sich gefärbte Produkte. Wie ich schon erwähnte, färbte sich ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan anfangs blaßrot, dann rasch karminrot. Diese Reaktion, die noch bis vor kurzem als Identitätsreaktion auf Pyrrol galt, ist allerdings nach neuen Untersuchungen von C. Neumann¹⁾ für Pyrrol nicht beweisend.

Eine Stickstoffbestimmung mit der noch wahrscheinlich sehr unreinen Flüssigkeit ergab 16,93% N gegenüber dem berechneten Gehalt von 20,89% N.

Die sichere Identifizierung des erhaltenen Produktes als Pyrrol ist mir demnach und auch mit Hilfe von Pikrinsäure nicht gelungen. Wenn auch nach den übrigen Reaktionen eine große Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden ist, so ist doch zu bedenken, daß auch für den Fall, daß wirklich Pyrrol vorliegen sollte, dieses auch einer sekundären Reaktion seine Entstehung verdanken könnte.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig.

Ueber Kakao und Schokolade.

Von H. Beckurts.

Nachdem fast zehn Jahre vergangen sind, seit die Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade nach den Beschlüssen der auf Anregung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufenen Kommission Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker²⁾ festgestellt sind, dürfte der Zeitpunkt für eine kritische Durchsicht derselben und die Ausarbeitung eines neuen Entwurfes für dieselben nicht zu früh gewählt sein, besonders, wenn man berücksichtigt, daß gerade in den letzten 5 Jahren die Literatur über Kakao und Schokolade sehr angeschwollen ist, und Kakao sowie Schokolade eine immer größere Bedeutung als Nahrungs- und Genußmittel gewonnen haben. Auf Veranlassung des Ausschusses der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker habe ich unter sorgfältiger Berücksichtigung der Interessen der Hygiene, des konsumierenden Publikums, aber auch der berechtigten

¹⁾ Zeitschrift f. physikal. Chem. 31, 574. Centralbl. 1901, I., 763. Centralbl. 1904, II., 1435.

²⁾ Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln. Berlin. Verlag v. J. Springer, Heft I—III.

Interessen der Industrie neue Leitsätze für die Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade aufgestellt, welche der diesjährigen Versammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker in Nürnberg zur Kenntnisnahme und Beurteilung vorgelegt und mit ihrer Begründung in der Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, Band 12, Heft 1 und 2, abgedruckt worden sind. Bei dem hohen Interesse, welches die Schokoladen- und Kakaowaren für die Pharmazie besitzen, dürften die nachstehenden Ausführungen auch für die Leser dieser Zeitschrift von Interesse sein.

Ueber den Verkehr mit Kakao und Schokolade bestehen zur Zeit außer den „Vereinbarungen“ nach die Verkehrsbestimmungen Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten, welche im Deutschen Nahrungsmittelbuch¹⁾ niedergelegt sind, und die Verbandsbestimmungen deutscher Schokoladefabrikanten, welchen beiden aber, ebenso wie die „Vereinbarungen“ die gesetzliche Autorität noch mangelt. Bei den nachfolgenden Ausführungen sind die in diesen Bestimmungen niedergelegten Grundsätze verglichen, und versucht in dem Entwurfe zu den neuen Vereinbarungen solche Bestimmungen zu bieten, welche allen berechtigten Interessen gerecht zu werden versuchen.

I.

A. Begriffsbestimmungen und Beurteilungsgrundsätze.

I. Kakaomasse.

„Kakaomasse ist das Produkt, welches durch Mahlen und Formen der gerösteten und entschälten Kakaobohnen gewonnen wird“, so lautet die Festsetzung im Deutschen Nahrungsmittelbuch. Nach § 1 Absatz b der Verbandsbestimmungen ist Kakaomasse „das in Formen gebrachte Mahlprodukt der gerösteten und enthülsten Kakaobohnen, während ich Ihnen vorschlage:

„Kakaomasse ist ein durch Erwärmen und Verreiben aus den gerösteten und enthülsten Kakaobohnen ohne Entnahme von Fett und ohne irgend einen Zusatz hergestelltes und in Formen gebrachtes Produkt.“

Demnach decken sich alle drei Definitionen ihrem Inhalte nach, weshalb Sie wohl auch Ihr Einverständnis damit ausdrücken werden, wenn ich für die Beurteilung vorschlage:

„Kakaomasse darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl), keine fremden Mineralstoffe und kein

¹⁾ Herausgegeben vom Bunde Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler. Heidelberg 1905. C. Winter's Universitätsbuchhandlung.

fremdes Fett enthalten. Die Reinigung von Kakaoschalen (Kakaostaub und Kakaokeime) ist so weit zu treiben, als nach dem Stande der Maschinenteknik möglich ist.

Kakaomasse hinterläßt 3 bis 5 % Asche und enthält 52 bis 56 % Fett.“

Erläuternd möchte ich bemerken: In den bisherigen „Vereinbarungen“ ist der Gehalt an Mineralstoffen in Kakaomasse zu 2 bis 5 % angegeben. Mit Recht hat, wie ich glaube, zuerst Welmans getadelt, daß die Grenzen etwas weit gezogen sind, da sowohl nach den in König's Chemie der menschlichen Nahrungsmittel 4. Aufl., Bd. I, S. 1025 angeführten Analysen, wie auch nach seinen eigenen Untersuchungen und auch den meinigen unter 3 % Asche in gerösteten Kakaobohnen und in Kakaomasse nicht gefunden wurde. Die wenigen sich in der Literatur findenden Angaben über einen geringeren Gehalt an Asche in rohen, ungeschälten Bohnen können nicht in Betracht kommen, weil sich einmal beim Rösten der Gehalt an Mineralstoffen etwas erhöht, zumal durch Abnutzung der Reibflächen in den Zerkleinerungsmaschinen Mineralstoffe aufgenommen werden können, und endlich weil Bohnen mit geringerem Aschengehalt niemals für sich allein, sondern stets mit solchen von höherem Aschengehalt verarbeitet werden dürften. Deshalb tut man gut, als untersten Gehalt der Bohnen an Asche 3 % festzusetzen.

Obwohl mit 5 % der Höchstgehalt an Asche etwas hoch angesetzt ist — vergl. die Tabelle aus König —, so ist es meines Erachtens richtiger an dieser Zahl nichts zu ändern.

Der Gehalt an Fett ist in den „Vereinbarungen“ bisher zu 48—54 % angegeben; der Durchschnittsgehalt ist zu 50 % angenommen. Nach den Feststellungen von P. Welmans¹⁾ ist der Durchschnittsgehalt an Fett mit 50 % bisher zu niedrig angegeben; er beträgt 55,35 %, der Mindestgehalt an Fett wurde zu 54, der Höchstgehalt zu 56,26 % gefunden. Die früher erhaltenen niedrigen Werte haben ihre Ursache darin, daß es bei dem Zerkleinern der Bohnen zwecks Fettbestimmung nur selten gelingt, das Fett so bloß zu legen, daß es vollständig zur Extraktion gelangen kann, weil viele Zellen dem Zerrissenwerden entgehen, und weil die Extraktionsmittel nicht durch die Zellhaut dringen können. Sollten aber wirklich einmal Kakaobohnen mit niedrigen Fettgehalten vorkommen, dann ist die Annahme eines Durchschnittsgehaltes von 55 % Fett statt wie bisher 50 % auch unbedenklich, weil, wie Welmans richtig anführt, wohl kaum eine Sorte Bohnen für sich allein, sondern stets Gemische derselben verarbeitet werden.

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, 9, 206.

Auch S. H. Davies und B. G. Mc Lellan¹⁾ fanden unabhängig von Welmans den Fettgehalt der Kakaomasse im Durchschnitt zu 54,44 % und glauben, daß in der ungenügenden mechanischen Zerkümmerung der Zellwände die Ursache der früher, namentlich von Zipperer, erhaltenen geringeren Werte zu suchen sei.

II. Kakaopulver.

„Kakaopulver, entölt (auch löslicher Kakao) ist mehr oder minder entölte Kakaomasse in Pulverform. Mit Alkalien behandelte Kakaopulver dürfen nicht über 9,5 % Mineralbestandteile (Asche) enthalten“; so lauten die Festsetzungen im Deutschen Nahrungsmittelbuch.

Nach § 1 Absatz c der Verbandsbestimmungen Deutscher Schokoladenfabrikanten ist „Kakaopulver das durch teilweises Abpressen der in der gerösteten und enthülsten Kakaobohne enthaltenen Kakaobutter gewonnene Erzeugnis“.

Nach den „Vereinbarungen“ sind „entölt (auch löslicher Kakao), Kakaopulver, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao fast gleichbedeutende Bezeichnungen für eine in Pulverform gebrachte Kakaomasse, nachdem dieser durch Auspressen bei gelinder Wärme ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Fettgehaltes entzogen wurde. Kakaopulver enthält wechselnde, d. h. willkürliche Mengen Fett und es wird daher, je nachdem mehr oder weniger Fett entzogen wurde, der Aschengehalt größer oder kleiner sein. Deshalb ist der gefundene Aschengehalt auf Kakaomasse mit 50 % Fett oder auf fettfreie Kakaomasse umzurechnen, und wird daher der Aschengehalt nach dieser Umrechnung,

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

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

Somit bestehen wesentliche Unterschiede in den Anforderungen, welche an Kakaopulver zu stellen sind.

Ich schlage für die neuen Vereinbarungen die folgende kurz gefaßte Begriffserklärung vor:

„Kakaopulver, entölt (auch löslicher Kakao), aufgeschlossener Kakao sind gleichbedeutende Bezeichnungen für eine in Pulverform gebrachte Kakaomasse, nachdem diese durch Auspressen bei gelinder Wärme von einem Teil des ursprünglichen Fettgehaltes befreit und in der Regel einer Behandlung unter

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 23, 480—482.

Zusatz von Kalium- bzw. Natriumkarbonat oder Ammonium- bzw. Magnesiumkarbonat unterworfen bzw. einem starken Dampfdruck ausgesetzt worden ist.“

Diese Begriffserklärung deckt sich inhaltlich mit derjenigen im Deutschen Nahrungsmittelbuch und mit den Verbandsbestimmungen. Dagegen gehen die von mir formulierten Anforderungen bei der Beurteilung des Kakaopulvers weit über die seither sonst gestellten Forderungen hinaus.

„Kakaopulver, entölter Kakao, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl etc.) und kein fremdes Fett enthalten, muß auch, soweit es maschinentechnisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die Feststellung eines Mindestfettgehaltes ist erwünscht, bleibt aber vorbehalten.

Bei nur gepulvertem Kakao und bei mit Ammoniumkarbonat behandeltem bzw. starkem Dampfdruck ausgesetztem Kakaopulver ist der Gehalt an Asche, je nachdem mehr oder weniger Fett entzogen wurde, größer oder kleiner; er muß auf Kakaomasse mit 55 % Fett umgerechnet, der gleiche sein wie bei Kakaomasse.

Das mit kohlensauren Alkalien (Holländisches Verfahren) bzw. Magnesiumkarbonat aufgeschlossene Kakaopulver darf, auf Kakaomasse mit 55% Fett umgerechnet, nicht mehr als 8% Asche hinterlassen. Der Gehalt an Wasser darf 6% nicht übersteigen.“

Der Aschengehalt ist abhängig von dem benutzten Aufschließungsverfahren und dem Grade der Entölung.

Es ist bestimmt worden, daß bei dem nicht mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossenen Kakaopulver der Aschengehalt auf Kakaomasse mit 55% Fett umgerechnet werden soll, weil, wie ich eingangs schon erwähnte, dies der Durchschnittsgehalt der Kakaomasse an Fett ist. Bei dem mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossenen Kakaopulver darf nach den „Vereinbarungen“ die Zunahme der Aschenmenge 2% des entölten Pulvers nicht übersteigen. Diese Forderung steht im Widerspruch mit der Bestimmung der Zollverwaltung in § 1 Absatz a der Ausführungsbestimmungen zu dem Gesetz, betreffend die Vergütung des Kakaoszolles bei der Ausfuhr von Kakaowaren vom 22. April 1892, wonach Kakaopulver bis zu 3% Alkalien enthalten darf. Diese Bestimmung ist mit Rücksicht darauf, daß Kakaواسche bereits eine natürliche Alkalität, entstanden aus der Umwandlung der organischen sauren Alkalien in Karbonate beim Glühen, besitzt, durch Bundesratsbeschluß vom 3. November 1898 in bis zu 3% bei der Herstellung zugesetzten Alkalien umgewandelt worden.

Ob infolge dieser zollamtlichen Bestimmungen, oder weil die in den „Vereinbarungen“ festgelegte Menge Alkali zu gering bemessen ist, muß dahingestellt bleiben, jedenfalls enthalten selbst die Kakao-pulver angesehener deutscher Schokoladenfabriken nicht unbeträchtlich mehr Kaliumkarbonat, als in den „Vereinbarungen“ vorgesehen ist. Schon Zipperer¹⁾ gibt an, daß die Menge des Kaliumkarbonats so zu berechnen ist, daß 1,5—2, höchstens 3 Teile auf 100 Teile des zu präparierenden entfetteten Präparats treffen. Filsinger²⁾ hat deshalb die Meinung vertreten, man solle die bundesrätlich für Exporteure zugelassenen 3% zugesetzter Alkalien für Kakaopulver gestatten. In dem neuen Entwurfe ist vorgeschlagen worden, daß mit kohlen-sauren Alkalien aufgeschlossene Kakaopulver, umgerechnet auf Kakaomasse mit 55% Fett, nicht mehr als 8% Asche hinterlassen dürfen.

Die Menge des zugesetzten Alkalis erfährt man unter Berücksichtigung der natürlichen Alkalität und der in der Asche vorhandenen Alkaliphosphate durch Ermittlung der Alkalität der wässerigen Lösung der Asche. Uebermäßig alkalische Kakaopulver verraten sich durch alkalischen Geschmack und Verringerung des natürlichen Aromas.

Die natürliche Alkalität, welche Filsinger zu 0,75% Kaliumkarbonat berechnete, fand P. Welmans³⁾, auf Kaliumkarbonat berechnet,

- a) in ungeschälten, gerösteten Bohnen zu 0,596—1,125%,
- b) in geschälten, gerösteten Bohnen zu 0,323—0,872%,
- c) auf Puderkakao mit 33 $\frac{1}{3}$ % Fett, bei Annahme von 55% Fett in den Bohnen, bezogen, zu 0,478—1,292%, während Lüthrig noch etwas höhere Werte fand.

Selbstverständlich übersteigt der in Wasser unlösliche Teil der Asche bei den nicht mit kohlen-sauren Alkalien behandelten Kakao-pulver wesentlich den in Wasser löslichen Teil, während bei dem mit Alkalikarbonat präparierten Kakao das Verhältnis umgekehrt ist.

Des weiteren ist als oberste Grenze für Feuchtigkeit ein Gehalt von 6% festgesetzt. Der Wassergehalt ist vom Grade der Entfettung, der Feinheit des Pulvers, der Luftfeuchtigkeit und der Verpackungs-weise abhängig. Nach dem „Deutschen Nahrungsmittelbuch“ ist zwar von der Aufstellung von Grenzzahlen für den Gehalt an Feuchtigkeit abzusehen, da dieser in erheblichem Grade von Dauer und Art der Aufbewahrung abhängig ist.

Eine obere Grenze festzusetzen scheint aber doch notwendig, weil nach den vorliegenden Untersuchungen häufig größere Mengen von

¹⁾ Paul Zipperer, Die Schokoladenfabrikation. Berlin, G. Fischer's Verlag.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, 11, 8.

³⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1903, 9, 211.

Feuchtigkeit im Kakaopulver sich finden. Darin liegt aber nicht nur ein Betrug, sondern auch der Nachteil, daß feuchte Pulver, da sie für Pilzwucherungen einen guten Nährboden darstellen, leichter zum Verderben neigen, als solche mit normalem, 5% betragendem Wassergehalt.

Endlich stellt eine neue Forderung für Kakaopulver die Festsetzung eines Mindestgehaltes an Fett dar.

Die Veranlassung zur Aufstellung dieser Forderung ist die Tatsache gewesen, daß neuerdings Kakaopulver, welche unter starker Fettabpressung hergestellt sind, in den Handel gebracht werden, und weil es bedenklich erscheint, fettarme Kakaopulver unbeanstandet im Verkehr zu belassen. Vermutlich hängt diese neuerdings eingeführte erhebliche Fettabpressung damit zusammen, daß das Kakaofett eine außerordentliche Preissteigerung erfahren hat, weil sein Verbrauch, namentlich zur Herstellung von überfetteter Schokolade erheblich zugenommen hat.

Selbstverständlich ist zur Darstellung von Kakaopulver eine teilweise Entfettung der Kakaomasse unerlässlich, was ja auch schon in den Begriffserklärungen der „Vereinbarungen“ zum Ausdruck gekommen ist. Unter Entölen des Kakao verstand man aber früher nur die Entfernung von so viel Fett, als zur Herstellung eines pulverförmigen Präparates nötig ist. Die neuerdings auftretenden Bestrebungen suchen unter wörtlicher Auslegung des Ausdruckes „Entölen“ die Vorstellung zu wecken, als ob die vollständige Entfernung des Fettes das anzustrebende Ziel bei Herstellung von Kakaopulver sei.

Nach J. König¹⁾ wurde bei der Untersuchung von 58 Kakao-proben in- und ausländischen Ursprungs ermittelt:

Fett: Mehr als	25%	20—25%	13—15%
Zahl der Proben	47	9	2
= % der Gesamtproben . . .	81,0	15,5	3,5%

A. Juckenack²⁾, welcher die Frage, ob Kakao mit einem höheren Fettgehalt oder Kakao mit einem niederen Fettgehalt den Vorzug verdient, zuerst und zwar vor Jahresfrist in der Versammlung der Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker in Dresden aufrollte, hat durch weitere Untersuchung von 30 Kakaopulvern deutschen und holländischen Ursprunges dargetan, daß von 24 deutschen Fabrikaten enthielten:

Fett	25—35%	20—25%	13—15%
Zahl der Proben	19	1	4
= % der Gesamtproben . . .	79	4	17%

¹⁾ J. König, Die menschlichen Nahrungs- und Genusmittel, 4. Aufl., Bd. I, S. 1028.

²⁾ Ztschr. f. Unterl. d. Nähr- u. Genußm. 1905, 10, 41.

und bei 6 holländischen Fabrikaten in 4 Fällen mehr als 29 %, in 2 Fällen 20 bis 25 % Fett vorhanden waren.

Der gegen früher außergewöhnlich häufig beobachtete geringe Fettgehalt des Kakaopulvers findet seine Illustrierung in den Anpreisungen eines Fabrikates „Doppelkakao“, bis auf 15 % vom Kakao-öl befreit, welcher, weil der Wert des Kakaopulvers nur in den fettfreien Kakaobestandteilen liege, an hohem Nährwert und leichter Verdaulichkeit alle anderen Kakaopulver übertreffen soll.

Ein Kakaopulver ist um so billiger, je fettärmer es ist!

Zum Entziehen von etwa 85 % Fett ist ein außerordentlich hoher Druck, sowie längere Einwirkung desselben nötig, womit eine wesentliche Temperatursteigerung verbunden ist. Infolgedessen sind, wie A. Juckenack ausführt, Veränderungen in der Zusammensetzung der Bestandteile des Kakaopulvers unausbleiblich, wodurch der Geruch und der Geschmack nachteilig beeinflusst werden. Schon Zipperer hatte früher auf den strohigen Geschmack aufmerksam gemacht, welchen stark ausgepreßter Kakao annimmt, und Welmans sowie Hueppe haben neuerdings hervorgehoben, daß die starke Entfettung von außerordentlich ungünstiger Wirkung auf den Geschmack des Kakaopulvers ist, auch deshalb, weil mit dem Fett auch die aromatischen Bestandteile eine Abnahme erfahren.

Neben dem ungünstigen Einfluß, welchen zu starke Entfettung auf Geruch und Geschmack ausübt, sind aber auch andere Nachteile zu verzeichnen. Zunächst stellte R. O. Neumann fest, daß die Suspensionsfähigkeit der fettarmen Kakaopulver — Reichardt's „Pfennig-Kakao“ mit 12,4 % Fett und „Monarch“ mit 18,5 % Fett —, obwohl diese am feinsten pulverisiert waren, im fertigen Getränk am ungünstigsten war. Fettreichere Kakaopulver mit 27—33 % Fett erhielten sich fast zehnmal so lange in homogener Suspension.

Durch die zu starke Entfettung wird ferner das natürliche Verhältnis der Bestandteile zueinander, welches für die gesamte Wirkung entscheidend ist, ungünstig beeinflusst und statt einer Verbesserung des Präparates wird trotz relativer Erhöhung des Eiweißgehaltes eine unverkennbare Verschlechterung herbeigeführt. Auch scheint es nach Beobachtungen von A. Juckenack, daß durch starke Entziehung von Fett das Kakaopulver hygroskopisch wird.

Der wichtigste Nachteil besteht aber wohl darin, daß durch die starke Entfettung mit dem Fett ein wertvoller Nährstoff entfernt, mithin der Nährwert von Kakaopulver erheblich vermindert wird, denn das Fett müssen wir als den wertvollsten Bestandteil des Kakaos bezeichnen, da weder die Proteinstoffe noch die Stärke des Kakaos die gleiche Bedeutung wie 50 % Kakaobutter besitzen. Juckenack

hat berechnet, daß durch die Entfettung von 30% auf 14,3% der Nährwert um mehr als 25% herabgesetzt wird. F. Hueppe führt in seiner beachtenswerten Schrift über Untersuchungen von Kakao¹⁾ aus, daß der Nährwert eines bis auf 15% entfetteten Kakaopulvers gegenüber einem 30% Fett enthaltenden Kakaopulver ganz bedeutend abgenommen hat, nämlich im Verhältnis von 357:254.

Neuerdings hat R. O. Neumann²⁾ eingehende Stoffwechselversuche mit fettreichem und fettarmem Kakao, auch mit reiner Kakao-butter am Menschen angestellt. Aus der zur Zeit erst im Auszuge vorliegenden Arbeit ist zu entnehmen, daß bei alleiniger Kakaozufuhr die Ausnutzbarkeit des Kakao-Eiweißes das Minimum von 45% erreicht, daß bei gemischter Kost die Gesamtausnutzbarkeit des Nahrungs-Eiweißes durch Kakaozufuhr herabgesetzt wird, daß ferner aber auch die Eiweißausnutzung der gemischten Nahrung von dem Fettgehalte des Kakao abhängt. Je mehr Fett dem Kakao abgepreßt wird, desto mehr sinkt die Eiweißausnutzung. 100 g Kakao mit 34,2% Fett ergaben 45%, 100 g Kakao mit 14,2% Fett 24,8% Ausnutzung.

Im reinen Zustande wird nach R. O. Neumann das Kakaofett genau so verwertet, wie das Fett der Normalnahrung, nämlich zu 95%, im Kakao selbst ist die Ausnutzung geringer. Gibt man Kakao allein, so werden 87,1%, bei gemischter Nahrung und Kakao aber 89,6% ausgenutzt. Je größer der Fettgehalt des Kakao, desto besser ist die Ausnutzung des Fettes der Gesamtnahrung.

R. O. Neumann schlägt vor, den Mindestgehalt von Fett im Kakao zu 30% festzusetzen, während Hueppe 20% als den Minimalgehalt anerkennen will und Juckenack im Einvernehmen mit der vorigjährigen Versammlung unserer Vereinigung einen Fettgehalt von 25% für normale Ware fordert.

Dagegen wird von seiten der Fabrikanten fettarmer Kakaopulver geltend gemacht, daß die Herstellung solcher tatsächlich einen Vorteil gegenüber der früher ausschließlich möglichen Gewinnung fettreicherer Kakaopulver und eine technische Errungenschaft bedeute, gegenüber der die deutschen Kakaofabrikanten in ihrer Mehrheit rückständig seien. Auch sprechen sich Fr. Schmidt³⁾ ebenso wie E. Harnack, letzterer ohne sich auf experimentelle Grundlage stützen zu können, zugunsten der Herstellung fettarmer Kakaopulver aus.

¹⁾ Untersuchungen über Kakao mit besonderer Berücksichtigung der holländischen Aufschließungsmethode von Prof. Dr. F. Hueppe. Berlin 1905. A. Hirschwald.

²⁾ Münch. med. Wochenschr. 1906, 481; vergl. auch Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 12, 101.

³⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1905, 11, 291.

Da aber die Ergebnisse aller Versuche dafür zu sprechen scheinen, daß ein Kakaopulver mit höherem Fettgehalte dem stark abgepreßten vorzuziehen ist, und da ich der Ansicht bin, daß ein Kakao nur soweit entfettet werden sollte, als zur Erzielung eines Kakaopulvers unbedingt nötig ist, so erachte ich grundsätzlich die Festsetzung eines Minimalfettgehaltes für unbedingt erforderlich, die Festsetzung der Grenzzahl selbst aber sollte meines Erachtens so lange unterbleiben, bis weitere Untersuchungen vorliegen.

Was endlich die Frage des Würzens anlangt, so sind wohl die aufgeschlossenen Kakaopulver meist leicht gewürzt. Das Würzen dürfte aber wohl in der Regel als eine Fälschung nicht angesehen werden, ebenso wenig wie das Würzen der Schokolade, das ausdrücklich erlaubt ist, da es sich auch wohl bei Kakaopulver um Verleihung eines typischen Aromas für bestimmte Handelssorten, dagegen wohl nicht um die Verleihung des Scheines besserer Beschaffenheit bei minderwertiger Ware handelt.

III. Schokolade.

Nach dem „Deutschen Nahrungsmittelbuch“ darf die Bezeichnung Schokolade nur Fabrikaten gegeben werden, welche aus geröstetem und enthülstem Kakao und Zucker, mit oder ohne Zusatz von Kakaobutter, Vanille, Vanillin, Zimmt, Nelken oder anderen Gewürzen hergestellt sind.

Der Gehalt an Zucker darf in der Schokolade nicht mehr als 70%, und wenn zulässige andere Stoffe zugesetzt sind, dann darf die Summe dieser und des Zuckers nicht mehr als 70% ausmachen.

Für Speiseschokolade, Schokolade zum Rohessen gelten dieselben Grundsätze wie für Schokolade, nur daß in ihnen noch Zusätze von Wal- oder Haselnüssen, Mandeln bis zu 5%, sowie von Milchstoffen zulässig sind.

Die Verbandsvorschriften besagen, daß unter dem Namen Schokolade nur feilgehalten und verkauft werden darf: eine Mischung von geröstetem und enthülstem Kakao und Rohrzucker, auch mit einem Zusatz von Kakaobutter, Vanille, Vanillin, Zimmt, Nelken und anderen Gewürzen.

Nach den „Vereinbarungen“ enthalten Schokoladen wechselnde Mengen von Zucker und Fett, und soll der Aschengehalt nicht unter 1% und nicht über 2,5%, Zucker- und Fettgehalt zusammen nicht mehr als 85% betragen.

In den weiter unten abgedruckten Leitsätzen ist gesagt worden:

„Schokolade ist eine Mischung von Kakaomasse mit Rohr- oder Rübenzucker nebst einem entsprechenden Zusatz von Gewürzen

(Vanille, Vanillin, Zimmt, Nelken). Manche Schokoladen enthalten außerdem einen Zusatz von Kakaofett; Speise- und Dessertschokoladen bisweilen Zusätze von Mandeln und Nüssen. Milchschokolade ist unter Zusatz von Milch bzw. Rahm hergestellt. Schokoladenmehle sind Mischungen aus Kakaopulver und Zucker“, und hinsichtlich der Beurteilung:

„Schokoladen dürfen außer einem entsprechenden Zusatz von Gewürzen keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl etc.), kein fremdes Fett und keine fremden Mineralbestandteile enthalten und müssen, soweit es maschinentechnisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die ohne Deklaration zu verkaufende Schokolade besteht aus 33,5—50% Kakaomasse bzw. einer Mischung von Kakaomasse und Fett und 66,5—50% Zucker, sodaß in derselben Zucker und Fett nicht mehr als 85% betragen.

Schokoladen mit einem höheren Gehalte an Zucker als 66,5% sind als „stark gezuckerte“ zu deklarieren, doch darf auch in diesen der Zuckergehalt 70% nicht übersteigen.

Schokoladen, welche Mehle enthalten, müssen mit einer diesen Zusatz anzeigenden, deutlich erkennbaren Bezeichnung versehen sein, doch darf die Summe des Mehlzusatzes und des Zuckers nicht mehr als 70% betragen.

Der Gehalt an Asche muß mindestens 1% und darf nicht mehr als 3% betragen.“

Bei dieser Feststellung ist angenommen worden, daß Kakaomasse bis zu 55% Fett enthalten kann. Mit Rücksicht darauf, daß fettreiche Schokoladen immer mehr dem Geschmack des Publikums entsprechen, ist die vorgeschlagene Aenderung getroffen worden und durch die Begrenzung des Gehaltes an Zucker und Fett eine Garantie geschaffen, daß der Gehalt an fettfreier Kakaomasse nicht unter einem bestimmten Mindestgehalt (d. i. etwa 15%) sinkt.

Mehr als 66,5% Zucker kann man der Schokolade nur zusetzen, wenn man größere Mengen von Fett zufügt und die fettfreie Kakaomasse entsprechend verringert. Solche Schokoladen mit erhöhtem Zuckergehalt unter Zusatz von Kakaofett entsprechen einem Bedürfnisse des Publikums. Es würde sich nicht rechtfertigen, die Herstellung solcher Schokoladen zu verbieten. Wohl aber ist man berechtigt, für derartige Schokoladen den Deklarationszwang zu fordern unter gleichzeitiger Beschränkung der Höhe des Zuckerzusatzes durch Festsetzung einer oberen Grenze für diese. Diese Bestimmung ist zum ersten Male im „Deutschen Nahrungsmittelbuch“, allerdings ohne Deklaration, festgelegt worden, daher empfehle ich in der Vorlage, daß

Schokoladen mit einem höheren Gehalt an Zucker als 65,5 % als „stark gezuckert“ zu deklarieren sind, doch auch dann der Zuckergehalt 70 % nicht übersteigen darf.

Demnach unterliegen schon Schokoladen mit mehr als 66,5 % Zuckergehalt der Deklarationspflicht. Ich glaube, daß durch die vorgeschlagenen Festsetzungen die gegen die Bestimmungen der „Vereinbarungen“ mit Recht erhobenen Beschwerden eine der Praxis entsprechende Berücksichtigung gefunden haben.¹⁾

Des weiteren ist gefordert worden, daß der Gehalt an Asche mindestens 1 % und nicht mehr als 3 % betrage. Den Mindestgehalt an Asche auf 1 % festzusetzen empfiehlt sich, nachdem für Kakaomasse der Mindestaschengehalt auf 3 % angenommen ist. Bei der früheren Annahme eines Minimalgehaltes von 2 % Asche hätte für Schokolade ein Mindestgehalt von 0,6 % an Mineralbestandteilen festgesetzt werden müssen. Der Höchstgehalt der Schokolade hat aber von 2,5 % auf 3 % erhöht werden müssen, nachdem der Höchstgehalt an Asche für Kakaomasse zu 5 % festgesetzt war.

Obwohl das „Deutsche Nahrungsmittelbuch“ wie auch die Verbandsvorschriften über den zulässigen Aschengehalt Vorschriften nicht geben, sind solche von mir aufgenommen worden. Dies rechtfertigt sich wohl mit Rücksicht auf die Bestimmung, daß in Schokoladen fremde Mineralbestandteile nicht vorkommen sollen.

Daß bei Schokoladen, welche Mehl enthalten, dieser Zusatz deklariert werden muß, bedarf keiner Erläuterung, auch nicht die Forderung, daß die Summe des Mehlezusatzes und des Zuckers nicht mehr als 70 % betragen soll.

Die Begrenzung des Gewürzzusatzes „bis zu 1 %“ ist gestrichen worden, schon weil es an Methoden fehlt, den Gewürzgehalt zu bestimmen.

IV. Schokoladenpulver.

Schokoladenpulver ist nach dem „Deutschen Nahrungsmittelbuch“ eine Zusammensetzung von Kakaomasse oder Kakao-pulver mit höchstens 70 % Zucker und einem Gehalt an Gewürzen wie bei Schokolade.

Die Verbandsvorschriften Deutscher Schokoladenfabrikanten enthalten über Schokoladenpulver nichts, ebenso wenig die „Vereinbarungen“. Es erscheint notwendig, den Begriff „Schokoladenpulver“ festzulegen, doch genügt die im „Deutschen Nahrungsmittelbuch“ aufgenommene Feststellung durchaus nicht. In demselben wird zu der oben angeführten Bestimmung in einer An-

¹⁾ Vergl. Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 7.

merkung auf S. 110 gesagt, daß Schokoladenpulver gleichbedeutend mit gepulverter Schokolade sei. Das ist auch meine Ansicht. In den Ausführungen im Nahrungsmittelbuch liegt also offenbar ein Widerspruch, da doch Schokolade nicht aus Kakaopulver, sondern aus Kakaomasse hergestellt wird. Daneben sind auch wohl die Bedenken nicht von der Hand zu weisen, daß eine bloße Mischung von Kakaopulver mit 70 % Zucker in Bezug auf Fettgehalt von sehr verschiedener Zusammensetzung, physiologischer Wirkung und Geldwert sein muß, da wie ja schon ausgeführt, der Fettgehalt der Kakaopulver zur Zeit in sehr weiten Grenzen schwankt.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer eindeutigen Festlegung des Begriffes „Schokoladenpulver“. Zweifellos kann es sich bei Herstellung von Schokoladenpulver nur um Mischungen aus Kakaomasse mit Zucker handeln in demselben Mengenverhältnis, wie es geformte Schokolade zeigt.

Daher darf ich wohl auf Zustimmung rechnen, wenn ich vorschlage:

„Schokoladenpulver ist gleichbedeutend mit gepulverter Schokolade und wie diese zu beurteilen.“

Uebereinstimmen können wir mit den weiteren Ausführungen im „Deutschen Nahrungsmittelbuch“, daß Schokoladenpulver von dem kakaohaltigen sogenannten Suppenpulver zu unterscheiden ist. Suppenpulver und ähnliche Fabrikate können beliebige für die Ernährung geeignete Stoffe enthalten, sie sind jedoch nicht als Schokoladenwaren anzusehen, wenn sie auch Bestandteile der Kakaobohnen enthalten, sie dürfen deshalb auch nicht unter Bezeichnungen feilgehalten, verkauft oder sonst in Verkehr gebracht werden, die geeignet erscheinen, den Eindruck auf den Käufer oder Konsumenten zu machen, als handle es sich bei ihnen um Kakaowaren.

Dagegen betrachte ich die sogenannten Schokoladenmehle als Mischungen von Kakaopulver mit Zucker, über deren Verhältnis zueinander mangels geeigneter Erfahrungen heute keine Mitteilungen gemacht werden können.

V. Kuvertüre, Speiseschokolade etc.

Kuvertüre oder Ueberzugsmasse ist in den „Vereinbarungen“ wie die Schokolade behandelt, ohne irgend welche Rücksicht auf Zusätze zu nehmen, dagegen sollen nach dem „Deutschen Nahrungsmittelbuch“ für Kuvertüre ebenso wie für Speise- und Dessertschokolade wohl dieselben Grundsätze wie für Schokolade gelten, nur daß in ihnen noch Zusätze von Wal- oder Haselnüssen, Mandeln etc. bis zu 5% für zulässig erachtet werden. Die Vorschriften des Verbandes Deutscher Schokoladenfabrikanten lauten ebenso. Daß

Kuvertüre wie Speiseschokolade behandelt werden muß, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Ich schlage deshalb die gleiche Fassung wie im „Deutschen Nahrungsmittelbuch“ vor. Da häufig gerade die Kuvertüren auf fremde Fette zu prüfen sind, so erscheint der Hinweis gerechtfertigt, daß durch die Erlaubnis eines begrenzten Zusatzes von Nüssen und Mandeln durch das in diesen vorkommende Fett auch die chemischen und physikalischen Konstanten beeinflusst werden können.

Milchstoffe finden sich in der Kuvertüre nicht, wohl aber in der Milkschokolade. Deshalb finden Sie die Definition: Milkschokolade ist unter Verwendung eines Zusatzes von Milch oder Rahm hergestellt. Eine obere Grenze für diesen Zusatz vorzuschreiben, muß vorläufig in Ermangelung geeigneten Materials unterbleiben.

Die Bestimmung, daß Zusätze von Stoffen zu diätetischen und medizinischen Zwecken zulässig sind, daß die Summe dieser Zusätze und des Zuckers nicht mehr als 70% ausmachen darf, deckt sich mit den Festsetzungen im „Deutschen Nahrungsmittelbuch“ und bedarf wohl keiner Begründung.

B. Untersuchungsverfahren.

Im übrigen möchte ich zu den bei den verschiedenen Kakaopräparaten gleichmäßig gestellten Forderungen sowie über die vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren noch folgendes bemerken:

I. Fettbestimmung.

Als Extraktionsmittel für Fett ist Aether beibehalten, Petroläther dürfte auch wohl trotz der entgegenstehenden Äußerungen von S. H. Davies und B. G. Mc. Lellan¹⁾ endgültig aufgegeben sein, wenn dieser auch Theobromin nicht löst; denn selbst niedrigsiedender Petroleumäther enthält immer noch Spuren hochsiedender Körper, welche sehr fest dem Fett anhaften und erst bei 150° flüchtig sind. Die geringen Mengen Theobromin, welche mitgelöst werden, können unberücksichtigt bleiben. Wenn es sich um genaue Ermittlungen des Fettgehaltes handelt, ist auf ein sehr sorgfältiges Zerreiben der Kakao Masse besonders Bedacht zu nehmen. Nötigenfalls ist die einmal schon extrahierte Substanz nochmals zu verreiben und wiederholt zu extrahieren.

Darüber, daß Beimengungen fremder Fette zu den Kakaopräparaten, weil sie minderwertig und leichter dem Verderben ausgesetzt sind und daher die Haltbarkeit, ferner den Wohlgeschmack der

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 23, 480—482.

Kakaopräparate beeinträchtigen, unzulässig sind, besteht wohl kein Zweifel. Die Bestimmung der Jodzahl und Verseifungszahl, des Schmelzpunktes und des Brechungsindex, des weiteren die Baudouinsche Reaktion, welche für die Prüfung der Reinheit des Kakaofettes vorgeschlagen sind, genügen wohl für diesen Zweck.

Auch sind keine Tatsachen bekannt geworden, welche eine Aenderung in der Festsetzung der physikalischen und chemischen Konstanten des Fettes erwünscht erscheinen lassen. Zwar beobachtete F. Strube¹⁾ bei langsamem Erkalten größerer Blöcke von „Samana“-Kakaobutter leichtflüssige Fraktionen des Fettes, welche sich durch eine ungewöhnlich hohe Jodzahl, 53,06—58,8 statt 34—38, sowie durch die Refraktometeranzeige im Zeiß'schen Butterrefraktometer (46—47,8) beträchtlich von normalem Kakaofett unterschieden. Diese Beobachtungen bieten aber keine Veranlassung zu einer Veränderung der Konstanten, da der Nahrungsmittel-Chemiker wohl kaum auf solche Zahlen stoßen wird, zumal die von Strube untersuchten Anteile Ausscheidungen aus einer größeren Menge Kakaofett mit normaler Jodzahl und normaler Refraktometeranzeige waren.

Nach den „Vereinbarungen“ soll bei zuckerreichen Kakaowaren der Zucker zweckmäßig zuvor auf einem Filter durch Auswaschen mit Wasser beseitigt, der Inhalt des Filters nach dem Trocknen mit dem Filter in die Patrone gegeben und zwecks Fettbestimmung mit Aether ausgezogen werden. Demgegenüber hebt Welmans hervor, daß beim Auswaschen der Schokolade auf einem Filter mit Wasser Fettverluste zu befürchten sind, und daß der Filterinhalt beim Trocknen derart zusammenbackt, daß er sich nachher nur schwer pulverisieren läßt, weshalb die Fettextraktion nur unvollkommen gelingt. Da nun der Zuckergehalt der Fettextraktion nicht hinderlich ist, so ist in den neuen Vorschlägen die obige Bestimmung in Wegfall gekommen.

Bei der Untersuchung von Kakaomasse sollte man aber niemals versäumen, den Aetherextrakt auf Geruch und Geschmack zu prüfen. Kakaopräparate, welche aus minderwertigen Kakaobohnen (havariierter oder verdorbener Ware) hergestellt sind, geben einen übel riechenden und unangenehm schmeckenden Aetherextrakt. In dem fertigen Kakaopräparat kann man infolge künstlicher Parfümierung oft die Herkunft nicht erkennen.

II. Zuckerbestimmung.

Was die polarimetrische Bestimmung des Zuckers in der Schokolade anlangt, so läßt sich der bei dem in den „Vereinbarungen“ vorgeschlagenen Verfahren in der Nichtberücksichtigung

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1905, 11, 215.

des Volums des Bleiessigniederschlages liegende Fehler vermeiden, wenn man nach dem Verfahren von Woy¹⁾ arbeitet, bei welchem zur Vermeidung langwierigen Filtrierens und Auswaschens bei unbekanntem Volumen eines unlöslichen Teiles durch Auffüllung zu zwei verschiedenen Volumen das Volumen des unlöslichen Teiles genau bestimmt und danach das Ergebnis korrigiert wird.

III. Gehalt an Kakaoschalen.

In den Leitsätzen kehrt für alle Kakaopräparate die Forderung wieder, daß dieselben frei von Kakaoschalen sein müssen, soweit dies maschinentechnisch möglich ist. Mehr kann nicht verlangt werden, denn es ist ja bekanntlich technisch nicht möglich, die Schalen vollkommen von den Kernen zu befreien. Ob mehr oder weniger Schalenreste bei den Kernen verbleiben, hängt von der Konstruktion der Kakaoschälmaschinen, den Bohnensorten, der Art des Röstens und von dem mehr oder weniger starken Anhaften der Schalen an den Kernen ab.

Nach Zipperer²⁾ enthalten die Kakaobohnen durchschnittlich 15,34% Schalen. König gibt den Höchstgehalt zu 20,09, den Niedrigstgehalt zu 12,28 und das Mittel zu 15,45% an. Welmans fand in den gereinigten Rohbohnen 13,30, in den gerösteten Bohnen 12,4% im Mittel.

Den unvermeidlichen Gehalt an Schalen gibt Welmans zu 1 bis 2%, der sich im Puderkakao infolge der Entfettung um so mehr erhöht, je stärker die Entfettung ist. Danach ist es verständlich, daß mit dem bloßen Nachweis der für Kakaoschalen charakteristischen Gewebs-elemente, worauf die mikroskopische Untersuchung hinweist, eigentlich nicht viel zu machen ist. Einzelne bei der mikroskopischen Untersuchung gefundene Schalenteilchen geben noch nicht das Recht, einen Kakao wegen Schalengehaltes zu beanstanden. Notwendig ist, die Menge der gefundenen Schalenteilchen festzustellen oder abzuschätzen. Man kann dabei an die Herstellung von Vergleichsproben mit bestimmtem Schalengehalt denken und danach den Gehalt an Schalen abschätzen; doch ist dieser Weg wegen der geringen äußeren Formverschiedenheit der Kakaokerne und Kakaoschalen schwer ausführbar.

Nun hat Filsinger³⁾ zuerst darauf hingewiesen, daß die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der Kakaoschalen und Kakaokerne eine Trennung dieser durch Schwemmen mit Wasser gestattet.

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1898, 4, 255.

²⁾ Untersuchungen über Kakao und dessen Präparate. L. Voß, Hamburg-Berlin.

³⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, 5, 27.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Schalen bis zu 25% wasserlösliche Bestandteile enthalten, welche mithin bei dem Schlämmverfahren verloren gehen, sodaß statt 100 nur 75 Teile gefunden werden, und daß daher der gefundene Schalengehalt um $\frac{1}{4}$ vermehrt werden muß, fanden Filsinger und auch Welmans¹⁾ statt 10% zugefügter Kakaoschalen davon 9,3—9,6% wieder.

Paul Drawe²⁾ gab zur Ausführung eines solchen Schlämmverfahrens die folgende Vorschrift:

2 g Kakaopulver werden in einer Porzellanschale mit 100 g Wasser angerührt, worauf unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe gekocht wird, bis vollständige Benetzung des Pulvers stattgefunden hat und bis der Schaum, der von der am Pulver haftenden Luft herrührt, sich auf der Oberfläche gesammelt hat und schließlich vergangen ist. Der Brei wird dann fünf Minuten der Ruhe überlassen, worauf man die obere Hälfte abgießt, die Schale wieder mit Wasser füllt, umrührt, nach einigen Minuten wieder abgießt, und diese Behandlung so oft wiederholt, bis das Schlammwasser klar ist und man die zurückgebliebenen schweren Teile des Kakaopulvers getrennt im Wasser schwimmen und sich auf dem Boden der Porzellanschale absetzen sieht. Ist diese Erscheinung eingetreten, so bringt man den Inhalt der Schale durch Rühren in kreisende Bewegung, wartet, bis Ruhe eingetreten ist, und gießt das Wasser vom Bodensatz ab. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis das Wasser keine schwimmenden Teile mehr enthält, worauf der Bodensatz in einen getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel gebracht, getrocknet und gewogen wird. Drawe multipliziert das so erhaltene Schalengewicht mit 1,43, weil nach seiner Berechnung Kakaoschalen bei der beschriebenen Behandlung etwa 30% ihres Gewichtes durch Lösung und Wegschlätten ihrer Bestandteile verlieren. Selbstverständlich ist die mikroskopische Untersuchung des Bodensatzes unerlässlich.

Wenn nun auch durch das Schlämmverfahren unter Berücksichtigung des Verlustes an wasserlöslichen Bestandteilen 95% der Schalen wieder gewonnen werden können, so liegt die Sache doch wesentlich anders, wenn die Kakaoschalen, was jetzt häufig geschieht, sehr fein gepulvert dem Kakao beigemengt werden. Dann versagt das Schlämmverfahren vollständig, indem die fein gepulverten Kakaoschalen mit der Kernsubstanz abgeschlämmt werden. In solchen Fällen kann unter Umständen der Aschengehalt zum Nachweise der Kakaoschalen dienen, der durch Schalenzusatz erhöht wird. Märcker fand

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, 5, 479.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1903, 9, 161.

in den Schalen 6,83—7,92%, Welmans 8,52—8,74% Asche, während die Kerne etwa 5% Asche liefern. Lührig¹⁾ konnte bei der Bestimmung der Schalenasche an selbst entschälten Bohnen erhebliche Schwankungen feststellen. In einigen Fällen waren die Aschengehalte der Schalen sogar niedriger als bei den Bohnen der gleichen Sorte, während in anderen Fällen wahrscheinlich infolge des Rottens erheblich höhere Aschenwerte erhalten wurden.

Infolge dieser Schwankungen im Aschengehalte, eignet sich dieser nur wenig zum Nachweise von Schalen im Kakao und ist derselbe nur mit großer Vorsicht hierzu zu verwenden. Es erscheint möglich, daß die Alkalität der Asche, wenigstens bei den von Alkalizusatz freien Schokoladen, brauchbare Ergebnisse zum Nachweise der Schalen ergibt; die seither von Lührig gemachten Erfahrungen gestatten aber eine sichere Verwertung trotz der nachgewiesenen höheren wasserlöslichen Alkalität der Schalenasche zur Zeit noch nicht.

Aus dem Rohfasergehalt wollte L. Legler²⁾ schon 1883 eine Beimischung von Schalen zum Kakao erkennen können, wobei er mit Henneberg und Stohmann annahm, daß die Schalen 10,23—16,16%, die Kerne 2,14—3,09% Rohfaser enthalten. Doch mußte er sich bald überzeugen, daß der Bestimmung große Unsicherheit anhaftet, wenn es sich um den Nachweis eines geringen Schalenzusatzes handelt. Auch Lührig, welcher den Durchschnittsgehalt der Schalen an Rohfaser zu 13% feststellte, während sich in König's Nahrungsmittelchemie 17,1% als Durchschnittswert findet, erkannte beiden großen Schwankungen die Unzulässigkeit der Bestimmung der Rohfaser zum Nachweise der Schalen.

Auch fehlt es an zuverlässigen Angaben über den Rohfasergehalt der Bohnen und Schalen. Die in der Literatur sich findenden Angaben sind nach unbekannten oder verschiedenen Methoden ausgeführt, worauf schon Filsinger³⁾ aufmerksam machte. Derselbe brachte auch zuerst zuverlässige Angaben über Bestimmungen der Rohfaser, welche nach dem neuen Verfahren von J. König⁴⁾ ausgeführt sind.

In den „Vereinbarungen“ müssen unter den Untersuchungsverfahren die Methoden zur Bestimmung der Rohfaser ohne Zweifel durch Aufnahme des von König angegebenen Verfahrens vervollständigt werden, nachdem einwandsfrei nachgewiesen ist, daß die nach dem bisher empfohlenen Verfahren erhaltene Rohfaser nicht pentosanfrei ist.

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 9, 263.

2) Repert. analyt. Chemie 1884, 369.

3) Zeitschr. öffentl. Chemie 1900, 6, 223.

4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1698, 1, 3.

Auch Jodzahl und Säurezahl des Kakaofettes hat man versucht zum Nachweise von Kakaoschalen dienstbar zu machen. Nach Welmans sind die Jodzahlen des Fettes der Kakaoschalen 45,25 bis 48,06, also erheblich höher als diejenigen des Fettes der Kakaokerne, ebenso die Säuregrade nach Burstyn, welche Welmans für Schalenfett zu 16,97—37,8 fand, während sie für reines Kakaofett 9—10,56 betragen. Doch dürften auch diese Zahlen von sehr untergeordneter Bedeutung sein und nur als Verdachtsmomente in Frage kommen, weil bei einem Schalenzusatz von nur 10% die Erhöhung der Jodzahl und Säurezahl selten so groß sein dürfte, um mit Bestimmtheit auf Schalenzusatz schließen zu können.

Auch die Erniedrigung des Proteingehaltes durch Schalenzusatz kann für den Nachweis desselben in Betracht kommen, da der Proteingehalt auf fettfreie Trockensubstanz berechnet, bei Kernen 30—32%, bei Schalen 15—16% ausmacht.

Die größte Aussicht auf praktische Verwertung scheint bisher noch die Bestimmung der Furfurolzahl bzw. der Gehalt an Pentosanen zu haben.

Warnier¹⁾ bestimmte zuerst den Gehalt an Pentosanen in Java-Kakaobohnen zu 2,49 % und zu 2,68 % in van Houten's Kakaopulver. Dekker²⁾ nahm diese Bestimmungen wieder auf und gab eine Methode zur Bestimmung der Pentosane auf Grund der Furfurol-Phloroglucinreaktion. Nach ihm schwankt der Pentosangehalt der Kerne zwischen 2,17 und 2,41 %, derjenige der Schalen zwischen 8,18 und 9,63 %. Er folgert daraus, daß es durch die Pentosanbestimmung mithin möglich ist, eine Beimischung von 10 % Schalen im Kakao bestimmt nachzuweisen, da diese den Pentosangehalt auf 3 % erhöht, eine Zahl, welche reine Kötyledonen nicht erreichen. Den Angaben Dekker's widersprechen solche von R. Jaeger³⁾, welcher in Gemeinschaft mit E. Unger schon früher⁴⁾ Pentosanbestimmungen auch in Kakao ausgeführt hat. Nach diesen Forschern geben auch Hexosen bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure Fällungen mit Phloroglucin, welche nicht durch Furfurol veranlaßt werden, diese Fällungen entstehen aber nicht mit Barbitursäure, die daher den Vorzug vor dem Phloroglucin verdiene. Aber bei Anwesenheit von Hexosen neben Pentosanen müsse auch bei Anwendung von Barbitursäure eine Trennung beider Zuckerarten vor der Destillation vorgenommen werden. Wenn

1) Rec. Trav. Chim. d. Pay-Bas 1899, 17, 377.

2) Pharm. Centralh. 1905, 46, 863.

3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 10, 761.

4) Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1902, 35, 4440 und 1903, 36, 2222.

die Pentosanmenge nicht größer als 1,8 % bei normalem Fettgehalt von 25 % im Kakaopulver ist, ist nach Jaeger die Gegenwart von Schalen nicht anzunehmen, wohl aber, wenn sie größer als 1,8 % ist. Dann ist es notwendig, erst völlig zu entfetten und darauf die Bestimmung auszuführen, deren Werte 2,3 % nicht übersteigen dürfen.

Das ist in kurzen Umrissen der augenblickliche Stand unserer Kenntnisse über den Nachweis und die Gehaltsbestimmung von Kakaoschalen in Kakao und Schokolade. Die Angaben lauten noch zu widersprechend, um der Aufnahme eines bestimmten Verfahrens das Wort reden zu können. Die Ermittlung des Schallengehaltes in Kakao und Schokolade ist eben noch nicht in unbedingt einwandfreier Weise gelungen. Bei dem großen Interesse, welches dieser Frage zugewandt wird, — ich erinnere nur an das Preisausschreiben des Verbandes Deutscher Schokoladenfabrikanten vom Jahre 1904 — darf erwartet werden, daß vielleicht schon in Jahresfrist, wenn über diese Vorschläge zu den „Vereinbarungen“ in der Versammlung deutscher Nahrungsmittelchemiker abgestimmt wird, auch eine einwandfreie Methode zur Ermittlung des Schallengehaltes in Kakaopräparaten sich finden wird. Allen darauf bezüglichen Bestrebungen ist im Interesse der Sache ein voller Erfolg zu wünschen. Für jetzt habe ich mich darauf beschränkt, die mikroskopische Untersuchung namentlich mit Bezug auf den Nachweis von Schalenteilchen etwas zu vervollständigen.

IV. Bestimmung der Xanthinbasen.

Zur Bestimmung der Xanthinbasen war in den „Vereinbarungen“ an erster Stelle das Verfahren von Eminger und Hilger¹⁾ vorgeschlagen worden. Das Verfahren gibt infolge der vorherigen Entfettung und auch wohl infolge des zersetzenden Einflusses des beim Neutralisieren der Schwefelsäure stets angewandten, wenn auch nur kleinen Ueberschusses von Barythydrat auf Theobromin zu niedrige Werte. Die Verfahren, welche zur quantitativen Bestimmung der Xanthinbasen empfohlen worden sind, sind sehr zahlreich. Sie wurden neuerdings von J. Dekker²⁾ einer kritischen Durcharbeitung unterzogen. Dabei hat sich ergeben, daß wohl allen Methoden gewisse Mängel anhaften, welche in Umständlichkeit der Ausführung, zeitraubender Extraktion, Unreinheit der zur Wägung gebrachten Basen bestehen. Von den durch Dekker geprüften Verfahren sind es zweifellos die Verfahren von Mulder, Süß und Beckurts, die in erster Linie Beachtung verdienen. Das Mulder'sche Verfahren ist

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel 1894, 1, 292.

²⁾ Schweizerische Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902, 40, No. 45, 46, 47.

auf stärkemehlhaltige Präparate nicht anwendbar, bei dem Stüß'schen Verfahren bedingt das vorherige Entfetten einen, wenn auch kleinen, doch immerhin bemerkenswerten Fehler. Das Beckurts'sche Verfahren ist, wenn es auch reine Basen liefert, in seiner Ausführung etwas umständlich. An dem Dekker'schen Verfahren haben Welmans¹⁾ und Fromme²⁾ Kritik geübt.

Das Auswaschen des mit gebrannter Magnesia gekochten Kakaos ist nicht durchführbar. Schon beim erstmaligen Abfiltrieren der Flüssigkeit wird diese eher kalt, als sie vom Rückstande getrennt werden könnte. Bei wiederholter Kochung wird die Flüssigkeit schleimig. Die vorgeschriebene Wassermenge und ebenso die vorgeschriebene Menge Magnesia sind zu gering bemessen; die erhaltenen Basen sind nicht aschenfrei.

Welmans hat einige wichtige Abänderungen an den Dekker'schen Verfahren vorgeschlagen. Aber auch in dieser Form haften dem Verfahren noch verschiedene Mängel an. Zunächst ist die zur Extraktion vorgeschriebene, später abzdampfende Wassermenge unnötig groß, auch verursacht das Auswaschen des Kakaos häufig Schwierigkeiten. Sobald Stärke und Zucker zugegen sind, ist auf eine quantitative Filtration der Kakao-Magnesia-Abkochung überhaupt nicht mehr zu rechnen. Wenn Zucker gegenwärtig ist, so hinterbleibt beim Verdunsten des wässrigen Filtrats auch mit Sand eine so zähe und hygroskopische Masse, daß behufs Pulverung selbst ein heißer Mörser nur schwer über diese Schwierigkeit hinweg hilft. Endlich muß nach diesem Verfahren stets der Aschengehalt der Basen bestimmt werden, weil fein zerriebener Quarzsand nur zu leicht mit durchs Filter geht.

In den Entwurf ist ein von mir und Fromme ausgearbeitetes Verfahren aufgenommen worden, welches verhältnismäßig einfach ist, auch bei stärke- und zuckerhaltigen Kakaos brauchbar ist und reine Xanthinbasen liefert. Bei diesem Verfahren wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure jedweder störende Einfluß der Stärke aufgehoben, und werden die Xanthinbasen schnell aus ihren Verbindungen frei gemacht und an Schwefelsäure gebunden. Darauf tritt eine Behandlung mit überschüssiger gebrannter Magnesia in genügend aber nicht überflüssig verdünnter wässriger Lösung ein, wodurch die Basen in Freiheit gesetzt werden, der Farbstoff zur Abscheidung gelangt und das Fett unschädlich gemacht wird. Ein Auswaschen des hierbei verbliebenen Rückstandes wird dadurch umgangen, daß nur ein gewisser Teil des kalten Filtrates verwendet wird. Das die freien

¹⁾ Pharm. Ztg. 1902, 47, 798 und 858.

²⁾ Apoth.-Ztg. 1903, 18, 594.

Basen enthaltende, nur ganz schwach gelbliche Filtrat hinterläßt einen Verdunstungsrückstand, welcher in Wasser aufgenommen, die Basen an Chloroform durch Ausschütteln, Extraktion oder Perforation leicht abgibt.

V. Sonstige Untersuchungsverfahren.

Unerwähnt blieben unter den Untersuchungsverfahren der Nachweis von Farbstoffen und von sogenannten Fettsparern, was Ihre Billigung finden dürfte.

Als Fälschung von Kakaowaren ist selbstverständlich das Färben derselben zu betrachten. Von Farben sind braune und rötliche Teerfarben und Sandelholz, auch Eisenocker und roter Bolus gefunden worden. Das Färben geschieht, um der Ware ein gefälligeres Aussehen zu geben, und um bessere Ware vorzutäuschen, als in Wirklichkeit vorliegt. Was den Nachweis von Teerfarben anlangt, so fand Schmitz-Dumont¹⁾ einen Unterschied zwischen braunen Teerfarben und Kakaofarben darin, daß die Fällung des 70 %igen alkoholischen Auszuges mit Bleiessig bei reinem Kakao grüngrau bis gelbgrüngrau, die darüber stehende Flüssigkeit farblos ist, während bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit stets gefärbt ist.

Nach Riechelmann und Leuscher²⁾ ist der absolut alkoholische Auszug bei reinem Kakaopulver farblos, höchstens mit einem schwachen Stiche ins Gelbliche; dagegen wird bei mit Sandelholz gefärbten Kakao ein gefärbter Auszug erhalten, welcher sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett färbt, während reiner Kakaoauszug hierbei unverändert bleibt. Die Reaktion tritt etwas verschieden auf, je nachdem extrahiertes oder unextrahiertes Sandelholz vorliegt. Bei Gegenwart des letzteren entsteht auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenchloridlösung sofort eine tief violette Färbung, welche längere Zeit erhalten bleibt, während, um extrahiertes Sandelholz nachzuweisen, der Tropfen Eisenchloridlösung vorsichtig auf die Oberfläche des alkoholischen Auszuges geschichtet werden muß, um dem charakteristischen violetten Ring zu erhalten. Beim Mischen entstehen undefinierbare Verfärbungen.

Sehr große Verbreitung findet neuerdings die sogenannte „Ueberfüllung“ der Schokoladen mit Zucker, zu welchem Zwecke ein Zusatz von Kakaobutter zu der Schokolade gemacht werden muß. Neuerdings hat nun Welmans darauf hingewiesen, daß gewisse Körper, wie Dextrin, Gelatine, namentlich aber Traganth in den kleinsten

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1903, 9, 313.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1902, 8, 203.

Mengen die Schokolade befähigen, größere Mengen von Zucker aufzunehmen, was sonst nur durch Erhöhung der Kakaofettmenge möglich ist. Der Zusatz von Traganth u. dergl. ist aber billiger, weshalb für diese Mittel die Bezeichnung „Fettsparer“ eingeführt ist.

Der Nachweis des Traganth, welcher hauptsächlich als Fettsparer Verwendung zu finden scheint, ist nicht leicht, zumal nur außerordentlich geringe Mengen desselben zur Erreichung des beabsichtigten Zweckes notwendig sind. Abgesehen von der höchst geringen Menge des Zusatzes besteht die Schwierigkeit des Nachweises desselben darin, daß die Körner der Traganthstärke der Kakaostärke ähnlich sind und die übrigen Bestandteile des Traganth charakteristische Reaktionen nicht geben. Von Filsinger¹⁾ ist folgendes Verfahren zum Nachweise der Traganth angegeben worden:

Man reibt 10–20 g der vollkommen entfetteten Schokolade mit Wasser an, spült in einem 100 ccm-Zylinder und überläßt zur Quellung 24 Stunden der Ruhe. Nach dieser Zeit wird vom Bodensatz abgossen und dieser mehrere Male mit Wasser ausgewaschen. Bei dem Durchmustern des so behandelten Rückstandes mit einer starken Lupe treten die Traganthpartikel als farblose, schwach getrübbte, sagoähnliche Kügelchen auf, welche weder chemisch noch mikroskopisch bemerkenswerte Eigenschaften darbieten und an der Luft zu sehr kleinen, gelblich gefärbten Schüppchen eintrocknen.

In traganthhaltigem Kakaopulver findet man meist einen geringeren Gehalt an Fett und größere Mengen Feuchtigkeit.

II.

Leitsätze.

A. Vorbemerkungen.

1. Die Kakaobohnen sind die Samen des Kakaobaumes (*Theobroma Cacao* L.). Sie liegen in einer gurkenähnlichen, 10–20 cm langen und 5–7 cm dicken Frucht zu etwa 25 in einem rötlich gelben Fruchtmuse eingebettet, sind im frischen Zustande weiß und werden beim Trocknen braun. Die vom Fruchtfleische befreiten Bohnen werden entweder direkt an der Sonne getrocknet (ungerotteter oder Sonnen-Kakao) oder zuvor in Haufen, auch in Butten, aufeinander geschichtet oder in die Erde gegraben, einer Gärung, dem sogenannten Rotten, unterworfen und dann an der Sonne oder bei gelinder Feuerhitze getrocknet (gerotteter Kakao).

Durch das Rotten wird aus dem in der frisch farblosen Kakaobohne enthaltenen Glykosid durch Einwirkung eines diastatischen

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1903, 9, 9.

Fermentes Kakaorot gebildet, welches auf Aroma und Geschmack der Kakaobohne von erheblichem Einfluß ist. Die nur getrockneten Bohnen besitzen einen etwas herben und bitteren Geschmack, während der Geschmack der zuvor gerösteten Bohnen ein milder, aromatischer ist.

Zu den wichtigsten Bestandteilen der Kakaobohnen gehören: Theobromin, Koffein, Kakaofett, Stärke, Gerbstoff, Farbstoff, Mineralbestandteile, Eiweißkörper.

Farbstoff (Kakaorot), Theobromin und Koffein dürften nicht präexistierend in den Kakaobohnen vorhanden sein, sondern aus einem Glykoside beim Rotten und weiterhin beim Rösten der Bohnen entstehen, welches dabei durch Mitwirkung eines diastatischen Fermentes in Glykose, Kakaorot und ein Gemenge von Theobromin und Koffein gespalten wird. Ueber die Zusammensetzung der Kakaobohnen gibt nachstehende Tabelle von Weigmann Aufschluß:

Kakaobohnen	Wasser %	Stickstoff- substanz %	Theobromin %	Fett %	Stärke %	Stickstofffreie Extraktstoffe %	Rohfaser %	Asche %	In der Trocken- substanz		
									Stickstoff- substanz %	Theo- bromin %	Fett %
Rohe, ungeschälte	7,93	14,19	1,49	45,57	5,85	17,07	4,78	4,61	15,41	1,62	49,49
Geröstete, ungeschälte	6,79	14,13	1,58	46,19	6,09	18,04	4,63	4,16	15,56	1,69	49,56
„ geschälte	5,58	14,13	1,55	50,09	8,77	13,91	3,93	3,59	14,96	1,64	53,04
Verknetete Masse	4,16	13,97	1,56	53,03	9,02	12,79	3,40	3,63	14,88	1,66	56,08
Kakaoschalen	11,19	13,61	0,76	4,21	43,19 ¹⁾	17,16	9,88 ²⁾	15,32	0,85	4,74	

2. Kakaomasse ist ein durch Erwärmen und Verreiben aus den gerösteten und enthülsten Kakaobohnen ohne Entnahme von Fett und ohne irgend einen Zusatz hergestelltes und in Formen gebrachtes Produkt.

3. Kakaopulver, entölter Kakao, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao sind gleichbedeutende Bezeichnungen für eine in Pulverform gebrachte Kakaomasse, nachdem diese durch Auspressen bei gelinder Wärme von einem Teile des ursprünglichen Fettgehaltes befreit und in der Regel einer Behandlung unter Zusatz von Kalium- bzw. Natriumkarbonat oder Ammonium- bzw. Magnesiumkarbonat unterworfen bzw. einem starken Dampfdruck ausgesetzt worden ist.

Kakaopulver kommt nur ausnahmsweise unverändert in den Handel. Fast alle Kakaofabriken verreiben die Masse unter Zugabe

¹⁾ Mit 8,73 % in Zucker überführbaren Stoffen.

²⁾ Mit 4,06 % Sand.

von Natrium- oder Kaliumkarbonat (holländisches Verfahren) oder verwenden Ammoniak, Ammoniumkarbonat oder ein Gemenge dieser verschiedenen Alkalien oder endlich Magnesiumkarbonat. Hierdurch wird eine Aenderung der mechanischen Struktur des Kakaos bewirkt; es setzen nach dem Uebergießen des Kakaopulvers mit kochendem Wasser die unlöslichen Bestandteile sich nicht so schnell zu Boden, als ohne jede Behandlung mit Alkalien, und wird diese veränderte Eigenschaft des Kakaos von den Fabrikanten als „Löslichkeit“ bezeichnet. Statt „löslicher Kakao“ wäre wohl richtiger „aufgeschlossener Kakao“ zu sagen. Einzelne Fabriken setzen die Kakaomasse einem hohen Dampfdrucke aus und bewirken hierdurch nicht nur eine bessere Löslichkeit in dem soeben erwähnten Sinne, sondern es werden die Nährstoffe dadurch auch tatsächlich zum Teil in eine löslichere Form übergeführt.

4. Schokolade ist eine Mischung von Kakaomasse mit Rohr- oder Rübenzucker nebst einem entsprechenden Zusatz von Gewürzen (Vanille, Vanillin, Zimmt, Nelken etc.). Manche Schokoladen enthalten außerdem einen Zusatz von Kakaofett (Kakaobutter), Speise- und Dessert-Schokoladen bisweilen Zusätze von Mandeln und Nüssen. Milch-Schokolade ist unter Verwendung eines Zusatzes von Milch bzw. Rahm hergestellt. Schokoladenmehle sind Mischungen aus Kakaopulver und Zucker.

5. Kakaobutter ist das durch Abpressen aus der Kakaomasse gewonnene Fett.

B. Beimengungen und Verfälschungen.

Verfälschungen von Kakao und Schokolade kommen häufiger vor; sie können bestehen:

1. in dem Zusatze von Mehl und Stärke aller Art;
2. in dem Zusatze von Mineralstoffen (Eisenoxyd, Bolus, roter Ocker);
3. in dem Zusatze von Farbstoffen (Teerfarbstoffe, Sandelholz);
4. in dem Zusatze von fein zerriebenen Kakaoschalen und Kakaokeimen;
5. in der übermäßigen Entziehung von Fett;
6. in dem Ersatze von Kakaofett durch billigere Fette pflanzlichen und tierischen Ursprungs (Rindstalg, Dikafett [von *Mangifera gabonensis*], Kokosfett, Kakaoline [von flüssigen Glyceriden befreites Kokosfett], Nukoine [Gemisch von Palmkern- und Kokosfett], künstliche Kakaobutter [durch Kochen von Paraffin und minderwertigem Fett mit Kakaoschalen hergestellt], Sesamöl, Margarine);

7. in dem Zusatze von sog. Fettsparern, wie z. B. Traganth, Gelatine, Dextrin.
8. Schokoladen können unter Zuhilfenahme von Kakaobutter durch Zusatz eines übermäßigen Zuckerzusatzes gefälscht werden, auch anderen Zucker als Rohr- bzw. Rübenzucker enthalten.

C. Untersuchungsverfahren.

Die Probeentnahme hat an verschiedenen Stellen oder von verschiedenen Stücken bzw. aus dem Inhalt verschiedener Gefäße des Vorrats so zu erfolgen, daß die entnommene Probe einem guten Durchschnitt entspricht. Die Verpackung geschieht in kleinen Pappschachteln oder Gläsern mit Korkstöpfeln, sodaß während des Versandes und der Aufbewahrung weder Wasserverlust eintreten, noch Feuchtigkeit angezogen werden kann.

I. Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung wird sich zumeist erstrecken auf die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Asche, Fett und dessen Reinheit, Stärke, unter Umständen auch Zucker und fremde Farbstoffe. Diesen Bestimmungen werden sich nur von Fall zu Fall die Feststellungen des Gehaltes an Theobromin (Koffein) und an Rohfaser, sowie die mikroskopische Untersuchung anreihen.

Die für die chemische Untersuchung bestimmten Proben sind möglichst fein zu pulvern.

a) Bestimmung des Wassers.

5 g der Substanz werden nach hinreichender Zerkleinerung in einem Trockenschranke bei 100—105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

b) Bestimmung der Asche.

5 g Substanz werden in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale durch eine mäßig starke Flamme verkohlt. Die nach mäßigem Erhitzen noch vorhandene Kohle wird darauf mit heißem Wasser ausgelaugt, das Ganze durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt in ein kleines Becherglas filtriert und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen. Das Filter mit dem Rückstande wird alsdann in der Platinschale getrocknet und vollständig verascht, bis keine Kohle mehr sichtbar ist. Nach dem Erkalten der Schale wird das Filtrat hinzugegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und nochmals schwach gegläht, nachdem der Inhalt der Schale mit wenig Ammoniumkarbonat befeuchtet ist.

Wenn außer der Bestimmung der Gesamtasche auch eine solche der in Wasser löslichen und unlöslichen Anteile der Asche erforderlich ist, so erwärmt man die Gesamtasche in der Platinschale auf dem Wasserbade mit Wasser, filtriert das Unlösliche ab, wäscht es mit Wasser nach, glüht und wägt.

Zur analytischen Alkalitätsbestimmung ist die Titration in filtrierter Lösung vorzunehmen, also nur die wasserlösliche Alkalität zu bestimmen.

c) Bestimmung des Fettes.

5 g Kakaopulver bzw. 10 g Schokolade werden mit gleichen Teilen reinen Quarzsandes verrieben, das Gemenge wird in eine aus entfettetem Filtrierpapier hergestellte Papierhülle gebracht und in einem geeigneten Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung (18 Stunden) mit Aether ausgezogen. Nach Vollendung der Extraktion wird der Aether aus dem Extraktionskölbchen abdestilliert, der Rückstand eine Stunde im Wassertrockenschranke getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Die geringen Mengen Theobromin, welche durch den Aether gelöst werden, bleiben unberücksichtigt.

An die Bestimmung der Fettmenge hat sich in allen Fällen seine Untersuchung auf Reinheit anzuschließen. Diese erstreckt sich auf:

1. Bestimmung des Schmelzpunktes. Reines Kakaofett schmilzt bei $32-34^{\circ}$. (Die mit dem Kakaofett gefüllte Kapillare muß mindestens 24 Stunden vor der Schmelzpunktbestimmung an einem kühlen Orte aufbewahrt sein.)

2. Bestimmung des Brechungsindex. Der Brechungsindex liegt bei 40° zwischen 46 und 47,8.

3. Bestimmung der Jodzahl. Die Jodzahl beträgt $34-38^{\circ}$.

4. Bestimmung der Verseifungszahl. Die Verseifungszahl beträgt 190—204.

5. Der Nachweis von Sesamöl geschieht mit Hilfe der Baudouin'schen Reaktion (vergl. Heft I, S. 102 der „Vereinbarungen“).

Unter Umständen leisten auch gute Dienste:

1. Die Björklund'sche Aetherprobe. 3 g Fett werden mit 6 g Aether in einem verschlossenen Reagenzglase auf 18° C. erwärmt. Bei Gegenwart von Wachs entsteht eine trübe Lösung. Ist die Lösung klar, so stellt man das Röhrchen in Wasser von 0° und beobachtet die Zeit, nach welcher eine Trübung eintritt. Bei Gegenwart von Rindstalg tritt bereits vor Ablauf von 10 Minuten eine deutliche Trübung ein, während bei reinem Kakaofett erst nach

10—15 Minuten eine Trübung zu beobachten ist. Beim Erwärmen auf 18—20° verschwindet dieselbe wieder.

2. Die Filsinger'sche Alkohol-Aetherprobe: 2 g Fett werden in einem graduierten Röhrchen geschmolzen und mit 6 ccm einer Mischung aus 4 Teilen Aether und 1 Teil Alkohol geschüttelt und bei Zimmertemperatur beiseite gestellt. Reines Kakaofett liefert eine klarbleibende Lösung.

d) Bestimmung der Stärke.

In 5 g Kakao, bezw. 10 g Schokolade, welche durch Aether von Fett und durch verdünnten, 70 volumprozentigen Alkohol von Zucker befreit worden sind, wird die Stärke nach den bei den allgemeinen Untersuchungsmethoden angegebenen Verfahren bestimmt (vergl. Heft I, S. 14 der „Vereinbarungen“).

e) Bestimmung der Rohfaser.

5 g Kakao bezw. 10 g Schokolade werden entfettet und in dem entfetteten Pulver wird nach den bei den allgemeinen Untersuchungsmethoden angegebenen Verfahren (vergl. Heft I, S. 16, der „Vereinbarungen“) oder nach dem von J. König¹⁾ angegebenen Verfahren die Rohfaser bestimmt.

f) Bestimmung des Theobromins und Koffeins.

Das Koffein, welches nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, kann bei der Bestimmung des Theobromingehaltes in der Regel vernachlässigt werden, wie überhaupt die Bestimmung dieser beiden Körper nur dann zu erfolgen hat, wenn bei der Bestimmung von Wasser, Fett, Asche, Stärke, Zucker etc. der Verdacht einer Verfälschung oder Abweichung von der normalen Beschaffenheit des Kakaos oder der Kakaopräparate hervortritt, oder wenn ein bestimmter Gehalt an Theobromin ausbedungen ist.

a) Zur Bestimmung des Theobromins einschließlich des Koffeins empfiehlt sich das folgende Verfahren:

6 g gepulverter Kakao bezw. 12 g gepulverte Schokolade werden mit 200 g einer Mischung von 197 g Wasser und 3 g verdünnter Schwefelsäure in einem tarierten (1 Liter-) Kolben am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Hierauf fügt man weitere 400 g Wasser und 8 g damit verriebener Magnesia hinzu und kocht noch eine Stunde. Nach dem Erkalten wird das verdunstete Wasser genau ergänzt. Man läßt darauf kurze Zeit absitzen und filtriert 500 g, entsprechend 5 g Kakao bezw. 10 g Schokolade, ab und verdunstet

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 1, 3.

das Filtrat für sich oder in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, zur Trockne.

Sofern das Filtrat ohne Quarzsand verdunstet wurde, wird der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, mit 10 ccm Wasser in einen Schüttelzylinder gebracht und achtmal mit je 50 ccm heißem Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird durch ein trockenes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert, das Filtrat durch Destillation von Chloroform befreit, der Rückstand (= Theobromin + Koffein) bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Man kann auch den Rückstand mit etwas Wasser verreiben und mit 25 ccm Wasser in einem geeigneten Perforator auf Chloroform schichten und mit letzterem 6—10 Stunden perforieren.

Ist das Filtrat, über Quarzsand geschichtet, zur Verdunstung gebracht, so kann man den fein verriebenen Rückstand in einem geeigneten Fettextraktionsapparate mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausziehen.

β) Zur getrennten Bestimmung von Theobromin und Koffein übergießt man den Verdunstungsrückstand des Chloroforms mit 100 g Tetrachlorkohlenstoff, läßt eine Stunde bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen und filtriert. Die filtrierte Lösung wird durch Destillation von Tetrachlorkohlenstoff befreit, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung in einer gewogenen Schale eingedampft und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Koffein). Das im Kolben ungelöst gebliebene Theobromin, ferner das Filter, werden ebenfalls mit Wasser wiederholt ausgekocht, dieses verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen (Theobromin).

g) Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers in der Schokolade kann auf polarimetrischem und auf gewichtsanalytischem Wege geschehen.

1. Die polarimetrische Bestimmung wird nach dem Verfahren von Woy¹⁾ ausgeführt, welches den durch das Volumen des Bleiessigniederschlagcs entstehenden Fehler vermeidet.

2. Zur Ausführung der gewichtsanalytischen Bestimmung entfettet man eine abgewogene Menge (5 g) Schokolade mit Aether, extrahiert sodann den Zucker mit verdünntem Alkohol und wägt den nach dem Verjagen des Alkohols verbleibenden Rückstand vom alkoholischen Auszuge, um danach eine annähernde 1%ige Lösung

¹⁾ Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, 4, 5.

herzustellen. Ein Teil dieser Lösung wird nach Heft I, S. 7 der „Vereinbarungen“ invertiert, mit Bleiessig entfärbt, durch Natriumsulfat entbleit, und der Invertzucker nach Allihn bestimmt. Bezüglich der Bestimmung des gärungsfähigen Zuckers neben Saccharose in der Schokolade wird auf das Gesetz vom 27. Mai 1896 bzw. 6 Januar 1903, betr. die Besteuerung des Zuckers, nebst den vom Bundesrat erlassenen Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 und 18. Juni 1903 (Anlage E.)¹⁾ Anleitung zur Ermittlung des Zuckergehaltes der zuckerhaltigen Fabrikate hingewiesen.

II. Mikroskopische Untersuchung.

Kakao ist anatomisch nur schlecht charakterisiert. Bei der mikroskopischen Untersuchung ist hauptsächlich auf die Fett, Aleuron und Stärke führenden Parenchymzellen, sowie die Pigmentzellen und die Trichome bzw. deren Bruchstücke zu achten. Ebenso ist die Epidermis mit ihren Farbstoffkörnern charakteristisch.

Schalenteilchen, wenn nicht zu sehr zerkleinert, sind zu erkennen an ihren eigentümlichen Epidermiszellen und Skleroiden.

Die Entfettung der Proben mit Aether-Alkohol vor der mikroskopischen Untersuchung ist zu empfehlen.

Zur Erkennung fremder Stärke, soweit diese nicht verkleistert ist, ist der mikroskopische Nachweis geeignet. Ein Vergleich mit Zählpräparaten kann eine annähernde Schätzung der Menge der Stärke ermöglichen.

D. Anhaltspunkte zur Beurteilung.

1. Kakaomasse darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehle etc.), keine fremden Mineralstoffe und kein fremdes Fett enthalten. Die Reinigung von Kakaoschalen (Kakaostaub, Kakaokeime) ist so weit zu treiben, als es nach dem Stande der Maschinenteknik möglich ist. Kakaomasse hinterläßt 3—5 % Asche und enthält 52—56 % Fett.

2. Kakaopulver, entölter Kakao, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl etc.) und kein fremdes Fett enthalten, muß auch, soweit es maschinentechnisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die Festsetzung eines Mindestfettgehaltes ist erwünscht, bleibt aber vorbehalten.

Bei nur gepulvertem Kakao und bei mit Ammoniumkarbonat behandeltem, bzw. starkem Dampfdruck ausgesetztem Kakaopulver

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 6, 1077.

ist der Gehalt an Asche, je nachdem mehr oder weniger Fett entzogen wurde, größer oder kleiner; er muß, auf Kakaomasse mit 55 % Fett umgerechnet, der gleiche sein wie bei Kakaomasse.

Das mit kohlensauren Alkalien (Holländisches Verfahren) bzw. Magnesiumkarbonat aufgeschlossene Kakaopulver darf, auf Kakaomassen mit 55 % Fett umgerechnet, nicht mehr als 8 % Asche hinterlassen. Der Gehalt an Wasser darf 6 % nicht übersteigen.

3. Schokoladen dürfen außer einem entsprechenden Zusatz von Gewürzen keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl etc.), kein fremdes Fett und keine fremden Mineralbestandteile enthalten und müssen, soweit es maschinentechnisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die ohne Deklaration zu verkaufende Schokolade besteht aus 33,5—50 % Kakaomasse bzw. einer Mischung von Kakaomasse mit Fett und 66,5—50 % Zucker, sodaß in derselben Zucker und Fett nicht mehr als 85 % betragen.

Schokoladen mit einem höheren Gehalt an Zucker als 66,5 % sind als „stark gezuckerte“ zu deklarieren, doch darf auch in diesen der Zuckergehalt 70 % nicht übersteigen.

Schokoladen, welche Mehl enthalten, müssen mit einer diesen Zusatz anzeigenden, deutlich erkennbaren Bezeichnung versehen sein, doch darf die Summe des Mehlsatzes und des Zuckers nicht mehr als 70 % betragen.

Der Gehalt an Asche darf 2,5 % nicht übersteigen.

4. Schokoladenpulver ist gleichbedeutend mit gepulverter Schokolade und wie diese zu beurteilen.

5. Kuvertüre oder Ueberzugsmasse, ebenso Speise- und Dessertschokolade müssen den an Schokolade gestellten Anforderungen genügen, dürfen aber Zusätze von Nüssen und Mandeln bis zu 5 % enthalten.

6. Zusatz von Stoffen zu diätetischen oder medizinischen Zwecken zu Schokolade ist zulässig, doch darf die Summe dieses Zusatzes und des Zuckers nicht mehr als 70 % ausmachen.