

Die Untersuchung und Begutachtung von Milchsokolade.

Von

F. Härtel und F. Jaeger.

Mitteilung aus der Staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel
in Leipzig.

[Eingegangen am 28. November 1922.]

Von den Genußmitteln, welche gleichzeitig hervorragende Nahrungsmittel sind, ist mit an erster Stelle Milchsokolade zu nennen. Soweit bis jetzt in Erfahrung gebracht werden konnte, ist Milchsokolade zuerst von der Firma Peter in Vevey in der Schweiz hergestellt und in den Handel gebracht worden. Im Haushalt ist Milchsokolade sicher schon sehr viel früher bereitet worden, aber nicht in fester Form zum Rohessen, sondern als genußfertiges Getränk, durch Kochen von Schokolade mit Milch. Die von der Firma Peter in den Handel gebrachte Milchsokolade soll nach der Zeitschrift *Gordian*¹⁾ folgende Zusammensetzung gehabt haben:

28 % Kakaokerne, 24 % Vollmilchbestandteile, 12 % Kakaobutter, 36 % Zucker.

Diese Zusammensetzung kann als zweckmäßig bezeichnet werden und auch der Nährwert dieses Erzeugnisses muß als ganz hervorragend angesprochen werden. Infolge ihrer Güte fand die Milchsokolade beim Publikum großen Anklang, und auch von deutschen Fabriken wurde die Herstellung von Milchsokolade aufgenommen. Wie bei so vielen Erzeugnissen der Lebensmittelindustrie war aber in Deutschland bald eine Verschlechterung der Milchsokolade zu verzeichnen, da leider auch hier zum Nachteile des Publikums nach dem früher beliebten Grundsatz „Billig und schlecht“ gearbeitet wurde. Die Qualität der Milchsokolade wurde derartig geringwertig, daß Produkte, die unter den hochtönendsten Bezeichnungen in den Handel kamen, Milchbestandteile nur in homöopathischen Dosen enthielten. Ein großes Verdienst hat sich Baier²⁾ erworben, als er auf der Jahresversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Heidelberg 1909 auf diese Mißstände hinwies und gleichzeitig Leitsätze für die Beurteilung von Milch- und Rahmsokolade aufstellte. Diese Leitsätze fanden auf der Versammlung 1909 allseitig Zustimmung. Leider wurden sie aber durch nicht zu verstehende Bestrebungen der Industrie stark verwässert und nach mehrfachen Beratungen zwischen Industrie und Nahrungsmittelchemikern wurden auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Dresden die Anforderungen für Milch- und Sahnesokolade festgestellt³⁾. Die in Dresden festgelegten Anforderungen sind unter Berücksichtigung der zuerst hergestellten Milchsokolade, welche als Normalware anzusehen ist, als unzureichend anzusprechen. Insbesondere ist der geforderte Gehalt an Milch- und Rahmbestandteilen ein viel zu geringer. Die Forderung von nur 12,5 % Milchpulver bei Milchsokolade bzw. einer 5,5 % Milchfett entsprechenden Menge Sahnepulver bedeutet gegenüber dem Gehalt der ersten Milchsokolade eine ganz erhebliche Verschlechterung. Auch der

¹⁾ *Gordian*, Heft 333, März 1909.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 18, 13.

³⁾ Diese Zeitschrift 1911, 22, 121.

Gehalt an Kakaomasse ist nicht genügend genau präzisiert, wie dies überhaupt auch in den Verkehrsbestimmungen des Verbandes Deutscher Schokoladefabrikanten der Fall ist. Die Forderung von einem Gehalte an Kakaobestandteilen ist nicht präzise. Wie der eine von uns (Härtel) auf der diesjährigen Versammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Cassel bereits ausführte, ist für die Zukunft zu verlangen, daß ein Mindestgehalt an Kakaomasse, nicht an Kakaobestandteilen gefordert wird. Die Kakaomasse gibt den Schokoladen den charakteristischen Kakao-geschmack. Bei einer Forderung von Kakaobestandteilen steht es den Fabrikanten frei, weniger Kakaomasse und dafür mehr Kakaobutter zu verwenden. Eine Schokolade, welche bei gleichem Fettgehalt weniger Kakaomasse enthält, hat, davon kann sich jeder überzeugen, einen anderen, weniger kräftigen Kakao-geschmack als eine solche mit höherem Gehalt an Kakaomasse. Um den Fabrikanten die Herstellung von leicht schmelzenden Schokoladen zu ermöglichen, bestehen ja keine Bedenken, daß nachgelassen wird, über den geforderten Gehalt an Kakaomasse den Schokoladen noch Kakaobutter zuzusetzen. Das Wichtigste ist aber immer, daß in neuen Festsetzungen über Schokoladewaren ein bestimmter Gehalt an Kakaomasse festgelegt wird, auch für Milkschokolade gilt dies und nach den langjährigen hiesigen Erfahrungen dürfte hier eine Forderung von 30% Kakaomasse angemessen sein. Nachdem nun aber die Vereinbarungen mit der Industrie im Jahre 1911 getroffen waren, so hatten die mit der Nahrungsmittelkontrolle beauftragten Untersuchungsstellen auch die Pflicht, sich nach diesen Vereinbarungen zu richten und der Beurteilung von Milch- und Rahmschokolade die getroffenen Festsetzungen zugrunde zu legen.

Die wichtigste Frage für die Nahrungsmittelkontrolle ist nun zunächst die, festzustellen, ob es möglich ist, mit den bisher vorhandenen Untersuchungsmethoden zu prüfen, ob eine Milch- und Rahmschokolade den zu stellenden Anforderungen entspricht. Über die Untersuchung von Milkschokolade lagen natürlich, da diese ein Produkt der neueren Zeit war, Arbeiten nicht vor. Als einer der ersten beschäftigte sich hiermit Laxa¹⁾, der hauptsächlich über die Bestimmungen des Caseins in Milkschokolade arbeitete. Eingehender haben sich dann Baier und Neumann²⁾ mit der Untersuchung von Milkschokolade beschäftigt. Sie haben einen Gang zur Untersuchung dieser Erzeugnisse ausgearbeitet und, wie bereits oben ausgeführt, Leitsätze für die Beurteilung aufgestellt. Das von Baier und Neumann angegebene Untersuchungsverfahren ist an sich als brauchbar zu bezeichnen, jedoch hatte es sich nach Mitteilung des Verbandes Deutscher Schokoladefabrikanten gezeigt, daß verschiedene Laboratorien bei ein- und derselben Milkschokolade ganz verschiedene Werte erhalten hatten. Auch der eine von uns (Härtel) hat bei den zahlreich ausgeführten Untersuchungen feststellen können, daß die Berechnung des Milchfettes nach Baier zu niedrige Werte ergibt. Um die Untersuchungsmethoden für Milkschokoladen nachzuprüfen und ein einheitliches Verfahren für diese Untersuchung zu finden, hatte sich eine Kommission des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit dem Verbands Deutscher Schokoladefabrikanten in Verbindung gesetzt. Letzterer stellte zu Versuchszwecken Proben zur Verfügung. Der eine von uns (Härtel) war an dieser Kommission beteiligt und hatte, wie schon angeführt, zahlreiche Untersuchungen von Milkschokolade vorgenommen, auch hat derselbe bei den Firmen Wilhelm Felsche in Leipzig-Gohlis und Sarotti in Berlin praktische Versuche über die Herstellung von Milkschokolade und insbesondere

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 471.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 18, 13.

über die Mindestforderung an Kakaobestandteilen vorgenommen. Nachdem die Versuche abgeschlossen waren, haben wir dann gemeinsam die vom Verbands Deutscher Schokoladefabrikanten übersandten Schokoladeproben, ferner verschiedene Proben, welche von Leipziger Firmen zur Verfügung gestellt waren, sowie eine Anzahl Schweizer Milchschokoladen untersucht.

Bevor auf die angegebenen Untersuchungsverfahren eingegangen werden soll, soll noch auf den hohen Nährwert der Milchschokolade hingewiesen werden, welche infolge ihres hohen Fett-, Casein- und Zuckergehaltes ein Nahrungsmittel in konzentrierter Form darstellt. Gleichzeitig soll hier auf ein Vorurteil gegen ein sehr brauchbares Lebensmittel, nämlich die Magermilchschokolade, hingewiesen werden. Die Magermilchschokolade enthält durchschnittlich auch etwa 25—30 % Fett und bei einem Gehalte an 15 % Magermilchpulver stellt sie ein ganz vorzügliches Nahrungsmittel dar. Leider nimmt aber das Publikum an der Bezeichnung Magermilchschokolade Anstoß, und nach den Mitteilungen einer Leipziger Firma, welche den Versuch der Einführung der Magermilchschokolade machte, fand diese bei den Konsumenten leider wenig Anklang.

Um eine Milchschokolade daraufhin zu prüfen, ob sie den für die Milchschokolade gestellten Anforderungen genügt, ist eine eingehende Untersuchung notwendig. Zum Nachweise des Gehaltes einer Schokolade an Milch- oder Rahmbestandteilen können nun die einzelnen charakteristischen Milchbestandteile herangezogen werden. Für die Beurteilung kommt hauptsächlich der Gehalt an Milchtrockensubstanz in Betracht. Diese enthält im Durchschnitt 27,75 % Fett, 28,75 % Eiweißstoffe, 37,55 % Milchezucker und 6,12 % Mineralstoffe.

Für die quantitative Ermittlung des Gehaltes einer Schokolade an Milchbestandteilen war zunächst zu erwägen, ob es möglich ist, durch Bestimmung einzelner Milchbestandteile den Gehalt einer Schokolade an Milchpulver, wie es für gewöhnlich zur Herstellung der Milchschokolade dient, festzustellen. In erster Linie scheint die Bestimmung des MilCHFettes infolge seiner, von den übrigen Fetten abweichenden, Zusammensetzung als sehr geeignet, den Gehalt der Schokolade an Milchbestandteilen zu bestimmen. Da aber das MilCHFett im Handel in Form von Butter zu haben ist, so könnte bei einem einseitigen Nachweis des MilCHFettes als Kennzeichen einer Milchschokolade von den Fabrikanten einfach Butter zugesetzt und hierdurch ein Milchezusatz vorgetäuscht werden. Es muß also neben dem Nachweis des MilCHFettes auch noch der Nachweis anderer Milchbestandteile erbracht werden. Von diesen erschien die Bestimmung des Caseins und des Milchezuckers aussichtsreich. Zwar ist Casein im Kakao nicht enthalten, wohl aber ist der Kakao reich an Stickstoffverbindungen. Eine einfache Stickstoffbestimmung führt daher nicht zum Ziel. Es mußte daher ein Verfahren gefunden werden, das Casein von den anderen Stickstoffbestandteilen zu trennen. Ähnlich liegt der Fall bei dem Nachweise des Milchezuckers. Auch hier muß eine Trennung des Milchezuckers von dem in der Milchschokolade ja vorhandenen Rübenzucker stattfinden. Weniger in Betracht kommen die Mineralstoffe. Außer der Bestimmung des Gehaltes an Milchbestandteilen erschien es aber auch noch wichtig, die Frage des Kakaozusatzes in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Nach den bisherigen Verkehrsbestimmungen des Verbandes Deutscher Schokoladefabrikanten sollten zur Herstellung von Schokolade 30 % Kakaobestandteile genommen werden. Wie bereits ausgeführt, ist die Forderung von 30 % Kakaobestandteilen unklar, da sie keine bestimmten Angaben über die Menge an Kakaomasse enthält. Auch bei

Milchschokolade ist natürlich der Gehalt an Kakaomasse für den Geschmack maßgebend. Eine Milchschokolade mit nur geringem Gehalt an Kakaomasse schmeckt sehr weichlich, und es waren im Handel Milchschokoladen anzutreffen, welche mehr den Namen einer Milchschniere, als einer Milchschokolade verdienten. Für die Zukunft wird es daher nötig sein, auch einen bestimmten Gehalt an Kakaomasse vorzuschreiben, und unsere Untersuchungen erstreckten sich auch mit darauf, ein Verfahren zu finden, den Gehalt an Kakaomasse in Milchschokolade festzustellen. Es sei hier gleich erwähnt, daß von seiten der Industrie immer behauptet wurde, es sei möglich, mit 25 % Kakaobestandteilen eine formfähige Milchschokolade herzustellen. Nach den von dem einen von uns (Härtel) in der Fabrik von Sarotti vorgenommenen dies bezüglichen Versuchen ist dies nicht möglich. Um eine formfähige Milchschokolade herzustellen, waren 28,5 % Kakaobestandteile nötig, und von diesen bestand beinahe die Hälfte in einem Zusatz von Kakaobutter. Auch der Einwand, daß die schweizerischen Schokoladefabriken ihre Erzeugnisse mit nur wenig Kakaobestandteilen herstellen, ist nicht zutreffend, denn wie die später mitzuteilenden Untersuchungen ergeben, enthalten die schweizerischen Milchschokoladen über 30 % Kakaobestandteile. Auch die Haltbarkeit der Milchschokolade wird durch einen höheren Gehalt an Kakaomasse gewährleistet. Nach den hier gemachten langjährigen Beobachtungen nimmt eine Milchschokolade, welche viel Milchpulver, aber wenig Kakaomasse enthält, sehr leicht einen ranzigen bezw. käsigen Geschmack an, während dies eine Milchschokolade mit höherem Gehalt an Kakaomasse nicht tut; höchstens bei jahrelangem Lagern wird einmal ein ganz schwach käsiger Geschmack beobachtet. Es ist also die Kakaomasse gleichzeitig auch ein Konservierungsmittel für die Milchschokolade. Nach den bisherigen Erfahrungen ist ein Zusatz von etwa 30 % Kakaomasse am geeignetsten, um eine hinsichtlich des Geschmackes und der Haltbarkeit allen Anforderungen entsprechende Milchschokolade zu bereiten. Für den Nachweis an Kakaomasse kommen nur die Bestimmungen von 2 Stoffen in Betracht, welche sich nur im Kakao und nicht in der Milch finden. Es sind dies die Stärke und die Rohfaser. Von der Heranziehung der Stärke wurde zunächst abgesehen, da erstens die Bestimmungsmethoden für Stärke, zumal in so zuckerreichen Produkten, wie es Milchschokolade ist, zu umständlich sind und zweitens die Kakaostärke sehr widerstandsfähig und nur schwer aufschließbar ist. Es wurde daher zum Nachweis der Kakaobestandteile nur die Bestimmung der Rohfaser herangezogen, welche nach den erhaltenen Werten ebensogute Anhaltspunkte gibt, wie sie die Bestimmung des Stärkegehaltes geben würde. Über die einzelnen Bestimmungsmethoden sei kurz folgendes ausgeführt:

Milchfett. Das Milchfett unterscheidet sich von allen übrigen Fetten durch den Gehalt an flüchtigen, löslichen Fettsäuren. Zur Bestimmung dieser flüchtigen Fettsäuren dient die Reichert-Meißl'sche Zahl; diese liegt bei normaler Butter bei etwa 25—32, im Durchschnitt etwa bei 27—28. Diese Werte konnten insbesondere bei der Untersuchung des aus Milch- und Sahnepulver extrahierten Fettes gefunden werden. Die im vorliegenden Falle noch zu berücksichtigenden Fette sind Kakaofett, Nuß- und Mandelöl, da bei der Herstellung mancher Schokoladen auch ein Zusatz von Mandeln und Haselnüssen erfolgt. Diese Fette gaben nach den mehrfach ausgeführten Untersuchungen Reichert-Meißl'sche Zahlen von etwa 0,5. Der von Baier und Neumann angegebene Wert von 1 ist viel zu hoch und auf die Einsetzung dieses Wertes in die Baier'sche Formel ist es zurückzuführen, daß nach der Baier'schen Berechnung zu niedrige Werte für Milchfett gefunden werden. Es sei an dieser Stelle

schon darauf hingewiesen, daß sehr häufig das bei der Verseifung verwendete Glycerin einen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren aufweist, und hierauf dürften die in der Literatur vorhandenen zu hohen Werte für die Reichert-Meißl'schen Zahlen einzelner Öle zurückzuführen sein. Zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl, insbesondere für den vorliegenden Zweck, ist es dringend nötig, das Glycerin vor der Verwendung zu prüfen und nur ein solches zu verwenden, welches bei einem blinden Versuche nur Werte bis höchstens 0,35 für die Reichert-Meißl'sche Zahl gibt. Es haben hier Glycerinsorten vorgelegen, welche Zahlen bis zu 3,5 gaben. Nach längeren Beobachtungen des einen von uns (Härtel) zeigen nun Mischungen von Butterfett und Kakaobutter ziemlich konstante Werte, und zwar zeigt Kakaobutter mit 10% Milchfett eine Reichert-Meißl'sche Zahl von durchschnittlich 3, und eine Mischung mit 20% Butterfett eine solche von 6. Berechnet man aus diesen Werten dann den Gehalt des aus Schokolade extrahierten Fettes nach der Formel:

$$3 : 10 = \text{R.M.Z.} : x$$

so stellt x den Gehalt des extrahierten Fettes an Milchfett dar.

In der Formel

$$100 : x = F : y,$$

wobei F der festgestellte Fettgehalt der Milchschokolade ist, stellt y dann den Gehalt der Milchschokolade an Milchfett dar.

Zieht man beide Formeln zusammen, so ergibt sich für

$$y = \frac{\text{R.M.Z.} \times F}{30}.$$

Diese Berechnung ist äußerst einfach und gibt nach den von uns ausgeführten Untersuchungen von Material von bekannter Zusammensetzung fast theoretische Werte. Auch bei den zahlreichen Beanstandungen konnte dann bei den näheren Ermittlungen festgestellt werden, daß die hier gefundenen Werte mit den tatsächlich bei der Herstellung verwendeten Mengen übereinstimmten. Aus diesem Grunde schlagen wir vor, den Milchfettgehalt in Milchschokolade in Zukunft nach dieser Formel zu berechnen. Das Wichtigste ist natürlich die genaue und exakte Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl. Da im allgemeinen die Vollmilchpulver des Handels 25% Milchfett enthalten, so kann man durch Multiplikation des gefundenen Milchfettgehaltes mit 4 ungefähr den Gehalt der Milchschokolade an Vollmilchpulver schätzen, vorausgesetzt natürlich, daß zur Herstellung der Milchschokolade Vollmilchpulver verwendet wurde.

Casein. Wie sich gezeigt hatte, ist leider die einfache Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl des extrahierten Fettes und der hieraus berechnete Wert für Milchfett dann nicht ausreichend zur Beurteilung von Milchschokolade, wenn den Schokoladen entweder einerseits Butterfett oder andererseits Magermilchpulver zugesetzt wird. Auch bei der Beurteilung von Rahmschokolade genügt die Bestimmung des Milchfettgehaltes nicht. Hier müssen zur Beurteilung noch weitere Werte herangezogen werden. Als charakteristischer Bestandteil der Milch kommt zunächst das Casein in Frage. Nach theoretischen Erwägungen ist das Casein zum Nachweis von Milchbestandteilen auch sehr geeignet, da es im Kakao nicht vorkommt und sich durch besondere Löslichkeits- und Fällungserscheinungen von den anderen Stickstoffverbindungen des Kakaos und der Milch unterscheidet. Nach Hammarsten¹⁾ ist Casein

¹⁾ Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie 1910, S. 6, 13—14.

in Lösungen von Fluornatrium, Ammoniumoxalat, Natriumoxalat, Natriumtriphosphat, ferner in Kalkwasser löslich und wird hieraus durch Säuren wieder abgeschieden. Schon Laxa¹⁾ wollte eine Bestimmung des Caseins in Milkschokolade dadurch ermöglichen, daß er das Casein aus der fettfreien Trockensubstanz mit Ammoniumoxalat herauszulösen und dann mit Säure zu fällen versuchte. Theoretisch mag das Verfahren einwandfrei sein, für die Durchführung ist die Anwendung von Ammoniumoxalat unangenehm, da hierdurch Stickstoff in die Reaktionsflüssigkeit kommt und das Ammoniumoxalat dann sorgfältig ausgewaschen werden muß. Baier und Neumann²⁾ suchten diesen Nachteil zu umgehen und verwandten an Stelle des Ammoniumoxalates Natriumoxalat zum Herauslösen des Caseins. Bei zahlreichen durchgeführten Untersuchungen zur Feststellung der Löslichkeit des Caseins in Natriumoxalatlösung zeigte sich, daß bei der von Baier und Neumann angegebenen Konzentration von 1 % bei Doppelbestimmungen Differenzen auftraten. Es wurden aus diesem Grunde Versuche mit anderen Lösungsmitteln vorgenommen, die im experimentellen Teile noch ausführlich besprochen werden. Alle diese Versuche führten leider nicht zum Ziele, da, wenn auch die betreffenden Salze sich als ausgezeichnete Lösungsmittel erwiesen, bei der Fällung des Caseins aber dann Schwierigkeiten auftraten. Nach vielen Versuchen wurde gefunden, daß das Natriumoxalat unter gewissen Bedingungen für die Bestimmung des Caseins in Milkschokolade das beste Lösungsmittel ist. Nur muß als Konzentration eine schwächere als die von Baier und Neumann angegebene, verwendet werden. Am besten hat sich die Konzentration von 0,25 % bewährt. Möglich ist, daß für die Löslichkeit des Caseins sein Calciumgehalt eine Rolle spielt und daß bei Anwendung konzentrierterer Lösungen von Natriumoxalat eine zu starke Fällung von Calciumoxalat eintritt und hierdurch eine Herabsetzung der Löslichkeit des Caseins bedingt ist. Erwähnt sei hier, daß das Casein des extrahierten Milchpulvers bzw. der fettfreien Schokoladentrockensubstanz sich in 0,25 %-iger Natriumoxalatlösung bei weitem besser löst als das im Handel befindliche Handelscasein. Nachdem es gelungen war, das geeignetste Lösungsmittel für Casein zu ermitteln, kam es darauf an, auch ein Fällungsmittel zu finden, welches das Casein schnell und in gut auswaschbarer Form ausschied. Von allen angewandten Fällungsmitteln, die noch erwähnt werden sollen, hat sich die von Baier und Neumann vorgeschlagene Fällung des Caseins mit Uranacetat und Essigsäure am besten bewährt. Durch dieses Fällungsmittel wird aus der Lösung, die durch Kochen von fettfreier Trockensubstanz der Milkschokolade mit Natriumoxalatlösung erhalten wird, das Casein abgeschieden, während die übrigen Stickstoffverbindungen, welche sowohl aus Kakao als auch aus Milchpulver in die Natriumoxalatlösung übergehen, nicht gefällt werden. Hauptsächlich diesem Umstande verdankt die Natriumoxalatlösung ihre Überlegenheit gegenüber anderen Lösungsmitteln. An sich lösen z. B. Fluornatriumlösung und Kalkwasser das Casein bei weitem leichter als Natriumoxalatlösung und das Casein wird aus diesen Lösungen schnell und sicher gefällt. Der Nachteil ist aber der, daß diese Lösungsmittel auch aus der Kakaotrockensubstanz Stickstoffverbindungen herauslösen, welche durch die Fällungsmittel für Casein mitgefällt werden. Es ist daher zur Zeit nach den äußerst zahlreichen Versuchen nur die Bestimmung des Caseins mittels Auslösens mit Natriumoxalatlösung und Fällung mit Uranacetat und Essigsäure zu empfehlen.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 7, 471.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 18, 13.

Neuerdings sind dem einen von uns (Härtel) Mitteilungen zugegangen, daß auch aus Kakaotrockensubstanz durch Natriumoxalatlösungen Stickstoffverbindungen ausgezogen würden, welche durch Uranacetat und Essigsäure fällbar seien. Angestellte, zunächst nur orientierende Versuche zeigten, daß aus mit Alkalien aufgeschlossener Kakaomasse anscheinend geringe Mengen Stickstoffverbindungen, welche durch Uranacetat und Essigsäure fällbar sind, ausgezogen werden. Bei nicht aufgeschlossener Kakaomasse, wie sie zur Herstellung von Milchschokolade dient, war dies nicht der Fall. Unter Umständen ist durch dieses Verfahren ein Mittel gefunden, um aufgeschlossenes Kakaopulver von nicht aufgeschlossenem zu unterscheiden. Weitere Versuche hierüber sind im Gange. Die gegebene Mitteilung ist nur als eine vorläufige sehr vorsichtig zu bewerten. Da zur Herstellung von Milchschokolade schon aus Geschmacksrücksichten nur unaufgeschlossene Kakaomasse verwendet wird, so dürfte die Beobachtung auf die Untersuchung der Milchschokolade keinen Einfluß haben.

Milchzucker: Als ein weiterer Bestandteil, welcher zum Nachweis von Milchbestandteilen herangezogen werden kann, ist der Milchzucker zu nennen. Die Bestimmung an sich bietet ja keine Schwierigkeiten; diese sind aber erheblich, sobald es sich darum handelt, eine Trennung des Milchzuckers von großen Mengen Saccharose, wie sie in Milchschokolade vorliegen, durchzuführen. Über die Bestimmung beider Zuckerarten nebeneinander liegen im Schrifttum schon zahlreiche Arbeiten vor, aber nach allen diesen ist es bisher nicht möglich, eine genaue Bestimmung beider Zuckerarten nebeneinander durchzuführen. Es wurden nun die im Schrifttum aufgeführten Verfahren nachgeprüft, aber immer wieder stellte sich als Hauptschwierigkeit die Tatsache ein, daß bei der Inversion der Saccharose sowohl die Reduktionswerte nach Fehling als auch der Polarisationswert für Milchzucker sich änderten. Aus diesem Grunde wurde schließlich von den Methoden, welche den Gesamt-Zucker nach der Inversion bestimmen, abgesehen und der Gehalt an Milchzucker aus der direkten Polarisation und aus einer unter bestimmten Verhältnissen ausgeführten Bestimmung des Milchzuckers nach Fehling ermittelt. Das Prinzip ist folgendes:

Zunächst wird die Gesamt-Polarisation ermittelt, von dieser dann die für den Milchzucker berechnete Polarisation abgezogen und aus dem Restwerte die Saccharose berechnet. Auch diese Methode ist natürlich nicht genau, sie gibt aber für die Praxis genügend genaue Werte.

Rohfaser: Von den bisher bekannten Bestimmungsmethoden für Rohfaser ist die König'sche¹⁾ bei weitem die eleganteste und am leichtesten auszuführende. Es wurden daher auch die ersten Bestimmungen nach dieser Methode ausgeführt. Durch den Krieg wurden unsere Arbeiten unterbrochen, und bei Wiederaufnahme derselben war es infolge Mangels an Glycerin nicht möglich, die König'sche Methode weiter zu verwenden. Zur Jetztzeit dürfte auch der enorm hohe Preis für Glycerin hinderlich sein. Im Schrifttum sind nun noch verschiedene Verfahren angegeben; es sei nur an die von Ludwig²⁾, Filsinger³⁾, Streitberger⁴⁾ und an das sog. Weender Verfahren erinnert. Die nach den einzelnen Verfahren erhaltene Rohfaser ist nicht rein und enthält noch Lignin und Pentosane.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 3.

²⁾ Diese Zeitschrift 1906, 12, 153.

³⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, 6, 223, 471.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1909, 17, 555.

Der Hauptwert der vorliegenden Arbeit sollte aber sein, ein schnell ausführbares, auch für die Praxis der Nahrungsmittelkontrolle geeignetes Verfahren zum Nachweis von Kakaomasse in Milkschokolade zu finden. Durch die Arbeiten von König¹⁾ und von v. Fellenberg²⁾ schienen die Bestimmungen der ligninfreien Rohfaser für ein solches Verfahren Aussicht zu bieten. Als neue Schwierigkeit machte sich aber infolge des Krieges der Mangel an gutem Asbest bemerkbar. Es mußte deshalb nach einem neuen Filtriermaterial gesucht werden, und dieses wurde in einem mit Alkali und Säuren ausgekochten Seesand gefunden. Mit diesem Filtermaterial gelingt es, die Arbeiten für die Bestimmung der Rohfaser bis zum Trocknen derselben in einer Stunde auszuführen. Als Reagens zur Erlangung einer ligninfreien Rohfaser wurde hier reine Salpetersäure angewendet. Erhalten wird eine fast weiße Rohfaser. Der Gehalt der Kakaomasse an ligninfreier Rohfaser beträgt im Durchschnitt etwa 4⁰/₀; aus den ermittelten Werten läßt sich dann der Gehalt der Milkschokolade an Kakaobestandteilen schätzen.

Experimenteller Teil.

Bestimmung des Fettes.

Von größter Wichtigkeit für die Untersuchung der Milkschokoladen ist die Trennung des Gesamt-Fettes von der fettfreien Trockensubstanz. Um die Extraktion nach Soxhlet zu vermeiden, wurden verschiedene Versuche nach den bekannten Fettbestimmungsmethoden nach Schmid-Bondzynski³⁾, Babcock⁴⁾, Gottlieb⁵⁾-Röse⁶⁾, Polenske⁷⁾ und Lange⁸⁾, sowie die Neusalmethode versucht. Von den genannten Methoden haben sich diejenigen, die auf der Lösung der Eiweißstoffe in Säuren und nachfolgendem Ausschütteln des Fettes mit Äther-Petroläther beruhen, nicht bewährt, da erstens die Trennung der Ätherschicht von der wässrigen Flüssigkeit nur schwierig erfolgt, und zweitens auch die Werte zu niedrig ausfallen. Ganz schwankende Werte wurden bei der Neusalmethode erhalten. Neuerdings hat sich die Methode nach Lange⁸⁾ ganz gut bewährt. Bei Beginn dieser Arbeit haben wir die Bestimmung des Fettes in folgender Weise ausgeführt:

5 g Milkschokolade wurden mit 20 g gereinigtem und scharf getrocknetem Seesand gemischt und in einer Extraktionshülse mit dichter Einlage extrahiert. Um eine leichtere Reinigung der Extraktionshülse zu erzielen, wurde sowohl auf dem Boden der Hülse als auch oberhalb der Schokolade-Sand-Mischung ein Bausch entfetteter Watte angebracht. Zur Extraktion reichen 8 Stunden völlig aus. Da zur Untersuchung des Fettes größere Mengen gebraucht werden, so wurden außerdem in einer größeren Extraktionshülse ebenfalls mit dichter Einlage von Schleicher & Schüll je nach dem Fettgehalt der Schokoladen 30—50 g Milkschokolade (in geraspelter Form) extrahiert. Um auch hier die mehrfache Verwendung der Extraktionshülse zu

¹⁾ König, Chemie der menschl. Nahrungsmittel. Bd. III 1, S. 456.

²⁾ Mitteilungen des Schweizer. Gesundheitsamtes 1918, 9, 282.

³⁾ Chem.-Ztg. 1892, 40, 1.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1913, 26, 45.

⁵⁾ Landw. Versuchsstationen 1892, 40, 1.

⁶⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1889, 100.

⁷⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1893, 8, 678.

⁸⁾ Ebenda 1917, 50, 149.

ermöglichen und eine leichte Reinigung der Hülse zu erzielen, wurde auf dem Boden der Hülse ein Bausch entfetteter Watte gelegt. Als bestes Extraktionsmittel hat sich leicht siedender Petroläther (bis höchstens 50° Siedepunkt) erwiesen. Nur mit diesem Extraktionsmittel gelingt es, fast reines, von Verunreinigungen freies Fett zu gewinnen. Nicht zu empfehlen ist die Extraktion mit gewöhnlichem Äther, da hier stets dunkel gefärbte, Theobromin enthaltende Fette erhalten werden. Zum Extrahieren wurde nicht der gewöhnliche Soxhlet'sche Apparat, sondern eine gewöhnliche Extraktionshülse aus Glas, wie sie die nebenstehende Figur 1 zeigt, benutzt. An der Hülse sind im unteren Teile nach innen zu drei Glasnasen angebracht, auf welchen die Extraktionshülse ruht. Da das Extraktionsgut durch den durchstreichenden Petrolätherdampf erwärmt wird, so geht die Extraktion ziemlich rasch und ist in etwa 8 Stunden beendet. Beim Abdestillieren des Petroläthers werden öfters die letzten Spuren Petroläther hartnäckig zurückgehalten. Es empfiehlt sich, durch Einblasen von Luft oder Wasserstoff die letzten Spuren zu entfernen. Aus den gewogenen Fettmengen wird dann der Gehalt an Gesamt-Fett berechnet. Um die fettfreie Trockensubstanz zu bestimmen, wurde die Extraktionshülse vorher gewogen. Nach den gemachten Erfahrungen sind aber die scharf getrockneten Extraktionshülsen äußerst hygroskopisch, sodaß es ohne besonderen Schutz nicht gelingt, ein konstantes Gewicht zu erzielen. Aus diesem Grunde haben wir besondere Wägegäser für die Extraktionshülsen benutzt, deren Konstruktion aus der beistehenden Figur 2 ersichtlich ist.



Fig. 1.

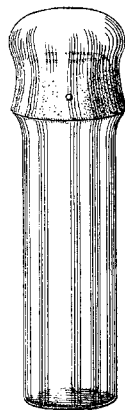


Fig. 2.

Das Wichtigste an den Gläsern sind die mittels Glasschliff angebrachten Haubendeckel. Der Schliff des Glases und des Deckels sind je mit einer kleinen Öffnung versehen, die zueinander passen und hierdurch gestatten, daß in das Innere Luft zugelassen, auf der anderen Seite aber auch ein Luftzutritt ausgeschlossen wird. In diesen Wägegäsern werden die Extraktionshülsen sowohl vor wie nach der Extraktion nach gutem Trocknen gewogen. Um das Anziehen der Feuchtigkeit zu hindern, werden die Glashauben aufgesetzt und die Glasöffnungen derart gestellt, daß ein Zutritt von Luft in das Innere des Glases nicht stattfinden kann. Auf diese Weise gelingt es, das Anziehen von Feuchtigkeit durch die Extraktionshülsen und die extrahierte Trockensubstanz zu vermeiden. Aus der gefundenen Menge Trockensubstanz wird dann deren Gehalt in der Milchschokolade berechnet. Die Differenz $100 - (\text{Fett} + \text{fettfreie Trockensubstanz})$ ergibt den Feuchtigkeitsgehalt der Milchschokolade.

In der Praxis wird die Milchschokolade wohl jetzt durchgängig aus Milchkpulver hergestellt. Bei solchen Milchschokoladen wird das Fett quantitativ extrahiert. In der Vorkriegszeit haben wir eine Sorte Milchschokolade von einer Firma gefunden, welche bei der Untersuchung ganz erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Da uns die Zusammensetzung der Milchschokolade bekannt war, so konnten wir feststellen, daß bei der Untersuchung fast nie die tatsächlich vorhandene Menge MilCHFett gefunden wurde. Die Schwierigkeiten hatten darin ihre Ursache, daß die Milchschokolade nicht aus Milchkpulver, sondern aus frischer Milch in der Weise bereitet wurde, daß frische Milch mit Zucker eingedampft und dann dieses Erzeugnis zur Herstellung der Schokolade benutzt wurde. Bei dem Eindunsten der Milch mit Zucker schließen allem

Anscheine nach die Eiweißstoffe Fetttröpfchen ein, welche hartnäckig zurückgehalten und bei der Fettbestimmung nicht mitextrahiert werden. Um sicher zu sein, daß bei der Fettextraktion alles Fett extrahiert ist, muß die fettfreie Trockensubstanz mikroskopisch mit Sudan III auf Fettgehalt geprüft werden. Nur wenn hier keine Fetttröpfchen mehr zu beobachten sind, ist die Extraktion als einwandfrei anzusehen. In Fällen wie der letztgenannte ist es nicht zu vermeiden, daß die Fettbestimmung mittels einer Säuremethode vorgenommen werden muß. Wie aber schon ausgeführt, dürfte dies zur Zeit nicht in Frage kommen.

Von dem extrahierten Fett werden dann die Refraktionen bei 40° und die Reichert-Meißl'sche und Polenske'sche Zahl bestimmt. Die Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl muß mit größter Sorgfalt ausgeführt werden, da von ihr ja die Bestimmung des Milchfettgehaltes abhängt. Die Bestimmung wurde im Polenske'schen Apparat nach dem Verseifungsverfahren nach Leffmann und Beam mit Glycerinnatronlauge vorgenommen. Wie bereits im allgemeinen Teile erwähnt, darf nur reinstes Glycerin zur Bestimmung verwendet werden, und eine Prüfung des zu verwendenden Glycerins ist unerläßlich. Aus der gefundenen Reichert-Meißl'schen Zahl wird nach der Formel

$$\frac{\text{R.M.Z.} \times \text{Fett}}{30}$$

der Milchfettgehalt berechnet. Die fettfreie Trockensubstanz wird aus der Extraktionshülse entfernt, gut gemischt und dann zur Bestimmung des Gehaltes an Casein, Milchzucker und Rohfaser verwendet.

Bestimmung des Caseins.

Zunächst wurde in einem von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogenen reinen Casein der Stickstoff nach Kjeldahl ermittelt und zu 13,61% gefunden, ferner enthielt dieses Casein 9,9% Feuchtigkeit, sowie 3,01% Mineralstoffe. Dieses untersuchte Casein, welches also 86,72% Reincasein enthielt, wurde zu den verschiedensten Lösungs- und Fällungsversuchen benutzt. Es würde zu weit führen, alle Versuche hier aufzuführen, einige gehen aus der beigegeführten Tabelle 1 hervor. In dieser Tabelle ist bei der Spalte „Vorbehandlung“ unter Lösungsmittel die Flüssigkeit zu verstehen, mit welcher die angewandte Menge Casein erwärmt wurde, und zwar wurde immer so viel Flüssigkeit angewandt, daß das Gesamtvolumen der Lösung 250 ccm betrug. Die Fällung wurde dann in 100 ccm Caseinlösung vorgenommen. Der Wert in der Spalte „Berechnet für Reincasein“ ist aus dem untersuchten Handels-casein mit 86,72% für reines 100%-iges Casein berechnet. Außer diesen Lösungsversuchen wurde auch noch der Einfluß von Zucker auf die Bestimmung des Caseins geprüft und hierbei gefunden, daß durch den Gehalt an Zucker im allgemeinen die Fällung des Caseins begünstigt wird. Von größter Wichtigkeit war es dann auch, festzustellen, ob die verwendeten Lösungsmittel aus Kakaomasse Stickstoffsubstanzen ausziehen, welche mit den verwendeten Fällungsmitteln etwa stickstoffhaltige Substanzen abscheiden, da ja hierdurch ein Gehalt an Casein vorgetäuscht werden würde. Von den zahlreichen Versuchen sind einige in der beigegeführten Tabelle 2 mit aufgeführt. Nach langen Versuchen mußten wir feststellen, daß von allen Lösungsmitteln eigentlich nur das bereits von Baier und Neumann vorgeschlagene Natriumoxalat in Betracht kommt, da dieses erstens das Casein am besten aus der Milch-

trockensubstanz auslöst und dann beim Fällen mit Uran und Essigsäure nur Casein gefällt wird. Bei den zahlreichen Versuchen wurde aber gefunden, daß die Verwendung von 1%iger Natriumoxalatlösung schwankende Werte gibt und vergleichbare Werte nur bei der Verwendung von 0,25%iger Lösung erhalten werden. Die Bestimmungen des Caseins wurden in folgender Weise ausgeführt:

10 g fettfreie Trockensubstanz¹⁾ werden mit 200 ccm 0,25%iger Natriumoxalatlösung angerieben und zum Kochen erhitzt, dann $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach 12-stündigem Stehen wird die Flüssigkeit mit 0,25%iger Natriumoxalatlösung auf 250 ccm aufgefüllt, mit einer geringen Menge Kieselgur versetzt, gut gemischt und filtriert. 100 ccm des Filtrates werden in einem Zentrifugenglas, welches etwa 125 ccm faßt, mit 5 ccm 5%iger Uranacetatlösung versetzt und tropfenweise 30%ige Essigsäure unter gutem Umrühren zugegeben, bis sich das ausfallende Casein flockig zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit sich klärt. Hierzu sind gewöhnlich 30—40 Tropfen Essigsäure nötig. Dieser Punkt ist sehr gut zu erkennen. Es werden dann noch 10 Tropfen Essigsäure zugegeben und die Flüssigkeit wird zentrifugiert. Hierbei scheidet sich das Casein als fester Bodensatz ab, die überstehende Flüssigkeit wird abgesaugt und das Casein dreimal mit 100 ccm Uranwaschflüssigkeit ausgewaschen. Diese Waschflüssigkeit ist folgendermaßen zusammengesetzt:

5 g Uranacetat werden mit 10 ccm 30%iger Essigsäure zu 500 ccm aufgefüllt. Das ausgewaschene Casein wird dann mit wenig Waschflüssigkeit auf ein kleines Filter gebracht, getrocknet und hierin dann nach Kjeldahl der Stickstoff bestimmt. Durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffes mit 6,37 und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß zur Caseinbestimmung fettfreie Trockensubstanz verwendet wurde, wird dann der Caseingehalt für ursprüngliche Milchschokolade berechnet. Anfangs haben wir das abzentrifugierte Casein mit geringen Mengen Schwefelsäure direkt in den Kjeldahl-Kolben gebracht und erwärmt, hierbei zeigten sich aber bei Doppelbestimmungen Differenzen. Diese Differenzen kamen dann nicht mehr vor, als wir das Casein wie oben beschrieben abfiltrierten und vor dem Verbrennen bei 60—70° trockneten; siehe Tabelle 3.

Nach neuerlichen Angaben von Beythien²⁾ soll sich Casein nur in beschränktem Maße in Natriumoxalat lösen und zwar in 250 ccm Natriumoxalat nur etwa 0,2 g Casein. Die Befunde von Beythien beziehen sich auf die Untersuchung von Käse, für die Untersuchung von Milchschokolade und Milchpulver sind sie aber nicht zutreffend, da es uns gelang, aus fettfreier Milchtrockensubstanz bis zu 1,5 g Casein in 250 ccm 0,25%iger Natriumoxalatlösung aufzulösen. Zu erwähnen ist allerdings, daß sich von dem Handelscasein nur 0,563 g Casein in der gleichen Menge Natriumoxalatlösung auflösten. Allem Anscheine nach ist die Löslichkeit des Caseins in Natriumoxalatlösung von einem bestimmten Kalkgehalte abhängig, dies geht auch daraus hervor, daß bei Verwendung von 1%iger Natriumoxalatlösung andere Werte,

[Fortsetzung S. 306.]

¹⁾ Die angewandte Menge fettfreier Trockensubstanz soll möglichst nicht mehr als 0,6 g Casein enthalten. Der Caseingehalt läßt sich schätzen, da er etwa 80—88% des vorhandenen MilCHFettes beträgt. Beträgt der MilCHFettgehalt mehr als 7%, so ist entsprechend weniger fettfreie Trockensubstanz zu nehmen und mit Zucker auf 10% zu ergänzen, im übrigen dann nach dem angegebenen Verfahren zu arbeiten. In der Praxis wird dieser Fall selten eintreten, da die Milchschokoladen des Handels selten mehr als 25% Vollmilchpulver enthalten.

²⁾ Diese Zeitschr. 1918, 36, 149.

Tabelle 1. Lösungs- und Fällungsversuche mit Handelscasein.

Bezeichnung	Angewandte Menge Casein mit 86,72 % Gehalt	Vorbehandlung		Angewandt zur Fällung 100 cem = Casein g	(gefunden)	
		Lösungsmittel	Fällungsmittel		Stickstoff %	Casein % berechnet auf Rein- casein %
Handelscasein	1	—	—	—	13,61	86,72
"	2	Natriumfluoridlösung 1 %	Uranacetat (5 %) 5 cem, Essigsäure (30 %) 30—40 Tropfen	0,8	12,90	82,23
"	2	"	Kupfersulfat (Fehling) 3 cem Essigsäure (30 %) 40 Tropfen	0,8	12,35	78,72
"	2	"	Gesättigte Alaunlösung 2 cem, Essigsäure 20 Tropfen	0,8	12,16	77,45
"	1	Natriumoxalatlösung 0,25 %	Uranacetat (5 %) 5 cem, Essigsäure (30 %) 30—40 Tropfen	0,4	8,83	56,29
"	1	Kaliumoxalatlösung 0,25 %	"	0,4	8,26	52,66
"	2	Kalkwasser	Kupfersulfatlösung (10 %) 40 Tropfen	0,8	12,51	79,70
"	2	1.) Kalkwasser 2.) Natriumfluorid 1 %	1. Essigsäure (30 %) 70 Tropfen 2. Uranacetat (5 %) Essigsäure (30 %) 40 Tropfen	0,72	10,33	65,80
"	2	Calciumcarbonat	Kupfersulfatlösung (10 %) 40 Tropfen	0,8	10,63	67,72
Mischung aus 2 g Casein, und 8 g Zucker	2	Natriumfluorid 1 %	Uranacetat (5 %) 5 cem, Essigsäure (30 %) 30—40 Tropfen	0,8	12,11	77,14
desgl.	2	1.) Nach Ritthausen 2.) Natriumfluorid 1 %	2. Essigsäure (30 %) 40 Tropfen	0,8	9,23	58,70
desgl.	2	"	Uranacetat (5 %) 5 cem, Essigsäure (30 %) 30—40 Tropfen	0,8	8,65	55,10
Mischung aus 2 g Casein, und 6 g Zucker	2	Kalkwasser	Kupfersulfatlösung (10 %) 40 Tropfen	0,8	12,34	78,60
Mischung aus 2 g Casein, 3 g Kakaomasse, 5 g Zucker	2	"	Uranacetat (5 %) 5 cem, Essigsäure (30 %) 30—40 Tropfen	0,8	13,71	87,33
						100,70

¹⁾ Das Casein (1) wurde zunächst in Kalkwasser gelöst, dann mit Essigsäure (30 %-ig) gefällt. Das gefällte Casein (2) wurde in 1 %-iger Natriumfluoridlösung gelöst und dann mit Uranacetat-Essigsäure gefällt.
 Nr. 1 nach Ritthausen bedeutet, daß die Caseinaufschwemmung mit Kupfersulfat-Natronlauge gefällt und die Fällung (2) mit 1 %-iger Natriumfluoridlösung behandelt wurde. Das Casein wurde hieraus mit 30 %-iger Essigsäure gefällt.

Tabelle 2. Lösungs- und Fällungsversuche der Stickstoffverbindungen in Kakaoerzeugnissen.

Bezeichnung	Angewandte Menge fett- freier Trok- kensubstanz g	Vorbehandlung		Angewandt zur Fällung, 100 ccm = Substanz g	Gefunden	
		Lösungsmittel	Fällungsmittel		Stickstoff %	als Casein berechnet %
Kakaomasse	5	Natriumfluoridlösung (1%)	Kupfersulfatlösung (Fehling) 10 ccm	2	0,29	1,64
"	5	"	Kalt gesätt. Alaunlösung 2 ccm, Essigsäure (30 %) 20 Tropfen	2	0,01	0,06
"	5	Kalkwasser	Kupfersulfatlösung (10 %) 35 Tropfen	2	0,28	1,78
"	5	Natriumfluoridlösung (1%)	Magnesiumsulfat 10 g	2	0,14	0,89
"	5	1. Nach Ritthausen 2. Natriumfluoridlösg. (1%)	Desgl.	2	0,06	0,38
Kakao, präpariert mit Pottasche	2	Natriumoxalatlösung (0,25 %)	Uranacetat (5 %) 5 ccm, Essigsäure (30 %) 30—40 Tropfen	0,8	0	0
" abgepreßt (nicht präpariert)	2	"	"	0,8	0	0
" desgl.	2	Natriumfluoridlösung (1%)	"	0,8	0	0
" präpariert mit Pottasche	2	"	"	0,8	0,15	0,95
" desgl.	2	Natriumphosphatlösg. (1%)	"	0,8	1,00	6,37
" abgepreßt	2	"	"	0,8	1,07	6,81
" Hartwig & Vogel . . .	2	"	"	0,8	1,77	11,27
" abgepreßt	2	Natriumphosphatlösung (0,20 %)	"	0,8	1,09	6,94
" präpariert mit Pottasche	2	"	"	0,8	1,22	7,77

Tabelle 3. Lösungs- und Fällungsversuche des Caseins in Milchpulver.

Bezeichnung	Angewandte Menge an fettfreier Trocken- substanz g	Vorbehandlung		Angewandt zur Fällung		Verwandt zur Kjeldahl- bestimmung	Casein in	
		Lösungsmittel	Fällungsmittel	50 cem = g Substanz	100 cem = g Substanz		fettfreier Trocken- substanz %	Milch- pulver %
Milchpulver Sarotti	3	Natriumoxalat- lösung (0,25 %)	Uranacetatlösung (5 %) 5 cem; Essigsäure (30 %) 30—40 Tropfen	—	1,2	Naß	30,74	21,77
"	3	"	"	—	1,2	Getrocknet bei 60—70°	31,02	21,97
"	5	"	"	—	2	Naß	31,09	22,02
"	5	"	"	—	2	Getrocknet bei 60—70°	31,98	22,65
Vollmilchpulver Felsche	3	"	"	—	1,2	Getrocknet bei 60—70°	28,76	21,09
"	5	"	"	—	2	Naß	30,41	22,30
"	5	"	"	—	2	Getrocknet bei 60—70°	31,21	22,89
"	10	"	"	2	—	Naß	28,53	20,92
"	10	"	"	2	—	Getrocknet bei 60—70°	29,09	21,34

Tabelle 4. Caseinbestimmungen in Milchschokoladen von bekannter Zusammensetzung.

Bezeichnung der Milchschokoladen von bekannter Zusammensetzung	Angewandte Menge fett- freier Trok- kensubstanz g	Vorbehandlung		Angewandt zur Fällung 100 cem = g Substanz	Casein in		Gehalt an Milch- bezw. Sahnepulver
		Lösungsmittel	Fällungsmittel		fettfreier Trocken- substanz %	Milch- schoko- lade %	
Felsche 64a . .	10	Natriumoxalat- lösung (0,25 %)	Uranacetat (5 %) 5 cem Essigsäure(30%) 40 Tropfen	4	6,28	4,36	} 20 % Milchpulver ¹⁾
" 64b . .	10	"	"	4	6,49	4,48	
" 64c . .	10	"	"	4	6,29	4,35	
" 64d . .	10	"	"	4	6,43	4,43	26,86 % Sahnepulver
" 64e . .	10	"	"	4	7,21	4,95	} 20 % Milchpulver 5 % Haselnüsse
" Ib . .	10	"	"	4	11,46	7,82	
" IIb . .	10	"	"	4	6,29	4,38	20 " "
" IIIb . .	10	"	"	4	8,47	5,88	30 " "
" 58 . .	10	"	"	4	10,30	7,16	40 " "
" Ia . .	10	"	"	4	7,80	5,95	30 " "
" IIa . .	10	"	"	4	7,79	5,90	30 " "

¹⁾ Das Milchpulver enthielt 22 % Casein.

[Fortsetzung von S. 301.]

meist niedrigere Werte gefunden werden. Nach den zahlreichen Versuchen hat sich für Milchsokolade die Verwendung von 0,25 % iger Natriumoxalatlösung am besten bewährt. Die Prüfung wurde so vorgenommen, daß bei Milchsokolade mit bekanntem Gehalt an untersuchtem Milchpulver bei Anwendung dieses Lösungsmittels die berechneten Mengen Casein wieder gefunden wurden, sofern die Milchsokoladen etwa bis 20—24 % Vollmilchzucker enthielten; siehe Tabelle 4.

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, lösen verschiedene Salze das Casein bei weitem leichter als Natriumoxalat, aber alle diese Salze haben den Nachteil, daß sie auch aus Kakaotrockensubstanz Stickstoffverbindungen herauslösen, welche durch Uranacetat und Essigsäure fällbar sind. Auch durch Natriumoxalatlösung werden aus Kakaotrockensubstanz erhebliche Mengen Stickstoffverbindungen herausgelöst; diese werden aber durch Uranacetat und Essigsäure nicht gefällt; siehe Tabelle 2.

Bestimmung des Milchzuckers und der Saccharose.

Die Bestimmungen des Milchzuckers und der Saccharose bieten erhebliche Schwierigkeiten, werden aber für die Beurteilung von Milchsokolade benötigt. Die bisher angewandten Methoden zur Bestimmung von Milchzucker und Saccharose nebeneinander lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. nur polarimetrische, 2. nur gravimetrische und 3. aus beiden kombinierte Methoden. Es wurden fast alle im Schrifttum vorhandenen Arbeiten nachgeprüft und leider mußte festgestellt werden, daß eine ganz genaue quantitative Bestimmung beider Zuckerarten nebeneinander nicht möglich ist und sich die Bestimmung auf einen Näherungswert beschränken muß. Um ein sicheres und in der Praxis schnell ausführbares Verfahren zu finden, wurden systematische Versuche mit reiner Saccharose, reinem Milchzucker, dann von Mischung beider für sich und in Verbindung mit entfetteter Kakaomasse und schließlich mit Milchsokolade selbst vorgenommen. Bei diesen Versuchen wurde folgendes gefunden:

1. Milchzucker wird bei der Inversion nach der Zollvorschrift verändert.

2. Bei der Bestimmung der Saccharose in Mischungen von Milchzucker und Saccharose läßt sich die letztere nicht durch die Drehungsverminderung der Polarisation vor und nach der Inversion berechnen, da sich bei den Werten für die Polarisation nach der Inversion bei mehrfachen Bestimmungen in ein- und derselben Mischung Differenzen zeigen, welche bei der Berechnung bis zu 2 % ausmachen.

3. Die Bestimmung der Saccharose läßt sich auch nicht durch das Reduktionsvermögen von Fehling'scher Lösung vor und nach der Inversion ausführen, da bei der Bestimmung vor der Inversion die im Überschuß vorhandene Saccharose auch reduzierend wirkt.

Von einer Beschreibung der einzelnen Versuche¹⁾ soll hier abgesehen werden. Schließlich versuchten wir die Bestimmung von Milchzucker und Saccharose in der Weise auszuführen, daß wir die Gesamt-Polarisation bestimmten und von dieser den für Milchzucker berechneten Wert abzogen; aus dem Rest wurde dann der Gehalt an Saccharose berechnet. Die Bestimmung der Gesamt-Polarisation bietet keine Schwierigkeiten. Für die Bestimmung des Milchzuckers mußte nur ermittelt werden, wie groß der Einfluß der vorhandenen Saccharose auf das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung war. Die diesbezüglichen Versuche sind aus der Tabelle 6

¹⁾ Die Versuche sind in der Dissertation von F. Jäger beschrieben. Tabelle 5 zeigt einige Versuche, die Bestimmungen der Zuckerarten nach dem Clerget-Verfahren auszuführen.

zu ersehen. Sehr wichtig ist bei der Ausführung, daß in der Reduktionsflüssigkeit immer etwa die gleiche Menge Milchzucker vorhanden ist, und daß die Berechnung dann unter Berücksichtigung der vorhandenen Saccharose erfolgt. Da erfahrungsgemäß in Milchtrockensubstanz der Milchzucker annähernd das 1,4-fache des MilCHFettgehaltes beträgt, so läßt sich aus dem gefundenen MilCHFettgehalt der annähernde MilChzuckergehalt schätzen, und es muß dann von der Polarisationsflüssigkeit so viel zur Reduktion Fehling'scher Lösung genommen werden, daß in der Lösung etwa 0,25 g MilChzucker enthalten sind. Auch den Saccharosegehalt kann man schätzen, indem man von der Gesamt-Polarisation die dem MilChzucker entsprechende Polarisation abzieht und aus dem Rest dann den Saccharosegehalt berechnet. Aus der Tabelle 6 ist zu ersehen, welchen Einfluß die Saccharose auf das Reduktionsvermögen des MilChzuckers gegenüber Fehling'scher Lösung ausübt. Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt:

Die 11 g Milchschokolade entsprechende Menge fettfreier Trockensubstanz wird in einem 200 ccm-Kolben ($\frac{20}{4}$) mit etwa 150 ccm kochendem Wasser übergossen und mehrfach geschüttelt. Nach dem Erkalten werden 5 ccm Bleiessig zugegeben, die Flüssigkeit wird vorsichtig gemischt und auf 200 ccm aufgefüllt. Nach kräftigem Mischen wird filtriert. 100 ccm des Filtrates werden mit 5 ccm Natriumphosphatlösung (14,25 g zu 100 ccm) versetzt, zu 110 ccm aufgefüllt, gut geschüttelt, filtriert und im 200 ccm-Rohr bei 20° polarisiert. Von dem Filtrat werden dann zur Reduktion nach Fehling so viel ccm angewandt, als etwa 0,25 g MilChzucker entsprechen. Die Flüssigkeit wird zu 100 ccm ergänzt, mit 50 ccm Fehling'scher Lösung versetzt und 6 Minuten gekocht. Das abgeschiedene Kupferoxydul wird in üblicher Weise behandelt und das gewogene Kupfer auf MilChzucker umgerechnet. Aus dem Polarisationswert und dem gefundenen MilChzucker kann man das Verhältnis von MilChzucker zu Saccharose schätzen¹⁾.

Tabelle 5. Versuche, den Gehalt an MilChzucker und Saccharose durch Polarisation vor und nach der Inversion zu bestimmen.

Polarisation A = 10 g Milchschokolade (in Form von fettfreier Trockensubstanz): 200 ccm; 200 mm-Rohr; 20° C. Polarisation B = desgl. nach der Inversion.
Berechnung: $(10 A - 10 B) \cdot 1,1364 = \% \text{ Saccharose (Sa)}$.
 $[10 A - (\text{Sa} \cdot 0,665)] \cdot 1,904 = \% \text{ MilChzucker}$.

Bezeichnung der Milchschokolade von be- kannter Zusammensetzung	Polarisation		MilChzucker		Saccharose	
	A. Vor der Inversion	B. Nach der Inversion	Gefunden %	Vor- handen %	Gefunden %	Vor- handen %
Felsche II b	+ 3,20°	— 0,54°	7,12	7,10	42,50	43,0
„ 64 a ¹	+ 3,06°	— 0,46°	7,61	7,10	40,00	41,5
„ 64 a ³	+ 3,14°	— 0,47°	7,84	7,10	41,02	41,5
„ 64 a ⁴	+ 3,08°	— 0,46°	7,21	7,10	40,22	41,5
„ 64 b	+ 3,36°	— 0,59°	7,10	7,10	44,92	46,0
„ 64 b	+ 3,33°	— 0,64°	6,30	7,10	45,11	46,0
„ 64 c	+ 3,17°	— 0,61°	8,30	7,10	48,72	50,5
„ 64 c	+ 3,62°	— 0,56°	8,81	7,10	47,55	50,5
„ II a	+ 4,71°	— 0,50°	11,04	10,70	44,80	44,5

¹⁾ Das Verhältnis von Saccharose zu MilChzucker wird in der Weise geschätzt, daß die gefundene Polarisation mit 15 multipliziert und von dem Produkt der nach Fehling gefundene MilChzucker abgezogen wird. Dieser Wert und der gefundene MilChzucker ergibt das annähernde Verhältnis von MilChzucker zu Saccharose.

Tabelle 6. Einfluß der überschüssigen Saccharose auf die Milchzuckerbestimmung nach Fehling.

Angewandte Substanz	An-gewandt ccm	Fehling-sche Lösung ccm	Saccha-rose g	Milch-zucker : Saccha-rose =	Kupfer mg	Milchzucker		
						mg	%	± gegen 100 %
Milchzucker (Merck) 1,5 g : 1000 ccm	100	50	1	1:6—7	225,0	165,7	110,47	+ 10,47
	100	50	1,5	1:10	227,6	167,3	111,56	+ 11,56
	100	50	2	1:13—14	233,0	171,6	114,40	+ 14,40
	100	50	—	—	204,0	150,0	100	± 0
Milchzucker (Merck) 2,5 g : 1000 ccm	100	50	—	—	332,6	249,68	99,87	— 0,13
	100	50	—	—	332,7	249,76	99,90	— 0,10
	100	50	—	—	332,7	249,79	99,92	— 0,08
	100	50	0,75	1:3	335,7	252,20	100,88	+ 0,88
	100	50	1,00	1:4	337,5	253,70	101,48	+ 1,48
	100	50	1,50	1:6	342,9	258,10	103,25	+ 3,25
	100	50	2,00	1:8	349,2	263,26	105,30	+ 5,30
	100	50	2,50	1:10	352,2	265,66	106,20	+ 6,20
Milchzucker (Merck) 3,0 g : 1000 ccm	100	50	3,00	1:12	345,6	267,68	107,07	+ 7,07
	100	50	1,00	1:3—4	397,2	303,86	101,28	+ 1,28
	100	50	1,50	1:5	402,3	308,16	102,72	+ 2,72
	100	50	2,00	1:6—7	406,7	311,96	103,98	+ 3,98
	100	50	2,50	1:8—9	416,4	320,02	106,67	+ 6,67

Aus Tabelle 6 entnimmt man den Mehrwert, welcher bei diesem Verhältnis bei der Milchzuckerbestimmung gefunden wird. Dieser Wert wird abgezogen und der Rest ergibt den tatsächlichen Milchzuckergehalt. Für den gefundenen Milchzucker findet man durch Multiplikation mit 0,525 den entsprechenden Polarisationswert, dieser wird von der Gesamt-Polarisation abgezogen, und der Restwert für Polarisation, mit 15,04 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt der Schokolade an Saccharose. Ein Beispiel soll die Berechnung erläutern:

Fettgehalt der Milchsokolade	31,72%
Fettfreie Trockensubstanz	66,77 %
Desgl. 11 g Milchsokolade	7,34 g
Polarisation: 10 g Schokolade: 200 ccm; 200 mm-Rohr (20° C)	+ 3,03°
Milchzucker nach Fehling in 10 g Milchsokolade . . .	0,74 g
Verhältnis von Milchzucker zu Saccharose	1:5
Hierbei wird zuviel Milchzucker gefunden	2,4 % (interpoliert)
2,4% von 0,74 g (Milchzucker)	0,018 g
0,74 — 0,018 = Milchzucker vorhanden	0,722 g
0,722 . 0,525 = Polarisation für 0,722 g Milchzucker . . .	+ 0,38°
Polarisation + 3,03 — 0,38 = Polarisation für Saccharose . .	+ 2,65°
2,65 × 15,04 = vorhandene Saccharose	39,85%.

Ergebnis: Die Milchsokolade würde also 7,2% Milchzucker und 39,8% Saccharose enthalten.

Auf diese Weise haben wir den Milchzucker- und Saccharosegehalt in allen vorliegenden Milchsokoladen bestimmt und gefunden, daß die Werte mit den berechneten in einer für die Praxis genügenden Weise übereinstimmten. Eine größere

Genauigkeit ließ sich trotz der umfangreichen Versuche nicht erzielen. Zu erwähnen ist, daß v. Fellenberg¹⁾ den Milchzuckergehalt in kondensierter Milch auch mittels Reduktion von Fehling'scher Lösung bestimmt und als Korrektur für die durch die Saccharose bedingte Mehrreduktion von dem gefundenen Milchzucker 0,4 % abzieht. Bei der Nachprüfung hat sich herausgestellt, daß dieser Abzug verschiedentlich wohl sehr gute Werte gibt, in vielen Fällen aber versagt; ersteres ist nur dann der Fall, wenn das Verhältnis von Milchzucker zu Saccharose ungefähr 1:3,5 ist, wie es bei kondensierter Milch meist vorliegt. Ist das Verhältnis von Milchzucker zu Saccharose ein anderes, so ist die Korrektur von 0,4 % nicht mehr zutreffend. Schließlich wurde noch versucht, den Gehalt an Saccharose nach dem Verfahren von Jolles²⁾, das v. Fellenberg zur Bestimmung der Saccharose in Backwaren angeblich mit gutem Erfolg angewendet hatte, zu bestimmen. Das Verfahren beruht darauf, daß durch Erwärmen der Zuckerlösung mit 4 N.-Natronlauge das Reduktionsvermögen aller Zuckerarten bis auf Saccharose aufgehoben werden soll, und die Saccharose dann durch Inversion und Reduktion nach Fehling bestimmt wird. Bei der Nachprüfung zeigte sich aber, daß dieses Verfahren den gemachten Versprechungen nicht entspricht, denn es wurden je nach Menge der angewandten Natronlauge bzw. je nach der Größe des Zuckergehaltes ganz verschiedene Werte gefunden. Die Differenzen zwischen den gefundenen und tatsächlichen Werten waren so groß, daß das Verfahren nicht in Frage kommen konnte. Einzelne Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt. Schließlich wurde noch versucht, eine Trennung von Saccharose und Milchzucker mittels Alkohol zu erzielen, die Versuche waren derartig unbefriedigend, daß von einer Weiterverfolgung abgesehen wurde.

Tabelle 7. Versuche zur Saccharosebestimmung nach Jolles.

Bezeichnung	Angewandte Menge g	Klärungs- mittel ³⁾	Menge 4 N.-Natronlauge ccm	Erwärmungszeit im Wasser- bade Stunden	Saccharose in %		Bemerkungen über Erwärmungsart
					ge- funden	be- rech- net	
Felsche 64	8	Bleiessig Bleiessig	7,5	1¼	27,83	46	Kochendes Was- serbad
Felsche II	10,67	Aluminiumhydr- oxyd; Bleiessig	7,5	1¼	34,77	43	„
Felsche II	8	Aluminiumhydr- oxyd; Bleiessig	5	½	28,31	43	„
Felsche II	8	Aluminiumhydr- oxyd; Bleiessig	5	¼	30,59	43	„
Rohrzucker	3,2	— Bleiessig	7,5	1¼	71,21	100	„
Rohrzucker	3,2	— Bleiessig	7,5	1¼	68,24	100	Wasserbad 80°

¹⁾ Mittlgn. des Schweizer. Gesundheitsamts 1912, 3, 326.²⁾ Ebenda 1912, 3, 334.³⁾ Das zuerst aufgeführte Klärungsmittel wurde zur Klärung der ursprünglichen Substanz, das zweite zum Klären der durch die Natronlauge entstehenden Trübung und Färbung angewandt.

Bezeichnung	Angew. Menge des Gemisches g	Klärungs- mittel ¹⁾	Menge 4 N.-Na- tronlauge ccm	Erwär- mungszeit im Wasser- bade Stunden	Saccharose in %		Bemerkungen über Erwärmungsart
					ge- fun- den	be- rech- net	
Milchzucker 20 Zucker 80	5	— Bleieisig	5	24	59,63	80	Brutschrank 37°
Milchzucker 20 Zucker 80	5	— Aluminiumhydr- oxyd	5	24	85,43	80	Brutschrank 37° 50 ccm Lösung zur Zuckerbe- stimmung
Milchzucker 20 Zucker 80	5	— Aluminiumhydr- oxyd	5	24	85,76	80	Brutschrank 37° 25 ccm Lösung zur Zuckerbe- stimmung
Milchzucker 20 Zucker 80	5	— Bleinitrat- aufschwemmung	5	24	84,83	80	Brutschrank 37°
Milchzucker 20 Zucker 80	5	— Bleinitrat- aufschwemmung	5	2	60,95	80	Wasserbad 85—90°

Bestimmung der Rohfaser.

Wie bereits im allgemeinen Teile ausgeführt, wurden die ersten Bestimmungen der Rohfaser nach König vorgenommen und nach Wiederaufnahme der Arbeit nach dem Kriege wurde auch das Weender Verfahren versucht. Dieses letztere bot ganz erhebliche Schwierigkeiten. Zunächst störte die verhältnismäßig große Menge Zucker, dann filtrierte die saure Flüssigkeit äußerst schwer und schließlich wurden beim Auswaschen der Rohfaser aus der alkalischen Flüssigkeit die Kakaofarbstoffe selbst durch heißen Alkohol nur sehr schwer entfernt. In Anlehnung an v. Fellenberg²⁾ haben wir dann die ligninfreie Rohfaser bestimmt. Zum Abfiltrieren der Rohfaser wurde ein Filterrohr, wie es die Figur 3 zeigt, verwendet. In dem Rohre befand sich unten eine Siebplatte, auf der Siebplatte eine Scheibe Filtrierpapier und hierauf wieder eine Sandschicht von etwa 2 ccm; dann folgte eine zweite Siebplatte und hierauf eine Sandschicht von etwa 1—1½ cm. Das Einfügen einer zweiten Siebplatte hat sich insofern bewährt, als bei etwaigem Nachlassen der Filtriergeschwindigkeit die Rohfaser mit dem über der Siebplatte befindlichen Sand verrührt werden kann und hierdurch ein schnelles Filtrieren gewährleistet ist. Ein Durchsaugen der Rohfaser durch die untere Sandschicht ist nicht zu befürchten. Die Bestimmung wird, wie folgt, ausgeführt:



Fig. 3.

¹⁾ Das zuerst aufgeführte Klärungsmittel wurde zur Klärung der ursprünglichen Substanz, das zweite zum Klären der durch die Natronlauge entstehenden Trübung und Färbung angewandt.

²⁾ Mittlgn. des Schweizer. Gesundheitsamts 1918, 9, 282.

Die 2 g Milchschokolade entsprechende Menge fettfreie Trockensubstanz wird in einer Porzellanschale mit 30 ccm N.-Salpetersäure angerieben, andererseits werden in einem hohen Becherglase 120 ccm N.-Salpetersäure zum Kochen erhitzt und die Schokoladearbeitung zu dieser kochenden Salpetersäure hinzugegeben. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und die Flüssigkeit unter öfterem Umschwenken 10 Minuten im Sieden erhalten, hierauf wird sofort durch das Sandfilter mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nachgewaschen. Dann wird nach Abstellung der Saugpumpe das Filterrohr mit heißer 1%-iger Natronlauge gefüllt; diese muß 5 Minuten einwirken und dann wird durch Einschaltung der Saugpumpe abfiltriert. Das Füllen und Filtrieren mit Natronlauge wird so oft wiederholt, bis die Rohfaserschicht gelb oder fast weiß geworden ist. Es wird mit heißem Wasser gut gewaschen, das Filter nochmals mit N.-Salpetersäure gefüllt, mit heißem Wasser nachgewaschen, dann das Filter mit verdünntem Ammoniak gefüllt, wieder abgesaugt und schließlich mit heißem Wasser, Alkohol und Äther bzw. Aceton nachgewaschen. Das Aceton kann für Alkohol und Äther sehr gut Verwendung finden; es hatte den Vorzug, daß es im Preis billiger war. Der Inhalt des Filters (Rohfaser und Sand ohne Siebplatten und Filterscheibe natürlich) wird quantitativ in eine Platinschale überführt, eine Stunde im Trockenschrank bei 105° getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und schnell gewogen. Hierauf wird die Rohfaser im elektrischen Ofen bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt und die Schale wieder gewogen. Die Differenz ergibt die ligninfreie Rohfaser für 2 g Schokolade. Hinzugefügt wird, daß der für die Bestimmung zu verwendende feine Seesand vor seiner Verwendung mit verdünnter Natronlauge und Salpetersäure ausgekocht wurde und beim Glühen keinen Verlust mehr erlitt. Nachdem durch Versuche ermittelt war, daß nach der beschriebenen Methode bei Doppelbestimmungen übereinstimmende Werte erhalten werden, wurden sämtliche Rohfaserbestimmungen nach dieser Methode ausgeführt.

In der Tabelle 8 (S. 312—317) sind die Untersuchungsergebnisse bei 40 Schokoladeproben zusammengestellt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die durch Vereinbarung zwischen den Vertretern der Nahrungsmittelkontrolle und dem Verbande Deutscher Schokoladefabrikanten festgesetzten Anforderungen für Milch- und Rahmschokolade sind bezüglich der Forderung des Gehaltes an Milch- bzw. Rahmbestandteilen als unzureichend anzusehen, bezüglich des Gehaltes an Kakaomasse aber als nicht genügend präzise zu bezeichnen. Es ist danach zu streben, daß der Beurteilung von Milch- und Rahmschokoladen die Zusammensetzung der zuerst in der Schweiz hergestellten Milchschokolade zugrunde gelegt wird. Für Vollmilchschokolade ist ein Gehalt von 20% Vollmilchtrockensubstanz, für Rahmschokolade ein Gehalt von 15% Rahmtrockensubstanz zu fordern; für Kakaomasse ist ein Gehalt von 30% erwünscht, da nur durch einen solchen die Erzeugnisse den Charakter als Schokolade behalten und die Haltbarkeit der Milchschokolade erhöht wird. Außer Kakaomasse, unter Umständen noch Kakaobutter, Milchbestandteilen, Zucker und Gewürzen darf Milchschokolade keine weiteren Zusätze enthalten. Weitere Zusätze sind entsprechend zu deklarieren.

[Fortsetzung S. 316.]

Ta-

Nr.	Hersteller	Bezeichnung	Zusammensetzung	Wasser %	Fett %	Refraktion des Fettes bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Milchfett %
1	Felsche	Ib	15 % Kakaomasse 10 „ Kakaobutter 40 „ Milchpulver 35 „ Zucker	1,87	29,39	45,8	9,83	9,64
2		IIb	30 % Kakaomasse 7 „ Kakaobutter 20 „ Milchpulver 43 „ Zucker	1,41	29,01	45,8	5,71	5,51
3		IIIb	38 % Kakaomasse 30 „ Milchpulver 32 „ Zucker	1,26	29,32	45,7	7,66	7,48
4		53	15 % Kakaomasse 10 „ Kakaobutter 40 „ Milchpulver 35 „ Zucker	0,67	29,77	45,1	10,08	10,01
5		Ia	30 % Kakaomasse 30 „ Milchpulver 40 „ Zucker	0,77	23,03	44,8	10,00	7,74
6		IIa	20 % Kakaomasse 5,5 „ Kakaobutter 30 „ Milchpulver 44,5 „ Zucker	1,09	23,25	44,9	10,00	7,75
7		IIIa	Unbekannt, soll weniger als 30 % Kakaomasse enthalten	0,36	30,12	—	10,65	10,69
8	Felsche, Proben für den Verband Deutscher Scho- kolade-Fabri- kanten	64a ¹	30 % Kakaomasse 8,5 „ Kakaobutter 20 „ Milchpulver 41,5 „ Zucker	0,46	29,99	46,4	4,95	4,95
9		64a ²		0,15	29,99	46,4	4,95	4,95
10		64a ³		0,11	30,11	46,4	4,97	4,97
11		64a ⁴		0,25	29,94	46,2	4,90	4,92
12		64b	20 % Kakaomasse 14 „ Kakaobutter 20 „ Milchpulver 46 „ Zucker	1,05	29,91	46,20	5,06	5,05
13		64c	10 % Kakaomasse 19,5 „ Kakaobutter 20 „ Milchpulver 50,5 „ Zucker	0,68	30,12	46,20	5,06	5,08

belle 8.

Trocken- substanz (fettfrei) %	Casein %	Milch- zucker %	Saccha- rose %	Rohfaser %	Milchpulver		Kakaomasse			Casein : Milch- fett =
					gefunden %	vor- handen %	berechnet nach 3% Rohfaser	berechnet nach 4% Rohfaser	vor- handen	
68,73	7,66	—	—	—	38,84	40	—	—	15	1 : 1,25
69,57	4,38	8,16	42,40	1,03	22	20	34	26	30	1 : 1,25
69,42	5,88	9,60	32,04	1,22	30	30	40	30	38	1 : 1,26
69,56	7,16	13,10	35,49	0,70	40	40	23	17	15	1 : 1,39
76,20	5,95	—	—	—	30	30	—	—	30	1 : 1,30
75,66	5,90	—	—	—	30	30	—	—	20	1 : 1,30
69,52	7,37	13,00	33,68	0,67	—	—	22	16	—	1 : 1,45 enthielt jeden- falls Sahnepulver
69,54	4,36	6,86	41,20	0,96	20	20	32	24	30	Die Proben 64a 1—4 stammten von glei- cher Masse: 1. aus dem Melangeur, 2. nach eintägigem, 3. nach zweitägigem, 4. nach dreitägigem Behandeln in der Couche
69,86	4,72	6,86	41,20	0,96	20	20	32	24	30	
69,78	4,64	6,86	41,20	0,96	20	20	32	24	30	
69,71	4,52	6,86	41,20	0,96	20	20	32	24	30	
69,04	4,48	6,95	45,87	0,61	20	20	20	15	20	1 : 1,13
69,30	4,35	7,02	50,00	0,44	20	20	14,6	11	10	1 : 1,16

Nr.	Hersteller	Bezeichnung	Zusammensetzung	Wasser %	Fett %	Refraktion des Fettes bei 40°	Reichert- Meißl'sche Zahl	Milchfett %
14	Felsche, Proben für den Verband Deutscher Scho- kolade-Fabri- kanten	64d	15 % Kakaomasse 11 „ Kakaobutter 26,86 „ Sahnepulver 47,17 „ Zucker	0,89	30,07	45,3	10,01	10,04
15		64e	20 % Kakaomasse 11,5 „ Kakaobutter 5 „ Haselnüsse 20 „ Milchpulver 43,54 „ Zucker	0,63	30,63	47,1	4,84	4,94
16	Sarotti (aus der Fabrik)	II b	—	0,89	29,14	46,9	8,70	8,45
17		III	—	0,01	27,79	46,2	10,12	9,38
18		III b	—	0,41	28,16	46,0	9,19	8,63
19		IV	—	0,92	25,04	45,8	11,77	9,85
20		IV b	—	—	27,60	46,2	9,68	8,90
21	Sarotti (durch den Ver- band Deutscher Schokoladefabri- kanten)	I A	—	0,13	29,39	45,8	5,06	4,97
22		II A	—	1,30	28,76	45,8	4,95	4,75
23		III A	—	1,11	28,65	45,8	5,50	5,24
24		IV A	—	0,27	28,76	45,8	9,97	9,55
25		V A	—	0,78	28,84	46,5	5,03	4,85
26	Hartwig & Vogel (durch den Ver- band Deutscher Schokoladefabri- kanten)	1	—	0,83	33,25	46,1	6,40	7,08
27		2	—	0,63	30,42	46,1	5,70	5,78
28		3	—	0,88	27,53	46,1	6,75	5,19
29		Sahne	—	0,46	32,30	45,3	5,27	5,67
30		Nuß- Milch	—	0,28	38,47	48,9	2,40	3,08
31	Hauswaldt	1913	—	0,90	28,61	45,3	7,35	7,03
32		1914	—	0,93	28,65	46,1	2,68	2,58
33	Alpursa	—	—	1,66	31,48	45,5	5,83	6,12
34	F. L. Cailler	hell- blau	—	1,03	29,58	45,6	6,38	6,30
35		bitter	—	0,36	29,41	45,7	7,33	7,18
36	Peter in Vevey	Gala Peter	—	1,51	31,73	45,7	5,03	5,32

Trocken- substanz (fettfrei) %	Casein- %	Milch- zucker %	Saccha- rose %	Rohfaser %	Milchpulver		Kakaomasse			Casein : Milch- fett =
					ge- funden %	vor- handen %	berechnet nach 3% Rohfaser	berechnet nach 4% Rohfaser	vor- han- den	
69,04	4,43	6,91	46,47	0,66	—	—	22	16,5	15	1 : 2,26 Sahneschokolade
68,74	4,95	6,95	43,46	0,77	20	20	26	19	20	
69,96	8,10	10,34	34,74	0,99	33,8	—	33	25	—	1 : 1,04
72,20	8,32	11,39	34,50	0,99	37,5	—	33	25	—	1 : 1,13
71,43	8,23	10,74	35,34	1,12	34,5	—	35	28	—	1 : 1,05
74,04	8,42	11,99	40,00	0,63	40	40	21	16	17	1 : 1,16
72,4	8,23	11,04	40,30	0,88	35,6	—	29	22	—	1 : 1,08
70,48	4,55	6,44	43,70	1,28	20	—	42	32	—	1 : 1,09
69,94	4,55	6,38	46,40	0,76	19	—	26	19	—	1 : 1,06
70,24	3,89	6,45	49,90	0,46	20,9	—	15	11,5	—	1 : 1,34
70,97	4,35	6,40	48,42	0,57	—	—	19	16	—	1 : 2,20 Ist Sahneschoko- lade
70,38	4,82	6,59	45,12	1,01	35	—	33	25	—	1 : 1,01
65,92	6,13	8,92	40,45	0,69	28	—	23	18	—	1 : 1,31
68,94	4,33	8,35	47,50	0,52	—	—	—	—	—	1 : 1,33
71,59	4,66	8,49	49,03	0,34	—	—	11,3	9	—	1 : 1,12
67,24	2,75	4,33	50,50	0,70	—	—	23	18	—	1 : 2,07
61,24	2,76	3,69	55,80	1,09	12,3	—	36	27	—	1 : 1,11
70,48	6,21	11,32	41,50	0,68	28	—	23	15	—	1 : 1,13
70,42	2,31	3,67	51,74	0,85	10,3	—	28	21	—	1 : 1,11
66,85	4,77	8,20	40,10	0,82	24,5	—	25	20,5	—	1 : 1,28
69,39	3,92	8,26	46,17	0,74	25	—	24	19	—	1 : 1,60
70,22	4,97	9,11	37,90	0,97	28	—	32	24	—	1 : 1,44
66,77	4,41	7,22	39,85	1,02	21,5	—	34	25	—	1 : 1,20

Nr.	Hersteller	Bezeichnung	Zusammensetzung	Wasser %	Fett %	Refraktion des Fettes bei 40°	Reichert- Meißel'sche Zahl	Milchfett %
37	Peter in Vevey	Gala Peter	—	1,60	30,99	45,4	5,69	5,88
38	Suchard	Milch- schoko- lade	—	0,61	32,79	45,5	5,46	5,97
39		„	—	0,67	32,54	45,8	5,40	5,86
40		„ 1922	—	1,50	32,90	46,2	4,40	4,88

[Fortsetzung von S. 311.]

2. Für die Beurteilung des Gehaltes an Vollmilchpulver sind für das letztere folgende Durchschnittswerte anzunehmen:

Milchfett: 25 %

Casein: 20—22 %

Milchzucker: 35 %.

Verhältnis von Casein: Milchfett = 1 : 1,25

Verhältnis von Milchfett: Milchzucker = 1 : 1,4.

3. Die Berechnung des Milchfettes hat nach der Formel $\frac{\text{R.M.Z.} \times \text{Fett}}{30}$

zu erfolgen. Eine Milchsokolade, welche den derzeitigen Vereinbarungen entspricht, muß mindestens 3,1 % Milchfett, nach obiger Formel berechnet, enthalten. Die Berechnung des Fettgehaltes der ursprünglichen Milch ist überflüssig, da in der Praxis fast ausschließlich Milchpulver oder seltener kondensierte Milch verarbeitet wird.

4. Für die Bestimmung des Caseins wurde ein Verfahren ausgearbeitet, welches bei Einhaltung der Vorschrift vergleichbare Werte ergibt. Eine Milchsokolade mit 12,5 % Vollmilchpulver muß etwa 2,50 % Casein enthalten.

5. Für die Bestimmung des Milchzuckers und der Saccharose wurde ebenfalls ein Verfahren ausgearbeitet, welches für die Praxis genügend genaue Werte zeitigt.

6. Für die Bestimmung der Rohfaser wurde gleichfalls ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem ligninfreie Rohfaser in schneller und genauer Weise erhalten wird.

7. Eine unter Verwendung von Vollmilchpulver hergestellte Milchsokolade zeigt ein Verhältnis von Casein zu Milchfett wie 1 : 1,1 bis 1,3. Bei Zusatz von Magermilchpulver erhöht sich der Caseingehalt erheblich, bei Verwendung von Butterfett an Stelle von Vollmilchpulver sinkt der Caseingehalt.

8. Für Kakaomasse ist im allgemeinen ein Mittelwert von 4 % ligninfreier Rohfaser anzunehmen. Da der Wert aber bei einzelnen Kakaomassen bis auf 3 % heruntergeht, so empfiehlt es sich, um ungerechtfertigte Beanstandungen zu vermeiden, der Beurteilung von Milchsokolade den Wert von 3 zugrunde zu legen. Im allgemeinen gibt aber der Wert von 4 zutreffende Werte.

Trocken- substanz (fettfrei)	Casein	Milch- zucker	Saccha- rose	Rohfaser	Milchpulver		Kakaomasse			Casein : Milch- fett =
					gefunden	vor- handen	berechnet nach 3%	berechnet nach 4%	vor- handen	
%	%	%	%	%	%	%	Rohfaser	Rohfaser		
67,42	4,16	7,33	39,40	1,13	23,5	—	37	28	—	1 : 1,40
66,60	4,27	7,85	43,46	0,77	24,0	—	26	19	—	1 : 1,39
66,78	4,25	7,88	42,70	0,77	23,6	—	26	29	—	1 : 1,38
65,60	3,66	6,60	45,50	—	20,0	—	—	—	—	1 : 1,32

9. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse unserer Untersuchungen verzeichnet. Aus den Untersuchungswerten von Milkschokoladen mit bekannter Zusammensetzung ist zu ersehen, daß die ausgearbeiteten Untersuchungsmethoden sehr gute Übereinstimmung mit den tatsächlich vorhandenen Werten zeigen, insbesondere gibt die für die Berechnung des Milchfettes aufgestellte Formel beinahe theoretische Werte. In den Spalten mit dem berechneten Gehalt an Kakaomasse sind Werte sowohl für 3%, als auch für 4% Rohfaser in der Kakaomasse angegeben.

10. Außer der chemischen Untersuchung muß natürlich die fettfreie Trockensubstanz mikroskopisch auf etwaige fremde Zusätze geprüft werden.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, dem Verbands Deutscher Schokoladefabrikanten, sowie den Firmen Wilhelm Felsche in Leipzig-Gohlis, C. R. Käßmodel in Leipzig, Riquet & Co. in Gautzsch bei Leipzig und Sarrotti in Berlin für ihre Unterstützung verbindlichsten Dank zu sagen; ganz besonderer Dank gilt dem Inhaber der Firma Wilhelm Felsche in Leipzig, Herrn Willy Schütte-Felsche, der in stets bereitwilligster und liebenswürdigster Weise Vergleichsmaterial nach unseren Angaben bereitete und uns zur Verfügung stellte.

Über Wasserbestimmungen mit dem neuen Schnellwasserbestimmungsapparat nach Meihuizen.

Von

Dr. K. Mohs in Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 2. Oktober 1922.]

Es ist bekanntlich stets mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, leicht zersetzliche Stoffe, wie Nahrungsmittel, zur Feststellung des Wassergehaltes bis zur Konstanz zu trocknen, ohne eine Zersetzung derselben befürchten zu müssen. Zahlreiche Nahrungs- und Genußmittel werden bei längerer Erhitzung über 100° bereits