

Gerbsäuregehalt bei grünem Tee mindestens 10⁰/₀, bei schwarzem mindestens 7.5⁰/₀ (Katechu!).

Vergl. die Untersuchung und Beurteilung des Tees nach den Beschlüssen des Vereins schweizer analyt. Chem. (Lebensmittelbuch 131) und nach dem Entwurfe für d. codex alimentarius Austriacus (Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene und Warenk. 1895. 9, 85).

Über *Maté*, die getrockneten Blätter von *Ilex paraguayensis*, siehe die deutschen Vereinbarungen III, 62; ferner: Der Paraguaytee von F. W. Neger und L. Vanino. Stuttgart 1903.

3. Kakao und Kakaopräparate.¹

Die Kakaobohnen sind die Samen des mexikanischen Kakaobaumes, *Theobroma Cacao*, einer Büttneriacee. Der 10—15 m hohe Baum trägt, kultiviert zweimal, wild nur einmal im Jahre, gurkenähnliche, mit 10 Längsrippen versehene, in frischem Zustande orange-gelbliche, getrocknet braun-gefärbte Früchte von 10—15 cm Länge und 5—7 cm Breite, welche ein eßbares Mus enthalten, in dem bis zu 40 in fünf Längsreihen, horizontal aufeinander liegende Samen eingebettet sind. Die Samen sind unregelmäßig, bohnenförmig, 16—27 mm lang, 10—15 mm breit und 4—7 mm dick. Je nach der Zubereitung unterscheidet man gerösteten und ungerösteten (Sonnen-)Kakao. Werden die aus den Früchten herausgenommenen Samen möglichst von dem anhängenden Mus befreit und an der Sonne getrocknet, so erhält man den bitter und herbe schmeckenden ungerösteten (Sonnen-)Kakao; werden dagegen die Samen in mit Blättern zugedeckten Trögen oder in Haufen einige Tage der Gärung überlassen und sodann an der Sonne getrocknet, so resultiert der geröstete Kakao mit mildem, aromatischem Geschmack.

Um die Kakaobohnen für den Genuß vorzubereiten, werden sie wie der Kaffee geröstet. Nach dem Rösten werden sie durch Maschinen zerdrückt und dann durch eine Art Kornfegemaschine von den Hüllen getrennt. Schließlich werden die Kerne noch einer Reinigung mittels kleiner Handsiebe unterworfen, um die Keime und schimmeligen Teile zu entfernen.

In der Tabelle auf S. 568 ist die Zusammensetzung der rohen, zubereiteten Bohnen im Mittel von je 7 Analysen (nach H. Weigmann²) angegeben.

Das Alkaloid des Kakaos (das dem Koffein nahe verwandte Theobromin³) ist dem Koffein sehr ähnlich; in kaltem Wasser, Benzol, Petrol-

¹ Außer der auf S. 228 angegebenen Literatur siehe noch A. Mitscherlich, Der Kakao und die Schokolade. Berlin bei A. Hirschwald 1859. — P. Trojanowsky, Beiträge zur pharmakognostischen und chemischen Kenntnis des Kakaos. Dissert. Dorpat 1875. — P. Zipperer, Die Schokoladefabrikation. Berlin 1901 bei M. Krayn. — ² J. König I. 1889, 1019; siehe ferner H. Bekurts und C. Hartwich, Arch. d. Pharm. 1892. 230, 589. — H. Bekurts, Das. 1893. 231, 687. — H. Thiel, Forschungsab. 1894. 1, 219. — ³ Dimethylxanthin = $C_8H_{10}(CH_3)_2N_4O_2$.

äther, Alkohol und Äther ist es schwer löslich; leichter in Chloroform, kochendem Wasser und Alkohol; in völlig reinem Zustande kristallisiert es in rhombischen Prismen. Die Menge desselben wird verschieden angegeben (0.8—2.0 %; Methode der Bestimmung?!). G. Wolfram¹ fand in enthülsten Bohnen 1.34—1.66 % Theobromin.

	Rohe, un- geschälte Bohnen	Gebrannte, un- geschälte Bohnen	Gebrannte, geschälte Bohnen	Ver- knetete Masse	Kakao- schalen
Wasser	7.93 %	6.79 %	5.58 %	4.16 %	11.73 %
Stickstoffsubstanz	14.19	14.13	14.13	13.97	13.95
Theobromin	1.49	1.58	1.55	1.56	0.73
Fett	45.57	46.19	50.09	53.03	4.66
Stärke	5.85	6.06	8.77	9.02	43.29
Sonstige N-freie Extraktivstoffe	17.07	18.04	13.91	12.79	
Rohfaser	4.78	4.63	3.93	3.40	16.02
Asche	4.61	4.16	3.59	3.63	10.71 ²
In der Trockensubstanz:					
Stickstoffsubstanz	15.41	15.56	14.96	14.88	15.79
Theobromin	1.62	1.69	1.64	1.66	0.82
Fett	49.49	49.56	53.04	56.48	5.26

Siehe auch W. E. Ridenour, Chem. Unters. verschiedener Kakao-Handels-sorten. Americ. Journ. of Pharm. 1895. 67, 207.

J. Bell³ hat neben dem Theobromin noch ein anderes Alkaloid nachgewiesen, das dem Tein sehr ähnlich und wie dieses in Benzol leicht löslich ist. Beide Alkaloide sind sowohl in der Schale wie in dem Kerne vorhanden.

Das Fett der Kakaobohnen liefert die Kakaobutter. Rohe ungeschälte Bohnen enthalten 41—48 %, geschälte, gebrannte Bohnen 48 bis 55 % Fett. Über die Eigenschaften des Kakaofettes s. S. 338 u. 340.

Die charakteristische Farbe der Kakaobohnen ist durch das Kakao-rot bedingt. Dasselbe ist wahrscheinlich in den frischen Bohnen nicht vorhanden und entsteht erst durch Oxydation des adstringierenden Prinzips oder natürlichen Tannins der Kakaobohne (J. Bell l. c.); es hat den Charakter eines Harzes und ist teilweise in heißem Wasser, leichter in Alkohol löslich. Der verschiedene Löslichkeitsgrad ist wahrscheinlich von der mehr oder weniger vorgeschrittenen Oxydation abhängig; ein Teil bleibt selbst nach Auskochen mit Alkohol und Wasser im Kakao ungelöst zurück.

Nach A. Hilger⁴ sind das Theobromin und Koffein, sowie der Farb-

¹ 3. u. 6. Jahresber. der chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege. Dresden 1878, 76. — ² mit 4.06 % Sand. — ³ J. Bell, Analyse u. Verfälschung der Nahrungsmittel I, 86. — ⁴ Apoth.-Ztg. 1892. 7, 469; vergl. G. Schweitzer, 1898. 43, 380. 389.

stoff nicht als solche vorgebildet in den Kakaobohnen vorhanden; sie entstehen beim Rösten der Bohnen aus einem Glykoside, welches durch heißes Wasser, verdünnte Säuren und diastatisches Ferment in Glykose, ein Gemenge von Theobromin und etwas Koffein und Kakaorot gespalten wird.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist nach J. König folgende:

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
Bohnen ¹	31.28	1.33	5.07	16.26	0.14	40.46	3.74	1.51	0.85
Schalen ²	38.06	1.80	14.87	12.65	5.87	12.83	2.64	13.96	1.44

Schwankungen: K₂O = 23.4–37.3; CaO = 2.9–11.1;

MgO = 16.0–20.7; P₂O₅ = 30.0–49.9%.

Über die Zusammensetzung der Kakaoschalen und deren Asche siehe noch A. Petermann, *Bullet. de la stat. agric. exp. à Gembloux* 1887; Hilgers *Vierteljahrsschr.* 1888. 3, 38.

Kakaopräparate.³

1. Kakaomasse; darunter versteht man den gerösteten, von Schalen und Keimen befreiten, gemahlten und unter Erwärmen auf 70–80° C. in einen Teig umgewandelten Kakao, der also außer einigen Schalenfragmenten nur die Gewebsteile und Inhaltsstoffe der Kakaosamen enthält.

2. Entöltter Kakao, Kakaopulver, leicht löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao. Alle diese Bezeichnungen sind fast gleichbedeutend und werden gebraucht für eine in Pulverform gebrachte Kakaomasse, welcher durch Auspressen bei gelinder Wärme etwa die Hälfte des Fettes entzogen wurde. Indessen wird dieses, abgesehen vom Fettentzuge, unveränderte Kakaopulver nur selten in den Handel gebracht; gewöhnlich wird die Masse außerdem mit kohlensauren Alkalien und Magnesia verrieben.

Der nach holländischer Methode hergestellte, leicht lösliche Kakao ist durch Rösten unter Zusatz von Pottasche und Magnesia gewonnen; derjenige von F. W. Gaedke in Hamburg durch Aufschließen mit kohlensaurem Ammon. Der holländische Kakao hat einen wesentlich höheren Gehalt an Asche (besonders Kali), der Gaedke-Kakao an Ammoniakstickstoff, als der gewöhnliche Kakao. Die Bezeichnung „leicht löslicher Kakao“ ist für den mit kohlensaurem Kali etc. aufgeschlossenen holländischen Kakao nicht berechtigt; die Masse bleibt nur leichter und gleichmäßiger in Wasser suspendiert, ohne ein Pulver abzusetzen; die Löslichkeit der N-haltigen Substanz durch künstlichen Magensaft scheint eher vermindert als erhöht (vergl. S. 570). Die Alkalien als solche wirken nachteilig auf die Verdauung; durch Zusatz der Alkalien wird eine teil-

¹ Mittel von 7 Analysen. — ² Mittel von 2 Analysen. — ³ Vergl. F. Filsinger, *Forschungsb.* 1895. 2, 255; *Ztschr. öff. Chem.* 1898. 4, 809.

weise Verseifung des Fettes bewirkt, infolge deren leicht Durchfälle auftreten können.

Zuweilen werden auch die mechanisch vorbereiteten Bohnen einem hohen Dampfdrucke ausgesetzt; hierdurch soll nicht nur eine bessere Löslichkeit in obigem Sinne, sondern auch eine teilweise Überführung der Nährstoffe in eine löslichere Form bewirkt werden.

Analysen von löslichem Kakao siehe bei A. Belohoubek, *Böhmische pharm. Ztschr.* 1888. **7**, 311; Hilgers *Vierteljahrsschr.* 1888. **3**, 373.

3. Schokolade; dies ist ein in bestimmte Formen gebrachtes Gemisch von Kakao, Zucker und Gewürz, das direkt genießbar ist; vielfach ist der Schokolade auch Mehl und Stärke beigemischt.

Fondants sind Schokolade mit außergewöhnlichem Gehalte an Fett (Zusatz von Kakaobutter) und Zucker.

Convertüren (Überzugsmassen) sind durch Zusatz von Kakaobutter zu Schokolade hergestellte Fabrikate, welche durch diesen Zusatz in der Wärme dünnflüssig sind und zum Überziehen von Konditorwaren dienen.

Verdaulichkeit des Kakao. Nach Versuchen von H. Weigmann¹ wurde von der N-Substanz nur 42.0%, vom Fett 94.5% verdaut; von Kohlehydraten ließ sich im Kot nichts mehr nachweisen; nach C. Stoods Ermittlungen² wurde von der N-Substanz des Kakaomehles durch künstlichen Magensaft nur 47—59% verdaut. Nach A. Stutzer³ scheint die Verdaulichkeit durch das Rösten eine schlechtere zu werden, indem verdauliches Eiweiß durch zu hohe Rösttemperatur teilweise unverdaulich wird. Während von rohen Bohnen 23.2, 22.8 und 19.3% der N-Substanz durch künstlichen Magensaft nicht verdaut wurden, blieben von gerösteten Bohnen 39.7 und 40.3% unverdaut. Nach J. Forster⁴ wurden bei Versuchen mit „holländischem“ (sog. löslichem) Kakao von der Trockensubstanz 90%, von den N-haltigen Stoffen 80%, dem Fett und den Aschenbestandteilen 100% verdaut.

Die Schokolade ist infolge ihres Gehaltes an Fett, N-Substanzen und Zucker nicht nur ein Genuß-, sondern auch ein Nahrungsmittel.

Um den Nährwert der Schokolade zu erhöhen, macht man auch Zusätze von trockenem Fleischpulver, Pepton, Malz etc.

Über Eichelkakao siehe A. Tschirch, *Pharm. Ztg.* 1887. **32**, 190; T. F. Hanaušek, *Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk.* 1887. **1**, 247; H. Michaelis, *Pharm. Ztg.* 1888. **33**, 568. — Über Somatose-Schokolade: M. Mansfeld, *Ztschr. der Unters. für Nahr.- u. Genußm.* 1898. **1**, 710; über Haferkakao: R. Peters, *Pharm. Ctrrh.* 1901. **42**, 819; über Schokoladenmehle: A. Beythien u. H. Hempel, *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1901. **4**, 23.

Als Verfälschungen des Kakaos und der Kakaopräparate sind anzusehen:

¹ J. König l. c. I, 48. — ² J. König l. c. I, 246. — ³ *Ztschr. angew. Chem.* 1891, 368. Dasselbst wird auch ein neues Röstverfahren von Salomon besprochen und sehr günstig beurteilt. Vergl. *Pharm. Ctrrh.* 1892. **33**, 291. 440; *Chem.-Ztg.* 1892. **16**, 1185. — ⁴ *Hyg. Rundschau* 1900. **10**, 305.

1. Die Beimengung von Mehl oder Stärke (Eichel, Kastanien), übermäßiger Zusatz von Zucker; Ersatz der Vanille oder des Vanillins durch Perubalsam, Tolubalsam, Storax, Benzoe;¹

2. ein Ersatz des Kakaofettes durch billigere fremde Fette (Oleomargarin, Margarine, Kokosbutter, Sesam- und andere Öle);

3. die Beimengung von Kakaoschalen, von mineralischen Bestandteilen (Bolus, Ocker zur Verdeckung größerer Mehlzusätze), wie von sonstigen Farbstoffen (Saflor etc.);²

4. Zusatz von Gelatine, Traganth, Dextrin zum Zwecke der Ersparung von Fett und Bindung größerer Wasserzusätze.

Die Untersuchung von Kakao und Kakaopräparaten.

1. **Bestimmung des Wassergehaltes.** In bekannter Weise in 5–10 g der gut gepulverten Substanz. Mitwiegen eines leichten Glasstäbchens zum Umrühren ist zweckmäßig.

2. **Bestimmung der Asche.** In 5–10 g der ursprünglichen Substanz. Befeuchten der Asche mit kohlensäurehaltigem Wasser und nochmaliges leichtes Glühen.

Über den Nachweis eines Zusatzes von fixen Alkalien oder von Ammoniak siehe A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1892, 510.

3. **Bestimmung des Fettes.** 5–10 g Kakaopulver werden mit der gleichen Menge Sand gemischt, getrocknet und mit Äther extrahiert. — Bei zuckereichen Waren tut man gut, den Zucker vorher durch Auswaschen mit Wasser (auf einem Filter) zu beseitigen, den Filterinhalt zu trocknen und dann mit Äther auszu ziehen.

Die geringen Mengen Theobromin, welche durch den Äther gelöst werden, bleiben unberücksichtigt.

4. **Prüfung des Fettes auf Reinheit.** Man stellt sich durch Ausziehen mit reinstem Äther eine größere Menge Fett dar und prüft dies nach bekannten Methoden (Schmelzpunkt, Refraktion, Jodzahl, Verseifungszahl, Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl, Halphensche Reaktion etc.). Bei Kakaofett mit hoher Jodzahl ist auch die Säurezahl zu ermitteln (in Kombination mit der Bestimmung der Verseifungszahl) und die Jodzahl in dem, durch Behandlung des Fettes mit zu einem Brei angeriebener Magnesia, entsäuerten Fette zu bestimmen (F. Filsinger³). Außerdem werden zur Prüfung des Fettes empfohlen die Björklundsche Ätherprobe⁴, die Filsingersche Alkoholätherprobe⁵, sowie Hagers Anilinprobe.

Reines Kakaofett schmilzt bei 32–34°; Prüfung mindestens 24 Stdn. nach Einfüllung der Capillare; kalt aufzuheben. Der Brechungsindex liegt bei 40° zwischen 46 und 47,8; die Jodzahl liegt zwischen 33–38 und ist

¹ Aufrecht, Pharm. Ztg. 1900. 45, 558 (mit Saccharin gesüßte Diabetiker-, mit Perubalsam aromatisierte Lipanin-Schokolade). — ² Über Zn-haltige Asche der Schokoladenzigarren siehe A. Lam, Chem.-Ztg. 1897. 21, 76. — ³ Chem.-Ztg. 1895. 19, 578; Forschungsber. 1895. 2, 421. — ⁴ Pharm. Ztschr. für Rußland 1864, 401. — ⁵ Pharm. Ctrhl. 1878. 19, 452.

in der Regel 35; die Verseifungszahl beträgt 190—200, meist 194—195. Vergl. S. 338.

Björklunds Probe: 3 g Fett werden in einem Reagenzglas mit 6 g Äther versetzt, das Glas verschlossen und auf 18° erwärmt. Bei Gegenwart von Wachs entsteht eine trübe Flüssigkeit, die sich auch beim Erwärmen nicht ändert. Ist die Flüssigkeit klar, so stellt man in Wasser von 0° und beobachtet die Zeit, innerhalb welcher Trübung eintritt. Reine Kakaobutter wird erst nach 10—15 Minuten trübe (mit Rindstalg versetzte stets schon vor 10 Minuten) und klärt sich wieder bei 18—20°.

Filsingers Probe: 2 g des Fettes werden in einem graduierten Röhrchen geschmolzen, mit 6 ccm einer Mischung von 4 Teilen Äther (0.725 spez. Gew.) und 1 Teil Alkohol (0.810 spez. Gew.) geschüttelt und beiseite gestellt; reine Kakaobutter gibt eine klarbleibende Lösung.

Hagers Anilinprobe:¹ Man erwärmt 1 g Fett mit 2—8 g Anilin bis zur Lösung und läßt bei 15° C. 1 Stunde, bei 17—20° C. 1½—2 Stunden stehen. Reines Kakaofett schwimmt als flüssige Schicht auf dem Anilin; Talg, Stearin, Paraffin setzen sich als körnige oder schollige Partikeln in der Ölschicht ab und bleiben bei gelindem Umschwenken an der oberen Wandung hängen. Bei Wachs und viel Paraffin erstarrt die Fettschicht; war viel Stearinsäure zugegen, so findet überhaupt keine Trennung in zwei Schichten statt; bei reinem Kakaofett erstarrt die Ölschicht erst nach vielen Stunden.

Vergl. noch F. Filsinger, *Correspondenzbl. d. Verb. deutscher Schokoladenfabr.* 1889. 10, Nr. 5. — De Negri u. Fabris, *Ztschr. anal. Chem.* 1894. 33, 569. — A. Strohl, *Das.* 1896. 35, 166. — H. Bekurts, *Apoth.-Ztg.* 1896. 11, 367. — J. Wauters, *Bull. Assoc. Belge Chim.* 1901. 15, 131; *Chem.-Ztg.* 1901. 25, 266 (Nachweis von Kokosbutter in Kakaobutter). — G. Posetto, *Giorn. Farm. chim.* 1901. 51, 241; *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1902. 5, 83 (Nachweis von Sesamöl).

5. Bestimmung des Theobromins und Koffeins.

Verfahren nach A. Hilger und A. Eminger.² 10 g Kakao-pulver werden in einem Glaskolben mit 150 g Petroläther übergossen und unter Verschuß und öfterem Umschütteln etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird der Petroläther vom Rückstande getrennt³ und dieser getrocknet. Der Rückstand wird mit 100 ccm 3—4 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler $\frac{3}{4}$ Stdn. gekocht.⁴ Dann wird der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas gespült und in der Siedehitze mit in Wasser aufgeschlemmtem Baryumhydroxyd genau neutralisiert (die Neutralisation kann so genau geschehen, daß ein Einleiten von Kohlensäure unnötig ist). Die neutralisierte Masse wird dann in einer Schale, deren Boden mit gewaschenem Quarzsand beschickt ist, abgedampft und der Rückstand in einem geeigneten Extraktionsapparate mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgezogen. Das Chloroform wird abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet, hierauf mit 100 g

¹ *Pharm. Ctrhl.* 1878. 19, 451. — ² *Forschungsb.* 1894. 1, 292; 1896, 3, 275. — ³ Das ausgezogene Fett enthält kein Koffein. — ⁴ Bis die Bildung des Kakaorotes (Änderung der Farbe) zu Tage tritt.

Tetrachlorkohlenstoff, dem Lösungsmittel für Fett und Koffein, bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen. Die filtrierte Lösung wird durch Destillation oder Abdunsten vom Tetrachlorkohlenstoff befreit, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wäßrige Lösung in einer gewogenen Schale eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen (Koffein). — Das Theobromin, welches sich noch im Kolben ungelöst befindet, sowie das Filter, durch welches filtriert wurde, werden ebenfalls mit Wasser wiederholt ausgekocht, dieses verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet, und so das Theobromin frei von allen Beimengungen erhalten.

Verf. erhielten aus 18 verschiedenen Kakaobohnensorten 0.88—2.34% Theobromin.

Der Theobromingehalt von Schokolade ist natürlich durch den Zusatz von Zucker etc. entsprechend erniedrigt.

Die deutschen Vereinbarungen empfehlen außer vorstehender Methode auch die Methoden von H. Bekurts, Arch. d. Pharm. 1893. 231, 687, sowie von W. E. Kunze, Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 1.

Vergl. ferner G. Wolfram, Jahresb. der Centralstelle für Gesundheitspflege Dresden 1878. 18; Ztschr. anal. Chem. 1879. 18, 346. — H. Weigmann, in J. König, Die menschl. Nahr. u. Genußm. I, 1019. — L. Legler, Jahresb. d. königl. Centralst. f. Gesundheitspf. Dresden 1882. — P. Zipperer, Preisschrift über Kakao u. dessen Präparate. — Diesing, Dissert. Erlangen 1890. — P. Süss, Ztschr. anal. Chem. 1893. 32, 57. — J. Thiel, Forschungsbl. 1894. 1, 108.

6. **Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz;** dieselbe geschieht in etwa 1 g Substanz nach der Kjeldahlschen Methode (Vorlage von 25 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-H₂SO₄).

Zur Ermittlung des Eiweißstickstoffes ist der Theobrominstickstoff abzuziehen.

7. **Nachweis und Bestimmung der Stärke.** Der Nachweis fremder Stärke hat mikroskopisch zu erfolgen (Vorsicht, Gewürzstärke, Vergleichspräparate!). Der Stärkegehalt verschiedener Kakaosorten ist sehr schwankend; er beträgt bis 17% (C. Hartwich¹). Die quantitative Bestimmung geschieht in 5 g Kakao bzw. 10 g Schokolade, welche zuvor mit Äther entfettet, dann mit 70 proz. Alkohol von Zucker befreit sind, nach der S. 347 angegebenen Methode.

8. **Bestimmung der Rohfaser.** 5 g entfetteter Substanz werden nach S. 346 behandelt.

Vergl. auch die Methode von J. König, Ztschr. f. Untersuchung d. Nahr. u. Genußm. 1898. 1, 3; ferner siehe F. Filsinger, Ztschr. öff. Chem. 1900. 6, 223. 471 (Rohfasergehalt: 2.81—5.37%). — P. Welmans, Das. 1901. 7, 491.

9. **Bestimmung des Zuckers.**

a) Gewichtsanalytisch. Man entfettet zunächst eine abgewogene Menge Kakao oder Schokolade mit Äther, extrahiert dann den Zucker bei Zimmertemperatur mit verd. Alkohol, verdampft diesen, wiegt den Rückstand, löst in Wasser und verdünnt so, daß man eine 1 proz. Zucker-

¹ Chem.-Ztg. 1888. 12, 375.

lösung erhält. Einen Teil dieser Lösung entfärbt man mit Bleiessig, entbleit, invertiert nach der Zollinversionsmethode (S. 301) und bestimmt den Invertzucker.

b) Polarimetrisch. 13.024 g Schokolade (= das halbe Normalgewicht für den Polarisationsapparat Soleil-Ventzke oder den Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch) — bei Benutzung eines anderen Apparates mit Zuckerskala ist das diesem Apparate entsprechende Halbnormalgewicht zu nehmen — werden abgewogen, mit Alkohol angefeuchtet (zur Erleichterung der Benetzung mit Wasser), mit 30 ccm Wasser übergossen und 10—15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird heiß in ein 110 ccm-Kölbchen filtriert (das Filtrat darf trüb sein), und der Rückstand mit heißem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat etwa 100 ccm beträgt.

Stärkehaltige Präparate dürfen nur in der Kälte bzw. nur mit höchstens 50° C. warmem Wasser ausgezogen werden.

Nun setzt man zur Klärung 5 ccm Bleiessig zu, läßt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, gibt noch einige Tropfen Alaunlösung sowie feuchtes Tonerdehydrat hinzu, füllt mit Wasser auf 110 ccm auf, schüttelt durch und filtriert. Das klare Filtrat wird im 220 mm-Rohr polarisiert und das Resultat verdoppelt (weil Halbnormallösung vorlag). F. Rathgen¹ (Wilds Zuckerskala!).

Um die bei vorstehender Methode durch Vernachlässigung des Volumens der Kakaomasse und des Bleiessigniederschlages bedingten Fehler zu umgehen, zieht R. Woy² das rechnerisch aus der Polarisation in zwei Verdünnungen ermittelte Volum des Niederschlages in Betracht. 13.024 g geraspelter Schokolade werden in je einem 100 ccm-Kölbchen und einem 200 ccm-Kölbchen mit Alkohol befeuchtet, mit heißem Wasser (bei stärkehaltiger Schokolade nicht über 50° C.) übergossen, kräftig geschüttelt und 4 ccm Bleiessig zugefügt. Nach dem Erkalten wird bis zu den Marken aufgefüllt, geschüttelt und filtriert; die Filtrate polarisiert man im 200 mm-Rohre.

Berechnung: Bezeichnet man mit

a = die Polarisation des Filtrates aus dem 100 ccm-Kölbchen,

b = die Polarisation des Filtrates aus dem 200 ccm-Kölbchen,

x = das in beiden Kölbchen gleiche Volumen des Niederschlages,

so ist die im halben Normalgewichte enthaltene Zuckermenge im 100 ccm-Kölbchen gelöst in $(100 - x)$ ccm, im 200 ccm-Kölbchen in $(200 - x)$ ccm. Zu vollen

100 ccm gelöst würde erstere $\frac{a(100 - x)}{100}$ und letztere $\frac{b(200 - x)}{100}$ polarisieren.

Beide Polarisationen müssen dann gleich sein, also $a(100 - x) = b(200 - x)$. Vergl. S. 166.

Beispiel. Die Polarisation im Soleil-Ventzke im 100 ccm-Kölbchen betrage 26.9°, im 200 ccm-Kölbchen 13.0°. Aus $26.9(100 - x) = 13(200 - x)$ ergibt sich $2690 - 26.9x = 2600 - 13x$ oder $90 = 13.9x$ oder x (das Volum des Niederschlages) = 6.47 ccm. Wir haben also 100 - 6.47 oder 93.53 ccm und

¹ Ztschr. anal. Chem. 1888. 27, 444. — ² Ztschr. öff. Chem. 1898, 224.

diese polarisieren $\frac{93.53 \times 26.9}{100} = 25.16^\circ$; die Schokolade enthielt also $25.16 \times 2 = 50.32\%$ Zucker.

Beim Wildschen Apparate werden 10 g Substanz in 100 bzw. 200 ccm gelöst; bei Beobachtung im 200 mm-Rohre werden dann direkt Zuckerprocente abgelesen. — Betrug die Polarisation der Flüssigkeit im 100 ccm-Kölbchen = 58, die des 200 ccm-Kölbchens = 28.5, so ist $58(100 - x) = 28.5(200 - x)$ und $x = 3.39$. Man hat also $100 - 3.39 = 96.61$ ccm, welche 56.03° polarisieren, d. h. die Schokolade enthält 56.03% Zucker.

Siehe noch P. Welmans, Pharm. Ztg. 1898. 43, 846.

10. Nachweis von Gelatine, Tragant und Dextrin. Zum Nachweise von Gelatine werden nach P. Onfroy¹ 5 g Schokolade in 50 ccm siedendem Wasser verteilt und der Flüssigkeit 5 ccm einer 10 proz. Bleizuckerlösung zugesetzt. Bei Anwesenheit von Gelatine gibt das Filtrat mit konz. Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag. — Auch eine Stickstoffbestimmung gibt über einen Gelatinezusatz Aufschluß. Ist bei hohem Wassergehalte ein hoher N-Gehalt vorhanden (über $15-16\%$), so ist ein Leimzusatz erwiesen, wenn nicht irgend ein N-haltiges Nährpräparat zugesetzt wurde.

Zum Nachweise von Tragant werden nach P. Welmans² 5 g entfetteter Kakao oder Schokolade mit verdünnter (1 + 3) Schwefelsäure zu einem dicken Brei zerrieben, dann mit 5 Tropfen Jodkaliumlösung vermischt, Glycerin zugesetzt und das Gemenge bei 160 facher Vergrößerung mikroskopisch untersucht. — Zu beachten ist, daß der Zusatz von Tragant stets nur gering (bis 2%) sein kann und daß die Stärkekörner desselben zum Teil denen des Kakao in Form und Größe sehr ähnlich sind, während andere die Größe der Kartoffel- und Getreidestärke haben. (Also Vorsicht! Vergleichspräparate!)

Dextrin wird nachgewiesen durch Vermischen von 10 ccm des wäßrigen Extraktes mit der vierfachen Menge 96 proz. Alkohol.

P. Welmans³ schüttelt 5 g Kakao oder 10 g Schokolade 2 Minuten im Scheidetrichter mit 100 ccm mit Wasser gesättigtem Äther, gibt dann 100 ccm mit Äther gesättigtes Wasser hinzu, schüttelt noch 1 Minute, bis eine Emulsion entstanden ist und läßt dann stehen, bis sich die Schichten getrennt haben (12–24 Stdn.). Die Ätherschicht wird zur Bestimmung des Fettes, die wäßrige Lösung zur Bestimmung des wäßrigen Extraktes, des Zuckers und zur Anstellung obiger Reaktion verwendet.

Da Bleiessig die Dextrine nicht aus neutraler, wohl aber aus ammoniakalischer Lösung fällt, kann man durch Polarisation der wäßrigen Lösung vor und nach dem Zusatze von Ammoniak den Gehalt an Dextrin + Zucker (a) und an Zucker (b) bestimmen. $\frac{a-b}{2}$ gibt den annähernden Gehalt an Dextrin an, da Handelsdextrine meist das doppelte Drehungsvermögen des Zuckers zeigen.

¹ Journ. Pharm. Chim. 1898 [6]. 8, 7; Ztschr. für Unters. der Nahr- und Genußm. 1899. 2, 288. — ² Ztschr. öff. Chem. 1900. 6, 478. — ³ Ztschr. öff. Chem. 1900. 6, 304.

Dextrin kann auch nach bekannter Methode (zweistündige Inversion und Bestimmung des gebildeten Zuckers) quantitativ bestimmt werden.

11. Mikroskopische Prüfung. Dieselbe hat vor allem Rücksicht zu nehmen auf die Anwesenheit von Kakaoschalen und fremden Stärkesorten, ferner auf die Beimengung von zerriebenen Hasel-, Erd- und Kokosnüssen, von Mandeln, Saflor etc.

Die Schalen erkennt man an der großzelligen Oberhaut und an den kleinen, verdickten, porenfreien, unverholzten Zellen aus der inneren Fläche der Samenschale. Das Auffinden von Spiralgefäßen allein genügt nicht (wenn dieselben nicht in großer Menge vorhanden sind), da auch die Kotyledonen Spiralgefäße besitzen.

Im Kakaomehl dürfen keine anderen Formelemente gefunden werden, als die mit Stärke, Fett und Eiweiß oder mit violettem Pigment erfüllten Zellen der Keimblätter, Teile der Samenhaut mit den charakteristischen keulenförmigen Haaren und vereinzelte Gefäßbündelfragmente.

Selbstverständlich ist auf die Gewebsfragmente beigemischter Gewürze Rücksicht zu nehmen.

Bei der Prüfung auf fremde Stärke ist auf die Stärke verschiedener Gewürze, welche den Kakaopräparaten beigemischt sind, zu achten. Die Stärkekörner fast aller Mehllarten sind größer, als die des Kakao; am ähnlichsten ist noch die Eichelstärke.

Zum Nachweise von Hasel-, Erd- etc. Nüssen sucht man am besten nach Fragmenten der Samenhaut.

Über die Ermittlung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao siehe A. Goske, Ztschr. öff. Chem. 1902. 8, 22.

Siehe auch A. Tschirch u. O. Oesterle, Anatom. Atlas der Pharmakognosie u. Nahrungsmittelkunde, 24. — J. Möller, Mikroskopie der Nahr- u. Genußm. etc.

Über den quantitativen Nachweis von Kakaoschalen siehe F. Filsinger, Ztschr. öff. Chem. 1899. 5, 27. 391. — P. Welmans, Das. 1899. 5, 479 und 1901. 7, 491. (Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Schalen können geben die Erhöhung der Asche, der Jod- und Säurezahl des Fettes, der in kaltem Wasser löslichen Substanz, der Furfurolzahl, die Erniedrigung des N-Gehaltes.)

Anhaltspunkte zur Beurteilung.¹

1. Kakaomasse, Kakaopulver, ebenso Schokolade dürfen keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Mehl, Stärke etc.), keine Zusätze von Kakaoschalen, von Gelatine, Tragant, Dextrin und keine fremden Mineralbestandteile (soweit sie nicht durch das Aufschließen hinein gelangen) und keine fremden tierischen und pflanzlichen Fette enthalten. Bei Schokoladen ist ein bis 1% steigender Zusatz von Gewürzen gestattet.

2. Kakaomasse enthält 2—5% Asche und 48—54% Fett.

3. Kakaopulver enthält wechselnde, d. h. willkürliche Mengen Fett und es wird daher, je nachdem mehr oder weniger Fett entzogen wurde,

¹ Nach den Vereinb.

der Aschengehalt größer oder kleiner sein. Deshalb ist der gefundene Aschengehalt auf Kakaomasse mit ca. 50% Fett, oder auf fettfreie Kakaomasse umzurechnen und wird daher der Aschengehalt nach dieser Umrechnung

a) bei nicht mit Alkalien aufgeschlossenem Kakaopulver derselbe sein müssen, wie bei Kakaomasse,

b) bei mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossenem Kakao ein größerer sein, doch darf die Zunahme 2% des entölten Pulvers nicht übersteigen.

Der Wassergehalt des käuflichen Kakaopulvers soll nicht über 10% gehen.

4. Schokoladen (auch Couvertüren) enthalten wechselnde Mengen von Zucker und Fett. Ihr Aschengehalt soll nicht unter 1% und nicht über 2.5% betragen; der Wassergehalt normaler Schokolade beträgt höchstens 2%. Zucker und Fett sollen in guter Schokolade zusammen nicht mehr als 85% betragen. Schokoladen, welche Mehl enthalten, müssen mit einer diesen Zusatz anzeigenden, deutlich erkennbaren Bezeichnung versehen sein; auch sollte die Größe des Mehlsatzes angegeben werden.

Siehe auch: Die Beschlüsse des Vereins schweizer. analytischer Chemiker, betr. d. Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade. Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 168. — Den betr. Entwurf für den codex aliment. austriacus, Ztschr. für Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk. 1895. 9, 101. — Das Belgische Gesetz, betr. den Verkehr mit Kakao u. Schokolade. Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 198.

Das Wasser.

Literatur: R. Bunsen, Anleitung zur Untersuchung von Aschen und Mineralwässern. Heidelberg 1874. — F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung etc. Berlin 1902; Ders., Chemische Technologie des Wassers. Braunschweig. — E. Frankland, Water Analysis. London 1889. — R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. Braunschweig 1875. — A. Hilger, Vereinbarungen betr. Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln. Berlin 1885. — J. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel. Berlin; Ders., Die Verunreinigung der Gewässer etc. Berlin 1899. — F. Löffler, Oesten u. R. Sendtner, Wasserversorgung, Wasseruntersuchung und Wasserbeurteilung. Weyls Handb. d. Hygiene. Jena 1896, Bd. I, Abt. II. — C. Mez, Mikroskop. Wasseranalyse. Berlin 1898. — Ohlmüller, Die Unters. des Wassers. Berlin 1897. — E. Reichardt, Grundlagen zur Beurteilung des Wassers. Halle 1880. — Vereinbarungen für das Deutsche Reich. Berlin 1899. — G. Walter, A. Gärtner, Handb. der Untersuchung u. Beurteilung der Wässer. Braunschweig 1895. — J. A. Wanklyn, Analyse des Wassers, übersetzt von H. Borkert. Charlottenburg 1893. — G. Wolffhügel, Wasserversorgung (von Pettenkofer u. von Ziemssen: Handb. d. Hyg. II, 1. Abt. 2. Hälfte. Leipzig 1882).

Röttger, Nahrungsmittelchemie. 2. Aufl.