die Asche in Abzug gebracht.

3) Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz.

a) Bestimmung des Wassers.

b) Bestimmung des Fettes nach W. L a n g e' s Verfahren:

Zur Entfettung dient ein etwa 250ccm fassendes, weithalsiges K lbohen, durch dessen Gummistopfen ein kurzes, zweckmässig unten verengtes und hakenförmig ausgebogenes Saugrohr, sowie ein Filterrohr von 3,5 -4 cm oberen Durchmessers eingeführt sind. Der etwa 8 cm lange erweiterte Teil des Filterrohres trägt unten eine am besten eingeschliffene Filterplatte aus Porzellan mit $\frac{3}{4}$ -1mm weiten Öffnungen. Durch Eingiessen einer Aufschw mmung von gereinigtem Asbest und Absaugen wird die Filterplatte mit einer 3 - 4 mm dicken Asbestschicht bedeckt und diese unter Anwendung der Luftpumpe gründlich mit Wasser durchgespült, sodann mit Alkohol und Äther getrock-

net. Nachdem das Kölbchen gewogen ist, bringt man 5,0g Kakaopulver auf das Filter, ebnet die Masse mit einem Glasstabe, übergießt sie mit 10 -15 ccm Äther, bedeckt das Filterrohr mit einem Uhrglas und wartet, bis die Fettlösung abzutropfen beginnt. Dann saugt man in die Luftpumpe vorsichtig ab und wiederholt das Ausziehen mit je 7-10ccm Äther solange, bis im Ganzen etwa 100ccm verbraucht sind. In der Masse entstehende Risse oder Öffnungen sind durch Aufrühren mit einem Glasstabe zu beseitigen. Aus der in dem Kolben enthaltenen Fettlösung wird der Äther abdestilliert, der Rückstand im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen.

4) Bestimmung der säureunlöslichen Asche und des Eisenoxys.

10,0g Kakaopulver werden in einer gewogenen Platinschale über kleiner Flamme verascht, bis bei kurzem Glühen über stärkerer Flamme ein Aufleuchten von Kohlenteilchen nicht mehr wahrnehmbar ist. Die Asche wird mit 10ccm Wasser vorsichtig mit 10ccm verd. Salzsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Der Schaleninhalt wird alsdann, am zweckmässigsten auf einem Fin-
kener-Turm, vorsichtig, aber scharf getrocknet, bis saure Dämpfe
nicht mehr entweichen. Der bei Gegenwart erheblicher Eisenmengen
rotbraune Trockenrückstand wird mit 10ccm verd. Salzsäure aufge-
nommen, die Lösung auf dem Wasserbade stark eingengt und nach dem
Verdünnen mit Wasser filtriert. Das Filter mit der säureunlöslichen
Asche (Kieselsäure u. Silikate) wird in die Platinschale zurückge-
geben, verascht und gewogen. Der Glührückstand muss rein weiss sein
und darf beim Versetzen mit starker Salzsäure und einigen Tropfen
Ferrocyankaliumlösung eine bemerkenswerte Eisenreaktion nicht geben.
In dem salzsauren Filtrat wird das Eisen nach dem Verfahren von
Zimmermann - Reinhardt durch Reduktion mittels Zinnchlorürs bestimmt.
Zu diesem Zwecke wird das salzsaure Filtrat nach weiterem Zusatz
von Salzsäure zum Sieden erhitzt und nach Entfernen der Flamme tropfen-
weise mit Zinnchlorürlösung (125g Zinnchlorür in 100ccm konz.
Salzsäure gelöst und mit Wasser zu 1000 ccm verdünnt) bis zur eben

eintretenden Entfärbung versetzt. Nach Zusatz von etwa 400ccm kaltem, ausgekochtem Wasser werden 10 ccm kalt gesättigter Sublimatlösung zugegeben, wodurch beim Überschuss von Zinnchlorür eine geringe weisse seidenartige Fällung von Quecksilberchlorür entsteht. Nach Zusatz von 6 - 8ccm Mangansulfatlösung (67 g kryst. $MnSO_4$ werden in 500 - 600 ccm Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von 138 ccm Phosphorsäure von der Dichte 1,7 und von 130ccm konz. Schwefelsäure auf 1000ccm verdünnt) wird die Lösung mit 1/10N- $KMnO_4$ -Lösung bis zur eintretenden einige Sekunden haltbaren Rötung titriert (1 ccm 1/10 N $KMnO_4$ -Lösung = 0,008g Eisenoxyd).

(73)

Normen, denen Kakao entsprechen muss.

Für den Verkehr mit Kakao sind in einigen Staaten besondere Bestimmungen, meist im Wege der Verordnung, erlassen; so in Belgien, Rumänien, Portugal und den Vereinigten Staaten von Nord - Amerika. Für Österreich-Ungarn stellt der Codex alim. austr. I B 1911, S.287, für die Schweiz das Schweiz. Lebensmittelbuch bindende Vorschriften auf.

In denjenigen Staaten aber, in welchen es noch an einer gesetzlichen Regelung fehlt, sind zur Beurteilung des Kakaos Leitsätze ausgearbeitet worden, denen das in Rede stehende Erzeugnis entsprechen muss. In Deutschland sind folgende Beschlüsse der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungs-Chemiker erlassen worden:

(74) K a k a o p u l v e r, entölter Kakaos, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao sind gleichbedeutende Bezeichnungen für ei-

(72)
Normale Kakaopulver

Kakaopulver deutscher Herkunft.

NN	Hersteller	Zahl der Proben	Mikroskop. Befund	In der Ware			In der fettfreien Trockensubst.			Unlösliche Phosphate in % der gesamten Phosphate
				Wasser %	Fett %	Aschefreie Rohfaser %	Aschefreie Rohfaser %	Säure unlösl. Asche %	Eisen + Aluminiumoxyd %	
1	Hartwig u. Vogel	1	normal	6,3	18,6	3,7	4,9	0,05	0,05	2,0
2	Hildebrand u. Sohn	1	"	5,7	22,9	3,6	5,1	0,32	0,17	12,6
3	Sarotti	1	"	6,8	16,7	3,9	5,1	0,14	0,12	4,6
4	Sobtzik	1	"	6,8	17,7	3,7	4,8	0,31	0,20	3,3
5	Stollwerck	1	"	6,1	23,6	3,7	5,2	0,20	0,17	6,0
6	Unbekannt (Reichard)	1	"	7,4	19,2	3,6	4,9	0,07	0,07	2,0
7	Unbekannt	1	"	5,6	25,2	3,5	5,1	0,16	0,07	4,7
	Mittel	7	normal	6,4	20,6	3,7	5,0	0,17	0,12	5,0

2 Kakaopulver holländischer Herkunft.

8	Bensdorp	8	normal	4,9	27,2	3,3	4,9	0,01	-	1,5
9	Blooker	21	"	4,9	26,0	3,8	5,5	0,09	-	2,5
10	Boon	2	"	5,0	23,5	3,6	5,0	0,24	-	2,5
11	Druste	2	"	4,0	18,5	3,8	4,9	-	-	3,8
12	de Faam	2	"	5,0	21,5	3,7	5,0	0,08	-	3,3
13	Flick	2	"	4,6	20,2	3,9	5,2	0,61	-	16,8
14	Groote	4	"	6,2	26,7	3,2	4,8	0,04	-	2,0
15	van Houten	27	"	4,5	24,4	3,9	5,5	0,08	-	6,5
16	De Jong	9	"	5,4	21,9	3,9	5,4	0,15	-	4,1
17	Kgl. Niederländ. Kakaofabrik	3	"	4,2	22,6	4,4	6,0	0,31	-	3,7
18	Koßff	12	"	4,8	23,2	4,0	5,6	0,07	-	4,7
19	Kwatta	5	"	5,4	23,3	3,8	5,3	0,08	-	3,2
20	Pette	2	"	3,8	19,3	4,0	5,2	0,10	-	3,1
21	Rademaker	4	"	4,8	28,3	3,4	5,1	0,04	-	2,1
22	Sickesz	2	"	3,7	26,4	3,7	5,3	0,13	-	3,5
23	Unbekannt	61	"	5,4	23,3	3,8	5,3	0,10	-	3,7

ne in Pulverform gebrachte Kakaomasse oder für die in Pulverform gebrachten Kakaobohnen, nachdem diese durch Auspressen in der Wärme von dem ursprünglichen Gehalte an Fett teilweise befreit und in der Regel einer Behandlung mit Alkalien bzw. alkalischen Erden, Ammoniak und dessen Salzen, bzw. einem starken Dampfdruck ausgesetzt sind.

Unter 20% Fett enthaltende Kakaopulver, sowie gewürzte (aromatisierte oder parfümierte) Kakaopulver müssen entsprechend gekennzeichnet sein.

Kakaopulver darf keine fremden Beimengungen enthalten. Kakaoschalen dürfen nur in Spuren vorhanden sein. Die beim Reinigen der Kakaobohnen sich ergebenden Abfälle dürfen weder dem Kakaopulver zugefügt, noch für sich auf Kakaopulver verarbeitet werden.

(Der Zusatz von Kakaoschalen zu Kakaopulver bedeutet eine Verfälschung und Verschlechterung des Kakaos. Nach den Vorschlägen von

H. H u s s (Z.U.N. 1911, 21, 94) und J. B o e s (Ch. Z. 1915 39, 727) und gemäss einem Urteil des Land-Gerichtes Leipzig vom 26. V. 1908 (Veröff. Gesundh.-A. Beil. 1922, 8, 638) soll der Schalen^{Erzeugnissen aus}gehalt bei gut eingerichteten Fabriken höchstens 1,5%, im übrigen 2,5% betragen; diese Grenzzahlen beziehen sich auf Kakao-masse mit 55% Fettgehalt; für fettfreie Substanz wären demnach 3,3% bzw. 5,5% als höchstzulässige technische Verunreinigung zu betrachten; diese Zahlen erscheinen jedoch bereits reichlich hoch gegriffen).

Der Zusatz von A l k a l i e n oder alkalischen Erden darf 3% des Rohmaterials nicht übersteigen.

Nur gepulverter Kakao und mit Ammoniak und dessen Salzen be-handeltes oder starkem Dampfdruck ausgesetztes Kakaopulver hinter-lässt, auf Kakaomasse mit einem Gehalte von 55% Fett umgerechnet , 3 - 5% Asche.

Mit Alkalien und mit alkalischen Erden aufgeschlossene Ka -

kaopulver dürfen, auf Kakaomasse mit 55% Fett umgerechnet, nicht mehr als 8% Asche hinterlassen.

Der Gehalt an Wasser darf 9% nicht übersteigen.

(73) Durch die übermäßig starke Entfettung des Kakaopulvers wird nach Ansicht zahlreicher Autoren eine Werverminderung herbeigeführt, einerseits, weil das Fett der Träger des Aromas ist und der stark entfettete Kakao einen faden, strohigen Geschmack besitzt, andererseits, weil durch die starke Entfettung die Ausnutzung der Nährstoffe im menschlichen Organismus beeinträchtigt wird. Die Vertreter dieser Auffassung, als welche besonders A. J u c k e n a c k und C. G r i e b e l , R. O. N e u m a n n, F i l s i n g e r, F. H u e p p e, W e l m a n s, F. T s c h a p l o w i t z und R. B ö h m e namhaft zu machen sind, haben daher vorgeschlagen, einen Minderfettgehalt festzusetzen. Andere wieder, u.a. F. S c h m i d t, H. L ü h r i g, L' P i n k u s s o h n, M a t t h e s und andere haben sich gegen eine derartige Feststellung ausgesprochen.

Auch die belgische Verordnung schreibt einen Mindestfettgehalt von 20% und die rumänische Verordnung sogar einen solchen von 22% vor. Aus dem Nahrungsmittelgesetze würde sich diese Forderung damit begründen lassen, dass der Kakao durch übermässigen Entzug eines wertbestimmenden Bestandteiles verschlechtert, d.h. verfälscht wird.

Die Würzung derartig stark entfetteter Kakaopulver, deren Kennzeichnung von dem Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker für erforderlich erachtet wird, hätte demnach als Vortäuschung einer besseren Beschaffenheit zu gelten.

Für den Gehalt des mit Ammoniak oder dessen Salzen aufgeschlossenen Kakaos an Ammoniak ist bis jetzt eine Grenze nicht festgesetzt.

Eine Aufschliessung kann hiermit angenommen werden, wenn der Gehalt 0,1% übersteigt.

Durch die Verwendung zu grosser Alkalimengen bei der Aufschlie-

ssung, welche den Betrag von 3% des Rohmaterials überschreiten oder den Aschegehalt des Kakaopulvers über 8% erhöhen, wird ebenfalls eine Abweichung von der normalen Beschaffenheit, und zwar eine Verschlechterung, d.h. eine Verfälschung verursacht.

Ähnliche Bestimmungen gelten in anderen Ländern. So erklärt der Codex alim. austr. als verfälscht:

u n a u f g e s c h l o s s e n e Kakaopulver, welche mehr als 10% Asche, bezogen auf fettfreie Kakaomasse, enthalten, einschliesslich einem Höchstgehalt von 2% wasserlöslicher kohlensaurer Alkalien;

a u f g e s c h l o s s e n e Kakopulver mit mehr als 13% Asche, bezogen auf fettfreie Kakomasse, einschliesslich einem Höchstgehalt von 5% wasserlöslicher kohlensaurer Alkalien;

a u f g e s c h l o s s e n e Kakaopulver, bei deren Aufschliessung mehr als 3% kohlensaure Alkalien und kohlensaure Erden Verwendung gefunden haben.

Das Schweiz. Lebensmittelbuch gibt folgende Grenzwerte:

Entölter Kakao ergibt höchstens 9,5% Asche, auf fettfreie Kakaosubstanz berechnet.

Die Wasserlösliche Alkalität (als K_2CO_3 berechnet), welche die Asche von mit Alkalien behandelten Produkten zeigt, betrage nicht mehr als 6,5% der fettfreien Kakaomasse.

Die Normativbestimmung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika verlangt sogar eine besondere Deklaration für aufgeschlossenen Kakao und lässt dafür die Bestimmung "löslicher Kakao" nicht zu. Die Vorschrift lautet nämlich: "Kakao, der bei seiner Herstellung zur Erhöhung seiner scheinbaren Löslichkeit mit Alkalien oder anderen Stoffen versetzt wurde, muss einen dementsprechenden Vermerk auf den Etiketten seiner Packung tragen". Aufschrift wie "präpariert mit Alkali" oder "Fabriziert mit Alkali" oder ähnliche werden dabei als genügend erachtet. Dagegen entspricht eine Bezeich-

nung wie "löslicher Kakao" nicht dieser Anforderung, da dieser Ausdruck "löslich" in diesem Zusammenhange irrtümlich aufgefasst werden kann, denn die scheinbare Zunahme der Löslichkeit eines so behandelten Kakaos beruht mehr auf der Eigenschaft seiner Bestandteile, suspendiert zu bleiben, als in Lösung zu gehen. Die Einwirkung der zur Aufschliessung verwendeten Chemikalien auf die Gesundheit ist nicht festgestellt worden.

Ein Kakao, dessen Wassergehalt die zu 9% festgesetzte Höchstgrenze überschreitet, kann als verdorben angesehen werden, wenngleich über diese Frage gerichtliche Entscheidungen bisher nicht ergangen sind. Denn bei regelrechter Fabrikation enthält ein Puderkakao nur 4 - 5% Wasser, ein höherer Gehalt als 9% deutet zweifellos entweder auf eine fehlerhafte Herstellung oder auf eine schlechte Aufbewahrung.

Der Codex alim. austr. sagt, dass Kakaopräparate für gewöhnlich nur bis 6% und niemals mehr als 10% Wasser enthalten, während das

Schweiz. Lebensmittelbuch darüber folgenden Anhaltspunkte für die Beurteilung gibt:

Der Wassergehalt einer normalen und richtig aufbewahrten Ware überschreitet nicht 7%.

Kakaopulver, welche mit M e h l z.B. Hafer,-Eichelmehl oder Stärke (z.B. Sago) vermischt sind, müssen mit einer diesen Zusatz anzeigenden, deutlich erkennbaren Bezeichnung versehen sein, also die Bezeichnung Haferkakao, Eichelkakao, Sagokakao führen. Im letzteren Falle muss die zugesetzte Stärke der echten Sagostärke, nicht aber der aus Kartoffelstärke künstlich bereiteten Sagostärke entstammen.

Nach dem Codex alim. austr. dürfen Kakaoerzeugnisse nur 15% dieser Art Zusätze enthalten; Erzeugnisse, welche mehr als 15% erlaubte Zusätze enthalten, sind als verfälscht und nur als Kakao - surrogate anzusehen. Sie dürfen auch nicht mit Bezeichnungen belegt

werden, welche das Wort "Kakao" in einer zur Täuschung des Käufers geeigneten Form oder Verbindung, z.B. "Reformkakao" oder dgl. enthalten.

(75) Aus dem Begriffe der normalen Beschaffenheit folgt, dass Zusätze fremder pflanzlicher Beimengungen, wie Mehl, Stärke, Sago, Ölkuchen und dgl., aber auch von Kakaoschalen, eine Verfälschung darstellen, weil sie den Kakao verschlechtern. In gleicher Weise ist der Zusatz von Zucker zu beurteilen, also eines Stoffes, welcher dem Kakao an Geldwert, Nährwert und Genusswert erheblich nachsteht. Die künstliche A u f f ä r b u n g mit Teerfarben, Sandelholz und roten Mineralpulvern endlich, welche besonders bei Gemischen von Kakao mit Mehl und Zucker vorkommt, bezweckt lediglich dem Gemische den täuschenden Anschein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen, und stellt daher ebenfalls eine Verfälschung dar.

Bezüglich der Kennzeichnung eines Mehlgehaltes ist von Landgerichten in Übereinstimmung mit den Beschlüssen des Verb. Deutsch.

Schokoladenfabrikanten entschieden worden, dass deutlicher Ausdruck in gemeinverständlicher Form gewählt werden muss, und dass in Perlschrift angebrachte Notizen, wie "mit Zusatz" oder "m.M.!" und andere zur Täuschung des Publikums geeignet und daher nicht zulässig sind.

ANALYTISCHER TEIL.

Um eine Übersicht über einige Kakaosorten zu gewinnen, analysierte ich folgende Sorten:

	<i>Originalver</i> Auf d. Pack- verz. Ge- wicht	wog <i>Brutto</i>	aber: Netto	Preis für $\frac{1}{2}$ Kg.
I Bensdorps ga- rantiert reiner Kakao	200g.	200g	193,5	50 Emk.
II Garantiert rei- ner Kakao Qua- lität D.	200g	190g	186g	62 "
III Blooker's Ka- kao	250g	258g	251g	65 "
IV Blookers Daal- ders Cacao	250g	288g	265,5g	80 "
V. Helm. Helmond Holland	-	353g	263g	110 "
VI. Van Houtens Cacao Bruin- Etiket.	250g	333g	252g	125 2

Alle diese Kakaosorten wurden in Original^{Ver}packung aus einer grösseren Kolonialwarenhandlung (R) bezogen, ausser der unter II, Qualität D, bezeichneten, die aus einer kleinen Handlung (L) gekauft wurde.

I, II, III, und IV waren in Wachspapier und in Pappschachteln verpackt V und VI - in Wachspapier und Blechbüchsen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kkkaoproben nahm ich 5 g der zu untersuchenden Kakaosorten und trocknete bei $100 - 105^{\circ}$ C im Trockenschranke, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, und erhielt folgende Werte in % :

I	II	III	IV	V	VI
7,42	6,56	6,26	8,06	6,86	4,66.

Die A s c h e bestimmte ich auf folgende Weise: 5 g Kakao-pulver wog ich in eine ausgeglühte und gewogene Quarzschale und verkohlte durch eine mässig kleine Flamme. Nach dem Erkalten be -

feuchtete ich die Kohle mit etwas Wasser und setzte dann die Verkohlung wieder fort. Das befeuchten mit Wasser wiederholte ich solange, bis die Asche weiss wurde. Schliesslich erhitzte ich die Asche bis zur Rotglut und wog nach dem Erkalten.

Die erhaltenen Werte in %:

I	II	III	IV	V	VI
6,84	5,26	7,68	7,65	5,28	7,44 .

Nachweis der sog. Aufschliessungsverfahren nach Farnsteiner:

a) Die reaktion bestimmte ich nach Seite 32 meiner Arbeit. Die zu untersuchenden Kakaoarten hatten alle eine neutrale Reaktion.

b) Ammoniak bestimmte ich nach Seite 32 meiner Arbeit . Alle untersuchten Proben enthielten Ammoniak. Durch die Behandlung mit Magnesiumoxyd wurde der Ammoniak aus den Verbindungen im Kakao be-

freit.

Aus der Reaktion konnte ich nach Farnsteiner schliessen, dass die Kakaoproben mit Wasserdampf aufgeschlossen waren.

Neuerdings erfolgt die Aufschliessung des Kakaos erst mit Ammoniumsalzen (~~5 Lit.~~ Nr. 76) und dann mit Dampf, wobei bei der letzteren Behandlung die Ammoniumsalze wieder entfernt werden. Durch solches Aufschliessen werden: durch Ammoniumsalze das Fett zum Teil verseift, Eiweisstoffe etc. leichter löslich gemacht, durch die Dampfbehandlung werden die Albuminate in lösliche Albumosen, die Stärke teilweise in Dextrin etc. verwandelt.

Bei den Sorten III, IV und VI muss ich auf Grund des hohen Aschengehaltes annehmen, dass sie mit Alkalien aufgeschlossen worden sind. Aus der neutralen Reaktion schliesse ich, dass das benutzte Alkali nur zur Neutralisation des sauer reagierenden Kakaopulvers ausreichte.

G e s a m t f e t t. Dieses bestimmte ich im Soxhlet'schen

Extraktionsapparate. Da ich den extrahierten Rückstand bei weiterer Analyse brauchte, so mischte ich das zu extrahierende Kakaopulver nicht mit Sand. Die Extraktion hielt ich nach 4 - 6 stündigem Extrahieren für vollzogen. Ich versuchte auch 16 Stunden zu extrahieren, doch war der Unterschied beider Extraktionen gering 0,3%. Es ist aber möglich, wie Farnsteiner annimmt, dass dieser Unterschied, durch extrahierte Nichtfette bedingt wurde, nämlich Theobromin.

Ich erhielt folgende Werte in %% :

I	II	III	IV	V	VI
20,98	20,45	22,41	22,9	23,12	24,41 .

Das extrahierte Fett war von gelblich-weisser Farbe und angenehmem Geruch. Der Schmelzpunkt des Fettes, den ich nach Seite 53 meiner Arbeit bestimmte, lag um 32° C herum.

Aus diesen Angaben konnte ich keine Schlüsse auf Verfälsch -

ungen des Fettes durch andere Öle oder durch grosse Mengen Kakao-
schalen ziehen. Letztere würde sich in der Braunfärbung des Fettes
bemerktbar gemacht haben.

B e s t i m m u n g d e r S t i c k s t o f f v e r b i n -
d u n g e n .

Diese bestimmte ich nach der Kjeldahlschen Methode, die auf
Seite 46 meiner Arbeit beschrieben ist:

Die erhaltenen Werte in % :

I	II	III	IV	V	VI
21,5	25,1	23,18	22,5	26,25	26,67 .

T h e o b r o m i n b e s t i m m u n g .

Diese führte ich nach dem Verfahren von H. B e k u r t s und
J. F r o m m e , Seite 47 meiner Arbeit, aus.

Jedesmal nahm ich 6g der zu untersuchenden Kakaoprobe.

Nach dem Kochen mit Schwefelsäure fügte ich die angegebene
Menge Wasser und Magnesia hinzu und kochte noch 1 stund^e.

Nach dem Erkalten ergänzte ich das verdunstete Wasser, filtrierte nach dem Absitzen 500g ab, entsprechend 5g Kakao, und verdunstete die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Dann mit etwas Wasser verrieben, setzte ich 10 ccm Wasser hinzu, brachte in einen Schüttelzylinder und schüttelte 8 mal mit je 50ccm heissem Chloroform aus. Das Chloroform filtrierte ich in ein trockenes, gewogenes Kölbchen, destillierte das Chloroform ab, den Rückstand trocknete bei 100°C bis zur Gewichtsbeständigkeit und wog.

Die erhaltenen Werte in %% :

I	II	III	IV	V	VI
1,9	2,1	1,76	1,82	2,02	2,00 ±

Das Theobromin war von gelblicher Farbe.

Nachweis eines Zusatzes von Stärkemehlhaltigen Stoffen.

Für die qualitative Bestimmung wählte ich den Stärkenachweis von G. P o s e t t o (Seite 48 meiner Arbeit. Hierbei blieb die

auf fremde Stärke deutende Blaufärbung aus.

R o h f a s e r .

Die Rohfaser bestimmte ich nach der Methode von H e n n e -
b e r g - H o l d e f l e i s s (sogen. Woender-Verfahren, Seite
81 meiner Arbeit). Dazu benutzte ich 5 g von dem, nach der Fett -
bestimmung im Filterrohre gebliebenen, Kakaorückstände.

Zur Beschleunigung der Filtration benutzte ich die Wasser-
strahlpumpe.

Die erhaltenen Werte in %% :

I	II	III	IV	V	VI
6,52	5,50	4,40	6,66	5,15	4,23 .

Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, übersteigt der gefunde -
ne Rohfasergehalt den normalen Gehalt nicht.

B e s t i m m u n g d e r P e n t o s a n e n a c h
F o l l e n s u n d K r ü g e r (S. Seite 82 meiner Arbeit).

Der Nachweis der Pentosane beruht darauf, dass die Pentosa-

ne bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol liefern, welches mit Phloroglucin einen sich aus salzsaurer Lösung ausscheidenden Niederschlag von Furfurol - Phloroglucin liefert.

Zur Bestimmung nahm ich 2,5g entfetteter Substanz und erhielt folgende Werte in %% :

I	II	III	IV	V	VI
3,301	3,263	3,098	3,299	3,707	3,053

Nachweis der Kakaoschalen nach dem Eisenchloridverfahren von Chr. Ulrich.

Dieser Nachweis von Schalen beruht auf der Reaktion des Kakaorotes, nur in schalenfreiem Kakao vorkommenden Körpers, mit Eisenchlorid. Nach Ulrich geben Schalen überhaupt keinen Niederschlag, während geröstete Bohnen einen starken Niederschlag und zwar 5,63 - 7,75 der Trockensubstanz, bzw. 11,12- 16,54%

der fettfreien Trockensubstanz.

Zur Bestimmung nahm ich jedesmal 1 g entfetteten Kakao, führte den Nachweis nach Seite 98 meiner Arbeit aus und erhielt folgende Werte in %% auf fettfreie Trockensubstanz berechnet:

I	II	III	IV	V	VI
10,22	10,66	8,33	9,22	10,33	10,42 .

Hier habe ich niedrige Werte erhalten.

Obwohl die mikroskopische Prüfung von grosser Bedeutung ist, weil dabei die Schalen als solche sichtbar gemacht werden, konnte ich sie wenig benutzen, da die Auszählung der Schalenfragmente grosse Übung und entsprechende Zählkammern erfordert.

Zur mikroskopischen Bestimmung der Schalen benutzte ich das Verfahren von H a n a u s e r , welcher den Schalengehalt nach den Schleimzellen bestimmt (77). Diese liegen unter der Epidermis der Samenschale im Parenchym eingebettet. Die Bruchstücke dieser Schleimzellen sind in jedem mit Schalen versetzten Kakaopulver in

in einer der zugesetzten Schalenmenge proportionalen Anzahl erhalten. Um sie deutlich zu sehen fertigte ich aus dem entfetteten Pulver ein Wasserpräparat an, so dass es eine gleichmässig dünne Schicht bildete; erwärmte es, bis sich die erste kleine Blase zeigte und untersuchte es unter dem Mikroskop. Die Schalenzellenpartikeln erschienen als farblose oder rötlich, bzw. bräunliche, stark lichtbrechende Körper in dem, von den übrigen Geweben etwas dunkleren Gesichtsfelde. Bei Auffindung von durchschnittlich 6 Schleimzellen in jedem Präparat, kann auf einen Schalengehalt von etwa 5% geschlossen werden. Ich fand aber in jedem Präparate nur einzelne Schleimzellen, wodurch ich annehmen konnte, dass sie keine unzulässigen Mengen Schalen enthielten.

Zur Bestimmung des Schalengehaltes in den Kakaoproben benutzte ich hauptsächlich die chemische Prüfung. Das mechanische Verfahren von F i l s i n g e r unterliess ich, weil man den er--

haltenen Abschlämmrückstand bei den heutigen Kakaosorten nicht als aus Schalen bestehend ansehen kann.

Dr. J. Grossfeld in seinem "Nachweis und Bestimmung der Kakaoschalen in Kakao und Schokolade" (Zeitschr. d. N.-G.-mittel B 51. S. 249. J. 1926) meint:

"Schwierigkeiten bei diesem Verfahren entstehen zunächst , wenn die im Kakao enthaltenen Schalenteilchen in so feiner Form vorliegen, dass sie sich beim Stehen im Wasser nicht zu Boden setzen, also durch Abschlämmen entfernt werden. In der Regel gelingt es, den Schalenanteil~~des~~ des Kakaos vollständig in den sich bildenden Bodensatz zu bringen, wenn man die Aufschwemmung sich lange genug absetzen lässt. Hierbei tritt aber die entgegengesetzte schwache Seite des Filsingerschen Verfahrens in den Vordergrund, nämlich, dass nicht unbedeutliche Mengen eigentlicher Kakaoteilchen der Abschlämmung entgehen und die Menge des Abschlämmrückstandes vermehren. Dieser Umstand hat wohl am meis-

ten dazu beigetragen, dass das Filsingersche Verfahren zum Kakao-
schalennachweise heute verlassen worden ist. Ähnliches gilt von
den von König erwähnten "Abschlammungsvorschlägen von P. D r a w e,
H. F r a n k e und J. H. D r i e s s e n."

Die Abschlammung der Schalen nach ihrem spez. Gewichte
durch Flüssigkeiten von bestimmter Dichte ist sehr umständlich und
wenig genau, weil der Unterschied im spez. Gewichte der Schalen
und der Kakaosubstanz sehr gering ist.

Wie aus der Bestimmung der Rohfaser nach dem Eisenchlorid-
verfahren zu sehen ist, enthielten die untersuchten Kakosorten kei-
ne unzulässigen Mengen von Schalen.

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Kakaoarten.

Sorten N	Preis in RMk für 1/4 kg	Wasser %	Asche %	Reaktion	Ammoniak	Gesamt- fett %	N - ver- bindun- gen %	Theo- bro- min %	Roh- fa- ser %	Pento- sane %	Bestim- mung der Ka- kaoscha- le nach Ulrich %	Fremd- artige Stärke
I	50	7,42	6,84	neutral	Ammoniak	20,98	21,50	1,90	6,52	3,301	10,22	enthält nicht " " " " "
II	62	6,56	5,26	"	"	20,45	25,10	2,10	5,50	3,263	10,66	
III	65	6,26	7,08	"	"	22,41	23,18	1,76	4,40	3,098	8,33	
IV	80	8,08	7,12	"	"	22,9	22,50	1,86	6,06	3,299	9,22	
V	110	6,86	5,28	"	"	23,12	26,25	2,02	5,15	3,707	10,33	
VI	125	4,66	7,01	"	"	24,41	26,67	2,00	4,23	3,053	10,42	

Z U S A M M E N F A S S U N G .

Was das Nettogewicht anbetrifft, so war es bei den billigeren Sorten I und II geringer, als auf der Originalverpackung 200 g- angegeben war, nämlich um 6,5g oder 3,25% und um 14g oder 7% ; bei den teureren aber grösser um 0,4 - 6,2%, nämlich bei III - 250g = 65 Mk - um 1g od. 0,4%, bei IV - 250g = 80 Mk - um 15,5g od. 6,2%, bei V - 250g = 110 Mk - um 13g od. 5,2% und bei VI - 250g = 125Mk. - um 2g od. 0,8% .

Der Preis pro $\frac{1}{4}$ Kg schwankte zwischen 50 Mk. und 125 Mk.

Verdorben war keine Probe. Das Aroma war angenehm; fein aromatisch waren die in Blechbüchsen verpackten Proben V und VI (Helmond und Van Houten).

Der Wassergehalt schwankte zwischen 4,66% und 7,42% und war somit um 4,3 und 1,58% unter der zulässigen Höchstgrenze von 9%.

Der Gehalt an Asche schwankte zwischen 5,26% und 7,68% und

und war also um 2,74 und 0,32% unter der zulässigen Höchstgrenze von 8%.

Der Fettgehalt war in keiner Probe unter dem zulässigen Minimum von 20%. Der niedrigste Fettgehalt 20,45 und 20,98% war in den billigeren Sorten, in den übrigen Proben schwankte er von 22,4 - 24,41%.

Der Stickstoffgehalt schwankte von 21,5 - 26,67% . Der Rohfasergehalt schwankte zwischen 4,23 und 6,66% .

Der Theobromingehalt war 1,76 - 2,02%. Übrigens wird die Güte des Kakaos nicht nach dem Theobromingehalte geschätzt.

Beim Vergleiche der von mir bei der Kakaoanalyse erhaltenen Werte mit den Grenzwerten, welche das Schweizerische Lebensmittelbuch und die Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker angegeben haben, muss ich bestätigen, dass die in Rede stehenden Erzeugnisse den Anforderungen vollkommen entsprechen.

LITERATURNACHWEISE.

- 1) Prof. Dr. H. R ö t t g e r - Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie,
Die Genussmittel. B.II, S. 1029.
1926.
- 2) Dr. B e y t h i e n, Dr. C. H a r t w i c h, Dr. M. K l i m -
m e r . Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung , B II. Gen-
ussmittel S. 295, 1914.
- 3) Dr. A. T s c h i r c h, Handbuch der Pharmakognosie B.III
Abt. I S. 409, 1923.
- 4) Dr. J. K ö n i g, Chemie der Nahrungs- und Genussmittel sowie
der Gebrauchsgegenstände B. II, S.593. 1920
- 5) Dr. A. T s c h i r c h, Handbuch der Pharmakognosie, B.III,
Abt. I. S.389. 1923.
- 6) Dr. J. K ö n i g, Chemie der Nahrungs-und Genussmittel sowie
der Gebrauchsgegenstände B.III. S.563, 1920.
- 7) Dr. A. T s c h i r c h, Handbuch der Pharmakognosie, B.III ,
Abt. I. S410. 1923.

- 8) Dr. A. T s c h i r c h, Handbuch der Pharmakognosie , B.III.
Abt. I. S. 411, 1923.
- 9) Derselbe, Handbuch der Pharmakognosie, BIII,
Abt. I S. 389. 1923.
- 10) Prof. Dr. H. B e y t h i e n, Dr. G. H a r t w i c h, Dr. M.
K l i m m e r . Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung. B.II,
S.323, 1915.
- 11) Dr. A. T s c h i r c h, Handbuch der Pharmakognosie.
Bd.III Abt. I. S.390. 1923.
- 12) " " " " S.392. "
- 13) " " " " S.395. "
- 14) " " " " S.396. "
- 15) " " " " S.397. "
- 16) " " " " S.400. "
- 17) Dr. J. K ö n i g, Chemie der Nahrungs-und Genussmittel sowie der
Gebrauchsgegenstände B.II. S.565. 1920.
- 18) Dr. A. T s c h i r c h, Handbuch der Pharmakognosie, B.III .
Abt I S. 401 1923

- 19) Dr. H e r m, T h o m s. Handbuch der praktischen und wissen-
schaftlichen Pharmazie. B.III. S.641, 1926
- 29) Prof. Dr. F. H ä r t e l - Leipzig. Leitsätze für die Beurtei-
lung von Kakao und Kakaoerzeugnissen. Zeit-
schrift für Untersuchung d. Lebensmittel.
B. 48. S.32. 1924.
- 21) Dr. Herm. T h o m s. Handbuch d. praktischen u. wissenschaftl.
Pharmazie. B.III. S. 642. 1926.
- 22) Dr. A. T s c h i r c h. Handbuch d. Pharmakognosie. B.III. Abt.I
S.402. 1923.
- 23) H a g e r s Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. B.I. S.519.
1920.
- 24) " " " " " " B.I. S.520. "
- 25) Dr. J. K ö n i g. Chemie der Nahrungs-u. Genussmittel sowie der
Gebrauchsgegenstände. B.II. S.567. 1920.
- 26) Dr. A. T s c h i r c h . Handbuch der Pharmakognosie. B.III. Abt.
I. S.406 1923.

- 27) Prof. A. T s c h i r c h. Handbuch der Pharmakognosie.
B.III. Abt. I; S. 407. 1923.
- 28) Prof. Dr. A. B e y t h i e n, Dr. C. H a r t w i c h , Dr. M.
K l i m m e r. Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung. B.II
Genussmittel. S. 327. 1920.
- 29) A. T s c h i r c h. Handbuch der Pharmakognosie.
Bd. III. Abt. I. S. 408. 1923.
- 30) Dr. J. K ö n i g, Chemie der Nahrungs - und Genussmittel sowie
der Gebrauchsgegenstände. B.II. S. 265. 1920.
- 31). " " " " S.568. "
- 32) Prof. Dr. F. H ä r t e l - Leipzig. Leitsätze für die Beurtei-
lung von Kakao und Kakaoerzeugnisse. Zeitschr.
für Untersuchung der Lebensmittel. B.47. S265.
1924.
- 33) Dr. J. K ö n i g, Chemie der Nahrungs-und Genussmittel sowie
der Gebrauchsgegenstände. B.II. S.139. 1920.
- 34) " " " " B.II. " 140 "

- 35) Dr. J. K ö n i g. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel sowie der
Gebrauchsgegenstände. B.II. S.567. 1920.
- 36) " " " " S.569. "
- 37) " " " " S.852. "
- 38) " " " " B.III^{III}/S.268. 1918.
- 39) " " " " S.269. "
- 40) Prof. Dr. H. R ö t t g e r. Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie.
B.II. S. 1799-1800 1926.
- 41) X. R o q u e s . Alkalinisierung von Kakao, ihr Nachweis und
quantitative Bestimmung. Zeitschr. d. Nahrungs-
und Genussmittel B.44 S. 262. 1922.
- 42) B u j a r d - B a i e r s Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker.
S.332. 1920.
- 43) Dr. J. K ö n i g. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel sowie der
Gebrauchsgegenstände. B.III. T.III. S.272.
1918.
- 44) K e l l e r. Beitrag zur Untersuchung von Kakao . Zeitschr.

d. Nahrungs- und Genussmittel Bd. 39. S.309. 1920.

45) Dr. J. K ö n i g. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel sowie
der Gebrauchsgegenstände B. III. T. III.
S.274. 1918.

46) K e l l e r.. Zur Fettbestimmung im Kakao . Zeitschr. d. Nah-
rungs und Genussmittel. B. 39. S.310. 1920.

47) P. H a a s e . Einfache, gewichtsmässige Fettbestimmung im
Kakao. Zeitschr. d. Nahrungs- u. Genussmittel
B.49. S. 54. 1925.

48) Dr. J. K ö n i g. Chemie d. Nahrungs- und. Genussmittel sowie
der Gebrauchsgegenstände. B.III. T. III.
S. 275. 1918.

49) Prof. Dr. H. R ö t t g e r. Lehrbuch d. Nahrungsmittelchemie.
B.I. S. 165. 1926.

50) Dr. J. K ö n i g. Chemie d. Nahr.-u. Genmit. sowie d. Gebrauchs-
gegenstände B.III. T. III. S.277 1918.

51) " " " " S.278. "

- 52) Dr. J. K ö n i g. Chemie d. Nahr.-u. Genussm. sowie d. Ge-
brauchsgegenstände B.III. T.III. S.279, 1918.
- 53) G. L a v i n é. Über die Bestimmung von Theobromin und Coffein
im Kakao. Zeitschr. d. Nahr.-u. Genussm. B.44
S. 261. 1922.
- 54) L. D é b o u r d e a u x . Die Bestimmung des Theobromins .
Zeitscr. d. N.-u.G.mittel B.44. S261.
1922.
- 55) Dr. J. K ö n i g. Chemie der Nahrungs-u. Genussmittel sowie d.
Gebrauchsgegenstände. B.III. T.III S280. 1918
- 56) " " " " 281. "
- 57) Prof. Dr. B ö h r i s c h., Dresden. Kakao und seine Prüfung
auf Reinheit. Schweizerische Apotheker-
Zeitung Nr.10 S.196 , 1924.
- 58) Dr. J. K ö n i g. Chemie der N.-u. Genussmittel sowie d. Gebrau-
chsgegenstände B.III. T. I. S.451. 1910.
- 59) Dr. J. König " " " "457. "

- 60) Dr. J. K ö n i g. Chemie d. Nahr.-u. Genussm. sowie d. Gebrauchs
gegenstände B.III; T. I. S.453. 1910.
- 61) " " " " T.III S.284. 1918.
- 62) " " " " B.III " S.286. "
- 63) " " " " " S. 287-288. 1918.
- 64) " " " " " S.289-290 "
- 65) Prof. Dr. B o h r i s c h, Dresden. Kakao und seine Prüfung
auf Reinheit. Schweizerische Apotheker-
Zeitung Nr.10 S165. 1924.
- 66) Dr. J. K ö n i g. Chemie d. Nahr.-u. Gen^usmittel sowie d. Ge -
brauchsgegenstände B.III. T.III. S.292. 1918.
- 67) " " " " " S.293-294. "
- 68) " " " " " S.296 "
- 69) C. G r i e b e l und F. S o n n t a g. Zur mikroskopischen
Bestimmung d. Schalengehaltes in Kakaowaren.
Zeitschr. d. Lebensmittel B.51. S. 185. 1926.

- 70) Dr. J. G r o s s f e l d . Nachweis und Bestimmung der Kakao-
schalen . Ztschr. d. Lebensmittel B.51.
S. 249. 1926.
- 71) T..F. H a n a u s e k. Nachweis der Kakaoschalen im Kakaopulver.
Zeitschr. d. Nahrungs- u. Genussm. Bd.40
S. 156. 1920.
- 72) K. H o e p n e r . Anweisung zur Untersuchung von Kakaopulver auf
einen unzulässigen Gehalt an Kakaoschalen.
Zeitschr. d. N. u. G.-mittel. B.37. S.16-30 ,
1919.
- 73) Dr. J. K ö n i g. Chemie d. Nahrungs- u. Genussmittel sowie der
Gebrauchsgegenstände Bd.III. T.III S.299. 1918.
- 74) Prof. Dr. H. R ö t t g e r. Lehrbuch d. Nahrungsmittelchemie.
B. II. S. 1819. 1926.
- 75) Dr. J . K ö n i g. Chemie d. N- u. Genussmittel sowie d. Ge -
brauchsgegenstände. B.III. T.III. S.303-4
1918.

- 76) H a g e r s Handbuch der pharmazeutischen Praxis B.I. S.522.
1920.
- 77) B u j a r d - B a i e r s Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker.
S. 338-339. 1920.

www.books2ebooks.eu