

trotz Anwendung eines dreifachen Jodüberschusses (Chemztg. 1888, 1791) nur mehr die Jodzahl 151,0. Das Öl war niemals erwärmt, dagegen in einem Glase aufbewahrt worden, welches nur theilweise gefüllt und öfters geöffnet worden war. Das Öl enthielt dann auch 6,5 Proc. Oxyfettsäuren. Nach vierstündigem Erwärmen auf 110° in einem Porzellanschälchen war die Jodzahl auf 136,1 gesunken, der Gehalt an Oxyssäuren auf 11,0 Proc. gestiegen.

In einem über 3 Jahre alten Cottonöl fand ich 3,6 Proc. Oxyfettsäuren und statt 108 nur mehr die Jodzahl 81,4. Das Öl wurde 3 Stunden auf 120° erwärmt, wodurch die Jodzahl auf 70,6 herabgemindert, die Oxyssäuren auf 9,4 Proc. vermehrt wurden.

Dass auch in den Thranen durch Erwärmen die Jodzahl erniedrigt, der Gehalt an Oxyssäuren erhöht wird, habe ich schon früher (d. Z. 1891, 637) an einigen Beispielen gezeigt, und dürfte wohl durch die vorstehenden Erörterungen die folgende Forderung genügend begründet sein: Bei Bestimmung der Jodzahl von Ölen, welche viel ungesättigte Fettsäuren enthalten, ist auf das Alter des Öls, sowie auf einen eventuellen Gehalt desselben an Oxyfettsäuren Rücksicht zu nehmen.

Untersuchungen über die Bestimmungen des Zuckers in den Cacaowaren.

Von

M. Schroeder.

Der Haupttheil der vorliegenden Arbeit, welche im Winter 1889 und Sommer 1890 im hygienischen Institute der Berliner Universität ausgeführt wurde, betrifft die Zuckerbestimmung und bringt einige Vorschläge zur Beseitigung der Unsicherheit, welche den zum Nachweis und zur Bestimmung des Stärkezuckers neben Rohrzucker gebräuchlichen Methoden anhaftet. Besondere Aufmerksamkeit habe ich auf die optische Methode verwendet, da diese wegen der leichten Ausführbarkeit und der Genauigkeit ihrer Resultate bei der Steuerbehörde in hohem Ansehen steht. Die chemische Methode erwies sich als unzureichend, da der Rohrzucker des Handels bei seiner Einwirkung auf Fehling'sche Lösung Kupferoxydul in solchen Mengen abscheidet, dass es unentschieden bleiben muss, ob in dem betreffenden Präparate nur Rohrzucker oder einige Procente Stärkezucker enthalten sind. Da-

gegen habe ich eine grössere Reihe von Gährungsversuchen angestellt, die sehr wohl zur Bestätigung der rein optischen Methode dienen können. Der zweite Theil der Arbeit bringt Verbesserungen für verschiedene Bestimmungsmethoden der im Cacao enthaltenen Bestandtheile, wobei mir namentlich Zipperer's Preisschrift als Vorbild diente.

Zuerst nahm ich Zipperer's Versuche, die Cacaostärke unter Druck mit Säurezusatz zu bestimmen, mit Erfolg wieder auf. Dann stellte ich vergleichende Versuche über die Cellulosebestimmungsmethoden von Holdelfleiss, Jumeau, Lange und Schultze an, als deren wichtigstes Resultat sich die Ausführung der Lange'schen Methode im Autoclaven ergab. Dann folgten Versuche über die beiden in der Praxis üblichen Cacaoröstverfahren, welche leider zu dem Resultate führten, dass sich weder bei dem Rösten über Gasfeuerung, noch bei der Behandlung mit gespannten Dämpfen Verluste an Theobromin vermeiden lassen. Zipperer's Analysen der Cacaobohnen wurden durch meine Versuche bestätigt, die Beseitigung eines kleinen Fehlers bei den Theobrominbestimmungen gelang mir nicht. Angeregt durch Graf's Untersuchungen über das Cholesterin im Cacaofett, stellte ich mit verschiedenen Bohnensorten ähnliche Versuche an, bei denen es mir gelang, am Schlusse der Arbeit aus dem Fette der Camerunbohne eine bisher noch nicht näher festgestellte Substanz zu isoliren.

Nach den Bestimmungen zur Ausführung des § 7 des Gesetzes vom 9. Juli 1887, die Besteuerung des Zuckers betreffend, sind „Chocoladen und andere Conditorenwaren nur vergütungsfähig, wenn dieselben, abgesehen von der Verwendung aus Stärkezucker bereiteter Couleur, zum Färben der Waare ohne Mitverwendung von Stärkezucker oder Honig hergestellt sind und mindestens 10 Proc. ihres Gewichtes an vergütungsfähigem Zucker enthalten“. In der vorliegenden Arbeit sind die verschiedenen vorhandenen Methoden auf ihre Brauchbarkeit zur Untersuchung stärkezuckerhaltiger Chocoladen geprüft worden. Erstens suchte ich auf chemischem Wege mit Fehling'scher Lösung den Stärkezucker neben Rohrzucker nachzuweisen, zweitens prüfte ich die Lösungen beider Zuckerarten im Polarimeter und stellte drittens eine Reihe von Gährungsversuchen an, bei welchen der Stärkezucker sich durch das zurückbleibende unvergärbare Béchamp's Amylin kenntlich machte.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Beantwortung der Frage, ob ein mit Zucker hergestelltes Präparat nur Rohrzucker oder

gleichzeitig Stärkezucker enthält, liegt in dem Umstande, dass selbst der beste Rohrzucker, namentlich, wenn er vor seiner Verwendung längere Zeit gelagert hat, nicht völlig frei von Invertzucker ist und bei der durch die Ausführungsbestimmungen vorgeschriebenen Behandlung mit Fehling'scher Lösung oft nicht unbedeutende Mengen Kupferoxydul liefert. Um eine systematische Bearbeitung des Themas zu ermöglichen, mischte ich guten hochpolarisirenden Rohrzucker mit rohem Stärkezucker. Dieser letztere bildete eine gelblich weisse, feste Masse, die nach mechanischer Entfernung der ausgetrockneten oberen Schichten zu bohnergrossen Stücken zerkleinert und in einer Flasche mit Glasstopfen unter Abschluss der Luft aufbewahrt wurde. In einer kleineren Flasche verwahrte ich eine der weiteren Zerkleinerung unterworfenene Menge, welche zu den erforderlichen Gewichtsergänzungen diente. Dieser Stärkezucker enthielt, wie die zahlreichen Vergährungsversuche ergeben, 20 Proc. Béchamp's Amylin, welches ihm eine starke Rechtsdrehung verlieh: $\alpha_{D^{20}} = 62,41$.

Der verwendete Rohrzucker war eine trockene, scharfkörnige Waare von

99,80 Proc. Polarisation
— 32,00 nach der Inversion.

1,790 g dieses Zuckers gaben bei Behandlung mit Fehling'scher Lösung 0,0169 g Cu, entsprechend 0,0094 g Invertzucker.

In den folgenden Vorversuchen wurde eine den gewöhnlich zur Ausfuhr gelangenden Mustern ähnliche 60proc. Chocolate hergestellt, welche 55 Proc. Rohrzucker und 5 Proc. Stärkezucker enthielt. Die obige Invertzuckerzahl erhöht den Werth derjenigen Zahl, welche den 5 Proc. Stärkezucker entspricht, um 0,28 Proc. Dieser bei 55 Proc. Rohrzucker und 5 Proc. Stärkezucker ermittelte Werth erhöht sich, wenn auch die 5 Proc. Stärkezucker durch Rohrzucker ersetzt sind, auf 0,31 Proc. Einen dieser Zahl sehr nahekommenden Werth, 0,38 Proc., erhielt ich mit derjenigen Menge rohen Stärkezuckers, welche sich in einer Chocolate findet, die 59 Proc. Rohrzucker und 1 Proc. Stärkezucker enthält. Da nun ausserdem bei Verwendung unreineren Rohrzuckers sich die für diesen erhaltenen Werthe noch so erhöhen werden, dass auch für 2 bis 4 Proc. Stärkezucker sich nur unsichere Resultate ergeben werden, so ist die chemische Methode für sich allein als ungeeignet zum Nachweis und der Bestimmung des Stärkezuckers neben Rohrzucker zu bezeichnen, sobald der erstere nur in geringen Mengen zugesetzt ist.

I. Chemischer Nachweis und Bestimmung des Stärkezuckers neben Rohrzucker in 11 verschiedenen 60proc. Chocoladen, von denen No. 1 5 Proc., No. 2 10 Proc., No. 3 15 Proc., No. 4 20 Proc., No. 5 25 Proc., No. 6 30 Proc., No. 7 35 Proc., No. 8 40 Proc., No. 9 45 Proc., No. 10 50 Proc., No. 11 55 Proc. Stärkezucker enthalten.

Die Chocoladen wurden eigens für die Versuche in den obigen Verhältnissen gemischt, zu den Analysen wurde das Normalgewicht verwendet. Es enthielten also 26,048 g Chocolate No. 1—11

Stärkezucker			Rohrzucker		
Proc.		g	Proc.		g
1.	5	1,302	1.	55	14,326
2.	10	2,604	2.	50	13,024
3.	15	3,906	3.	45	11,721
4.	20	5,209	4.	40	10,419
5.	25	6,512	5.	35	9,116
6.	30	7,814	6.	30	7,814
7.	35	9,116	7.	25	6,512
8.	40	10,419	8.	20	5,209
9.	45	11,712	9.	15	3,906
10.	50	13,024	10.	10	2,604
11.	55	14,326	11.	5	1,302

In zwei Versuchsreihen mit je zwei Proben führte ich nun folgende Untersuchungen aus:

Erstens stellte ich durch Reductionsversuche in zwei Doppelreihen die durch das Zuckergemisch bei der Einwirkung auf Fehling'sche Lösung erhaltenen Kupfermengen fest, welche, wie aus der zweiten Tabelle ersichtlich, auf Invertzucker berechnet von 2,17 bis auf 20,92 Proc. stiegen. Diese Zahlen erniedrigten sich jedoch in Tabelle V auf 1,89 bis 20,89 Proc.; diese hierzu nöthige Correctur ergibt sich aus den Tabellen III und IV, welche die Erhöhung der Resultate durch die vom Rohrzuckergerhalte verursachten Kupferoxydulfällungen zeigen, welche durch Einwirkung der entsprechenden in der obigen Tabelle angegebenen, in 26,048 g Chocolate enthaltenen Rohrzuckermengen allein auf Fehling'sche Lösung erhalten wurden. Die Reductionsversuche führte ich nach der im Vereinslaboratorium der deutschen Rübenzuckerindustrie, Berlin ausgearbeiteten, den Ausführungsbestimmungen des Steuergesetzes zu Grunde liegenden Methode aus. Namentlich achtete ich auf eine genaue Beobachtung der für die Siededauer festgesetzten Zeit und auf die schnelle Zuführung des gleichen Volumens durch Auskochen luftfrei gemachten Wassers von Zimmertemperatur, so dass nachträgliche Reductionswirkungen vermieden wurden. Die Fehling'sche Lösung wurde nach Soxhlet's Vorschrift bereitet. Sie enthielt einerseits 69,26 g Kupfersulfat im Liter, welches wiederholt aus ganz verdünnter Salpetersäure und zuletzt aus Wasser umkrystallisirt wurde. Andererseits wurden 346 g weinsaures Kaliumnatrium in etwa 800 cc Wasser gelöst und filtrirt. In den das heisse Filtrat aufnehmenden Kolben brachte ich die 100 g Natriumhydrat, welche sich leicht auflösten. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur füllte ich im Liter-

kolben zur Marke auf. Der oft gebräuchliche Zusatz des Natriumhydrats vor der Filtration ist zu vermeiden, da hierdurch aus dem Papier des Filters Substanzen in die Lösung gerathen können, welche das Auftreten von Kupferoxydulfällungen bei Abwesenheit von Zuckerlösungen zu erklären vermögen. Die zur Verwendung gelangenden gleichen Theile der beiden Lösungen mischte ich stets nur in solchen Mengen, die voraussichtlich in den nächsten 4 Stunden zur Verarbeitung kamen. Das gewonnene Kupferoxydul wurde auf Filtern von 9 cm Durchmesser und 0,00011 g Aschengehalt gebracht. Die Filter wurden nach Bunsen's Vorschrift in mässig feuchtem Zustande aus dem Trichter genommen und zusammengefalset, sodass das Kupferoxydul innen lag und von einer mehrfachen Papierhülle umgeben war. Die Veraschung im Tiegel wurde so langsam als möglich eingeleitet und dann nur kurze Zeit bis zum gleichmässigen Erglühen der Masse stark erhitzt, es trat dann stets eine kaum bemerkliche Rauchentwicklung ein. Zur Anwendung dieser von der neuerdings üblichen beschleunigten Veraschung absehbenden Methode wurde ich durch die bei einer früheren umfangreichen Arbeit gemachten Beobachtungen bewogen, wonach bei starkem Erhitzen die entweichenden Gase des Filters sich entzündten und durch die Flamme nicht unerhebliche Kupfermengen mechanisch hinweggeführt werden.

Von den Chocoladen wurden je 26,048 g mit einer zur Lösung des Zuckers hinreichenden Menge heissen Wassers digerirt, in ein 100 cc-Kölbchen filtrirt, zur Marke aufgefüllt, 25 cc abpipettirt und bei den Nummern 1 bis 3 in ein 50, bei 4 bis 11 in ein 100 cc-Kölbchen gebracht, um entsprechend dem Stärkezuckergehalte die nöthige Verdünnung zu erzielen. Eine zweite Menge diente theils zur Inversion, theils nach der Klärung mit Bleiessig zur Polarisation.

Die mit nach obiger Vorschrift hergestellten Lösungen ausgeführten Reductionsversuche ergaben in zwei Doppelreihen folgende Resultate:

Tabelle I.

	Cu	Cu	Cu	Cu	Mittel
	g	g	g	g	g
1.	0,1372	0,1375	0,1381	0,1385	0,1378
2.	0,2567	0,2570	0,2576	0,2579	0,2573
3.	0,3757	0,3763	0,3768	0,3776	0,3765
4.	0,2356	0,2361	0,2370	0,2371	0,2364
5.	0,3068	0,3073	0,3080	0,3082	0,3076
6.	0,3664	0,3670	0,3677	0,3681	0,3673
7.	0,4262	0,4268	0,4275	0,4275	0,4270
8.	0,4860	0,4864	0,4873	0,4875	0,4868
9.	0,5466	0,5471	0,5477	0,5480	0,5473
10.	0,6048	0,6054	0,6060	0,6061	0,6055
11.	0,6653	0,6656	0,6663	0,6665	0,6659

Diese Tabelle enthält in ihren vier ersten Reihen die Werthe für das bei den einzelnen Versuchen gewonnene Kupfer, während die letzte Reihe das aus den vorhergehenden gezogene Mittel darstellt. Diese mittleren Zahlen sind bei der Berechnung der folgenden Reductionstabelle zu Grunde gelegt. Die in der Tabelle aufgeführten Zuckermengen sind, entsprechend den betreffenden Verdünnungen, in den zur Analyse verwendeten 25 cc Lösung enthalten.

Tabelle II.

	Traubenz. + g	Rohrz. = g	Cu. = g	Trbz. = g	Traubenz. Proc.
1.	0,1627	1,7900	0,1378	0,0709	2,17
2.	0,3255	1,6250	0,2572	0,1337	4,10
3.	0,4882	1,4622	0,3765	0,1995	6,12
4.	0,3255	0,6493	0,2364	0,1217	7,48
5.	0,4067	0,5685	0,3076	0,1605	9,86
6.	0,4882	0,4869	0,3673	0,1938	11,91
7.	0,5695	0,4057	0,4270	0,2484	14,03
8.	0,6510	0,3242	0,4868	0,2526	15,52
9.	0,7335	0,2430	0,5473	0,2822	17,34
10.	0,8138	0,1615	0,6055	0,3108	19,10
11.	0,8950	0,0805	0,6659	0,3405	20,92

Die folgende Tabelle bringt wieder in 4 Reihen und dem aus diesen gezogenen mittleren Werthe die Kupferzahlen aus den Versuchen mit Rohrzucker ohne Stärkezuckerzusatz.

Tabelle III.

	Cu g	Cu g	Cu g	Cu g	Mittel g
1.	0,0162	0,0166	0,0175	0,0176	0,0169
2.	0,0148	0,0151	0,0155	0,0159	0,0153
3.	0,0131	0,0135	0,0141	0,0144	0,0137
4.	0,0052	0,0060	0,0062	0,0066	0,0061
5.	0,0047	0,0051	0,0057	0,0060	0,0053
6.	0,0038	0,0044	0,0047	0,0052	0,0045
7.	0,0032	0,0035	0,0040	0,0044	0,0038
8.	0,0024	0,0028	0,0032	0,0036	0,0030
9.	0,0014	0,0019	0,0025	0,0028	0,0022
10.	0,0009	0,0013	0,0018	0,0021	0,0015
11.	0,0003	0,0006	0,0010	0,0013	0,0008

Die zu obigen Versuchen verwendeten Rohrzuckermengen, sowie die hierbei erhaltenen Kupferzahlen sind in die folgende Tabelle eingetragen, welche uns die Reductionswerthe des zu den Versuchen verwendeten Rohrzuckers angibt.

Tabelle IV.

	Rohrzucker = g	Cu g	Traubenz. = g	Traubenz. Proc.
1.	1,7900	0,0169	0,0094	0,28
2.	1,6250	0,0153	0,0088	0,27
3.	1,4622	0,0137	0,0080	0,24
4.	0,6493	0,0061	0,0030	0,18
5.	0,5685	0,0053	0,0027	0,16
6.	0,4869	0,0045	0,0023	0,14
7.	0,4057	0,0038	0,0019	0,11
8.	0,3242	0,0030	0,0016	0,09
9.	0,2430	0,0022	0,0012	0,07
10.	0,1615	0,0015	0,0008	0,04
11.	0,0805	0,0008	0,0005	0,03

Nach Abzug dieser Zahlen von den Reductionswerthen des Zuckergemisches ergibt sich folgendes Äquivalent des Stärkezuckers:

Tabelle V.

	Stärkezucker = g	Cu g	Traubenz. = g	Traubenz. Proc.
1.	0,1627	0,1209	0,0615	1,89
2.	0,3255	0,2419	0,1249	3,83
3.	0,4882	0,3628	0,1915	5,88
4.	0,3255	0,2303	0,1187	7,30
5.	0,4067	0,3023	0,1578	9,70
6.	0,4882	0,3628	0,1915	11,77
7.	0,5695	0,4232	0,2265	13,92
8.	0,6510	0,4838	0,2510	15,43
9.	0,7335	0,5451	0,2810	17,27
10.	0,8138	0,6040	0,3100	19,06
11.	0,8950	0,6051	0,3400	20,89

Die obige Tabelle, deren Werthe durch Einwirkung der in den elf Chocoladen enthaltenen Stärke-

zuckermengen ohne Rohrzucker auf Fehling'sche Lösung erhalten sind, gibt die aus folgender Tabelle ersichtlichen Zahlen 1,89 Proc. bis 20,89 Proc., während die Gemische der beiden Zuckerarten unter sonst gleichen Verhältnissen die Werthe 2,17 Proc. bis 20,92 Proc. ergaben.

Die folgende Zusammenstellung soll den Einfluss des Rohrzuckers auf die Resultate der Reductionsversuche veranschaulichen:

Tabelle VI.

Reductionsversuche mit den Chocoladen		Reductionsversuche mit d. entspr. Rohrzucker		Hieraus für den rohen Traubenzucker berechnete Zahlen	
roher Trbz. Proc.	Trbz. Proc.	Rohrz. Proc.	Invertzucker Proc.	roher Trbz. Proc.	Trbz. Proc.
1. 5	2,17	55	0,28	5	1,89
2. 10	4,10	50	0,27	10	3,83
3. 15	6,12	45	0,24	15	5,88
4. 20	7,48	40	0,18	20	7,30
5. 25	9,86	35	0,16	25	9,70
6. 30	11,91	30	0,14	30	11,77
7. 35	14,03	25	0,11	35	13,92
8. 40	15,52	20	0,09	40	15,43
9. 45	17,34	15	0,07	45	17,27
10. 50	19,10	10	0,04	50	19,06
11. 55	20,92	5	0,03	55	20,89

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass bei der Untersuchung von Chocoladen mit einigen Procenten Stärkezuckerzusatz die Höhe desselben durch einfache Reductionsversuche nicht mit Sicherheit festzustellen ist, da noch bei ungefähr 10 bis 15 Proc. Stärkezuckergehalt die Resultate der Reductionsversuche durch den Rohrzucker um 0,24 bis 0,27 Proc. erhöht werden.

Inversionsversuche. Um den Einfluss des Stärkezuckers auf die Resultate bei der Inversion des Zuckergemisches festzustellen, unterwarf ich wiederum die oben angewendeten Lösungen dem durch das Gesetz betreffend die Besteuerung des Zuckers vom 9. Juli 1887 vorgeschriebenen Inversionsverfahren. Als Resultat bei der Inversion der elf Chocoladenlösungen erhielt ich die in Tabelle VIII verzeichneten Werthe 26,98 bis 60,05 Proc.

Die beiden ersten Reihen der Tabelle VIII geben die Zuckermengen an, welche in Folge der durch die Steuervorschrift geforderten Verdünnung der Lösungen zur Analyse gelangten, während die Tabelle VII die der folgenden zu Grunde liegenden Kupferzahlen enthält:

Tabelle VII.

Kupferzahlen der 4 Inversionsreihen				Mittel
Cu g	Cu g	Cu g	Cu g	g
1. 0,1902	0,1907	0,1914	0,1917	0,1910
2. 0,1730	0,1570	0,1840	0,1860	0,1860
3. 0,1688	0,1690	0,1697	0,1699	0,1693
4. 0,1576	0,1581	0,1588	0,1591	0,1584
5. 0,1470	0,1472	0,1476	0,1481	0,1475
6. 0,1363	0,1366	0,1370	0,1375	0,1368
7. 0,1257	0,1260	0,1263	0,1270	0,1262
8. 0,1145	0,1149	0,1156	0,1158	0,1153
9. 0,1041	0,1045	0,1049	0,1055	0,1047
10. 0,0931	0,0933	0,0940	0,0945	0,0937
11. 0,0838	0,0839	0,0846	0,0854	0,0844

Aus den obigen elf mittleren Kupferzahlen ergibt sich die folgende Inversionstabelle.

Tabelle VIII.

Stärkezucker + Rohrzucker = Cu			Traubenz. = Trbz. Proc.	
g	g	g	g	Proc.
1. 0,0081	0,0894	0,1910	0,0977	60,05
2. 0,0162	0,0812	0,1800	0,0930	57,16
3. 0,0244	0,0713	0,1693	0,0872	53,55
4. 0,0325	0,0649	0,1584	0,0815	50,09
5. 0,0406	0,0568	0,1475	0,0759	46,65
6. 0,0488	0,0486	0,1368	0,0703	43,20
7. 0,0569	0,0405	0,1262	0,0648	39,82
8. 0,0651	0,0324	0,1153	0,0594	36,50
9. 0,0733	0,0243	0,1047	0,0541	33,25
10. 0,0813	0,0161	0,0937	0,0487	29,93
11. 0,0895	0,0080	0,0844	0,0439	26,98

Analog dem Verfahren bei den Reductionsversuchen unterwarf ich den elf auch bei diesen Versuchen zur Verwendung gelangten Chocoladen enthaltenen Stärkezucker allein ohne Rohrzucker und Cacao der Behandlung nach der Steuervorschrift, um seinen Einfluss auf die Inversionsresultate zu prüfen; ich erhielt folgende 4 Reihen:

Tabelle IX.

Cu g	Cu. g	Cu g	Cu g	Mittel g
1. 0,0052	0,0036	0,0063	0,0068	0,0060
2. 0,0113	0,0117	0,0121	0,0126	0,0120
3. 0,0173	0,0177	0,0185	0,0188	0,0181
4. 0,0234	0,0238	0,0245	0,0249	0,0241
5. 0,0294	0,0299	0,0305	0,0308	0,0301
6. 0,0357	0,0361	0,0363	0,0369	0,0362
7. 0,0416	0,0422	0,0425	0,0432	0,0424
8. 0,0477	0,0481	0,0484	0,0488	0,0483
9. 0,0536	0,0543	0,0548	0,0549	0,0544
10. 0,0596	0,0601	0,0608	0,0610	0,0604
11. 0,0657	0,0660	0,0664	0,0669	0,0665

Hieraus ergeben sich (Tabelle X) die nachstehenden, von der Inversionstabelle No. VIII zu kürzenden Zahlen:

Tabelle X.

Stärkezucker = Cu g	= Traubenz. = Traubenz Proc.	
1. 0,0081	0,0060	0,0030
2. 0,0162	0,0120	0,0071
3. 0,0244	0,0181	0,0101
4. 0,0325	0,0241	0,0131
5. 0,0406	0,0301	0,0161
6. 0,0488	0,0362	0,0191
7. 0,0569	0,0424	0,0221
8. 0,0651	0,0483	0,0251
9. 0,0733	0,0544	0,0281
10. 0,0813	0,0604	0,0310
11. 0,0895	0,0665	0,0340

Nach Abzug obiger Zahlen von der Inversionstabelle für das Gemisch von Stärke- und Rohrzucker erhält man für den Rohrzucker folgende Inversionswerthe:

Tabelle XI.

Rohrzucker g	Cu g	Invertz. g	Invertzucker Proc.
1. 0,0894	0,1850	0,0947	58,21
2. 0,0812	0,1680	0,0859	52,80
3. 0,0731	0,1512	0,0771	47,35
4. 0,0649	0,1343	0,0684	42,04
5. 0,0568	0,1174	0,0598	36,76
6. 0,0486	0,1006	0,0512	31,47
7. 0,0405	0,0838	0,0427	26,24
8. 0,0324	0,0670	0,0343	21,08
9. 0,0243	0,0503	0,0260	15,98
10. 0,0161	0,0333	0,0177	10,88
11. 0,0080	0,0179	0,0099	5,00

• Bei der behufs Feststellung der Erhöhung der Resultate vorgenommenen Inversion der Stärkezuckermengen ohne Rohrzuckerzusatz ergaben sich mit geringen, durch die wechselnde Zusammensetzung des Stärkezuckers bedingten Schwankungen die gleichen Zahlen wie bei den in Tabelle V verzeichneten Reductionsversuchen. Nach Abzug dieser Werthe wurden die Resultate bei den kleineren Rohrzuckermengen natürlich sehr erniedrigt, es ergaben sich Tabelle XI Werthe zwischen 5,00 bis 58,21 Proc.

Bei diesen letzteren Arbeiten machte sich die schon oft unangenehm bemerkte Neigung des durch invertirten Zucker gefällten Kupferoxyduls wieder sehr geltend, indem der Niederschlag sich an den Wandungen und namentlich am Boden des Kolbens ansetzte, was ich durch die von Preuss (Dissert., Halle 1888) eingeführte durchlochte Asbestplatte vergeblich zu verhindern suchte. Das einzige wirksame Mittel blieb die langwierige Reinigung der Kolben mit heissem Wasser und der Federfahne.

Die hier abgeschlossenen Inversionsversuche liefern, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ebenfalls nur Resultate, welche den sicheren Nachweis grösserer Mengen rohen Traubenzuckers gestatten, werthvoller erscheinen die Ergebnisse jedoch in Verbindung mit der optischen Methode, mit welcher sie weiter unten in einer besonderen Zusammenstellung verglichen werden.

Tabelle XII.

Inversionsversuche mit den Chocoladen		Inversionsversuche mit den entsp. Traubz.		Hieraus für die entsp. Rohrzucker- meng. ber. Zahlen	
Rohrz. Proc.	Invertz. Proc.	roh. Traubz. Proc.	Traubz. Proc.	Rohrz. Proc.	Invertz. Proc.
1. 55	60,05	5	1,84	55	58,21
2. 50	57,16	10	4,36	50	52,80
3. 45	53,55	15	6,20	45	47,35
4. 40	50,09	20	8,05	40	42,04
5. 35	46,65	25	9,89	35	36,76
6. 30	43,20	30	11,73	30	31,47
7. 25	39,82	35	13,58	25	26,24
8. 20	36,50	40	15,42	20	21,08
9. 15	33,25	45	17,27	15	15,98
10. 10	29,93	50	19,05	10	10,88
11. 5	26,98	55	20,89	5	5,00

II. Optische Prüfung im Polari-
meter. Die optischen Beobachtungen wurden an zwei Apparaten ausgeführt. Der eine, von der Firma Franz Schmidt & Haensch dem hygienischen Institute gelieferte Apparat trägt die Kreiseintheilung, ihm ist eine Lampe für Natriumlicht beigegeben. Der nur wenig und dann auch nur von geübten Beobachtern benutzte Apparat erwies sich als ganz vorzüglich. Die Beobachtungen zeigten eine grosse Genauigkeit, welche durch die gute Optik des Apparates und die sorgfältige Herstellung der Kreisscale ermöglicht wurde.

Um eine Vergleichung der mit dem oben erwähnten Apparate erhaltenen Resultate durch directe Beobachtung mit der Soleil-Ventzke'schen hunderttheiligen Scale zu ermöglichen, erhielt ich von Schmidt & Haensch für die Dauer meiner Arbeiten einen ihrer in der Zuckertechnik gebräuchlichen Apparate.

Zunächst prüfte ich beide Apparate mit einer Lösung chemisch reinen Zuckers, den ich nach Landolt's Vorschrift¹⁾ darstellte. 26,048 g dieses Zuckers zu 100 cc gelöst (1,10 spec. G.) zeigten am Kreisscale-Apparat 34,55°, an der Soleil-Ventzke'schen 100-theiligen Scale 100 Proc. Es genügten also die Apparate in dieser Hinsicht allen Anforderungen.

Die Resultate der optischen Beobachtungen sind in zwei Tabellen XIII und XIV zusammengefasst, von denen die erste die Beobachtungen der invertirten Lösungen neben denen der ursprünglichen zeigt. Ausserdem ist der Gehalt an Rohrzucker berechnet. Die zweite Tabelle, welche besondere Beobachtungen über die Polarisation invertirter Zuckerlösungen von geringem Stärkezucker-gehalt enthält, zeigt das Verhältniss zwischen den Beobachtungen vor und nach der Inversion in jenen Mischungsverhältnissen, welche die für den optischen Nachweis des Stärkezuckers wichtigen Grenzwerte, $\frac{1}{5}$ der ursprünglichen Rechtsdrehung ergeben. Die Tabelle zeigt schon bei 3 Proc. einen merklichen Rückgang der Drehung nach der Inversion, während auf keinen Fall ein Zusatz von 5 Proc. des zur Verwendung gelangten Stärkezuckers bei der Untersuchung unermittelt bleiben konnte, da hier schon die Drehung unter $\frac{1}{5}$ der ursprünglichen Rechtsdrehung herabsinkt. Diese Grenze gilt jedoch nur für 60proc. Stärkezucker, bei reinerer 80proc. Waare wird sie sich auf eine noch kleinere Procentzahl erniedrigen.

Zu den optischen Beobachtungen diente bei der Reihe der ursprünglichen Lösungen der im Kolbchen verbliebene Rest, während für die Reihe der invertirten Lösungen neue Substanzen abgewogen und invertirt wurden, um durch Beobachtung der unverdünnten Flüssigkeiten sichere Resultate zu erhalten. Die Beobachtungen wurden im Glasrohr mit Wassermantel unter directer Einführung eines Normalthermometers in die Lösung bei 20° ausgeführt. Die Temperatur des kleinen geschlossenen Beobachtungsraumes war durch die grosse Gaslampe bald auf die Beobachtungstemperatur zu bringen, sodass sich die Temperatur des Beobachtungsrohres leicht regeln und constant erhalten liess. Jede Lösung wurde in den beiden Apparaten je viermal beobachtet und aus diesen Zahlen das Mittel gezogen:

¹⁾ Landolt: Das optische Drehungsvermögen org. Subst. S. 163.

Tabelle XIII.

Stärke-	ursprüngl. Lösung	Invertirte Lösung	Rohrz.
Proc.	Proc.	Proc.	nach Clerget Proc.
1. 5	20,66	59,82	— 4,42 — 12,80
2. 10	20,53	59,44	— 2,34 — 6,80
3. 15	20,49	59,33	± 0,00 ± 0,00
4. 20	20,37	59,00	+ 2,07 + 6,00
5. 25	20,32	58,83	+ 4,24 + 12,30
6. 30	20,26	58,66	+ 6,42 + 18,60
7. 35	20,20	58,47	+ 8,84 + 25,30
8. 40	20,11	58,21	+ 10,84 + 31,40
9. 45	19,99	57,88	+ 12,85 + 37,20
10. 50	19,93	57,70	+ 15,34 + 44,40
11. 55	19,85	57,48	+ 17,44 + 50,50

Vergleich zwischen den Resultaten des chemischen Inversionsverfahrens und denjenigen der optischen Beobachtungen vor der Inversion:

Tabelle XIV.

Inversionsversuche mit den Chocoladen		Optische Beobachtung der Lösungen vor der Inversion	
Rohrzuck. Proc.	Invertzuck. Proc.	Stärkezuck. Proc.	Proc. der 100 theil. Scale
1. 55	60,05	5	59,82
2. 50	57,16	10	59,44
3. 45	53,55	15	59,33
4. 40	50,09	20	59,00
5. 35	46,65	25	58,83
6. 30	43,20	30	58,66
7. 25	39,82	35	58,47
8. 20	36,50	40	58,21
9. 15	33,25	45	57,88
10. 10	29,93	50	57,70
11. 5	26,98	55	57,48

Aus diesen vergleichsweise zusammengestellten Zahlen geht hervor, dass die optische Methode zur Bestimmung kleiner Stärkezuckermengen in Chocoladen neben Rohrzucker geeignet ist, da zunächst der Rückgang der Linksdrehung und der später mit der Procentzahl des Stärkezuckers steigende Übergang in die Rechtsdrehung beweiskräftig ist, und ferner der Vergleich der optischen Resultate mit denen des chemischen Inversionsverfahrens ergibt, dass schon bei 10 Proc. Stärkezucker eine Differenz von ungefähr 2 Proc. zwischen den nach beiden Verfahren gewonnenen Resultaten auftritt.

Um die in den Ausführungsbestimmungen vom 9. Juli 1887 Anlage B. II. S. 32 angegebene Grenze festzustellen, bei welcher Stärkezuckerzusatz anzunehmen ist, stellte ich besonders die folgenden Versuche an: Von 0 Proc. anfangend, mischte ich von 1 zu

1 Proc. steigend Rohrzucker mit Stärkezucker und unterwarf die Gemische der Inversion: (Siehe Tabelle XV.)

Die obigen Ausführungen lassen erkennen, dass die optische Methode in Verbindung mit dem Clerget'schen Inversionsverfahren geeignet ist, schon geringe Stärkezuckermengen von 3 Proc., im höchsten Falle 5 Proc., sicher nachzuweisen. Wie schon weiter oben angedeutet, fand bei diesen Versuchen nur die optische Methode Anwendung; es ergab sich, wie aus der „Theile der ursprünglichen Drehung“ überschriebenen Reihe ersichtlich ist, dass durch den schon bei 3 Proc. Stärkezuckergehalt erheblichen Rückgang der Linksdrehung, welcher bei 5 Proc. den als beweiskräftig bezeichneten Mindestbetrag von $\frac{1}{5}$ der Rechtsdrehung erreicht, die Steuerbehörde auf einfache Weise mit genügender Sicherheit etwaigen Stärkezuckerzusatz nachweisen kann. Wie oben ausgeführt wurde, liefert das Reductionsverfahren bei weitem nicht so gute Resultate, da bei den Ermittlungen von 2 bis 5 Proc. Stärkezucker Fehlergrenzen von 0,38 bis 0,28 Proc. zu berücksichtigen sind. Die bei der Aufstellung der Ergebnisse der optischen Beobachtungen vergleichsweise angeführten, durch die chemische Methode nach der Inversion erhaltenen Zahlen ermöglichen ebenfalls, wenn auch in weiteren Grenzen, den Nachweis des Stärkezuckerzusatzes; bei 10 Proc. Stärkezucker liefert die chemische Methode schon um 2 Proc. gegen die optische Methode zurückbleibende Zahlen. Der für die Versuche erforderliche längere Zeitaufwand lässt ebenfalls dieses Verfahren gegenüber der schneller ausführbaren optischen Methode als weniger geeignet erscheinen.

Gährungsversuche. Ausser durch die bisher angeführten Methoden kann der Stärkezucker noch durch Vergärung nachgewiesen werden, da das in demselben enthaltene völlig unvergärbare Béchamp's-Amylin den Nachweis durch die chemische und optische Methode nach der Behandlung der Chocodelösungen mit Hefe ermöglicht. Diese Methode erfordert jedoch für die Ein-

Tabelle XV.

Stärkezucker		Rohrzucker		Drehung		Theile der urspr. Drehung	Ursprüngl. Drehung	
Proc.	g	Proc.	g	Proc.	Proc.		Proc.	Proc.
0	0,00	60	15,604	— 6,62	— 19,17	= 3,13	20,72	59,98
1	0,260	59	15,344	— 6,18	— 17,90	= 3,34	20,70	59,95
2	0,520	58	15,084	— 5,74	— 16,63	= 3,60	20,69	59,91
3	0,781	57	14,823	— 5,30	— 15,36	= 3,90	20,68	59,88
4	1,041	56	14,563	— 4,86	— 14,09	= 4,24	20,67	59,85
5	1,302	55	14,302	— 4,42	— 12,80	= 4,67	20,66	59,82
6	1,562	54	14,042	— 4,00	— 11,60	= 5,15	20,64	59,76
7	1,823	53	13,781	— 3,59	— 10,40	= 5,74	20,61	59,68
8	2,083	52	13,521	— 3,17	— 9,20	= 6,48	20,59	59,61
9	2,344	51	13,260	— 2,76	— 8,00	= 7,44	20,57	59,54
10	2,604	50	13,000	— 2,34	— 6,80	= 8,74	20,53	59,44

wirkung der Hefe eine Zeit von 36 bis 48 Stunden.

Die Resultate sind, soweit es die Zusammensetzung des rohen Stärkezuckers gestattet, welcher eine in ihren Theilen nicht immer völlig gleiche Masse bildet, constant. Stärkezucker des Handels enthält 60 Proc. Dextrose, 20 Proc. Amylin und 20 Proc. Wasser. Den Nachweis des Amylins suchte ich durch Vergährung mit der dazu geeigneten Hefemenge zu erzielen.

Die für jede Versuchsreihe stets frisch beschaffte Hefe erwies sich bei mikroskopischer Betrachtung durch die kettenförmige Gruppierung ihrer ovalen Zellen als reine Oberhefe. Einige Versuche, bei denen ich 0,5, 1,0 und 1,5 g Hefe während 36 bis 48 Stunden einwirken liess, ergaben zu hohe schwankende Zahlen; ich erhielt 30 bis 40 Proc. unvergärbaren Rückstand. Deshalb liess ich grössere Hefemengen auf das Zuckergemisch einwirken, ich wählte 2,5 g bei 48 und 3 g bei 36 Stunden Einwirkungszeit und erhielt die folgenden Resultate. Gleichzeitig wurde durch eigene Versuche die völlige Vergährung des verwendeten Rohrzuckers bewiesen.

Versuche ergaben 4 fast völlig gleiche Reihen, die fünfte Reihe zeigt die Mittelwerthe.

Folgende Tabelle zeigt zuerst den Stärkezuckergehalt der verwendeten Chocoladen, sowie die bei den Versuchen erhaltenen mittleren Kupferzahlen. Diese sind auf Traubenzucker und Procente Traubenzucker berechnet, sowie ferner mit den entsprechenden Werthen der Tabellen V und II verglichen, woraus sich ergibt, dass bei diesen Gährungsversuchen ein bis auf wenige Zehntel constanter unvergärbbarer Rückstand von 20 Proc. verbleibt, welcher das Vorhandensein von Stärkezucker beweist.

Tabelle XVII.

Stärkez. Cu		= Traubenz.		= Trbz. = Red. Stz.		= Red. Zucker- gem. Proc.	
Proc.	g	g	Proc.	Proc.			
1. 5	0,0193	0,0105	0,40	20,19		18,45	
2. 10	0,0387	0,0199	0,76	19,84		18,51	
3. 15	0,0580	0,0298	1,15	19,56		18,79	
4. 20	0,0774	0,0393	1,51	20,70		20,20	
5. 25	0,0967	0,0489	1,88	19,38		19,08	
6. 30	0,1161	0,0591	2,26	19,23		18,97	
7. 35	0,1354	0,0688	2,65	19,00		18,90	
8. 40	0,1548	0,0786	3,02	19,60		19,49	
9. 45	0,1741	0,0890	3,42	19,80		19,72	
10. 50	0,1935	0,0989	3,80	19,96		19,92	
11. 55	0,2128	0,1090	4,20	20,00		20,08	

Tabelle XVIII.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
0,55°	0,82°	1,20°	1,35°	1,65°	1,92°	2,21°	2,48°	3,04°	3,31°	3,60°
1,60	2,40	3,20	4,00	4,80	5,60	6,40	7,20	8,80	9,60	10,40 Proc.

Procente der ursprünglichen Drehung:

Tabelle XIX.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
2,66	3,99	5,85	6,62	8,12	9,47	10,94	12,33	15,20	16,60	18,18 Proc.
2,67	4,03	5,39	6,78	8,15	9,54	10,94	12,36	15,20	16,63	18,09 -
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55 Proc.

Stärkezucker.

Die Gährungsversuche mit gleichen Gewichtsmengen, wie bei den früheren Reihen, wurden in Erlenmeyer-Kölbchen angesetzt, nach beendeter Einwirkung in 200 cc-Kölbchen abfiltrirt, ausgewaschen und aufgefüllt. 20 cc gelangten zur Untersuchung mit Fehling'scher Lösung.

Tabelle XVI.

2,5 g Hefe 48 Stunden Cu	3,0 g Hefe 36 Stunden Cu	Mittel Cu
g	g	g
1. 0,0185	0,0189	0,0193
2. 0,0381	0,0385	0,0387
3. 0,0572	0,0578	0,0580
4. 0,0767	0,0772	0,0774
5. 0,0961	0,0964	0,0967
6. 0,1155	0,1159	0,1161
7. 0,1346	0,1352	0,1354
8. 0,1548	0,1546	0,1548
9. 0,1735	0,1740	0,1741
10. 0,1927	0,1933	0,1935
11. 0,2122	0,2125	0,2128

Die folgende Tabelle enthält diejenigen Kupferzahlen, welche aus den vergohrenen Chocoladelösungen (je 26,048 g) erhalten wurden. Die Zuckermengen waren in den beiden Doppelreihen die gleichen, es wurden dieselben Chocoladen verwendet wie stets bisher. Bei den ersteren Doppelreihen wirkten 2,5 g Hefe 48 Stunden, bei den letzteren Reihen 3,0 g Hefe 36 Stunden. Die

Die optischen Beobachtungen, zu denen die filtrirten und auf 200 cc aufgefüllten vergohrenen Lösungen verwendet wurden, ergaben die Resultate der Tabelle XVIII. Die obere Reihe zeigt die Angaben der Kreisscale, die untere diejenigen der hunderttheiligen Scale. In der folgenden Tabelle XIX sind diese Resultate bei gleicher Anordnung mit denjenigen der optischen Beobachtung der ursprünglichen, nicht vergohrenen und nicht invertirten Lösungen, die in den beiden ersten Reihen der Tabelle XIII angegeben sind, verglichen.

Eine von Neubauer¹⁾ für die Prüfung von Wein angegebene, auf der Löslichkeit des Amylins in Alkohol und Fällung durch Äther beruhende Methode ist für Chocoladen des Rohrzuckerhaltes wegen nicht anwendbar.

Die Untersuchung guter Chocoladen, welche nur aus Cacao, Rohrzucker und Gewürz bereitet wurden, bot keine Schwierigkeiten. Von der Firma Theodor Hildebrand & Sohn wurde mir ausserdem die beste, oft zur Ausfuhr gelangende Chocolade zur Verfügung gestellt. Ich fand einen

¹⁾ Z. anal. 1876, 188; 1877, 201; 1878, 321.

Zuckergehalt von 58,52 Proc. (20,21⁰), die normale Linksdrehung nach der Inversion betrug —16,00 Proc. (—5,52⁰). Auf meinen Wunsch wurde mir in der oben genannten Fabrik eine Chocolate angefertigt, deren sonst üblicher Rohrzuckergehalt zur Hälfte durch Stärkezucker ersetzt war. Die Untersuchung ergab einen Zuckergehalt von 58,30 Proc. (20,14⁰). Nach der Inversion zeigte die Chocolate noch eine Rechtsdrehung von 8,00 Proc. (2,76⁰). Diese Chocolate war bereitet aus: 250 g Cacao, 300 g Rohrzucker, 150 g Stärkezucker, 50 g Fett, In Procenten: 33,33 Proc. Cacao, 40,00 Proc. Rohrzucker, 20,00 Proc. Stärkezucker. 6,66 Proc.

Es wurde ausserdem noch versucht, den Rohrzuckergehalt der Chocolate völlig durch den bei der Arbeit in Anwendung gekommenen Stärkezucker zu ersetzen. Das erhaltene Präparat erlangte jedoch auch nach längerer Zeit nicht die nöthige Härte, so dass die alleinige Verwendung von Stärkezucker bei der Chocoladefabrikation sich als nicht angängig erwies.

Das Gesamtergebniss der vorstehenden Versuche ist somit das folgende: Der Nachweis und die Bestimmung von Stärkezucker neben Rohrzucker in Chocoladen sind, wenn ersterer nur einen geringen Procentsatz (bis 5 Proc.) ausmacht, durch die chemischen Methoden (Reduction Fehling'scher Lösung) entweder in ursprünglichen oder invertirten Lösungen nicht mit der erforderlichen Sicherheit auszuführen, da die Rohrzucker des Handels hierbei Kupferoxydulfällungen bewirken, welche oft in derartigen Mengen auftreten, dass der unbegründete Verdacht eines Stärkezuckerzusatzes entstehen kann. Dagegen ist die optische Methode zur Bestimmung etwa vorhandener Stärkezuckermengen sehr wohl geeignet, da in diesem Falle, wie oben ausgeführt, sehr bald eine verminderte Linksdrehung der invertirten Lösungen eintritt. Unterstützt wird die Beweiskraft der optischen Methode durch die Vergärung der stärkezuckerhaltigen Chocodelösungen mit Hefe, wobei das unvergärbare Amylin rückständig bleibt und sowohl durch die chemische, als auch durch die optische Methode nachgewiesen werden kann.

In dem folgenden Theile dieser Arbeit stellte ich vergleichende Versuche über die Bestimmungsmethoden der Stärke und der Cellulose in den Cacaobohnen an, auf Grund deren ich Veranlassung nahm, einige Verbesserungen und Vereinfachungen in Vorschlag zu bringen.

Bestimmung der Cacao-Stärke durch

Erhitzen im Autoclaven unter Säurezusatz. Nach Zipperer's Vorschrift wurden die Bohnen behufs Bestimmung des Stärkegehaltes folgender Behandlung unterzogen.

Die mit Petroleumäther entfetteten und mit 80 proc. Alkohol extrahirten Bohnen wurden im Autoclaven¹⁾ unter 3 bis 4 Atm. Druck während 3½ Stunden erhitzt. Nach Rückgang des Druckes auf 0,5 Atm. öffnet man vorsichtig das Ablassventil und dann nach Ausgleich des Druckes den Apparat selbst. Die von Zipperer vorgeschriebenen Druckfläschchen, welche offen zur Verwendung gelangten, habe ich bei meinen Versuchen mit gutem Erfolge durch kleine Erlenmeyer'sche Kölbchen ersetzt, die ich mit Drahtschlingen am Griffe des Einsatzgestelles befestigte.

Der noch warme Inhalt der Kölbchen wurde mit je 200 cc heissem Wasser auf Filter gebracht, von denen die Flüssigkeit in Kolben von 500 cc Inhalt abliet. Hierauf wurden 20 cc Salzsäure hinzugegeben und während 3 Stunden im siedenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach der Inversion wird abermals filtrirt, mit Natronlauge neutralisirt und auf 500 cc gebracht.

Wenn auch die grossen Schwierigkeiten und die daher erhaltenen unsicheren Resultate bei der Bestimmung der Stärke in den Cacaobohnen, deren Cellulose, wohl schon durch das sogenannte „Rotten“ der Bohnen, sicher aber bei der hohen Temperatur des Röstens, theilweise in Dextrin übergeführt wird, es als unwahrscheinlich erscheinen liessen, dass ich eine für alle Verhältnisse gültige Methode finden würde, so suchte ich doch die von Zipperer verlassene Methode der Stärkebestimmung unter Druck mit Säurezusatz etwas zu befestigen.

Es bewog mich hierzu hauptsächlich die zu erzielende Zeitersparniss, da die bisherige Methode 7 bis 8 Stunden und namentlich eine zweimalige Filtration erfordert. Nachdem ich unter Zusatz von 5, 4 und 3 cc Salzsäure (38,8 Proc.) zu 50 cc Wasser 3 g zerkleinerte Bohnen im Autoclaven auf 3 Atm. erhitzt hatte, konnte ich wegen der hohen Zahlen nur auf eine mehr oder minder vorgeschrittene Zersetzung der Cellulose schliessen, da meine Resultate gegen die gleichzeitig nach Zipperer's Methode erhaltenen zu sehr abwichen. Bei Zusatz von 2,5 cc Säure und je 1 und ½ stündiger Erhitzung erhielt ich schon bessere Zahlen, die sich bei 1 cc Säure und 1 Stunde Erhitzung völlig mit den Zipperer'schen Angaben deckten. Bei beiden Methoden bestimmte ich das ausgeschiedene Kupferoxydul gewichtsanalytisch. Nach Zipperer verwendete ich 25 cc von 500, bei den eigenen Versuchen 20 cc von 200, entsprechend 0,3 und 0,15 g Substanz. Die Stärke wurde nach der Sachse'schen Correctionsformel:

$$108 : 99 = D : x$$

berechnet.

Tabelle XX.

Versuche nach Zipperer:

Cu g	= Traubenzucker = g	Stärke = g	Stärke Proc.
0,0710	0,0363	0,0332	22,2
0,0690	0,0353	0,0323	21,95
0,0702	0,0358	0,0328	21,9

¹⁾ Von Dr. Robert Muencke geliefert.

Eigene Versuche:

1 cc Säure. 1 Atm. 1 Stunde.			
Ca	= Traubenzucker =	Stärke =	Stärke
g	g	g	Proc.
0,1416	0,0744	0,0682	22,27
0,1465	0,0746	0,0683	22,28
0,1485	0,0757	0,0694	22,31
2,5 cc Säure. 1 Atm. 1/2 Stunde.			
0,1509	0,0770	0,0705	22,35
0,1488	0,0759	0,0695	22,32
2,5 cc Säure. 1 Atm. 1 Stunde.			
0,1257	0,0641	0,0587	19,5
0,1253	0,0638	0,0584	19,4
0,1313	0,0668	0,0612	20,6
0,1257	0,0641	0,0587	19,5

Demnach ist die Behandlung von 3 g Substanz in 50 cc Wasser mit 1 cc Salzsäure (38,8 Proc. HCl-Gehalt) bei 1 Atm. Druck während einer Stunde als geeignet zur Bestimmung der Stärke in den Cacaobohnen zu betrachten.

Von den gebräuchlichen Cellulosebestimmungsmethoden unterzog ich folgende einer vergleichenden Prüfung:

1. Henneberg u. Stohmann, verbessert von Holdefleiss. Landw. Jahrb. 18, 767. (1889.)
2. Jumeau, Zeitschr. f. phys. Chemie 1889. 14 S. 283.
3. Lange, J. Pharm. Chemie 1889. 5. 20. 442.
4. Schultze, König: Chemie der Nahrungsmittel II, 349.

Resultate der obigen 4 Methoden:

Tabelle XXI.

Holdefleiss:						Jumeau:					
Mittel:						Mittel:					
Maracaibo	3,72	3,75	3,78	3,81	3,76 Proc.	M.	3,68	3,73	3,75	3,78	3,74 Proc.
Ceylon	3,71	3,73	3,79	3,82	3,78	C.	3,69	3,74	3,77	3,79	3,75
Samana	3,75	3,77	3,81	3,84	3,80	S.	3,76	3,78	3,81	3,83	3,79
Trinidad	3,75	3,79	3,84	3,86	3,82	T.	3,77	3,79	3,83	3,86	3,81
Lange:						Schultze:					
Mittel:						Mittel:					
Maracaibo	3,82	3,84	3,87	3,89	3,85 Proc.	M.	3,42	3,45	3,49	3,53	3,47 Proc.
Ceylon	3,80	3,84	3,85	3,88	3,86	C.	3,42	3,46	3,52	3,55	3,49
Samana	3,83	3,87	3,91	3,93	3,89	S.	3,41	3,46	3,53	3,56	3,50
Trinidad	3,82	3,85	3,90	3,94	3,90	T.	3,46	3,50	3,52	3,58	3,52

Die beiden ersten Methoden erschienen auf Grund der erhaltenen Zahlen gleichwerthig. Die Holdefleiss-Methode erfordert jedoch eine ständige Aufsicht, was aber durch das schnelle Absaugen in Folge der Anwendung des Asbestpfropfens sehr wohl aufgewogen wird. Dagegen ist die Temperaturregelung bei dem Jumeau'schen Verfahren sehr leicht, wenn man ein genügend grosses Gefäss mit gleichbleibendem Wasserstand anwendet, welches durch einen mit kleiner Flamme brennenden Bunsenbrenner nicht über 80° erhitzt wird. Die Lange'sche Methode ist noch in einzelnen Punkten verbesserungsfähig. Erstens lässt sich leicht das unangenehme Ölbad durch eine bei 179,5° siedende Chlorcalciumlösung ersetzen. Ferner gibt das störende Schäumen der Flüssigkeit Veranlassung zur Anwendung grosser Vorsicht und ungetheilte Aufmerksamkeit. Diesem Übelstande begegnete ich

durch Anwendung des Autoclaven, indem ich die Substanz mit der Kalilösung in ein kleines, nur 100 cc fassendes Kölbchen brachte, dessen oberer Theil bei der Herausnahme aus dem Apparate absolut trocken war. Es fand nicht das dem Verfahren zum Vorwurf gemachte Schäumen der Flüssigkeit statt, sobald ich den Anfangs im Apparate herrschenden Überdruck zur Erreichung und Überschreitung des Siedepunktes bei hohem Druck benutzt hatte. Dieses Verfahren ermöglicht eine völlig mühelose, gleichzeitige Ausführung von 4 Analysen. Die beiden letzten Versuchsreihen wurden im Autoclaven ausgeführt.

Das durch Anwendung des Autoclaven vereinfachte Lange'sche Cellulosebestimmungsverfahren ist nach den obigen Ausführungen als die am meisten für die Praxis geeignete Methode unter den vier von mir geprüften zu bezeichnen. Die Ursache für die etwas zu niedrig ausgefallenen Werthe der Schultze'schen Methode wird in der Bildung löslicher Nitrokörper zu suchen sein.

Vergleichende Versuche über den Theobromingehalt der durch Rösten mit Gasfeuerung und Erhitzung mit Dampf behandelten Bohnen und Schalen. Soweit

meine Erfahrungen reichen, sind in den grösseren Chocoladefabriken bei der Aufbereitung der rohen Bohnen zwei Verfahren üblich. In der Fabrik von Theodor Hildebrand & Sohn werden die Bohnen in grossen Trommeln der Gasfeuerungshitze ausgesetzt; dieser Betrieb erfordert eine grosse Übung und Umsicht. Die Gleichmässigkeit des zahlreichen mir zur Verfügung gestellten Materiales lässt jedoch erkennen, dass dieses Verfahren in der genannten Fabrik mit Geschick gehandhabt wird. Nach dem Verfahren der Gebr. Stollwerk in Köln werden die Bohnen mit gespanntem Dampf behandelt. Durch einige Versuche ermittelte ich, dass 2 Atm. Druck = 135° während 5 Minuten geeignet sind, die Bohnen nach Aussehen, Aroma und leichter Enthülsbarkeit den über Gas gerösteten gleich zu machen.

Wie schon in Zipperer's Preisschrift

ausgeführt, zeigt sich bei dem Gasröstverfahren eine Vermehrung des Theobromingehaltes der Schalen um ungefähr 1,3 Proc. Dieser Sublimationsprocess von dem Kern zur Schale wurde auch, wie die untenstehende Tabelle zeigt, bei der Erhitzung mit Dampf nur theilweise eingeschränkt.

Tabelle XXII.

Theobromgehalt der Bohnen	Theobromgehalt der Schalen vor der Röstung	Theobromgehalt der Schalen nach Röstung mit Gas	Theobromgehalt der Schalen nach Dämpfung
Maracaibo:			
0,54 0,56 0,57 Proc.	0,28 0,30 0,31 Proc.	1,36 1,38 1,41 Proc.	1,17 1,19 1,20 Proc.
Caracas:			
0,66 0,68 0,67 -	0,32 0,33 0,35 -	1,52 1,54 1,55 -	1,40 1,43 1,45 -
Camerun:			
0,75 0,76 0,78 -	0,38 0,40 0,41 -	1,47 1,49 1,50 -	1,26 1,28 1,30 -

Es hat also das Dampferhitzungsverfahren nur den Vorzug der grösseren Sicherheit, während der Verlust des für den Cacao so wichtigen Theobromins nicht völlig vermieden wird.

Allgemeine Analysen einiger Cacaosorten:

Tabelle XXIII.

Cacaosorte	Wasser	Fett	Theo- brom.	Asche der Bohnen	Asche der Schalen
Ceylon	4,74	37,21	0,39	2,88	5,81
Samaua	5,46	34,15	0,67	2,78	8,37
Guayaquil	5,75	36,80	0,45	3,12	7,02
Caracas	6,33	35,08	0,70	3,44	21,24
Puerto Cabello	5,24	42,82	0,59	2,92	11,06
Trinidad	5,39	26,62	0,49	2,90	6,83
Surinam	5,27	25,04	0,53	2,80	7,17
Camerun	5,60	26,65	0,76	3,12	8,18

Durch diese Zahlen werden die Zipperer'schen Resultate im Allgemeinen bestätigt.

Den von Zipperer bei der Extraction des Fettes und des Theobromins angewendeten Apparat von Soxhlet ersetzte ich durch den Scheibler'schen 3 Cylinderapparat¹⁾, wodurch man erreicht, dass die Probe von einer bis nahe an den Siedepunkt erhitzten Flüssigkeitssäule beständig umgeben wird, während der Soxhlet'sche Apparat nur eine Auslaugung in der Kälte ermöglicht. Die von Zipperer auf 9 Stunden unter dreimaliger Erneuerung des Alkohols festgesetzte Extractionszeit zur Theobrominbestimmung erledigte ich bei flottem Gange in 5 Stunden unter Ersparniss des dritten Theiles der vorgeschriebenen Alkoholmenge.

Den bei der Theobrominbestimmung die Resultate erhöhenden, gelben harzartigen Körper konnte ich nur nach der bisherigen Methode mit heissem Wasser entfernen, da seine Unlöslichkeit eine Ausschüttelung aus wässriger, saurer oder alkalischer Lösung mit Äther nicht gestattete. Ebenso war es nicht angängig, das Harz mit Benzol vor der Chloroformextraction aus dem Kalkpulver zu entfernen, da sich das Theobromin als nicht absolut unlöslich in diesem Reinigungsmittel erwies.

¹⁾ Von Dr. Robert Muencke wurde mir nach meinen Angaben ein Scheibler'scher Apparat geliefert, mit dem ich 100 g Bohnen schnell und vollständig entfetten konnte.

Die Veraschung der Bohnen und Schalen wurde unter Auslaugung der Kohle mit Wasser und langsamer Verbrennung bei ganz kleiner Flamme ausgeführt. Aus den unverseifbaren Bestandtheilen des Cacaoettes erhielt Graf (Arch. Pharm. 226, 831) das Cholesterin $C_{26}H_{44}O$. Nach Graf's Vorschrift behandelte ich das Fett der in neuerer Zeit vielfach verarbeiteten Camerunbohne in fol-

gender Weise: 100 g des aus der genannten Bohne gewonnenen Fettes wurden in alkoholischer Lösung mit 25 g Ätznatron verseift, die Seife scharf getrocknet und gepulvert. Ein ziemlich geräumiger Kolben wurde nun mit Petroleumäther gefüllt und nach je mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler das Seifenpulver in kleinen Mengen hinzugegeben. In dem erkalteten Petroleumäther bildete sich eine gallertartige Masse, welche nach Verdampfung des Lösungsmittels als wachsartiger Rückstand verblieb. Dieser wurde auf dem Sandbade im Kölbchen mit 25 g Essigsäureanhydrid während einer Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Inhalt des Kölbchens vollständig; er wurde durch Erwärmen wieder gelöst und in 1 l Wasser gegossen, aus dem sich bald eine gelbliche Masse abschied, welche in Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung erstarrte jedoch vollständig, erst nach Verdoppelung der Alkoholmenge bildeten sich feine silberartige Blättchen, welche sich als unlöslich in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln erwiesen. Nach nochmaliger Umkrystallisierung aus Alkohol zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 244° . Die Krystallform ist zwar der des Cholesterins ähnlich, jedoch geben die Reactionen, welche für Cholesterin bekannt sind, bei dieser Substanz ein negatives Resultat.

Ich prüfte folgende Reactionen: Salpetersäure und Ammoniak. Salzsäure und Eisenchlorid. Chloroform und Schwefelsäure.

Bei der Prüfung auf Stickstoff erwies sich der Körper frei von diesem.

Die Elementaranalyse ergab:

C = 72,26 Proc.

H = 12,61

O = 15,13

Über das im Cacao Fett ebenfalls vermuthete Phytosterin fand ich in der Litteratur folgende Angaben: $C_{26}H_{44}O + H_2O$ krystallisirt aus Chloroform, Äther oder Ligroin in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol in wasserhaltigen Blättchen. Schmelzpunkt 132 bis 133° (Hesse A. 192, 175. Bennecke A. 122, 249. Ritthausen J. 1863, 544. Hoppe J. 1866, 698).

Im Rinder- und Hammelfett ist, wie die mit diesen Fettsorten angestellten Versuche ergaben, die beschriebene Verbindung nicht enthalten. Hierauf lässt sich vielleicht bei

im Laufe der Zeit gesteigertem Anbau und Verbräuche der Camerunbohne ein Verfahren begründen, nach dem man die Verfälschung der Chocolate mit Rinder- oder Hammelfett nachweisen kann.

Von der Firma Theodor Hildebrand & Sohn wurde mir ein Fett zur Untersuchung übergeben, welches als Ersatz des Cacaofettes aus England unter dem Namen „Konvertüre“ eingeführt worden war; es erwies sich als identisch mit dem von Filsinger beschriebenen Fett, da die beiderseitigen Analysen völlig gleiche Resultate lieferten.

Filsinger's Analyse	Eigene Analyse
Schmelzpunkt 29,2°	Schmelzpunkt 29,0°
Hübl'sche Jodzahl 4,70	Hübl'sche Jodzahl 4,72
Köttstorfer'sche	Köttstorfer'sche
Verseifungszahl 248,2	Verseifungszahl 247,8
Hegner'sche Zahl 91,6	Hegner'sche Zahl 91,9
Schmelzpunkt der	Schmelzpunkt der
Fettsäuren 27,7°	Fettsäuren 27,6°

Brennstoffe, Feuerungen.

Zur Herstellung von Leuchtgas wird nach R. Mannesmann (D.R.P. No. 60551) die Kohle durch directe Erwärmung mittels Gas behandelt, welches in dem unteren Theil des Apparates durch Verbrennung von Koks erzeugt ist. Zu diesem Zweck wird aus dem oberen Theil des Gaserzeugers ein Theil des gebildeten Gases abgesaugt und in den unteren, mit glühendem Koks angefüllten Theil eingeführt, so dass das Gas sich hier erhitzt, als Wärmeträger wirkt und die Entgasung des frischen Brennstoffes

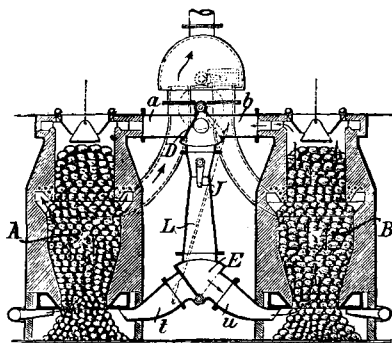


Fig. 75.

herbeiführt. Ist alsdann der Koks abgekühlt, so wird die Entgasung unterbrochen und durch Einführung von Verbrennungsluft ein Theil des Koks verbrannt, so dass der übrige Theil glühend wird und bei der folgenden Entgasung zur Erhitzung des abgesaugten Gases benutzt werden kann. Während der Er-

hitzung des Koks durch die Verbrennung eines Theiles desselben werden die Verbrennungsproducte in den Schornstein geleitet (Fig. 75).

Um das Verfahren ununterbrochen zu betreiben, werden zwei Apparate derart mit einander verbunden, dass in dem einen Leuchtgas hergestellt wird, während in dem anderen Apparat der Koks erhitzt wird. Dies geschieht in der Weise, dass die beiden aus den oberen Enden des Generatorpaares *AB* führenden Rohre *ab* und die beiden nach den unteren Enden der Generatoren führenden Rohre *tu* abwechselnd durch Absperrvorrichtungen *D* bez. *E* mit einer Leitung *L* mit Saugvorrichtung *J* in Verbindung gesetzt werden.

Der Apparat zur Erzeugung von Leuchtgas von H. Williams (D.R.P. No. 60448) wurde bereits (d. Z. 1891, 519) beschrieben.

Herstellung von Leuchtgas. Das Verfahren von J. H. W. Stringfellow (D.R.P. No. 60269) besteht darin, dass man atmosphärische Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit flüssigen Kohlenwasserstoffen carburirt und sodann die so carburirte Luft durch Wasser von normaler Temperatur hindurchstreichen lässt, wobei das Gas Wasserdunst aufnimmt. Hierdurch soll ein beständiges Gas von hoher Leuchtkraft erzeugt werden (?).

Zur Herstellung von Leuchtgas will G. S. Sandford (D.R.P. No. 60286) ein Gemenge von zerstäubtem Steinöl mit Wasserdampf und Luft in Retorten vergasen.

Zur Herstellung von Wasserstoff will H. Jägenhorst (D.R.P. No. 60287) Vergasungsretorten mit einem Gemisch von Eisenkörnern, Holzspänen und Kokspulver füllen.

Der Argandbrenner mit Vorwärmung von A. R. Sennet und R. Lavender

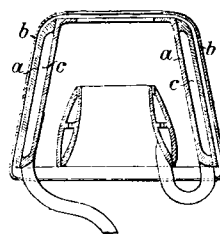


Fig. 76.

(D.R.P. No. 60498) ist von einer mit Hohlräumen *c* (Fig. 76) versehenen, durch die