

alkohol gibt sofort eine schwache, nach 10 Minuten eine starke, 1^o/₁₀iger Methylalkohol sogleich eine starke positive Reaktion.

Der Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol wird von Umberto Pazienti¹⁾ auf folgende Weise ausgeführt: 5 *ccm* des zu untersuchenden Alkohols werden mit Wasser auf 50 *ccm* verdünnt und in einen Kolben von 250 *ccm* Inhalt gegeben, welcher eine Lösung von 3 *g* Natriumpersulfat in 10 *ccm* 20^o/₁₀iger Schwefelsäure enthält. Man destilliert nun in Portionen von etwa je 2 *ccm* ab und prüft von der 5. Fraktion an mit Schryverschem Reagens. Dieses wird dargestellt, indem man auf je 10 *ccm* Flüssigkeit 2 *ccm* einer frischen, filtrierten 1^o/₁₀igen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat, 1 *ccm* 5^o/₁₀ige frische Kaliumferricyanidlösung und 5 *ccm* konzentrierte Salzsäure mischt. Bei Gegenwart von durch Oxydation des Methylalkohols entstandenem Formaldehyd tritt eine Rotfärbung auf. Nach dieser Methode lassen sich noch 4^o/₁₀ Methylalkohol nachweisen. Bei grösserem Gehalt an Methylalkohol, so dass das Destillat nach Formaldehyd riecht, muss die Destillation in grösserer Verdünnung ausgeführt werden.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Nachweis von Kakaoschalen im Kakao, mit allgemeinen Angaben über Rohfaser- und Pentosanbestimmung. Durch Bekanntmachung des Stellvertreters des Reichskanzlers vom 19. August 1915²⁾ ist es verboten, gepulverte Kakaoschalen oder Erzeugnisse, die mit gepulverten Kakaoschalen vermischt sind, zu verkaufen, feilzuhalten, bezw. sonst in Verkehr zu bringen oder aus dem Ausland einzuführen. Das Verbot erstreckt sich nicht auf Kakaoschalenteile, die in den betreffenden Erzeugnissen bei Anwendung der gebräuchlichen technischen Herstellungsverfahren als unvermeidbare Bestandteile zurückgeblieben sind. Veranlasst durch das Verbot, gebe ich an dieser Stelle ein kritisches Sammelreferat über die gesamte Methodik des Kakaoschalennachweises unter steter Berücksichtigung einer gleichartigen Arbeit von A. Beythien und P. Pannwitz³⁾.

Die bisher vorgeschlagenen Verfahren lassen sich in folgende Gruppen einordnen:

1) Boll. Chim. Farm. **54**, 738 (1915); durch Chem. Zentrbl. **87**, I, 1042 (1916).
 — 2) Gesetze und Verordn. usw. betr. Nahrungs- u. Genussm. **7**, 508 (1915).
 — 3) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **31**, 265 (1916).

1. Mechanische Trennungsvverfahren (Schlammverfahren).
2. Chemische Verfahren, beruhend auf der Bestimmung:
 - a) des Gehaltes an Rohfaser,
 - b) des Gehaltes an Pentosanen,
 - c) des Gehaltes an kennzeichnenden Aschebestandteilen (Alkalität, Phosphatrest, wasserlösliche Kieselsäure, Ferrioxyd),
 - d) des Gehaltes an Kakaorot mit Hilfe der sogen. Eisenzahl,
 - e) der Jodzahl des Fettes.
3. Mikroskopische Verfahren.

Ein Schlammverfahren wurde zuerst von F. Filsinger¹⁾ angegeben. 5 g Schokolade, bezw. Kakao werden nach ihm durch Äther entfettet, getrocknet, mit Wasser angerieben, in einen Standzylinder übergespült und mit weiterem Wasser zu einer gleichförmigen Mischung von etwa 100 *ccm* Raumerfüllung angeschüttelt. Nach einigem Stehenlassen giesst man das Aufgeschwemmte bis nahe zum Bodensatz ab, schüttelt den Rückstand mit neuem Wasser auf, lässt absitzen, giesst ab und wiederholt das alles so oft, bis alles Abschlämbare entfernt ist und das über dem Bodensatz stehende Wasser sich nicht mehr trübt, sondern nach Senkung des dichten, meist ziemlich grobpulverigen Rückstandes wieder klar erscheint. Man spült diesen auf ein tariertes Uhrglas, trocknet auf dem Wasserbade ein, lässt im Exsikkator erkalten und wägt. Nach dem Wägen weicht man den Rückstand mit Natronlauge und Glycerin auf und prüft ihn mikroskopisch darauf, ob er noch Kotyledonenteilchen enthält, oder ob vorwiegend Hülsen- oder Samenhautgewebe vertreten ist. Auch empfiehlt Filsinger, die Begutachtung auf Grund so erhaltener Ergebnisse durch Ermittlung des Rohfasergehaltes zu vervollständigen.

P. Drawe²⁾ hielt eine genauere Festsetzung der Arbeitsweise für notwendig, die er in folgender Vorschrift gibt, und die im übrigen noch, als neu, die Verwendung kochenden Wassers beim ersten Schlämmen einführt. 2 g Kakaopulver, das nicht entfettet zu werden braucht, werden in eine Porzellanschale eingewogen und mit 100 g Wasser verrührt. Unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe kocht man auf und erwärmt so lange, bis das Pulver vollständig benetzt ist und der Schaum, der von der am Pulver haftenden Luft herrührt, sich an der Oberfläche gesammelt hat und schliesslich vergangen ist. Hierauf überlässt man den Brei fünf Minuten der Ruhe und giesst dann die obere Hälfte ab, füllt die Schale wieder mit kaltem Wasser, rührt um, giesst nach einigen Minuten ruhigen Stehens wieder ab und wiederholt das so oft, bis das Schwemmwasser klar ist und man die zurückgebliebenen schweren Teile des Kakaopulvers getrennt im Wasser schwimmen und sich auf dem Boden der Porzellanschale absetzen sieht.

¹⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chemie 5, 27, 391 (1899). — ²⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chemie 9, 161 (1903).

Die Bedenken, die sich von vornherein gegen die Methode ergeben: der angebliche hohe Schalengehalt reinen Kakaos und die grossen Schwankungen bei wirklichen Schalen, führen schon zu einem wenig günstigen Urteil über sie. Es wurde durch experimentelle Nachprüfungen von F. Filsinger und W. Bötticher¹⁾, von W. L. Dubois und C. J. Lott²⁾, sowie von Fr. Schmidt und J. Görbing³⁾ bestätigt; eine Erwiderung von A. Goske⁴⁾ hat die Einwände nicht hinreichend entkräftet.

L. Kalusky⁵⁾ entfettet das Kakaopulver und behandelt es dann nacheinander mit Diastase und mit Salzsäure. Das derartig vorbereitete Material wird in einer Lösung von 210 g Chloralhydrat, 50 g Glycerin und 35 g Wasser (D. 1,50 bei 17°) in Röhrchen von besonderer Bauart zentrifugiert und der Bodensatz zur Wägung gebracht. Dessen Gewicht, multipliziert mit 3, soll dem Schalengehalt des entfetteten Kakaos entsprechen. Die Beleganalysen sind befriedigend; feinste Handelsmarken ergaben nach diesem Verfahren tatsächlich keine Schalen; in selbst bereiteten Mischungen wurde die zugesetzte Schalenmenge meist mit sehr beachtenswerter Annäherung wiedergefunden.

Weiter hat H. Grosse-Bohle⁶⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Kakaopulver mit heissem Wasser angerührt und unter näher umschriebenen Bedingungen zentrifugiert wird. Ein Teil der Schalen setzt sich hierbei als dunkelbraune Masse zu Boden, während die obere Schicht des Schleudersatzes reine rotbraune Kotyledonenmasse, die mittlere Schicht hingegen meist noch eine Mischung von Schalen- und Kotyledonenteilchen ist. Die rotbraune Schicht wird mittels eines Spatels abgetragen, der Rest abermals geschleudert, und Abtragen der rotbraunen Schicht und erneutes Schleudern so oft wiederholt, bis nur noch Schalenreste zurückbleiben. Diese werden dann, nach dem Trocknen bei 100°, gewogen. Durch die Behandlung verlieren die Schalen ziemlich genau $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes; am Ergebnis ist deshalb eine entsprechende Korrektur anzubringen. — Liegen staubfein gemahlene Schalen vor, die Verf. übrigens nur ausnahmsweise angetroffen hat, so ist die Grenze zwischen den beiderlei Anteilen des Schleudersatzes in der Farbe oft nicht deutlich unterschieden. Man muss dann zum Schluss die obere zweifelhafte Schicht allmählich abtragen, bis die mikroskopische Prüfung ergibt, dass die Schalenschicht erreicht ist.

In einer nachträglichen Veröffentlichung teilt H. Grosse-Bohle⁷⁾ mit, dass bei Untersuchungen nach seinem Verfahren eine Verwechslung von Schalen mit Kakaokeimen und grob gemahlenem Kakao (Kotyledonen-

¹⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chem. **16**, 311, 467 (1910). — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **3**, 251 (1911); durch Ztschrft. f. angew. Chem. **24**, 2377 (1911), — ³⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chem. **18**, 201 (1912). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **20**, 642 (1910). — ⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **23**, 654 (1912). — ⁶⁾ Chem. Ztg. **39**, 816 (1915), **40**, 148 (1916). — ⁷⁾ Chem. Ztg. **40**, 148 (1916).

stückchen) möglich ist. Es empfiehlt sich, zur Unterscheidung dieser Bestandteile den abgesetzten oder ausgeschleuderten Bodensatz mit Jodlösung zu färben; Kakaostärke bewahrt auch nach dem Kochen ihre Färbbarkeit.

Endlich hat J. H. Driessen¹⁾ einen besonderen Schlämmapparat und eine diesem angepasste Arbeitsweise beschrieben, mit deren Hilfe er die Schlämmanalyse des Kakaos ausführt.

Unter den chemischen Verfahren zur Prüfung auf Schalenzusatz steht die bereits von L. Legler²⁾ herangezogene Bestimmung der Rohfaser obenan. Sie wird teils nach der Weender, teils nach der von J. König angegebenen Methode, zum Teil auch nach Sondervorschriften ausgeführt.

Die Weender Methode³⁾ bedarf keiner weiteren Beschreibung. Ich erwähne nur, dass nach H. Lührig⁴⁾ eine aus Bequemlichkeitsrücksichten entspringende Abänderung des Verfahrens, bei der die $\frac{1}{2}$ stündige Einwirkung von Säure, bezw. Lauge auf dem Wasserbade vorgeommen wird, durchaus unzulässig ist; man muss vielmehr wirklich kochen.

Eine Abänderung der Weender Methode arbeitete W. Ludwig⁵⁾ aus, bei der gewisse Schwierigkeiten, die sich nach der ursprünglichen Arbeitsweise leicht bei der Filtration ergeben, vermieden werden sollen und, nach meinen Erfahrungen, tatsächlich auch vermieden werden⁶⁾. 2 g entfetteter Kakao werden mit 20 ccm 15⁰/₁₀iger Natronlauge und 60 ccm Wasser in einem 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben über kleiner Flamme 15 Minuten im Kochen erhalten. Man neutralisiert mit Salzsäure, fügt weitere 10 ccm Salzsäure (D. 1,125) hinzu und erhitzt behufs Hydrolyse der Stärke 2 Stunden im kochenden Wasserbade. Dann wird heiss über ein glattes Filter von 150 mm Durchmesser filtriert, das auf dem Filter befindliche mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich in den Kolben zurückgespritzt. Die erhaltene Aufschwemmung, die nicht mehr als 60—70 ccm betragen soll, kocht man unter Zugabe von 1 g wasserfreiem Natriumkarbonat $\frac{1}{4}$ Stunde lang; dann giesst man, noch heiss, auf ein neues Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis das ablaufende nicht mehr braun gefärbt ist. Darauf wird der Rückstand vom Filter wieder in den Kolben zurückgespült: zu der 100 ccm betragenden Flüssigkeit gibt man 5 ccm konzentrierte Salzsäure zu, kocht abermals $\frac{1}{4}$ Stunde, filtriert und wäscht aus. Dieselbe Behandlung — Auskochen mit Soda und mit Säure — wird noch einmal wiederholt und der zuletzt verbleibende Rückstand (aschehaltige

¹⁾ Pharm. Weekbl. 46, 906 (1909); durch Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 21, 122 (1911). — ²⁾ Repert. der anal. Chem. 4, 345 (1884). — ³⁾ Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker 1, 16 (1897). — ⁴⁾ Bericht über die Tätigk. d. Chem. Untersuchungsamtes Chemnitz 1905, S. 43. — ⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 12, 153 (1906). — ⁶⁾ Das Verfahren wird von Ludwig auch zur Rohfaserbestimmung im Pfeffer empfohlen.

Rohfaser) auf ein gewogenes Filter gebracht, nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schliesslich getrocknet, gewogen und verascht.

Die Methodik J. König's¹⁾ ist von Hause aus nicht speziell für Kakaountersuchungen ausgearbeitet worden, sondern soll allgemein zur Rohfaserbestimmung in Nahrungs- und Futtermitteln dienen. Sie löst in erster Linie die Aufgabe, eine pentosanfreie Rohfaser der Wägung zuzuführen, was bekanntlich für die Weender Methode nicht zutrifft. Im einzelnen beschreibt König die folgenden beiden Arbeitsweisen.

1. Behandeln unter Druck im Dampftopf (Autoklav). Je 3 g lufttrockene, d. h. 5 bis 14% Wasser enthaltende Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 g Inhalt gebracht, mit 200 *ccm* Glycerin (D. 1,230) versetzt, das auf 1 l 20 g konzentrierte Schwefelsäure enthält, und durch Rühren mit einem Glasstab verteilt, der schliesslich mit einem kleinen Rest der 200 *ccm* Glycerin abgespült wird. Die Schale mit Inhalt erhitzt man in einem Dampftopf²⁾ genau 1 Stunde lang bei genau 3 Atmosphären Druck auf genau 137°. Darauf lässt man unter Entfernung der Flamme auf 80—100° erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt ihren Inhalt mit 200 bis 250 *ccm* siedenden Wassers und filtriert heiss mittels Saugpumpe. Als Filter dient entweder eine mit Asbest belegte Siebplatte oder ein grosser Goochiegel. Die abfiltrierte Masse wird erst mit 300 bis 400 *ccm* kochend heissem Wasser, dann mit 50 *ccm* warmem, 93grad. Alkohol und zuletzt mit erwärmter Alkohol-Äther-Mischung ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Zuletzt trocknet man bei 105°—110° bis zum gleichbleibenden Gewicht, wägt und verascht. Das Gewicht des aschefreien Rückstandes entspricht der Rohfaser.

2. Kochen mit Glycerin unter gewöhnlichem Druck. 3 g lufttrockene Substanz werden in grossem Kjeldahl-Aufschlusskolben von 600 *ccm* Inhalt aus Schottischem Glase mit 200 *ccm* der oben angegebenen Glycerin-Schwefelsäure-Mischung 1 Stunde am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Der Kolben steht dabei auf einer Asbestplatte oder auf einem mit kleinem Rand und schwacher Asbestauflage versehenen eisernen Teller. Kurz, ehe die Flüssigkeit den Siedepunkt erreicht, beginnt sie meistens stark zu schäumen; man muss alsdann, und auch später beim Sieden, einige Male umschwenken. Wenn die Flüssigkeit eine Stunde gekocht hat, lässt man sie auf 80 bis 90° erkalten, verdünnt vorsichtig, unter langsamem Eingiessen und Umschwenken, mit 200 bis 250 *ccm* kochend heissem Wasser und verfährt weiter, wie zuvor beschrieben.

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 1, 3 (1898); 6, 770 (1903); 12, 336 (1906). — ²⁾ Ein Gestell zum gleichzeitigen Einsetzen von 4 Schalen in den Autoklav beschrieb König in der ersten seiner aufgeführten Abhandlungen. W. Bremer — Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 13, 488 (1907) —, der die Erhitzung in Porzellanbechern vornimmt, gab einen Autoklaveneinsatz an, der die gleichzeitige Einstellung von 8 Bechern erlaubt.

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man die Kochung mit 200 *ccm* Glycerin-Schwefelsäure-Mischung in offenen Schalen vornimmt; man erhitzt dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf 135 bis 137°.

Bei der Anwendung dieser Verfahren auf die Kakaoanalyse wurde vielfach beobachtet, dass danach keine weisse Rohfaser erhalten wurde, und es sind dementsprechende Abänderungsvorschläge für den uns beschäftigenden Sonderfall gemacht worden. F. Filsinger¹⁾ sammelt die Rückstände von der Glycerinkochung auf einem passenden Papierfilter, entwässert nach dem vollständigen Auswaschen mit kochendem Wasser auf dem Filter mit absolutem Alkohol und zieht schliesslich das mit einem Fädchen zugebundene Filter im Extraktionsapparat 6 bis 8 Stunden hindurch heiss mit Äther aus. «Nur auf solche Weise gelang es, die Rohfaser vollständig fett- und genügend farbstofffrei zur Wägung zu bringen und untereinander übereinstimmende Resultate zu erhalten.» P. Weimans²⁾ verreibt die nach König auf Asbest abfiltrierte Rohfaser anhaltend im Porzellanmörser mit siedendem Alkohol, filtriert dann aufs neue über Asbest und wäscht nun mit siedendem Alkohol nach, bis derselbe farblos abläuft.

Vor allem haben aber H. Matthes und F. Müller³⁾ eine Abänderung befürwortet, mittels deren «wesentlich andere und zwar richtigere Werte erhalten» werden. Die mit 300 *ccm* heissem Wasser vorschriftsmässig verdünnte Kochung soll man bei Kakaowaren bis zum anderen Tage sich absetzen lassen und dann erst vorsichtig durch ein Asbestfilter abdekantieren. Man kann so bis auf 60 bis 80 *ccm* Rückstand schnell abfiltrieren. Die zurückbleibenden 60 bis 80 *ccm* werden mit der gleichen Raummenge Alkohol versetzt und in dem, mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase auf einem Asbestdrahtnetz mittels Pilzbrenners 5 Minuten im Kochen erhalten. Die nun tief schwarzbraun gewordene Flüssigkeit wird auf dem Asbestfilter abgesaugt und der Filterinhalt abwechselnd mit heissem Wasser und heissem Alkohol ausgewaschen, bis die Filtrate farblos ablaufen. Durch vorsichtiges Aufrühren der auf dem Filter befindlichen Masse mittels eines birnförmig verdickten Glasstabes wird das Auswaschen erleichtert. Auch ist es zweckmässig, beim Absaugen eine zweite kleinere Porzellansiebplatte auf das Asbestfilter zu legen, um ein Aufschwimmen während des Aufgiessens zu verhindern. Wenn das Filter genügend ausgewaschen ist, gibt man noch einmal etwas heissen absoluten Alkohol zu und wäscht vollends mit Äther aus. Mitgeteilte Beleganalysen lehren, dass man bei solcher Arbeitsweise bei Kakao durchschnittlich um 40 % niedrigere Rohfaserwerte erhält als nach König's Urvorschrift, dass aber andererseits diese Werte fast immer innerhalb geringer — oft nur der unvermeidlichen — Fehlergrenzen mit den nach der Weender Methode erhaltenen übereinstimmen.

¹⁾ Ztschrift. f. öffentl. Chem. 6, 225 (1900). — ²⁾ Ztschrift. f. öffentl. Chem. 7, 499 (1901). — ³⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 12, 159 (1906).

Eine ähnliche Arbeitsweise hat auch E. P. Häussler¹⁾ angewendet. Keller²⁾ hingegen verdünnt die fertig gekochte und unter 100° abgekühlte Flüssigkeit mit heissem Wasser auf etwa 1500 *ccm* und stellt über Nacht beiseite. Dann wird abgesaugt und der Bodensatz nacheinander mit heissem Wasser, heissem Alkohol und heissem Äther ausgewaschen.

J. König³⁾ hält Matthes und Müller entgegen, dass die in seiner Urvorschrift gegebene Anweisung, mit heissem Alkohol auszuwaschen, «bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft», praktisch ausreiche; die von den genannten Verfassern gefundenen Unterschiede müssten demnach andere Ursachen haben. H. Matthes und Fr. Müller⁴⁾ bleiben demgegenüber auf ihrem Standpunkt stehen und teilen mit, dass auch andere Untersuchungsanstalten die gleichen, zu hohen Werte nach König erhalten haben wie sie. Ferner vertritt H. Matthes in einer mit O. Rohdich⁵⁾ veröffentlichten Arbeit nochmals seinen Standpunkt und behauptet weiter, dass das Verfahren von W. Ludwig (S. 337) zu niedrige Werte liefert, was W. Ludwig⁶⁾ nicht zugibt, H. Matthes⁷⁾ aber aufrecht erhalten will.

H. Matthes und F. Streitberger⁸⁾ haben schliesslich, an des ersteren Einwände gegen die Rohfaserbestimmung nach König anknüpfend, es für unzulässig erklärt, die nach König erhaltene Rohfaser als Ausgangsmaterial für eine nähere Trennung in Reinzellulose, Lignin und Kutin zu benutzen, wie das, nach den von J. König, R. Murdfield und A. Fürstenberg⁹⁾ ausgearbeiteten Methoden, durch H. Fincke¹⁰⁾ geschehen war. Dem gegenüber verteidigt J. König¹¹⁾ sein Verfahren nochmals; H. Matthes¹²⁾ widerspricht abermals.

Ein völlig abweichendes Verfahren zur Rohfaserbestimmung in Kakaerzeugnissen wandte schliesslich noch E. P. Häussler¹³⁾ an. Es ist das die von Ed. Gury¹⁴⁾ abgeänderte Methode von S. Zeisel und M. J. Stritar¹⁵⁾. Nach der Urvorschrift der letzteren sollte das Untersuchungsmaterial in verdünnter Salpetersäure aufgeschwemmt und dann unter Kühlung mit 3%iger Permanganatlösung behandelt werden. Gury verfährt in folgender Weise: 1—1,5 *g* der fein gepulverten entfetteten Substanz werden 1 $\frac{1}{2}$ Stunden mit 200 *ccm* Wasser und 10 *ccm*

1) Arch. der Pharm. **252**, 426 (1914). — 2) Apoth.-Ztg. **30**, 560 (1915); durch Chem. Zentrbl. **87**, I, 119 (1916). — 3) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **12**, 161 (1906). — 4) Ztschrft. f. öffentl. Chem. **13**, 1 (1907). — 5) Pharm. Zentralhalle **47**, 1025 (1906). — 6) Pharm. Zentralhalle **48**, 21 (1907). — 7) Pharm. Zentralhalle **48**, 65 (1907). — 8) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 4195 (1907). — 9) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **12**, 385 (1906). — 10) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **13**, 265 (1907). — 11) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 46 (1908). — 12) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 400 (1908). — 13) Arch. der Pharm. **252**, 424 (1914). — 14) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **3**, 99 (1912); durch Ztschrft. f. angew. Chem. **25**, 1884 (1912). — 15) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 1252 (1902).

Milchsäure am Rückflusskühler gekocht; der abfiltrierte und ausgewaschene Rückstand wird $\frac{1}{2}$ Stunde mit 180 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Salpetersäure digeriert und danach so lange mit $\frac{3}{10}$ iger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Mischung braun wird. Man entfernt den Permanganatüberschuss mit etwas Natriumbisulfit, filtriert über Asbest, wäscht aus, zerreibt mit etwas $\frac{2,5}{10}$ igem Ammoniak, spült damit in einen Kolben und bringt auf etwa 200 *ccm*. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Erwärmen auf 60° wird wieder über Asbest filtriert, mit heissem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Darauf wird verascht; der Unterschied beider Wägungen gibt die Rohfaser. Häussler fand die in solcher Weise an Kakao gefundenen Werte ziemlich nahe übereinstimmend mit den nach seiner Abänderung (S. 340) des König'schen Verfahrens erhaltenen.

Zur Beleuchtung des Wertes der Rohfaserbestimmung für den Schalennachweis in Kakaerzeugnissen stelle ich in der Tafel auf S. 342 das statistische Analysenmaterial zusammen, wie es in den bisher schon angeführten Veröffentlichungen, sowie in Arbeiten von H. Lührig¹⁾, von H. Lührig und A. Segin²⁾, von H. Matthes³⁾, von R. Adan⁴⁾, von G. Devin und H. Strunk⁵⁾, von N. P. Booth, C. H. Cribb und P. A. E. Richards⁶⁾ und schliesslich von Prochnow⁷⁾ vorliegt. Um die Werte vergleichbar zu machen, sind sie, soweit sie nicht schon von ihren Urhebern auf fettfreie Trockenmasse bezogen wurden, von mir darauf umgerechnet worden. Bei Lührig's Kakaoschalenanalysen musste beim Umrechnen ein mittlerer Fettgehalt von $\frac{6}{10}$ eingesetzt werden, da der Verf. keine Fettbestimmungen ausgeführt hat. Bei Legler's Analysen wurde die fettfreie Trockenmasse der gerösteten Kakaobohnen = $42 \frac{10}{10}$, diejenige der Kakaoschalen = $84 \frac{10}{10}$ eingesetzt.

Ich ziehe aus dieser Zusammenstellung folgende Schlüsse: Nach der Urvorschrift von J. König und nach der ihr noch am nächsten stehenden Abänderung von Filsinger sind die Unterschiede der Rohfaserwerte der reinen Kakao's und der Kakaoschalen minder ausgeprägt als nach den übrigen Verfahren, die dann unter sich keine wesentlichen Abweichungen erkennen lassen. Diese anderen Verfahren (insbesondere Weender, Ludwig, König-Matthes) scheinen demnach zur Lösung der vorliegenden praktischen Frage besser geeignet zu sein, wobei offen bleiben kann, ob sie oder die anderen den richtigeren Ausdruck für den wahren Zellulosegehalt liefern. Proben, die nach einem dieser Verfahren weniger als $\frac{6}{10}$ Rohfaser ergeben, sind im allgemeinen unverdächtig. Findet man hingegen mehr als $\frac{8}{10}$ Rohfaser in der

1) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **9**, 265 (1905). — 2) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **12**, 164 (1906). — 3) Ztschrft. f. öffentl. Chem. **14**, 63 (1908). — 4) Bull. soc. chim. belg. **21**, 211 (1907); durch Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **16**, 420 (1908). — 5) Veröffentl. aus d. Gebiete d. Milit.-Sanitätswesens, Heft 38, S. 8 (1908). — 6) Analyst **31**, 134 (1909). — 7) Durch Chr. Ulrich, Arch. der Pharm **249**, 544 (1911).

Rohfasergehalt von Kakaoverzeugnissen.

Gesamt- zahl der suchen- den Proben	Zahl der Proben, deren Rohfasergehalt in der fettfreien Trockenmasse betrug						Angewandte Methode	Analytiker
	unter 3 0/0	3—6 0/0	6—8 0/0	8—10 0/0	10—13 0/0			
					13—16 0/0	über 16 0/0		
70	—	8	48	14	—	—	—	Beythien u. Pannwitz Lührig u. Segin Adan Legler Matthes u. Müller Devin u. Strunk Booth, Cribbu. Richards Ludwig Matthes u. Müller Matthes Prochnow Ulrich Häussler Welmans Finscke Filsinger Häussler
6	—	1	5	—	—	—	—	?
6	—	3	3	6	—	—	—	?
6	—	3	7	1	—	—	—	Weender desgl. desgl.
8	—	—	10	—	—	—	—	desgl.
10	—	3	3	—	—	—	—	Ludwig König-Matthes
6	—	3	3	—	—	—	—	desgl.
27	—	24	6	—	—	—	—	desgl.
10	—	2	1	2	1	—	—	König-Matthes
4	—	1	4	2	—	—	—	desgl.
6	—	2	1	1	—	—	—	desgl.
6	—	2	5	1	—	—	—	König-Häussler
7	—	—	4	3	—	—	—	König-Welmans
3	—	—	—	3	—	—	—	König
3	—	—	—	3	—	—	—	König-Filsinger
1	—	—	—	1	3	—	—	Gury
17	—	—	6	8	3	—	—	?
7	—	—	3	4	—	—	—	Ludwig König-Matthes desgl. König
4	—	—	—	27	15	1	1	Beythien u. Pannwitz Ludwig Matthes Ulrich Welmans
4	—	1	2	1	2	—	—	?
8	—	—	1	1	3	—	—	Ludwig König-Matthes desgl. König
4	—	—	1	7	—	—	—	?
4	—	—	—	3	1	—	—	Ludwig König
6	—	—	—	—	—	—	—	Weender desgl.
28	—	—	—	—	15	4	2	desgl.
5	—	—	—	—	—	8	3	desgl.
6	—	—	—	—	—	4	2	desgl.
1	—	—	—	—	—	1	—	desgl.
1	—	—	—	—	—	—	—	Ludwig König-Matthes
6	—	—	—	—	—	4	2	desgl.
8	—	—	—	—	—	—	3	desgl.
3	—	—	—	—	—	5	—	desgl.
3	—	—	—	—	—	3	—	desgl.
1	—	—	—	—	—	—	—	König-Welmans König

Keine Kakaos.

Schalenhalt.
Kakaos.

Kakaoschalen.

fettfreien Trockenmasse, dann ist bereits mit der Möglichkeit eines Schalenzusatzes zu rechnen; findet man mehr als 10⁰/₀, dann liegt starke Wahrscheinlichkeit vor. Im einen wie im anderen Falle liefert die Herbeiziehung der anderen, hier zu referierenden Merkmale Bestätigung oder Entkräftung des Verdachttes. Quantitative Schätzungen des Schalengehaltes sind auf Grund der Rohfaserbestimmung nicht möglich.

Die Bedeutung des Pentosangehaltes für den Schalennachweis ist wohl zuerst von O. Hehner und W. P. Skertchly¹⁾ erkannt und danach insbesondere von J. Dekker²⁾ betont und von mehreren sogleich zu erwähnenden Autoren weiter untersucht worden. Die Pentosanbestimmungen wurden zunächst in der Regel nach dem Phlorogluzidverfahren von Krüger und Tollens³⁾ ausgeführt; in neueren Arbeiten sind hierbei die von E. Kröber⁴⁾ angebrachten Verbesserungen berücksichtigt worden, über die ich deshalb hier mit berichte.

Destillation und Fällung des Destillates erfolgen in der gewohnten Weise. Zum Sammeln der Niederschläge benutzt Kröber jedoch mit Asbest beschickte Goochtiegel aus Porzellan; das Auswaschen mit 150 *ccm* Wasser von 15—20° erfolgt mit Hilfe einer schwach wirkenden Saugpumpe. Man fügt das Waschwasser stets in kleinen Anteilen zu, saugt die im Tiegel stehende Flüssigkeit nur so weit ab, dass der Niederschlag auf der Oberfläche noch eben feucht ist, fügt dann wieder Waschwasser hinzu und verfährt ebenso. Erst zum Schluss wird dann recht gründlich abgesaugt, wobei die kleinen an der Tiegelfwand haftenden Mengen des Furol-Phlorogluzids mit Hilfe der Spritzflasche leicht heruntergewaschen werden können. Das Trocknen erfolgt dann stets genau 4 Stunden bei 98,5°—100° im Wassertrockenschrank; die Tiegel werden erst in den Trockenschrank gebracht, wenn dieser die erforderliche Temperatur bereits einige Zeit erreicht hatte. Nach beendigter Trocknung werden die Tiegel nach dem Herausnehmen aus dem Trockenschrank sofort in Wäggläschen mit gut eingeschliffenen Glasstopfen gebracht, die in einem Exsikkator bereit standen. Man setzt also gleich die Stopfen wieder auf, lässt die Gläschen mit den Tiegeln im Exsikkator erkalten und wägt. Zweckmäßig bringt man auf den Boden der Wäggläschen einen spiralförmig und federnd zusammengerollten Platindraht und begegnet damit der Gefahr eines Zerbrechens beim Hineingleiten des Tiegels. — Ein Diresorzin-Gehalt des Phlorogluzins⁵⁾ ist nach Kröber ohne schädlichen Einfluss auf das Ergebnis, wenn man — wie schon Krüger und Tollens vorgeschrieben hatten — mindestens die doppelte Menge des zu erwartenden Furols an Phlorogluzin zur Fällung verwendet.

1) *Analyst* 24, 178 (1899). — 2) *Pharm. Zentralhalle* 46, 863 (1905). — 3) *Vergl. diese Ztschrft.* 40, 554 (1901). — 4) *Journ. f. Landwirtsch.* 1900, S. 357. *Vergl. auch B. Tollens, Ztschrft. f. physiol. Chem.* 36, 239 (1902). — 5) *Vergl. diese Ztschrft.* 40, 553 (1901)

Bei dieser Arbeitsweise nach Kröber muss die Umrechnung von gewogenem Furol-Phlorogluzid auf Pentosen und Pentosane mittels etwas anderer Faktoren als den früher von Krüger und Tollens benutzten erfolgen. Kröber hat zur Erleichterung der Umrechnung eine Tafel berechnet, die für Phlorogluzidmengen von 30—300 mg je die entsprechenden Werte unmittelbar entnehmen lässt. Diese Tafel ist an den oben zitierten beiden Stellen (S. 343, Anm. 4) vollständig abgedruckt; ich gebe hier nur folgenden, von E. Kröber, C. Rimbach und B. Tollens¹⁾ veröffentlichten Auszug aus derselben wieder.

Gewogene Menge Phlorogluzid <i>g</i>	Entsprechende Menge (in Gramm) an						
	Furol	Ara- binose	Araban	Xylose	Xylan	Pentose	Pento- san
0,030	0,0182	0,0391	0,0344	0,0324	0,0235	0,0358	0,0315
0,050	0,0286	0,0611	0,0538	0,0507	0,0446	0,0559	0,0492
0,074	0,0411	0,0875	0,0770	0,0726	0,0639	0,0801	0,0706
0,100	0,0546	0,1161	0,1022	0,0964	0,0848	0,1063	0,0935
0,169	0,0904	0,1919	0,1688	0,1592	0,1401	0,1756	0,1546
0,200	0,1065	0,2255	0,1984	0,1874	0,1649	0,2065	0,1817
0,300	0,1581	0,3335	0,2935	0,2784	0,2450	0,3060	0,2693

Bei Phlorogluzidmengen unter 0,030 und über 0,300 *g* ist diese Tafel nicht mehr zu verwenden; man muss vielmehr dann den um 0,0052 *g* — entsprechend der Löslichkeit des Niederschlages in der Fällungs- und Waschflüssigkeit — vermehrten Betrag des Phlorogluzids mit den in der nächsten Tafel enthaltenen Faktoren multiplizieren.

Gewogene Menge Phlorogluzid	Faktor zur Umrechnung auf						
	Furol	Ara- binose	Araban	Xylose	Xylan	Pen- tosen	Pento- sane
unter 0,030 <i>g</i>	0,517	1,111	0,977	0,920	0,810	1,017	0,895
unter 0,300 <i>g</i>	0,518	1,093	0,962	0,912	0,803	1,003	0,882

Gegen das, wie B. Tollens²⁾ schreibt, durch Kröber zum Abschluss gebrachte Phlorogluzin-Salzsäureverfahren hatten E. Unger und R. Jäger³⁾ eingewendet, dass das dabei aus verschiedenen Ausgangsstoffen erhaltene Phlorogluzid verschiedene Zusammensetzung besäße, und dass damit ein grundsätzlicher Fehler der Methode festgestellt sei.

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 15, 477, 508 (1902). — ²⁾ Journ. f. Landwirtsch. 1900, S. 384. — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 35, 4440 (1902).

In einer weiteren Arbeit¹⁾ zeigen sie, dass bei Fällung des Furols mittels Barbitursäure diese Fehlerquelle vermieden wird. Zur Fällung des in üblicher Weise erhaltenen Destillates ist die 6fache Menge des vorhandenen Furols an Barbitursäure anzuwenden, wenn das Destillat mehr als 500 *ccm* beträgt, sogar die 8fache. Man hält die Barbitursäure in Gestalt einer Lösung von 2 *g* auf 100 *ccm* 12%iger Salzsäure vorrätig; etwaige unlösliche, verunreinigende Anteile sind abzufiltrieren. Nach Zusatz solcher Lösung zur Reaktionsflüssigkeit muss in den ersten Stunden öfter umgerührt werden. Das ausfallende Kondensationsprodukt wird im Goochtiiegel abfiltriert, ausgewaschen und 4 Stunden bei 100° getrocknet. Für je 100 *ccm* Flüssigkeit ist der gewogenen Menge Furolbarbitursäure ein Korrekturbetrag von 0,00123 *g* hinzuzuzählen; durch Multiplikation des korrigierten Wertes mit dem Faktor 0,4659 findet man die im Destillat vorhandene Furolmenge. Die Verfasser halten es für richtiger, diese zu ermitteln und nicht weiter auf entsprechende Pentose- oder Pentosanmengen umzurechnen; sie bezeichnen die prozentische Menge Furol, die ein Stoff beim Destillieren mit 12%iger Salzsäure liefert, als dessen «Furolzahl».

Reine Pentosen lassen nach diesem Verfahren das gleiche Ergebnis finden wie nach Tollens-Kröber, reine Hexosen liefern nach der Barbitursäuremethode keine Furolzahl, wohl aber eine solche mittels der Phlorogluzinmethode²⁾. Sind aber neben den Hexosen auch Pentosen zugegen, so erhöhen erstere die Furolzahl der letzteren auch beim Barbitursäureverfahren. Um richtige Furolzahlen zu gewinnen, ist es deshalb auch beim Barbitursäureverfahren erforderlich, die Hexosen auszuschalten, was nach Unger und Jäger durch Kochen mit 1%iger Salzsäure geschehen soll. Beispielsweise soll man 4 *g* Pfeffer mit 250 *ccm* 1%iger Salzsäure erwärmen, über Asbest filtrieren, den Rückstand in gewohnter Weise mit 12%iger Salzsäure destillieren und das Destillat mit Barbitursäure fällen.

In ähnlicher Weise nimmt D. H. Brauns³⁾ eine Vorbehandlung mit 2%iger Schwefelsäure vor; den gefundenen Endwert bezeichnet er als «Furfuroidgehalt».

Den Einfluss der verschiedenen Arbeitsweisen auf die Pentosanbestimmung in Kakaoerzeugnissen beleuchten die vergleichenden Untersuchungen von G. Devin und H. Strunk⁴⁾, bei denen im übrigen die nach dem Barbitursäureverfahren erhaltenen «Furolzahlen» mittels der Kröber'schen Tafel, d. h. durch Multiplikation mit 1,70, auf Pentosane umgerechnet sind. Ich stelle die betreffenden Ergebnisse hier zusammen.

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 1222 (1903); vergl. die kurze Erwähnung diese Ztschrft. **42**, 798 (1903). — 2) Vergl. auch die geringen Furolbeträge, die C. Rimbach — Ztschrft. f. angew. Chem. **15**, 508 (1902) — nach der Phlorogluzinmethode fand. — 3) Pharm. Weekbl. **46**, 326 (1909); durch Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **19**, 391 (1910). — 4) Veröff. a. d. Gebiete d. Militär-Sanitätsw. Heft 38, S. 8 (1908).

Untersuchungs- methode	Pentosengehalt in Prozenten der fettfreien, Trockenmasse									
	Kakaobohnen					Kakaoschalen				
	Ariba	Caracas	San Thomé	Kamerun	Samoa	Ariba	Caracas	San Thomé	Kamerun	Samoa
a) Phlorogluzinmethode direkt	3,10	3,96	2,72	3,88	1,45	7,02	8,00	5,01	7,96	4,85
nach Entfernung der Hexosen	—	—	—	—	—	—	5,05	3,56	—	—
b) Barbitursäuremethode nach Entfernung der Hexosen	0,98	1,68	1,32	1,57	1,09	4,35	5,28	3,00	3,52	3,62

Versuche, die die Ergebnisse der beiden Verfahren ohne vorherige Entfernung der Hexosen zu vergleichen gestatten, hat Prochnow¹⁾ angestellt, sie ergaben:

Untersuchungs- methode	Pentosengehalt in Prozenten der fettfreien Trockenmasse		
	Kakaoschalen		
	Bahia	San Thomé	Trinidad
Phlorogluzinmethode . . .	9,63	7,75	8,38
Barbitursäuremethode . . .	8,59	6,34	7,16

Man erkennt, von wie grossem Einfluss die gewählte Arbeitsweise auf das Ergebnis ist, und dass demnach nur nach demselben Verfahren erhaltene Werte vergleichbar sind. Da das Analysenmaterial nach der Barbitursäuremethode verhältnismässig gering ist — ausser den eben wiedergegebenen sind mir nur noch Angaben von R. Jäger²⁾ bekannt —, beschränke ich mich in der folgenden Tafel auf eine Statistik der ohne vorherige Entfernung der Hexosen nach der Phlorogluzinmethode erhaltenen Ergebnisse. Ausser den von mir bereits zitierten Arbeiten ist noch die Mitteilung von A. D. Maurenbrecher und B. Tollens³⁾ berücksichtigt; teilweise sind Umrechnungen in dem auf S. 341 angegebenen Sinne erforderlich gewesen.

¹⁾ Durch Chr. Ulrich, Arch. Pharm. **249**, 549 (1911). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **10**, 761 (1905). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 3577 (1907).

Pentosangehalt von Kakaoerzeugnissen
(Phlorogluzinmethode).

Gesamtzahl der untersuchten Proben	Zahl der Proben, deren Pentosangehalt in der fettfreien Trockenmasse betrug					Analytiker
	unter 3 ⁰ / ₁₀	3—5 ⁰ / ₁₀	7 ⁰ / ₁₀	7—9 ⁰ / ₁₀	über 9 ⁰ / ₁₀	
Reine Kakaos.	5	—	—	5	—	Dekker Lührig u. Segin Maurenbrecher u. Tollens Adan Devin u. Strunk Ulrich
	20	4	16	—	—	
	1	—	—	1	—	
	6	3	3	—	—	
	10	3	7	—	—	
	8	—	8	—	—	
Schalenhaltige Kakaos.	8	—	5	3	—	Ulrich
Kakaoschalen.	7	—	—	—	7	Dekker Lührig u. Segin Maurenbrecher u. Tollens Adan Devin u. Strunk Prochnow Ulrich
	8	—	—	1	5	
	1	—	—	—	1	
	6	—	—	—	2	
	5	—	1	1	3	
	3	—	—	—	2	
	8	—	—	—	2	

Der Pentosangehalt der Kakaoschalen übersteigt demnach meistens 7⁰/₁₀ der fettfreien Trockenmasse, derjenige des reinen Kakaos bleibt in der Regel unter 5⁰/₁₀ zurück; Werte zwischen 5 und 7⁰/₁₀ legen den Verdacht einer Verfälschung durch Schalen nahe¹⁾. Aber sie begründen eben nichts mehr als einen Verdacht; zum endgültigen Beweis ist auch hier die Herbeiziehung weiterer Merkmale erforderlich. So dient die Pentosanbestimmung gleich der Rohfaserbestimmung im wesentlichen nur als unterstützendes Moment, und sie ist zu quantitativen Schätzungen des Schalengehaltes nicht brauchbar.

Verschiedentlich hat man versucht, ein schärferes Kennzeichen herauszuarbeiten, indem man, statt der Gesamtpentosane, einzelne Gruppen derselben ermittelte. In diesem Sinne benutzte Brauns die oben (S. 345) bereits erwähnten «Furfuroide». Er fand an solchen im reinen Kakoapulver 0,05—0,07⁰/₁₀, in Kakaoschalen aber

¹⁾ Wenn Beythien und Pannwitz (a. a. O. S. 270) meinen, dass die Werte von Devin und Strunk aus der Reihe der übrigen fallen, so kommt das daher, dass sie deren nach dem Barbitursäureverfahren erhaltenen Werte heranzogen, statt der nach der Phlorogluzinmethode erhaltenen.

1,1—1,6 ‰. Nach M. Greshoff¹⁾ ist der Furfuroidgehalt reinen Kakaos höchstens 0,1 ‰. Weitere Erfahrungen scheinen noch nicht vorzuliegen; doch möchte ich glauben, dass bei dem geringen Unterschied zwischen dem Gehalt des Kakaos und der Schalen und der Fehlergrösse der Furfuroidbestimmung erst erhebliche Zusätze sicher erkannt werden können und das Verfahren eher weniger als die Gesamt-Pentosanbestimmung leistet denn mehr.

J. Dekker²⁾ hält die Methylpentosane für kennzeichnende Bestandteile der Kakaoschalen. Ist in dem Destillate von 3 g der Kakaoprobe mit 250 ccm 12 ‰iger Salzsäure Methylfurool — d. h. das Reaktionsprodukt aus Methylpentosen, z. B. Rhamnose³⁾ — nachweisbar, dann ist nach Dekker der Kakao jedenfalls nicht rein und eine Verfälschung mit Schalen wahrscheinlich; die mikroskopische Untersuchung soll dann den Ausschlag geben. Dekker benutzte für den (qualitativen) Nachweis des Methylfurools das spektroskopische Verfahren von Widtsoe und B. Tollens⁴⁾. Diese erwärmen etwas Destillat mit der gleichen Raummenge konzentrierter Salzsäure gelinde und bringen das Probierröhr vor den Spalt des Spektralapparates. Bei Gegenwart von Methylfurool bemerkt man ein dunkles Absorptionsband zwischen Grün und Blau. Die Prüfung wurde später von K. Oshima und B. Tollens⁵⁾ dahin abgeändert, dass der Mischung des salzsauren Destillates mit der gleichen Raummenge konzentrierter Salzsäure noch etwas einer Lösung von Phlorogluzin in Salzsäure (D. 1,06) hingefügt wird. Man lässt 5 Minuten stehen und prüft die über dem ausgeschiedenen Phlorogluzid sich klärende Flüssigkeit vor dem Spektroskop. Sie ist bei Gegenwart von Methylfuroolphlorogluzid gelbrot und gibt ein dunkles Absorptionsband am Anfang des Blau. Nach Versuchen von G. Devin und H. Strunk⁶⁾ an Methylfuroollösungen liegt beim Kakao die Grenze der Nachweisbarkeit von Methylpentosen nach dem Verfahren von Widtsoe und Tollens zwischen 0,5 und 0,8 ‰, während nach Oshima und Tollens 0,3 ‰ noch einen deutlichen Absorptionsstreifen gaben. Diese Angaben gelten für eine Einwaage von 5 g Kakao und Erzielung von 400 ccm salzsaurem Destillat, sowie für eine 10 cm dicke Absorptionsschicht.

Ein Verfahren zur quantitativen Trennung der Methylpentosen von den sonstigen Pentosen haben W. B. Ellett und B. Tollens⁷⁾ ausgearbeitet, das auf der Löslichkeit des Methylfuroolphorogluzids in Alkohol beruht. Der Goochtiiegel mit dem in gewohnter Weise erhaltenen Gesamtphlorogluzid wird in ein kleines Becher-

1) Pharm. Weekbl. **46**, 301 u. 323 (1909); durch Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **19**, 359 (1910). — 2) Pharm. Zentrallhalle **46**, 863 (1905). — 3) Vergl. E. Votoček, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1195 (1897). Vergl. auch diese Ztschrft. **55**, 151 (1916). — 4) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 143 (1900). — 5) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 1425 (1901). — 6) Veröffentl. a. d. Geb. d. Militär-Sanitätsw. Heft 38, S. 13 (1908.) — 7) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 492 (1905).

glas gestellt. In den Tiegel giesst man hiernach 15—20 *ccm* 95 grädigen Alkohol, erwärmt 5 bis 10 Minuten auf dem Wasserbade auf etwa 60° und saugt hierauf ab. Bei Gegenwart von Methylfurolphlorogluzid erhält man hierbei ein bräunliches Filtrat. Der Tiegel wird darauf wieder in ein Becherglas zurückgebracht und die Behandlung mit Alkohol 2 bis 3 mal wiederholt, bis ein farbloses Filtrat erfolgt. Dann wäscht man mit 150 *ccm* Wasser aus, trocknet im Wassertrockenschrank, wobei man dem Tiegel eine liegende Lage gibt, und wägt. Die Differenz gegenüber dem ursprünglichen Gesamtgewicht der Phlorogluzinfällung entspricht dem Methylfurolphlorogluzid. Die Ausbeute an letzterem nimmt bei steigenden Rhamnosemengen in anwachsendem Verhältnis zu; für die Beziehungen zwischen beiden war deshalb eine quadratische Gleichung aufzustellen. Bezeichnet man die Menge des Niederschlages (in Grammen) mit *a*, so ist

$$\begin{aligned} \text{Rhamnose} &= 1,647 a + 1,842 a^2 + 0,0097, \\ \text{Rhamnosan} &= 0,8 < \text{Rhamnose}. \end{aligned}$$

K. Fromherz¹⁾, der das Verfahren erneut bearbeitete, weist darauf hin, dass man 16 Stunden nach Fällung der Gesamtphlorogluzide filtrieren muss. Bei längerem Stehen nimmt der in Alkohol lösliche Anteil infolge von Oxydation und Polymerisation ab, und man findet zu wenig Methylfurol. Die Beziehung des letzteren zur Menge des gefundenen Methylfurolphlorogluzids (*a* Gramm) gibt folgende Formel wieder, in der *n* die Anzahl *ccm* der salzsauren Lösung bedeutet:

$$\begin{aligned} \text{Methylfurol} &= \frac{1}{1,9} (a + 0,000018 n) \\ &= 0,5263 a + 0,0000095 n. \end{aligned}$$

Mittels Barbitursäure (S. 345) kann man nach Fromherz die Summe von Furol und Methylfurol richtig ermitteln; eine Trennung der beiderlei Barbitursäurekondensationsprodukte mittels eines Lösungsmittels gelingt nicht.

Devin und Strunk untersuchten in ihrer mehrfach genannten Arbeit eine Reihe von Kakaoerzeugnissen nach diesen Verfahren. Der Gehalt an Methylpentosanen wurde nach Beseitigung der Hexosen mit 1%iger Salzsäure (vergl. Unger und Jäger, S. 345) ebenso hoch gefunden, als wenn dies nicht geschehen war. Vor allem aber ergab sich im Widerspruch zu den Angaben Dekker's (S. 348), dass nicht nur die Kakaoschalen, sondern auch die Kakaobohnen Methylpentosane enthielten. In ersteren wurden davon 1,3—2,0% der fettfreien Trockenmasse gefunden, in letzteren 0,6—0,8%. Die Möglichkeit eines Schalennachweises auf Grund der Methylpentosane scheidet damit praktisch aus.

¹⁾ Ztschrift. f. physiol. Chem. 50, 209, 241 (1906); durch Chem. Zentrbl. 78, I, 643, 645 (1907).

Ich wende mich jetzt zu den Vorschlägen, welche die Asche und ihre näheren Bestandteile als Kennzeichen für den Schalennachweis herbeiziehen wollen. Allen haftet von vornherein eine Schwierigkeit an: die Veränderung der Aschenmenge und Aschenbeschaffenheit infolge des sogenannten holländischen Aufschliessungsverfahrens, d. h. der Verwendung von 2 bis höchstens 3% Alkali- oder Magnesiumkarbonat bei der «Präparation» der Ware. Um zu einigermaßen vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, genügt es deshalb nicht, die Aschenwerte auf fettfreie Trockenmasse zu beziehen, man wird vielmehr, nach einem Vorschlage von H. Matthes und F. Müller¹⁾, von der sandfreien Asche die Menge Kaliumkarbonat abziehen, welche der wasserlöslichen Alkalität der Asche entspricht. Die so ermittelte «Reinasche» ist freilich aus mehreren Gründen kein richtiger Ausdruck für den Aschengehalt des Naturkakaos. Erstlich weist auch die Asche des nicht aufgeschlossenen Kakaos wasserlösliche Alkalität auf, zum andern ist der analytische Wert für die wasserlösliche Alkalität abhängig von der angewandten Bestimmungsmethode (Titrierung des wässrigen Aschenausuges oder Ermittlung nach Farnsteiner²⁾ oder Pfyl³⁾). Ferner ist die Verrechnung auf Kaliumkarbonat willkürlich, weil ja auch Natriumkarbonat beim Aufschliessen verwendet wird, und überdies kommt die Menge des zugesetzten Alkalikarbonates durchaus nicht nach ihrem vollen Betrage als Zuwachs der wasserlöslichen Alkalität zum Ausdruck⁴⁾. Endlich aber lässt die geschilderte Rekonstruktion einer Reinasche den Einfluss eines «Aufschliessens» mit Magnesiumkarbonat, mit seiner Erhöhung der unlöslichen Alkalität, ausser acht.

Trotz aller dieser Einwände erscheint die «Reinasche» doch noch besser zu Vergleichen brauchbar, als die Gesamtasche. Sie gestattet, die vorliegenden Besonderheiten doch immerhin bis zu einem gewissen Grade zu berücksichtigen, die bei Vergleichen der Gesamtasche völlig ausser Betracht bleiben würden. Ich stelle auf S. 351 aus den bereits mehrfach angeführten Arbeiten, sowie aus einer Arbeit von A. Fröhner und H. Lührig⁵⁾ teilweise nach von mir vorgenommener Umrechnung, das Material betr. Kakaokerne und Kakaoschalen zusammen⁶⁾.

Die Tafel lehrt, dass die Ermittlung der «Reinasche» im allgemeinen kein Hilfsmittel zur Erkennung von Kakaoschalenbeimengung zum Kakao bietet. Und doch muss hier eines besonderen Umstandes gedacht werden. Während in der Regel weder bei reinem Kakao noch bei Kakaoschalen die Reinasche mehr als 8 oder höchstens 9% der fettfreien Trockenmasse ausmacht, kommen bei Kakaoschalen, als immerhin nicht seltene Aus-

1) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **12**, 94 (1906). — 2) Vergl. diese Ztschrft. **48**, 321 (1909) — 3) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 292 (1916). —

4) K. Farnsteiner, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **16**, 636 (1908). — 5) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **9**, 257 (1905). —

6) Die Ermittlung der wasserlöslichen Alkalität erfolgte bei allen aufgenommenen Analysen durch direkte Titrierung des wässrigen Aschenausuges.

nahmen, auch wesentlich höhere Werte vor. Lührig beobachtete solche von 10,3, 11,0, 14,1, 14,2 15,3 $\frac{0}{10}$, Booth, Cribb u. Richards fanden 10,0 und 22,7 $\frac{0}{10}$ auf. Derartige Befunde gehen mit auffallend hohen Sandgehalten Hand in Hand; sie sind nach H. Lührig¹⁾ als eine Folge des «Rottens» zu deuten, d. h. einer Erntebehandlung, bei der die frisch gepflückten, nur teilweise vom Fruchtmus befreiten Kakaobohnen in bedeckten Haufen im Freien aufgeschichtet und einer Gärung überlassen werden. Die Bohnen sind dann mit einer mehr oder weniger starken, rotbraun gefärbten, erdigen Schicht überzogen, die den Schalen fest anhaftet. Wo solche Schalen zur Verfälschung des Kakaos benutzt werden, da kann sich vielleicht auf Grund der Reinasche ein Verdacht gewinnen lassen.

«Reinasche»-Gehalt von Kakaerzeugnissen.

Gesamtzahl der untersuchten Proben	Zahl der Proben, deren Reinaschegehalt in der fettfreien Trockenmasse betrug							Analytiker	
	2-3 $\frac{0}{10}$	3-4 $\frac{0}{10}$	4-5 $\frac{0}{10}$	5-6 $\frac{0}{10}$	6-7 $\frac{0}{10}$	7-8 $\frac{0}{10}$	über 8 $\frac{0}{10}$		
Reine Kakaos.	13	—	—	—	4	6	3	—	Fröhner u. Lührig Matthes u. Müller
	18	—	—	—	1	6	9	2	
	31	—	—	—	—	2	24	5	Matthes
	7	—	—	—	4	3	—	—	Farnsteiner
	5	—	—	—	4	1	—	—	Devin u. Strunk
	10	—	2	1	4	3	—	—	Booth, Cribb u. Richards
Kakaoschalen.	28	9	5	5	2	1	—	6	Lührig
	10	—	2	—	1	3	2	2	Matthes u. Müller
	5	—	—	—	2	2	1	—	Devin u. Strunk
	8	1	3	—	2	—	—	2	Booth, Cribb u. Richards

Tritt man an den näheren Aufbau der Asche heran, so wäre zunächst das Verhältnis zwischen wasserlöslicher und unlöslicher Alkalität ins Auge zu fassen. In ihm ergibt sich kein Merkmal für den Schalennachweis. Wenn auch zufolge der Analysen von Fröhner und Lührig, Matthes und Müller und Devin und Strunk bei reinen Kakaomassen jenes Verhältnis im allgemeinen kleiner zu sein scheint als bei Kakaoschalen, so sind die Schwankungen doch so gross, dass sich kein klares Kennzeichen darbietet. Und dazu kommen die Verschiebungen, die sich gegebenenfalls als Folge des Aufschliessungsverfahrens einstellen und die, bei Verwendung von Alkalikarbonaten, das Analysenbild in der Richtung des von Schalen dargebotenen — und noch darüber hinaus — verschieben müssen.

³⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 9 264 (1905).

Nicht günstiger liegt der Tatbestand für das Verhältnis zwischen dem wasserlöslichen Anteil des Phosphatrestes (P_2O_4) und der Gesamtmenge desselben. Matthes und Müller hatten gefunden, dass bei reiner Kakaomasse jener etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge erreicht, während die Schalenasche nach ihnen gar keine oder höchstens Spuren wasserlöslicher Phosphate enthalten sollte. Aber auch dieser praktisch schon schwer verwendbare Unterschied wurde durch Devin's und Strunk's Analysen nicht bestätigt, die auch in den Schalenaschen erhebliche, von rund $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{2}$ der Gesamtmenge betragende Anteile an wasserlöslichem Phosphatrest ergaben. Und wiederum kommt als erschwerend der Tatbestand hinzu, dass sich auch dieses Verhältnis infolge eines «Aufschliessens» des Kakao verschiebt, wie K. Farnsteiner ¹⁾ zeigte. — Von der Bedeutung eines anders definierten «unlöslichen Phosphatrestes» spreche ich noch weiter unten (S. 362) in anderem Zusammenhange.

Wichtiger dürften die Befunde über den Gehalt an alkohollöslichen Phosphorverbindungen (Phosphatiden) sein. Derartige Bestimmungen wurden etwa so ausgeführt, wie man z. B. in Eiernudeln die Lezithinphosphorsäure ermittelt ²⁾. G. Devin und H. Strunk ³⁾ kochten 20 g Schalen zweimal mit je 150 g absolutem Alkohol aus, filtrierten, dampften die Filtrate ein, schmolzen den Rückstand mit Salpeter und Soda und bestimmten in der Schmelze die Phosphorsäure. Von Kakaokernen, bezw. Kakaomasse wurden 40 g angewendet und zunächst im Soxhlet-extraktor mit Äther entfettet; das Fett wurde dann dem alkoholischen Auszuge wieder hinzugefügt. Die Ergebnisse sind von Matthes und Müller und von Devin und Strunk auf «alkohollösliche Phosphorsäure (P_2O_5)» berechnet worden. Die Verfasser erkannten, dass die Schalen ärmer an diesem Bestandteil sind, als der reine Kakao; ich stelle ihre Ergebnisse hier zusammen.

Gehalt von Kakaowerzeugnissen an «alkohollöslicher
Phosphorsäure (P_2O_5)».

	Gesamtzahl der unter suchten Proben	Zahl der Proben, deren Gehalt in der fettfreien Trockenmasse betrug					Analytiker	
		unter 0,02 %	0,02 bis 0,04 %	0,04 bis 0,06 %	0,06 bis 0,08 %	0,08 bis 0,10 %		über 0,10 %
Reine Kakaos.	17	—	—	4	1	4	8	Matthes u. Müller Devin u. Strunk
	5	—	—	—	1	1	3	
Kakaoschalen.	5	3	1	1	—	—	—	Matthes u. Müller Devin u. Strunk
	5	5	—	—	—	—	—	

¹⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **16**, 634 (1908). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **40**, 503. (1901). — ³⁾ Veröffentl. a. d. Geb. d. Militär-Sanitätswesens Heft 38, S. 18 (1908).

Ein Gehalt der fettfreien Trockenmasse unter 0,06 % «alkohol-löslicher Phosphorsäure» ist hiernach zwar nicht beweisend, er gibt aber doch hinreichende Veranlassung, nach weiteren Verdachtsgründen für die Gegenwart von Schalen zu suchen.

In ähnlicher Weise lässt sich auch jene analytische Grösse verwenden, die die einschlägigen Verfasser als «lösliche Kieselsäure» bezeichnen. Gemeint ist der Gehalt der Asche an Silikat Kieselsäure, ausgedrückt als Siliziumdioxid (SiO_2). H. Matthes und O. Rohdich¹⁾ geben folgende Arbeitsvorschrift: 75 g Substanz werden in üblicher Weise, d. h. unter Ausziehen der Kohle mit Wasser, verascht. Die fast kohlenfreie Asche wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und zur Trockne verdampft; danach wird noch zweimal mit konzentrierter Salzsäure (D. 1,19) aufgenommen und abgeraucht. Den Rückstand nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert heiss und wäscht mit heissem Wasser chlorfrei. Das Zurückbleibende besteht aus Siliziumdioxid und Sand; es wird in einer bedeckten Platinschale $\frac{1}{2}$ Stunde mit etwa 1 g Kaliumhydroxyd und Wasser gekocht.²⁾ Dann filtriert man von dem ungelösten Sande ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, scheidet wiederum in bekannter Weise das Siliziumdioxid ab, filtriert, wäscht aus, glüht vor dem Gebläse und wägt.

Ich beziehe in folgender Tafel im Schrifttum niedergelegte Ergebnisse auf Prozente der oben (S. 350) definierten «Reinasche».

Gehalt der «Reinasche» von Kakaoerzeugnissen an
«löslicher Kieselsäure (SiO_2)».

Gesamtzahl der untersuchten Proben	Zahl der Proben, bei denen der Gehalt der „Reinasche“ an „löslicher Kieselsäure“ betrug						Analytiker
	unter 0,5%	0,5 bis 1%	1—2 %	2—5 %	5—10 %	über 10%	
Kakaos. / Reine Kakaos.	17	4	1	—	—	—	Matthes u. Müller Devin u. Strunk Booth, Cribbu, Richards
	10	6	2	—	—	—	
	10	—	4	6	—	—	
Kakaoschalen.	10	—	—	4	4	2	Matthes u. Müller Devin u. Strunk Booth, Cribbu, Richards
	5	—	—	—	4	1	
	8	—	—	—	—	8	

¹⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chem. 14, 167 (1908). — ²⁾ Devin und Strunk kochten statt dessen mit Kaliumkarbonatlösung aus.

von Welmans. Dieser wies freilich bereits darauf hin, dass die eben angeführten Unterschiede in den Jodzahlen erst Schalenzusätze von 25–30 % erkennen lassen würden. Vor allem aber konnte Chr. Ulrich¹⁾ an den Fetten aus 16 Proben gerösteter Kakaoschalen nur Jodzahlen zwischen 34,8 und 37,9 feststellen; er hat damit die Brauchbarkeit der Jodzahl noch weiter beschränkt.

Es bleibt nunmehr noch die dritte Gruppe unter den oben (S. 333) aufgezählten zu besprechen; sie umfasst die mikroskopischen Verfahren. Im älteren Schrifttum findet man in diesem Sinne das Vorkommen von Spiralgefäßen als Kennzeichen der Gegenwart von Schalen angegeben; bereits L. Legler²⁾ hatte das als unzutreffend bezeichnet, weil Spiralgefäße auch in reinen Kakaokernen auftreten. Ein weit besseres Kennzeichen bilden die Zellen der in das Schwammparenchym der Kakaosamenschale eingeschalteten Sklereidenschicht. Zu ihrem Nachweis hat B. Fischer³⁾ schon vor Jahren das folgende Verfahren empfohlen, das gleichzeitig annähernden Aufschluss darüber gibt, ob lediglich eine unvermeidliche Verunreinigung oder ein absichtlicher Zusatz vorliegt. 5 g des entfetteten Kakaopulvers oder 8 g der entfetteten Schokolade werden mit 250 ccm Wasser unter Zusatz von 5 ccm verdünnter Salzsäure (D. 1,12) 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 %iger Natronlauge, verdünnt mit 200 ccm heissem Wasser, lässt absitzen und dekantiert von neuem. Der hiernach verbleibende Rückstand wird mit Natriumhypochloritlösung (10 %ige Natronlauge in der Kälte mit Chlor gesättigt und dann mit der gleichen Raummenge 10 %iger Natronlauge versetzt) angeschüttelt, mit Wasser verdünnt und in ein Sedimentierglas gebracht. Nach dem Absitzen verteilt man den Rückstand in einer Petri-Kulturschale und fertigt nunmehr Präparate zur mikroskopischen Untersuchung an. Findet man in jedem Präparate, ohne angestrengt suchen zu müssen, die Sklereiden-Formelemente der Kakaoschale, so sind Schalen in unzulässiger Menge vorhanden. Muss man erst sorgfältig ein Präparat durchmustern, um gelegentlich die Sklereiden zu finden, so sind die anwesenden Schalen nur als zufällige und unvermeidliche Verunreinigung anzusehen.

A. Beythien und P. Pannwitz⁴⁾, welche dieses halbvergessene Verfahren erneut in empfehlende Erinnerung brachten, raten, die Substanz nach dem Anschütteln mit Natriumhypochloritlösung nicht in eine Petrischale zu bringen, sondern lieber in einem Röhrchen zu zentrifugieren und den nach Abgiessen der Flüssigkeit bleibenden Schleuderbodensatz zur Herstellung der Präparate zu benutzen. Bei Deutung

1) Arch. der Pharm. **249**, 571 (1911). — 2) Repert. der anal. Chem. **4**, 345 (1884). — 3) Jahresber. Chem. Untersuchungsamt Breslau für 1899/1900, S. 34. — 4) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **31**, 277 (1916).

des mikroskopischen Bildes ist zu beachten, dass die Sklereidenschicht bei diesem Verfahren völlig entfärbt wird und deshalb ein ungewohntes Ansehen zeigt; die Form der Steinzellen aber bleibt erhalten und ermöglicht ihre Erkennung noch in den kleinsten Bruchstücken. — Die untere Grenze der Nachweisbarkeit mittels dieses Verfahrens fanden Beythien und Pannwitz bei einem Schalengehalte von etwa 5⁰/₁₀.

Eine etwas andere Arbeitsweise beschrieb F. Boericke¹⁾. Genau 0,1 g Kakaopulver wird in einem in 100 *ccm* eingeteilten Schüttelzylinder durch Schütteln mit 100 *ccm* Äther entfettet. Nach 5 bis 6stündigem Absitzen hebert man die ätherische Fettlösung ab (eine hierzu geeignete Vorrichtung wird näher beschrieben) und trocknet das in voller Menge zurückbleibende Pulver durch kurzes Durchsaugen von Luft durch den Zylinder. Dann gibt man 15 *ccm* käuflicher Javelle-Lösung zu, schüttelt mehrmals in Pausen durch und verdünnt nach etwa 1 Stunde mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm*. Nach abermaligem Durchschütteln lässt man über Nacht absitzen und hebert dann, von oben beginnend, ohne aufzurühren die Flüssigkeit bis auf etwa 5 *ccm* ab. Dann bringt man den Rest nach kräftigem Umschütteln mittels Trichters in ein bei genau 10 *ccm* mit einer Marke versehenes Glasstöpselfläschchen von 20 *ccm* Inhalt, spült mit wenig Wasser nach und füllt schliesslich bis zur Marke auf. Zum Entnehmen der Tropfen für die mikroskopischen Präparate dient ein etwa 150 *mm* langes, 4 *mm* lichte Weite besitzendes und am unteren Ende auf 1 *mm* lichte Weite ausgezogenes Glasrohr, dessen Auslaufspitze so verengert ist, dass 25 Tropfen auf 1 *ccm* kommen. In diesem Röhrchen zieht man die durchgeschüttelte Flüssigkeit aus dem Fläschchen immer erst einmal hoch, bläst sie nochmals kräftig in das Fläschchen zurück, saugt schnell bis zu einer etwa 50 *mm* vom oberen Rohrende entfernten Marke auf und lässt, ohne zu warten, aus 5 *cm* Höhe auf 3 nebeneinander liegende Objektträger je einen Tropfen, etwa den 2., 10. und 18., oder den 3., 11. und 19. fallen, während man die dazwischen auslaufenden Tropfen in das Fläschchen zurücktropfen lässt. Die 3 Objektträger mit den etwa 10 *mm* Durchmesser besitzenden Tropfen werden nun auf einer mittels Sparbrenners geheizten Asbestplatte erwärmt, bis der Tropfen eben weiss eintrocknet; eine Bräunung ist zu vermeiden. Dann untersucht man die Präparate in Glycerinwasser auf Steinzellen der Sklereidenschicht. Findet man hierbei in den 3 Präparaten zusammen mehr als 9—12 voneinander unabhängige Steinzellengebilde, so liegt der Schalengehalt der Probe sicher über dem technisch unvermeidlichen Betrage. Weisen die 3 Präparate zusammen mehr als 15 Steinzellengebilde auf, so ist der betreffende Kakao absichtlich mit Schalen versetzt oder absichtlich mit den Schalen vermahlen worden. — Boericke hat diese Vorschrift später²⁾ noch durch eine Anweisung zur Färbung der Präparate mittels Karbol-fuchsin-Pikrinsäure ergänzt.

1) Pharm. Zentralhalle 57, 283 (1916). — 2) Pharm. Zentralhalle 57, 339 (1916).

Als ein anderes, wertvolles Leitelement für den mikroskopischen Nachweis der Kakaoschalen empfiehlt T. F. Hanausek¹⁾ die Schleimzellen, die in der nach aussen auf die Sklereidenschicht folgenden Partie des Leitparenchyms eingelagert sind und die ihm schon früher²⁾ — beim Nachweis einer Verfälschung von Piment mit Kakaoschalen — wertvolle Dienste als diagnostisches Merkmal geliefert hatten. Sie zeichnen sich durch ausserordentliche Grösse (bis 150 μ) aus, sind völlig mit farblosem Schleim erfüllt und oft durch zarte Scheidewände gekammert. Die Untersuchung auf sie erfolgt im Wasserpräparat, dessen Herstellung A. Beythien und P. Pannwitz³⁾ wie folgt beschreiben. Man bringt eine Messerspitze des entfetteten Kakaopulvers (etwa 4—5 mg) auf den Objektträger, setzt 2 Tropfen destilliertes Wasser hinzu und verrührt ganz gleichmäßig über eine der Ausdehnung des Deckgläschens etwa entsprechende Fläche. Alsdann erhitzt man über einer kleinen Flamme, bis eben am Rande der Flüssigkeit die ersten Bläschen aufsteigen, keinesfalls aber bis der ganze Tropfen ins Sieden gerät oder teilweise Eintrocknung stattfindet, legt das Deckgläschen auf und beobachtet bei Tageslicht bei 90facher Vergrößerung. Im ganzen fertige man 5 derartige Präparate an.

Die Schleimzellen bilden schwach gelbliche oder farblose, zuweilen auch bräunliche oder glasige Gebilde, die in ihrer unregelmäßigen Form an Protoplasmaklumpchen oder Albuminschüppchen erinnern und häufig an zwei einander gegenüberliegenden Seiten von dunkelbraunen Parenchymstreifen wie von einer Klammer eingefasst sind, während die Begrenzung der beiden anderen Seiten unscharf und verschwommen ist. Die Grösse der Schleimzellen schwankt innerhalb weiter Grenzen; ihre Gestalt ist meist mehr lang als breit. — Findet man mehr als 6 Schleimzellen in jedem Präparat, so ist damit, wie Beythien und Pannwitz übereinstimmend mit Hanausek bestätigen, ein unzulässiger Schalengehalt und somit eine Verfälschung erwiesen. Diese Zahl entspricht einem Schalengehalt von etwa 5⁰/₁₀.

Bei der Untersuchung staubfein gemahlener Kakaos findet man die Schleimzellen sämtlich zu kleinen unregelmäßigen Bruchstücken zertrümmert, was ihre Erkennung naturgemäß erschwert. Unverändert ist aber ihr Lichtbrechungsvermögen und das übrige, strukturlos-glasige Aussehen, welches demjenigen, der sich das Bild der grossen unverletzten Schleimzellen eingeprägt hat, die Auffindung jederzeit gestattet. In Zweifelsfällen soll die Beobachtung einzelner Stücke bei stärkerer Vergrößerung Gewissheit verschaffen. — Eine Beanstandung kann bei solchen Präparaten erst beim Vorhandensein von etwa 15—20 einzelnen Schleimpartikeln erfolgen, wobei stets mehrere Präparate durchzuzählen

1) Apoth.-Ztg. **30**, 590 (1915); durch Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **33**, 91 (1917). — 2) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **1**, 245 (1898). — 3) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **31**, 279 (1916).

sind. Andererseits bietet die starke Zertrümmerung der Schleimzellen einen Hinweis, dass ein besonders zubereitetes feines Schalenpulver zugesetzt ist, und verstärkt den Verdacht einer absichtlichen Verfälschung.

Von mancher Seite ist versucht worden, die Auffindung der Schleimzellen durch Färbung der Präparate zu erleichtern. So beschrieb G. Lagerheim¹⁾ ein sogenanntes »Tuscheverfahren«. Das Untersuchungsobjekt wird auf einem Objektträger mit Wasser und etwas chinesischer Tusche gemischt, mit einem Deckglas bedeckt und bei schwacher Vergrößerung betrachtet. Die Schleimzellen quellen und schieben die Tusche, die sie nicht absorbieren, beiseite; so treten sie dann in dem, im übrigen ganz dunklen Gesichtsfelde als helle, ungefärbte, stark lichtbrechende Flecken auf. A. Forster²⁾ empfahl dieses Verfahren.

Nach H. Huss³⁾ können bei Untersuchung von Trockenmilch oder Mehl enthaltenden Kakaoerzeugnissen auch Milchteilchen oder Stärkekörner als helle ungefärbte Flecken auftreten, die leicht Irrtümer veranlassen. Diese Fehlerquelle wird bei dem von ihm ausgearbeiteten Kongorot-Brillantblau-Färbverfahren vermieden. Dasselbe erfordert folgende Reagenzien:

1. Kongorot: Kongorot 1 g, Wasser 100 g.
2. Brillantblau: Brillantblau 1 g, Glycerin 20 g, Wasser 80 g.
3. Sudan-Glycerin: Sudan III 0,1 g, Glycerin 50 g, Alkohol (95⁰/₁₀ig) 50 g.

Bei der Untersuchung benutzt Huss grosse geschliffene Objektträger nach A. Hebebrand⁴⁾; sie bestehen aus starkem Spiegelglas und besitzen in der Mitte eine plane Fläche von der Grösse eines gewöhnlichen Objektträgers (26×76 mm), die von einer eingeschliffenen Rinne umgeben ist. Man verreibt 10—50 mg Kakao, bezw. Schokolade auf einem solchen Objektträger mit einem Tropfen Sudan-Glycerin zu einer feinen Salbe. Dann erhitzt man über einer Bunsen-Flamme behufs Verkleisterung der Stärke, setzt einen Tropfen Kongorot zu und — nach etwa einer Minute — einen oder 2 Tropfen Brillantblau. Man mischt gut durch, legt ein erhitztes Deckglas von 0,17×26×76 mm auf und durchmustert das Präparat. Öltröpfchen sind rötlichgelb und die Fragmente der Silberhaut ganz oder teilweise rot gefärbt. Etwa vorhandene Trockenmilch und Stärketeilchen haben blaue bis violette Färbung angenommen. Die Schleimzellen des Schalen- und Keimgewebes sind ungefärbt, stark lichtbrechend und deshalb sehr leicht in dem blauen oder violetten Gesichtsfelde von den übrigen, gefärbten

1) Svensk Kemisk Tidskrift 1900; durch Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 21, 99 (1911). — 2) Ztschrft. f. öffentl. Chem. 22, 12 (1916). — 3) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 21, 100 (1911). — 4) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2, 694 (1899).

Formelementen zu unterscheiden. Zu quantitativen Ermittlungen will Huss¹⁾ das Verfahren nicht benutzen.

Nach den Beobachtungen von Beythien und Pannwitz sind die Schleimzellen in dem gemäß S. 358 hergestellten ungefärbten Präparat besser zu erkennen als im gefärbten. Sie messen den Färbefahren von Lagerheim und von Huss nur insofern Bedeutung bei, als man mit ihrer Hilfe leichter erst einmal sehen lernen könne, worauf es eigentlich ankommt, und mit dem mikroskopischen Anblick der Schleimzellen vertraut wird. Demgegenüber, sowie gegen eine Bemerkung von T. F. Hanausek²⁾ verteidigt H. Huss³⁾ wiederholt den Wert seiner Arbeitsweise und teilt dabei mit, dass anstelle von Brillantblau auch wasserlösliches Nigrosin zum Färben benutzt werden könne.

Zum mikroskopischen Nachweis der Kakaoschalen benutzen R. Wasicky und C. Wimmer⁴⁾ das Fluoreszenzmikroskop⁵⁾, bei welchem die Objekte im ultravioletten Strahlenbündel beobachtet werden. Das Kakaopulver wird vor der Untersuchung mit Alkohol-Glycerin-Mischung ausgezogen und dann in Boraxglyzerinlösung eingebettet. Das Kotyledonargewebe erscheint mit allen seinen Einschlüssen blauviolett; die Schleimzellen fallen auf den ersten Blick durch ihre helle mattweissliche bis gelblichgrüne Farbe auf.

Den Versuch, die mikroskopische Untersuchung zu einem quantitativen Verfahren der Schalenbestimmung auszubilden, hat P. Drawe⁶⁾ gemacht. Er misst in Präparaten, die aus einer bekannten Gewichtsmenge Kakao herrühren, den Flächeninhalt sämtlicher darin enthaltenen Sklereidenbruchstücke mittels eines Okularnetzmikrometers und stellt andererseits die Beziehung zwischen Oberfläche und Schalengewicht fest. Er fand hierbei, dass für 1 Quadratmillimeter 0,22 mg Schalengewicht einzusetzen sind, und führte auf diesen Grundlagen die Berechnung des prozentischen Schalengehaltes aus.

Die ganze hier gegebene Darstellung lehrt, dass das sicherste Urteil über einen Schalengehalt von Kakao die mikroskopische Untersuchung ermöglicht, und dass mit der chemischen Analyse allein, namentlich wenn etwa ein einziges chemisches Merkmal herangezogen werden sollte, nur in Einzelfällen Gewissheit erzielt werden kann. Die chemische Zusammensetzung sowohl des reinen Kakaos als auch der Kakaoschalen schwankt eben in zu weiten Grenzen, um etwa

1) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **21**, 676 (1911). —
2) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **33**, 38 (1917). — 3) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **32**, 404 (1916); **33**, 170 (1917). —
4) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **30**, 25 (1915). — 5) Ueber dieses vergl. R. Wasicky. Verhandl. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, 85. Vers. zu Wien. **2**, I, 534 (1913). — 6) Ztschrft. f. öffentl. Chem. **22**, 150 (1916).

Durchschnittswerte der Beurteilung zugrunde legen zu können¹⁾, und diese Grenzen überdecken einander teilweise, so dass eine verfälschte Probe noch Werte aufweisen kann, die auch bei reinem Material vorkommen. Es müssen also schon recht weitgehende Verfälschungen sein, die mit alleiniger Hilfe der chemischen Merkmale sich feststellen lassen würden. Chr. Ulrich²⁾ kommt zu dem Ergebnis, dass die Rohfaserbestimmung für sich allein erst bei einem Zusatz von 27,5⁰/₁₀ Schalen in einem Normalkakao von 30⁰/₁₀ Wasser- und Fettgehalt einwandfreie Schlüsse gestattet, und er zieht die entsprechende Grenze für die Pentosanbestimmung bei 25⁰/₁₀. A. Beythien³⁾ tritt diesem Urteil bei; zu ähnlichen Ergebnissen mit Beziehung auf die Pentosane gelangen auch G. Devin und H. Strunk⁴⁾, während sie glauben, mit Hilfe der »löslichen Kieselsäure« 10⁰/₁₀ Schalen entdecken zu können. — Die Geringschätzung der chemischen Merkmale weicht einer etwas höheren Wertung, wenn man sie — wie ich hier wiederholt betont habe — nicht einzeln, sondern zu mehreren nebeneinander auf dieselbe Probe anwendet. Ihre Hauptbedeutung gewinnen sie aber als unterstützende Merkmale für den mikroskopischen Befund.

In diesem letzten Sinne wird ihre Anwendung in einer im Kaiserlichen Gesundheitsamt nach Benehmen mit der Kaiserlichen Technischen Prüfungsstelle entworfenen «Anweisung zur Untersuchung von Kakaopulver auf einen unzulässigen Gehalt an Kakaoschalen⁵⁾» gelehrt, deren Befolgung durch preussischen Ministerial-Erlass vom 10. Aug. 1916 den öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsämtern vorgeschrieben ist. In dieser Anweisung heisst es unter

«I. Gang der Untersuchung.»

«Das Kakaopulver wird zunächst mikroskopisch geprüft.»

a) Weist der mikroskopische Befund darauf hin, dass Schalentheile in unzulässiger Menge vorhanden sind, so ist noch die Bestimmung der Rohfaser . . . auszuführen. Werden dabei mehr als 6⁰/₁₀ Rohfaser, berechnet auf fettfreie Trockenmasse, gefunden, so ist anzunehmen, dass das Kakaopulver mehr als die technisch unvermeidbaren Mengen von Kakaoschalenteilchen enthält.»

b) Bleibt das Ergebnis der mikroskopischen Prüfung zweifelhaft, insbesondere auch deshalb, weil das Pulver zu fein ist, um die einzelnen Gewebelemente einwandfrei erkennen zu lassen, so ist noch die Bestimmung der Rohfaser und diejenige der Phosphate in der Asche . . .

¹⁾ Vergl. H. Lührig, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **9**, 266 (1905) und H. Lührig und A. Segin. ebendas. **12**, 164 (1906). —

²⁾ Arch. der Pharm. **249**, 567 (1911). — ³⁾ Handbuch d. Nahrungsmittel-Untersuchung **1**, 862 (1914). — ⁴⁾ Veröff. a. d. Geb. d. Milit.-Sanitätswesens Heft 38, S. 11 (1908). — ⁵⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chem. **22**, 265 (1916).

auszuführen. Werden dabei mehr als 6,0% Rohfaser, berechnet auf fettfreie Trockenmasse, gefunden, und übersteigt gleichzeitig der Gehalt an unlöslichen Phosphaten 4% des Gesamt-Phosphatrestes, so ist anzunehmen, dass das Kakaopulver mehr als die technisch unvermeidbaren Mengen von Kakaoschalenteilen enthält.»

«c) Ergibt sich bei der mikroskopischen Prüfung mit Sicherheit, dass Schalenteile in unzulässiger Menge nicht vorhanden sind, so kann von weiteren Untersuchungen abgesehen werden.»

Als Untersuchungsverfahren schreibt die in Rede stehende Anweisung für die mikroskopische Prüfung die oben wiedergegebenen Arbeitsweisen von B. Fischer und von T. F. Hanausek vor. Die Wasserbestimmung soll durch Trocknen von 5g Kakao mit 20g Sand in flachen, mit Deckel versehenen Nickelschalen bei 105° bis zum nahezu gleichbleibenden Gewicht erfolgen, jedoch nicht über eine Dauer von 4 Stunden. Zur Fettbestimmung dient das Verfahren von W. Lange¹⁾, zur Rohfaserbestimmung die Weender Methode. Bei letzterer wird die Abfiltrierung der mit 1,25%iger Schwefelsäure ausgekochten Substanz auf einen mit Asbest beschickten, etwa 70 ccm fassenden Filtertiegel empfohlen. Für die weitere Auskochung mit 1,25%iger Kalilauge spritzt man dann die Asbestschicht in den Kochkolben zurück. Zur Phosphatbestimmung werden 20g Kakao verascht, die Asche wird mit Wasser befeuchtet und mit einigen Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd fein zerrieben. Nach vorsichtigem Zusatz von 10 ccm Salzsäure (D. 1,12) wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure verrieben, mit heissem ausgekochtem Wasser aufgenommen und in eine kleine Porzellschale filtriert. Das abgekühlte Filtrat wird nach Zusatz von 2 Tropfen 0,1%iger Methylorangelösung mit $\frac{1}{4}$ Lauge fast bis zum Umschlage versetzt. Nach 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der Lösung in der Kälte erforderlichenfalls noch so viel $\frac{1}{10}$ Lauge zugegeben, dass sie nur noch schwach sauer gegen Methylorange bleibt. Von dem aus Ferri- und gegebenenfalls Aluminiumphosphat bestehenden Niederschlage wird in einen 100 ccm Messkolben abfiltriert, das Filterchen mit wenig heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat bei 15° zur Marke gefüllt. 10 ccm dieses Filtrates dienen zur Bestimmung der »löslichen Phosphate« nach dem Verfahren von B. Pfyl²⁾; das Filterchen mit den »unlöslichen Phosphaten« wird in 30 ccm in Eiswasser gekühlter, genau neutralisierter Trinatriumzitratlösung verbracht und nach einer gleichfalls von Pfyl³⁾ mitgeteilten Vorschrift der Titrierung zugeführt.

Ich brauche kaum darauf hinzuweisen, dass das, was hier als »unlösliche Phosphate« bezeichnet wird, etwas ganz anderes ist, als das, wovon

1) Vergl. diese Ztschrft. 55, 206 (1916). — 2) Vergl. diese Ztschrft. 55, 291 (1916). — 3) Ebendas. S. 292.

oben (S. 352) die Rede war. Dort handelte es sich um den Teil des Phosphatrestes, der der Asche durch Wasser nicht entzogen werden konnte, hier um denjenigen, der beim Kochen der nahezu neutralisierten salzsauren Aschelösung durch Ferri- und etwaiges Aluminiumion unlöslich niedergeschlagen wird. Das Verfahren bietet also, im Grunde genommen, eine Ermittlung des Eisen- (und Aluminium-) Gehaltes der Asche und greift somit auf ein Merkmal zurück, das — wenn auch in anderer Gestalt — schon von H. Matthes und F. Müller (S. 354) herangezogen wurde.

Zum Schlusse dieses Sammelberichtes erörtere ich schliesslich noch die Frage, wie gross der »technisch unvermeidbare« und somit zu dulddende Schalengehalt der Kakaerzeugnisse ist. In dieser Beziehung hat J. Welmans¹⁾ mitgeteilt, dass aus den gebrochenen und entschälten Bohnen mit guten Reinigungsmaschinen 8—10% grobe Schalen entfernt werden, wozu im weiteren Verlaufe noch 2—3% kleinere Bruchstücke und Staub kommen, so dass der Schalengehalt der zurückbleibenden Masse zwischen 1 und 2% schwanken dürfte. Bei Puderkakao erhöht sich dieser Gehalt je nach dem Grade der Entfettung auf etwa 1,5—3% bei 30% Fettgehalt, bezw. 1,9—3,8% bei 15% Fettgehalt. H. Huss²⁾ berichtet über Betriebsuntersuchungen in 10 verschiedenen Fabriken. In den meisten derselben wurden die Schalen bis auf Spuren oder höchstens einige Zehntel Prozent entfernt, nur in zweien blieben Schalenmengen von 1—3% in der Masse zurück. Bei der Ungleichartigkeit der Leistungen und maschinellen Einrichtungen der Fabriken befürwortet Huss folgende Mengen als höchstzulässige anzusehen:

Kakaomasse	2%
Schokolade	1%
»Entöltler« Kakao	3%

A. Beythien und P. Pannwitz³⁾ halten diese Festsetzungen für zu hoch; nach ihnen dürfte die in dem Urteil des Landgerichtes Leipzig vom 26. Mai 1908 aufgestellte Grenzzahl 1,5% (für Kakao-masse) zutreffend sein.

Zu diesen letzten Angaben verfehle ich nicht, ausdrücklich zu bemerken, dass all' die Beurteilungsgrundsätze, von denen auf diesen Seiten gesprochen wurde, sich naturgemäss auf Erzeugnisse mit solch' unvermeidbarem Schalengehalt beziehen. Es kann also nicht davon die Rede sein, dass nun etwa noch weitere 1—2% Schalen als zulässig anzuerkennen seien.

¹⁾ Ztschrift. f. öffentl. Chem. 5, 494 (1901). — ²⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 21, 94 (1911). — ³⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 31, 274 (1916).