Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5.

1. März 1905.

9. Band.

Die Kakaobohnenasche und ihre natürliche Alkalität.

Von

A. Froehner und H. Lührig.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Chemnitz.

Nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genußmittel soll bei der Aufschließung von Kakaomassen nur soviel Alkali zugesetzt werden, daß die dadurch bedingte Gewichtszunahme zwei Prozente der entölten, also etwa der Hälfte des ursprünglichen Fettgehalts beraubten Kakao-masse nicht übersteigt. Die Ausführungsbestimmungen zum Gesetze vom 22. April 1892, betreffend Vergütung des Kakaozoll bei der Ausfuhr von Kakaomassen, vom 1. Juli 1896 bzw. deren Änderungen vom 3. November 1898 setzen im Handel zulässige Kakaos voraus, denen Alkalien bis zum Höchstbetrage von 3% zugesetzt sind. Nach dem Spezialwerk von Zipperer: Die Schokoladenfabrikation, Berlin 1901, S. 205 und 232, sollen normalerweise $1\frac{1}{2}$ —2, höchstens aber bis 3 Teile Alkali auf 100 Teile entfetteten Kakao kommen. Man geht wohl nicht fehl mit dem Schlusse, daß 2% Alkali für die Aufschliessung völlig genügen, daß aber Kakaos mit 3% Alkali eben noch statthaft sind. Erfahrungsgemäß wird durch den diskreten Zusatz von Alkalien die Entwicklung des Kakao-Aromas bei der Aufschließung begünstigt, auf der anderen Seite soll dagegen ein Zuviel an Alkali direkt schädigend auf letzteres einwirken, sodaß sich jeder übermäßige Zusatz von Alkali eigentlich von selbst verbieten sollte. Vom Standpunkte des Nahrungsmittel-Chemikers muß jedes Übermaß an Potasche nicht nur direkt als eine wertlose Beschwerung des Kakaopulvers angesehen werden, sondern auch indirekt, da das fein verteilte Salz insofern noch nachteilig wirkt, als es das Bestreben hat, Wasser aus der umgebenden Luft anzuziehen, wodurch der Feuchtigkeitsgehalt des Kakaopulvers gleichfalls eine Erhöhung erfährt, womit eine abermalige Wertverminderung verknüpft ist. Wer sich an die Forderungen der „Vereinbarungen“ nicht für gebunden hält, für den dürften Zusätze bis höchstens 3% Alkali als das äußerste noch zulässige Maß gelten, zumal obendrein dadurch den Bedürfnissen einer realen Fabrikation in weitestem Maße Rechnung getragen wird.

Als hier in Frage kommende Aufschließmittel sind zu erwähnen: Kohlensäueres Kalium, ferner Kohlensäueres Natrium und Kohlensäueres Magnesium, letzteres meist nur in Verbindung mit dem vorletzt genannten Salz.

Zur Ermittlung des „zugesetzten“ Alkalis im Puderkakao schlägt Zipperer vor, die aus 5 g Kakaopulver erhaltene Asche mit destilliertem Wasser in ein Becherglas zu spülen, zum Sieden zu erhitzen, nach dem Absitzen vom Ungelösten abzufil-

trieren und das Filter gut nachzuwaschen. Alsdann gibt man 5 ccm Normal-Schwefelsäure zum Filtrat, erhitzt zum Sieden und titriert mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ N.-Kalilauge zurück. Man erhält so die Menge des zugefügten kohlensauerer Alkalis zuzüglich derjenigen Menge Karbonat, welche im Kakao normal vorhanden und aus den organisch saueren Salzen beim Veraschen gebildet worden ist. Zipperer beklagt weiterhin die Unsicherheit der Methoden und erwähnt, daß selbst nebeneinander ausgeführte Bestimmungen selten gleiche Resultate ergeben und Differenzen bis zu 0,3 % des berechneten Alkalis vorkommen könnten. Er bezeichnet es weiter als sehr wünschenswert, wenn über die zu befolgenden analytischen Methoden eine Einigung erzielt und die Art der Berechnung genau festgestellt würde.

Wir anerkennen die Berechtigung dieser Forderungen, verkennen aber nicht, daß bei Anwendung der erwähnten Methode nur die wasserlöslichen Zusätze, wie Potasche und Soda ermittelt werden können, nicht aber auch die wasserunlöslichen Salze wie Magnesiumkarbonat, obwohl diese gleichfalls zur Beschwerung des Kakaopulvers beitragen können. Für die Höhe des Abzuges (natürlicher Alkaligehalt der Kakaواسche) bilden neben den individuellen Erfahrungen der einzelnen Gutachter meist wohl die Zahlen die Grundlage, welche Welmans ermittelt hat und die Zipperer in dem genannten Werke auf Seite 250 anführt. Darnach finden sich im natürlichen Kakao höchstens 5,5 % Asche, von welcher der in Wasser lösliche Teil immer kleiner ist als der in Wasser unlösliche, und 1,2 % Alkali ($= K_2CO_3$), beides bezogen auf Puderkakao mit $33\frac{1}{3}$ % Fett.

Die Alkalitätswerte schwanken bei den mitgeteilten 8 Proben zwischen 0,436 und 1,169 % und ergeben im Mittel 0,648 % Potasche.

Veranlaßt durch einige praktische Fälle ließen wir es uns angelegen sein, diesen Fragen näher zu treten, speziell die statistischen Angaben von Welmans über den Alkaligehalt der natürlichen Kakaobohnen nachzuprüfen und durch weitere Untersuchungen zu vervollständigen.

Die Firmen J. G. Hauswaldt-Magdeburg, P. W. Gaedke-Hamburg und die Reichard Compagnie in Wandsbeck stellten uns auf Ersuchen bereitwilligst das von ihnen vorwiegend verarbeitete Material zur Verfügung, und zwar in Gestalt der ungeschälten Kakaobohnen und z. T. auch der korrespondierenden geschälten und gerösteten Muster.

Die untersuchten Muster waren folgende:

Ceylon: Gleichmäßig hellbraun, flach, 14×20 —25 mm, Schale locker spelzig, Bruch hellbraun.
Maracaibo: Fleckig braunrot, rundlich, 12 — 15×20 —24 mm, Schale locker spelzig, Bruch hellbraun.

Accra: Hellbraun, flach, 10 — 15×16 —25 mm, Schale spröde, festhaftend, Bruch schwarzbraun; 100 Stück = 97 g.

Machala: Schmutzig braunfleckig, rundlich, 12 — 15×20 —25 mm, Schale holzig, festhaftend, Bruch braun, 100 Stück = 141 g.

Samana: Hellbraunfleckig, ungleichmäßig rundlich, 10 — 15×15 —25 mm, Schale spelzig, fest, zahlreiche Zwillingbohnen, Bruch braun; 100 Stück = 114 g.

Java: Glatt, hellbraun, rundlich, 12 — 16×24 —25 mm, Schale spelzig, ablösbar, Bruch hellbraun.

Thomé: Bläßrotbraun, mattglänzend, 10 — 15×16 —25 mm, Schale spröde, ablösbar, Bruch schwarzbraun; 100 Stück = 97 g.

Caracas: Mattrostbraun bzw. ockerfarbig gleichmäßig; 10 — 17×20 —24 mm, Schale zäh und fest, Bruch hellbraun; 100 Stück = 123 g.

Ariba: Fleckig hellbraun, ungleichmäßig, 12—17 × 20—27 mm, Schale holzig, ablösbar, Bruch braun; 100 Stück = 152 g.
Bahia: Schmutzig graubraun, länglich rundlich, 10—12 × 24—25 mm, Schale holzig, ablösbar, Bruch braun; 100 Stück = 106 g.
Soconusco: Leberbraun, flach, runzelig, 11—18 × 22—24 mm, Schale dick, festhaftend, Bruch schwarzbraun.
Puerto Cabello: Rostbraun, rundlich, 15—17 × 25 mm, Schale dick und spröde, Bruch schwarzbraun.
Trinidad: Glänzend braunfleckig, flach, 10—15 × 17—25 mm, Schale holzig, ablösbar, Bruch schwarzbraun; 100 Stück = 102 g.
Kamerun: Bläurotbraun, mattglänzend, gleichmäßig flach, 10—15 × 17—25 mm, Schale holzig, fest, Bruch braun; 100 Stück = 106 g.
Jamaica: Rotbraun, flach und runzelig, geschrumpft, viel Bruch, ungleichmäßig, Schale spelzig, Bruch braun; 100 Stück = 100 g.

Die Bohnen wurden von uns selbst sorgfältig geschält und Schale wie Samen dann getrennt für sich weiter verarbeitet.

Es wurde bestimmt in den geschälten Samen:

1. Feuchtigkeit, 2. Asche, 3. Gesamt-Alkalität, 4. wasserlösliche Alkalität und 5. Differenz als unlösliche Alkalität.

Die Feuchtigkeit wurde durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Wassertrockenschrank bestimmt.

Die Asche wurde ermittelt durch Verkohlen von 5 g in der durch schrägliegenden Asbestring geschützten Platinschale auf kleiner Flamme, Auslaugen und schwaches Glühen ohne vorheriges Befeuchten mit Ammonkarbonat.

Sie wurde darauf zur Bestimmung der Gesamtalkalität mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure und 25 ccm Wasser versetzt, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und mit $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge unter Benutzung empfindlichen Lackmuspapieres zurücktitriert.

Zur Ermittlung der wasserlöslichen Alkalität wurde anfangs versucht, die Asche mit heißem Wasser auf dem Filter auszulaugen. Gelingt dies auch in einzelnen Fällen ziemlich rasch, so reagierte in anderen Fällen das Waschwasser noch nach Verbrauch eines halben Liters deutlich alkalisch, sodaß bei der großen Verdünnung der geringen Alkalimengen im Filtrat die Empfindlichkeit der Indikatoren in Frage gestellt und die Resultate ungenau wurden.

Auf diese Erscheinungen dürfte die von Zipperer bemängelte Ungenauigkeit der Methode vielleicht am leichtesten zurückzuführen sein. Welchen Einfluß z. B. die Flüssigkeitsmenge ausübt, in welcher die Titration vorgenommen wurde, möge folgendes Beispiel veranschaulichen:

5 ccm einer Lösung von Kaliumkarbonat verbrauchten, in gleicher Weise wie die Aschenextrakte behandelt, mit Kongorot als Indikator:

Direkt	1,32 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure = 0,910 % K_2CO_3
Verdünnt mit 50 ccm Wasser	1,34 " " = 0,925 " "
" " 100 " "	1,72 " " = 1,187 " "
" " 200 " "	1,82 " " = 1,256 " "
" " 450 " "	1,88 " " = 1,297 " "

Es geht daraus hervor, daß eine Verdünnung auf 50 ccm die Resultate praktisch erheblich noch nicht beeinflußt.

Um diesen Fehlerquellen aus dem Wege zu gehen und in einheitlicher Weise zu arbeiten, verfahren wir deshalb in der Folge so, daß wir die Asche von 10 g

Kakao mit etwa 50 ccm heißem Wasser in ein Kölbchen von 100 ccm Inhalt spritzten, eine Viertelstunde auskochten und nach dem Erkalten auf 100 ccm auffüllten. Vom klaren Filtrate wurden dann 50 ccm mit 5 ccm (bezw. mehr) $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure einige Zeit aufgeköcht und der Säureüberschuß mit $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge zurücktitriert.

Zur Prüfung der Verfahren wurden folgende Versuche angestellt:

1. 10 g Kakao (No. 16 der Tabelle) wurden nach Zusatz von 0,1922 g Kaliumkarbonat in wässriger Lösung verascht. Es betrug, berechnet auf 100 g wasserfreie Substanz:

Die wasser- lösliche Alkalität $\left\{ \begin{array}{l} \text{mit Zusatz} \dots\dots 35,4 \text{ ccm N.-Säure} = \text{K}_2\text{CO}_3: 2,44\% \\ \text{ohne Zusatz} \dots\dots 9,5 \text{ " " " " " } 0,66 \text{ " ; es bleiben daher} \\ \text{für zugesetztes Alkali } 25,9 \text{ ccm N.-Säure} = \text{K}_2\text{CO}_3: 1,78\% \text{ gegen } 1,92\% \end{array} \right.$

No.	Bezeichnung	Feuchtigkeit		In wasserfreier Substanz							
				Asche %		Aschen-Alkalität für 100 g					
		roh	ge- röstet	roh	ge- röstet	Gesamt-		wasser- unlöslich		wasser-	
						ccm Normal-Säure					
						roh	ge- röstet	roh	ge- röstet	roh	ge- röstet
1	Ceylon I, 1	5,43	3,77	4,48	4,50	37,8	40,5	18,8	21,8	19,0	18,7
2	Ceylon III, 2	4,02	—	3,35	—	39,1	—	28,1	—	11,0	—
3	Maracaibo I, 2	5,39	3,42	4,48	4,45	44,7	45,4	23,3	24,3	21,4	20,0
4	Accra I, 3	5,51	4,29	3,42	3,49	34,0	37,3	22,6	26,9	11,4	10,4
5	Accra II, 4	5,21	—	3,22	—	34,4	—	18,1	—	16,3	—
6	Machala I, 4	5,52	2,87	3,85	3,74	33,0	34,9	25,1	25,6	7,9	9,3
7	Machala II, 1	5,42	—	3,47	—	32,2	—	25,6	—	6,6	—
8	Machala III, 4	3,98	—	3,59	—	35,0	—	25,3	—	9,7	—
9	Samana I, 5	5,52	2,45	3,62	3,69	36,1	36,3	25,0	24,6	11,1	11,9
10	Samana II, 3	5,34	—	3,74	—	34,4	—	25,6	—	8,8	—
11	Java I, 6	4,39	3,45	3,63	3,58	41,7	41,2	29,5	28,1	12,2	13,1
12	Thomé superior I, 7 . .	4,42	3,54	2,82	2,75	26,0	26,1	21,1	21,0	5,1	5,1
13	Thomé ordinär I, 8 . .	4,58	1,64	3,45	3,67	34,4	37,8	23,9	27,6	10,5	10,2
14	Thomé II, 8	4,06	—	2,69	—	27,0	—	23,0	—	4,0	—
15	Caracas I, 9	5,29	1,68	3,46	3,96	41,4	40,2	30,0	29,9	11,4	10,3
16	Caracas II, 7	5,13	—	3,56	—	39,7	—	30,2	—	9,5	—
17	Ariba I, 10	4,88	1,43	3,79	3,85	37,5	36,2	30,7	27,2	6,8	9,0
18	Ariba II, 9	4,58	—	3,57	—	35,7	—	29,4	—	6,3	—
19	Ariba III, 1	4,23	—	3,70	—	36,1	—	27,8	—	8,3	—
20	Bahia I, 11	5,60	3,55	3,25	3,12	32,9	32,6	23,9	25,6	9,0	7,0
21	Bahia II, 2	5,20	—	2,97	—	33,2	—	25,3	—	7,9	—
22	Bahia III, 5	3,55	—	2,46	—	26,3	—	20,2	—	6,1	—
23	Soconusco I, 12	4,48	3,41	3,39	3,07	31,9	32,6	18,2	21,7	13,7	10,9
24	Puerto Cabello I, 13 . .	5,59	1,05	3,17	3,55	38,3	36,4	26,5	23,1	11,8	13,3
25	Trinidad II, 5	4,78	—	2,80	—	31,0	—	22,1	—	8,9	—
26	Trinidad III, 3	3,78	—	2,77	—	30,3	—	20,4	—	9,9	—
27	Kamerun II, 6	4,39	—	2,67	—	28,7	—	21,5	—	7,2	—
28	Jamaica II, 10	4,05	—	2,65	—	28,6	—	19,7	—	8,9	—
Mittel		4,80	2,81	3,36	3,64	34,3	36,7	24,3	25,2	10,0	11,5

2. 10 g desselben Kakaos wurden mit 0,1682 g Magnesiumoxyd verrührt und verascht. Es betrug:

Gesamtalkalität mit Zusatz 128,9 ccm N.-Säure
 „ ohne Zusatz 41,7 „ „ ; es bleiben daher
 „ für zugesetztes Magnesiumoxyd 87,2 ccm N.-Säure = 1,74% gegen 1,68%

Man beobachtete bei diesem Versuch, daß durch ein bloßes Aufkochen der Asche mit der Säure die schwer löslich gewordene Magnesia nicht völlig umgesetzt wurde; es wurde deshalb eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Die bei der Untersuchung ermittelten analytischen Werte sind aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen:

		Berechnet auf wasserfreien Puderkakao (nach Abzug von 30% Fett)										Auf 100 Teile Asche kommen Teile Kalium- karbonat	
		Asche %		Aschen-Alkalität für 100 g									
löslich		roh	ge- röstet	Gesamt-		wasser- unlöslich		wasserlöslich					
Kaliumkarbonat %				ccm Normal-Säure						Kaliumkarbonat %			
roh	ge- röstet			roh	ge- röstet	roh	ge- röstet	roh	ge- röstet	roh	ge- röstet	roh	ge- röstet
1,31	1,29	6,40	6,43	54,0	57,8	26,8	31,1	27,2	26,7	1,88	1,84	29,4	28,6
0,76	—	4,79	—	55,8	—	40,1	—	15,7	—	1,08	—	22,5	—
1,48	1,45	6,40	6,36	63,8	64,8	33,2	34,8	30,6	30,0	2,11	2,07	33,0	32,5
0,79	0,72	4,90	4,99	48,6	53,3	32,3	38,5	16,3	14,8	1,12	1,02	23,9	20,4
1,12	—	4,60	—	49,2	—	25,9	—	23,3	—	1,61	—	35,0	—
0,54	0,64	5,50	5,30	47,2	49,8	35,9	36,6	11,3	13,2	0,78	0,91	14,2	17,2
0,46	—	4,94	—	46,0	—	36,5	—	9,5	—	0,66	—	13,4	—
0,67	—	5,13	—	50,0	—	36,2	—	13,8	—	0,95	—	18,5	—
0,77	0,82	5,20	5,30	51,5	51,8	35,7	34,8	15,8	17,0	1,09	1,17	21,0	22,1
0,61	—	5,34	—	49,2	—	36,7	—	12,5	—	0,86	—	16,1	—
0,84	0,90	5,20	5,10	59,6	58,9	32,2	40,2	17,4	18,7	1,20	1,29	23,1	25,3
0,35	0,35	4,03	3,95	37,2	37,3	29,9	30,0	7,3	7,3	0,50	0,50	12,4	12,6
0,72	0,70	4,90	5,20	49,2	54,0	34,2	39,4	15,0	14,6	1,03	1,01	21,0	19,4
0,28	—	3,81	—	38,6	—	32,9	—	5,7	—	0,39	—	10,2	—
0,79	0,71	4,94	5,70	59,2	57,4	42,9	42,7	16,3	14,7	0,12	1,01	22,6	17,7
0,66	—	5,10	—	56,7	—	43,3	—	13,4	—	0,92	—	18,0	—
0,47	0,62	5,40	5,50	53,6	51,7	43,8	38,0	9,8	12,8	0,68	0,88	12,6	16,0
0,43	—	5,10	—	51,0	—	42,0	—	9,0	—	0,62	—	12,1	—
0,57	—	5,29	—	51,6	—	39,7	—	11,9	—	0,82	—	15,5	—
0,62	0,48	4,64	4,46	47,0	46,6	34,1	36,6	12,9	10,0	0,89	0,69	19,2	15,5
0,55	—	4,24	—	47,3	—	36,0	—	11,3	—	0,78	—	18,4	—
0,42	—	3,51	—	37,6	—	28,9	—	8,7	—	0,60	—	17,1	—
0,95	0,75	4,85	4,40	45,6	46,6	26,0	31,0	19,6	15,6	1,35	1,08	27,8	24,5
0,81	0,92	4,53	5,10	54,7	52,0	37,9	33,0	16,8	19,0	1,17	1,31	25,9	25,7
0,61	—	4,06	—	44,3	—	31,5	—	12,8	—	0,88	—	22,0	—
0,68	—	3,96	—	43,3	—	29,1	—	14,2	—	0,98	—	24,7	—
0,50	—	3,81	—	41,0	—	30,7	—	10,3	—	0,71	—	18,6	—
0,61	—	3,79	—	40,9	—	28,3	—	12,6	—	0,87	—	23,0	—
0,69	0,79	4,80	5,20	49,0	52,4	34,9	35,9	14,3	16,5	0,99	1,14	20,4	21,4

Die Differenzen in den bei natürlichen und gerösteten Kakaobohnen ermittelten Zahlen ($\pm 3,5$ ccm = $0,24\%$ Kaliumkarbonat) sind nicht so groß, daß sie nicht durch Unterschiede in der Mischung der korrespondierenden Proben erklärt werden könnten. Im Mittel liegen die Zahlen für gerösteten Kakao wenig höher als für natürlichen, allerdings in einem für praktische Zwecke unerheblichem Maße.

Der Aschengehalt ist am größten — $4,5\%$ — bei einem Ceylon und Maracaibo, am geringsten — $2,46\%$ — bei einem Bahia. Er schwankt auch bei Mustern mit derselben Handelsbezeichnung erheblich; so zeigen die drei Bahia 3,25, 2,97 und $2,46\%$. Das Mittel beträgt $3,36\%$ für wasserfreie Kakaomasse, entsprechend $4,8\%$ in teilweise entfettetem Puderkakao. Alle ermittelten Werte bleiben innerhalb der in den Vereinbarungen gezogenen Grenzen; dagegen wird die von Zipperer angegebene Zahl 5,5 (berechnet auf Puderkakao) von Maracaibo (No. 3) und einem Ceylon (No. 1) wesentlich überschritten.

Das letztere gilt auch bezüglich der wasserlöslichen Alkalität, die bis auf $2,11\%$ Kaliumkarbonat¹⁾ gegen 1,2 bei Zipperer ansteigt. Bei den zwei auffälligen Mustern eine vorherige Behandlung mit Alkalien anzunehmen, erscheint nach den Angaben des Lieferanten, sowie aus dem Grunde nicht angängig, weil dann auch die Schalen einen erhöhten Alkaligehalt hätten aufweisen müssen, was nicht der Fall war.

Die Schwankungen in den gefundenen löslichen Alkaligehalten sind überhaupt sehr bedeutend; sie weichen bis 114% nach oben und $60,1\%$ nach unten vom Mittel $14,3$ ccm N.-Säure für 100 g Puderkakao ab; die Differenz entspricht etwa $1,75\%$ Kaliumkarbonat.

Wenn nun auch nach Angabe eines Fabrikanten die beiden Sorten Ceylon und Maracaibo zur Herstellung von Puderkakao nur vermischt mit anderen Sorten verwendbar sind, so erscheint uns doch die Beurteilung der Menge eines zugesetzten Aufschließungsmittels auf Grund der obigen Zahlen sehr zweifelhaft. Man müßte einen natürlichen Alkaligehalt von $2,11\%$ immerhin als möglich voraussetzen und würde dann der Gefahr ausgesetzt sein, einen um $1,75\%$ zu hohen Zusatz zu übersehen.

Wasserunlösliche Zusätze wie Magnesiumkarbonat entziehen sich dabei völlig dem Nachweis.

Relativ stetiger sind die für Gesamt-Alkalität und demnach auch für deren wasserunlöslichen Anteil gefundenen Werte. Die extremsten Zahlen

64,8 und 37,2 bzw. 42,7 und 25,9 ccm weichen um
30,2 und 24% bzw. 25,5 und $25,8\%$ von den Mittelzahlen,
49 ccm bzw. 34,9 ccm N.-Säure ab.

Absolut sind die Differenzen allerdings nicht geringer als bei der wasserlöslichen Alkalität; sie betragen im Höchstfalle 27,6 ccm N.-Säure = $1,90\%$ Kaliumkarbonat.

Das Urteil wird noch wesentlich erschwert, wenn das Aufschließungsmittel ganz oder teilweise Magnesiumkarbonat ist, da dieses eine wesentlich höhere Basizität besitzt als Kaliumkarbonat ($\text{MgCO}_3 = 84$, $\text{K}_2\text{CO}_3 = 138$). Ein Zusatz von 3 g Magnesiumkarbonat würde 71,4 ccm N.-Säure entsprechen, diese aber andererseits 4,73 g Kaliumkarbonat.

¹⁾ Die höchsten gefundenen Zahlen wurden mehrfach, auch noch an besonders nachbezogenem Material, wiederholt und bestätigt.

Nach alledem halten wir bei Beurteilung der Zuschläge zum Kakao die größte Vorsicht für geboten. Man kann in Anbetracht der Tatsache, daß die hochalkalischen Kakaos allein nicht verarbeitet werden, vielleicht an dem von Zipperer und Welmans vorgeschlagenen Abzug von 1,2% festhalten, da das Mittel der von uns gefundenen Zahlen diesem Werte sehr nahe kommt, muß sich aber auf die Äußerung eines Verdachtes beschränken und den Beweis dieses Verdachtes auf direkte Weise zu erbringen suchen.

Mit voller Sicherheit könnte man erst auf 3% übersteigende Zusätze schließen, wenn die wasserlösliche Alkalität 74 ccm und die wasserunlösliche 114 ccm N.-Säure für 100 g wasserfreien Puderkakao überschreiten würde¹⁾.

Auf die Beziehungen zwischen den für Asche und Gesamtalkalität gefundenen Zahlen, wie sie ähnlich auch bei den Mineralbestandteilen der Fruchtsäfte beobachtet wurde, möchten wir aufmerksam machen, wenn sich auch vorläufig in Anbetracht des spärlichen Analysenmaterials daraus kein Kriterium konstruieren läßt.

¹⁾ Selbstverständlich soll dieser Weg nicht allgemein als Richtschnur empfohlen werden, da man gegebenenfalls durch behördliche Nachforschungen und Erörterungen sowie durch Untersuchung des Rohmaterials, aus denen beschwerte Puderkakaos hergestellt sind, leicht in der Lage sein wird, den Nachweis der Verwendung unzulässiger Mengen von Alkali in einwandfreier Weise zu erbringen.

Zur Kenntnis der Kakaoschalen.

Von

H. Lührig.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Chemnitz.

Im Anschluß an die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen unternahm ich es, auch in den Schalen der geprüften Kakaobohnen einige analytische Konstanten zu bestimmen, die bei der Ableitung eines Schalenzusatzes bei Puderkakao vorwiegend noch berücksichtigt zu werden pflegen. Da die Kakaoschalen als hauptsächlichstes Fälschungsmittel der Kakaopuder in Betracht kommen, scheinen mir von diesem Gesichtspunkte aus weitere Mitteilungen über ihre Zusammensetzung nicht ganz unwichtig, zumal das in der bekannten Literatur niedergelegte Analysenmaterial nicht übermäßig reichhaltig ist.

Die Schwierigkeiten der Erkennung eines Schalenzusatzes zu Kakaopuder dürfen hier als bekannt vorausgesetzt werden, desgleichen die Unzulänglichkeit der bislang in Vorschlag gebrachten Verfahren, welche die annähernde quantitative Bestimmung eines solchen Zusatzes in genannten Präparaten bezwecken. Der Wert der Rohfaserbestimmung ist gering anzuschlagen und die aus den nach diesem Verfahren gefundenen Zahlen abzuleitenden Schlüsse sind mehr oder weniger anfechtbar, da sowohl der Rohfasergehalt der Kakaobohnen als auch derjenige der Schalen erheblichen Schwankungen unterworfen ist und somit das Operieren mit Durchschnittswerten unter Umständen zu groben Täuschungen führen kann. Ob das in Würdigung der bestehenden Schwierigkeiten vom Verbands deutscher Schokoladenfabrikanten im vorigen Jahre erlassene