

**F. Härtel:** Die Beurteilung von Obsterzeugnissen. (Arch. Hygiene 1913, 80, 228—249).

### Kaffee, Kakao, Tee.

Die Chemie einer Tasse Kaffee. (Amer. Journ. Pharm. 1914, 86, 216 bis 222.) — Verf. vergleicht zunächst den zubereiteten Kaffeeaufguß mit demjenigen des Tees. Während man bei dem Kaffee gewöhnlich einen 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igen Aufguß herstellt, bereitet man den Tee meist nur 1,25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig, sodaß sich die Unterschiede im Coffeingehalt von Kaffee (etwa 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und Tee (etwa 6<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) ausgleichen. Eine Tasse Kaffee enthält dieselbe Menge Coffein wie eine Tasse Tee, trotzdem ist in der Wirkung auf den menschlichen Organismus ein Unterschied zwischen den beiden Genußmitteln festzustellen: Kaffee regt den Organismus stärker an als Tee. Das Coffein findet sich in den beiden Genußmitteln nicht in derselben Form, während kaltes Wasser aus Kaffee ebensoviel Coffein extrahiert wie heißes Wasser, wird aus Tee durch kaltes Wasser nur ein sehr geringer Anteil des Coffeins ausgezogen. Die Ursache dafür ist wohl darin zu suchen, daß das Coffein im Tee an Tannin als Coffeintannat gebunden ist, welcher Körper in kaltem Wasser schwer löslich ist. Im Kaffee ist das Coffein an eine gerbsäureähnliche Verbindung gebunden, die sich in vieler Hinsicht von dem im Tee vorhandenen Komplex unterscheidet. Das Coffeintannat des Tees wird durch schwache Säuren gefällt, der Magensaft wird daher auch das Tannat koagulieren, und deshalb wird das Coffein erst absorbiert werden, wenn es mit dem alkalischen Darmsafte in Berührung kommt. Die Coffeinverbindung des Kaffees dagegen ist sowohl in sauren wie in alkalischen Flüssigkeiten löslich, wird daher schon wahrscheinlich im Magen absorbiert werden. Darauf wird vor allem der Unterschied in der anregenden Wirkung der beiden Getränke zurückzuführen sein. Verf. vergleicht dann die Heiß- und Kaltwasserauszüge von Kaffee und Tee und erläutert ferner den Einfluß, den das Rösten auf die Zusammensetzung des Kaffees ausübt. Chemisch lassen sich die verschiedenen Qualitäten des Kaffees nicht unterscheiden.

*R. Strohecker.*

**H. Busquet und M. Tiffeneau:** Über die Rolle des Coffeins bei der vom Kaffee auf das Herz, die Nieren und das Nervensystem ausgeübten Wirkung. (Bull. de la Soc. scient. d'hyg. aliment. Paris 3, 577—587; Chem. Zentrbl. 1914, I, 689.) — Hinsichtlich der Wirkung des Coffeins auf das Herz und die Nieren bestätigten Verff. ihre früheren Beobachtungen. Bezüglich der Wirkung des Coffeins und Kaffees auf das Nervensystem sind Verff. der Ansicht, daß die Wirkung auf den Gyrus sigmoideus und die peripherischen Nerven schwer zu präzisieren ist. Dagegen folgern sie, daß beim Frosch und Hund das Coffein die Hauptursache der vom Kaffee erzeugten Überempfindlichkeit des Rückenmarkes ist.

*P. Neumann.*

**G. Bertrand und G. Weisweiler:** Über die Zusammensetzung des Kaffeeöls; Gegenwart von Pyridin. (Compt. rend. 1913, 157, 212—213.) — In dem Wasserdampfdestillat von frischgeröstetem Kaffee wurden außer den von Erdmann (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1902, 35, 1846) festgestellten Stoffen beträchtliche Mengen von Pyridin gefunden, das durch sein kieselwolframsaures Salz und sein Platinsalz gekennzeichnet werden konnte. Die Menge des Pyridins ist größer als die aller anderen bisher im Kaffeeöl gefundenen Bestandteile; in mehreren Handelsproben frischgemahlene Kaffees waren 200 bis 250 mg Pyridin in 1 kg enthalten. Das Pyridin ist für das Aroma des Kaffees von Bedeutung, und es wäre wichtig, zu untersuchen, ob es in der physiologischen Wirkung des Kaffeeaufgusses eine Rolle spielt.

*G. Sonntag.*

**Ch. H. La Wall und L. Forman:** Der Nachweis von Zichorie im Aufguß von Zichorie und Kaffee. (Amer. Journ. Pharm. 1913, 85, 535—538.) — Für den Nachweis von Zichorie in einem Aufguß von Zichorie und Kaffee sind mehrere Methoden vorgeschlagen; sie beruhen einerseits auf der Feststellung des spezifischen Gewichts und des Brechungsindex des fraglichen Aufgusses, andererseits auf dem Verhalten des Aufgusses gegenüber Kupferacetatlösung. Diese Bestimmungsmethoden sind jedoch unzuverlässig und ermöglichen vor allem nicht, die Menge des Zichorienzusatzes festzustellen. Tatlock und Thomson fanden, daß ein 10%iger Zichorienaufguß gegenüber Fehling'scher Lösung stark reduzierend wirkt. Verff. benutzten diese Eigenschaft für eine quantitative Bestimmungsmethode von Zichorie in einem Kaffeeaufguß. Der Gehalt an reduzierendem Zucker schwankte in dem Extrakte eines 10%-igen Aufgusses bei den verschiedenen reinen Kaffeesorten zwischen 2,64% und 1,92%; im Mittel betrug die Menge des reduzierenden Zuckers im Extrakt 2,29%, während in einem 10%-igen Aufguß aus reinen Zichorien 25,20% bzw. 27,67% reduzierende Zucker festgestellt wurden. Verff. stellten dann den Gehalt an reduzierendem Zucker in Mischungen von Kaffee und Zichorie fest und gelangten dabei zu folgendem Ergebnis:

Mischung { Kaffee:	98 %	95 %	90 %	85 %	80 %	75 %
{ Zichorie:	2 %	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %
Reduzierende Zucker in % des Extraktes:	2,52	4,62	5,26	7,11	8,31	9,25

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß ein Zusatz von Zichorie eine solche Erhöhung des Gehaltes an reduzierendem Zucker bewirkt, daß ein 5%-iger Zusatz noch mit Sicherheit erkannt werden kann. Verff. ziehen aus ihren Darlegungen den Schluß, daß ein Kaffeeaufguß, der in seinem Extrakt mehr als 3% reduzierenden Zucker aufweist, aus Mischungen hergestellt ist, die Zichorie oder andere an reduzierendem Zucker reiche Substanzen enthalten.

R. Strohecker.

**L. Reutter:** Chemische Untersuchungen der Kakaosamen. (Compt. rend. 1913, 156, 1842—1844.) — Durch Ausziehen von gepulverten, vorher mit Wasserdampf 10 Minuten lang bei 110° behandelten, entöhlten Kakaobohnen mit verdünntem heißem Methylalkohol wurde eine violettrote Lösung erhalten, die mikroskopisch kleine weiße, wasserlösliche Krystalle abschied. Nach der Reinigung mit Petroläther, kaltem Methylalkohol und Umkrystallisieren schmolzen sie zwischen 184 und 185°; die neutrale wässrige Lösung wird an der Luft bräunlich, durch Säurezusatz rosa gefärbt und ist optisch inaktiv. Durch Eisenchlorid entsteht eine gelbbraune, durch Ferrosulfat und Carpène'sches Reagens weiße, durch Gummiarabikum graue und durch Kaliumbichromat gelbe Fällung. Bei der Elementaranalyse ergaben die Krystalle, „Cacaorin“ genannt, die Formel  $C_{16}H_{20}N_8O_6$ . Hydrolyse lieferte Theobromin und eine kleine Menge eines rotbraunen Niederschlags sowie eine rotviolette Lösung, die beim Einengen im Vakuum rotviolette Blättchen ausschied, das Kakaorot. Dieses ist in Wasser und Methylalkohol und verdünntem Alkohol löslich. Zusatz von Alkali färbt die wässrige Lösung gelbbraun, Zusatz von Säure lebhaft rot. Schwachsaure Lösungen werden durch einen Tropfen Eisenchloridlösung braunrot gefärbt und liefern einen braunroten Niederschlag. Pikrinsäure färbt die Lösung blutrot, Kupferacetat grün, ammoniakalische Zinkacetatlösung violett unter Bildung eines grauen Niederschlags. Fehling'sche Lösung wird reduziert durch die wässrige Lösung, die aber nicht optisch aktiv ist. Bei der Hydrolyse mit stark verdünnter Schwefelsäure liefert das Kakaorot Kohlensäure, wenig bräunlichen Niederschlag und eine rechtsdrehende Flüssigkeit. Das Kakaorot besitzt die Formel  $C_{40}H_{60}NO_{27}$ . Für den bei der Hydrolyse entstehenden braunen Körper, Kakaobraun genannt, wurde durch die Analyse die Formel  $C_{76}H_{78}NO_{34}$  festgestellt.

G. Sonntag.

**E. Perrot:** Betrachtungen über die Bereitung des Kakaos. (Compt. rend. 1913, 156, 1394—1396.) — Das gebräuchliche Verfahren, die Kakaosamen mit Hilfe der Fermentierung von Fruchtfleisch zu befreien, läßt sich nach Versuchen des Verf.'s vorteilhaft dadurch abändern, daß man die frischen Früchte einige Stunden lang bei 45—50° mit 1%-iger Sodalösung behandelt, dann mechanisch durch Bürsten in Wasser reinigt und in Trockenräumen sehr langsam trocknen läßt. Vorzuziehen wäre noch, die Samen an Ort und Stelle durch Wasserdampf zu sterilisieren und dann zu trocknen. Hierdurch würde die Industrie ein unveränderliches Erzeugnis erhalten, das sie nach Wunsch weiter behandeln könnte.

G. Sonntag.

**Keller:** Beitrag zur Untersuchung von Kakao. (Apoth.-Ztg. 1915, 30, 560—561.) — Ein Kakao mit einem höheren Schalengehalt als etwa 2% ist zu beanstanden. Das sicherste Mittel zur Erkennung eines Schalengehaltes ist das Mikroskop, und zwar sind die großen Spiralgefäße der Schalen am meisten charakteristisch. Untersucht man das entfettete Pulver in dünner Jodjodkaliumlösung, sodaß die Stärke eben schwach blau gefärbt wird, dann treten die Bruchstücke der abgerollten Spiralen bei nicht zu heller Beleuchtung und hoher Einstellung grauweiß glänzend hervor und lassen sich auch gewöhnlich bei sehr feiner Mahlung noch erkennen. Selbst die Bruchstücke völlig zertrümmerter Spiralen sind als glänzende Häkchen oder gebogene oder gerade Stäbchen sichtbar. Die sonst als charakteristisch bezeichneten Steinzellen der Samenschale konnten nur vereinzelt aufgefunden werden. An Hand von Vergleichsmischungen läßt sich die Menge der Schalen nach der Zahl der Spiralgefäße schätzen; bei sehr feiner Mahlung ist dies allerdings nicht möglich. — Vor unvorsichtiger Anwendung der Schlämmverfahren ist zu warnen; bei der Untersuchung eines reichlich mit Schalen versetzten Kakaos nach Filsinger wurden 7% Schlammrückstand erhalten, der so gut wie keine Schalenbestandteile enthielt, sondern ausschließlich aus stärkehaltigen Kotyledonenstückchen bestand. Dagegen hat sich die Rohfaserbestimmung nach König bewährt, mit der Abänderung, daß nach dem Kochen mit Glycerin-Schwefelsäure die unter 100° abgekühlte Flüssigkeit mit heißem Wasser auf etwa 1500 ccm verdünnt und über Nacht zum Absitzen stehen gelassen wird. Man kann dann fast die ganze geklärte Flüssigkeit in wenigen Minuten absaugen und bringt nun den Bodensatz erst aufs Filter, wo er mit heißem Wasser, dann mit heißem Alkohol und schließlich mit Äther abgewaschen wird. Bei einem Rohfasergehalt von 11—13% ist der Kakao als verdächtig oder minderwertig, bei einem solchen über 13% als verfälscht zu bezeichnen. — Von besonderer Bedeutung ist die Farbe des Ätherextraktes; das Kakaofett ist rein weiß, während das Schalenfett gelbe oder bräunlichgelbe Farbe besitzt, sodaß deutliche Gelbfärbung des ätherischen Auszuges bei der Fettbestimmung einen unzulässigen Schalengehalt sicher anzeigt. Durch Stehenlassen von 1 g Kakaopulver mit 5 ccm Äther in verschlossenen Reagensgläsern durch 24 Stunden unter öfterem Umschütteln und Vergleich der filtrierten Auszüge mit solchen aus Mischungen mit bekanntem Schalengehalt in gleicher Schichthöhe können Schalengehalte von nur 2% erkannt werden. C. Mai.

**T. F. Hanausek:** Eine Bemerkung zu Prof. Dr. Keller's vorläufiger Mitteilung „Beitrag zur Untersuchung von Kakao“. (Apoth.-Ztg. 1915, 30, 590—591.) — Die Angaben von Keller (siehe vorstehendes Referat) über die Möglichkeit der Erkennung der Kakaoschalen bei reichlicher Anwesenheit von Spiralgefäßen und den Bruchstücken abgerollter Spiralbänder, sowie das nur vereinzelte Vorkommen der Sklereiden werden bestätigt. Eine absolute Sicherheit gewährt indessen die Erkennung von Spiralgefäßen für die Anwesenheit von Kakaoschalen nicht, da sie im Pflanzenkörper weit verbreitet sind und z. B. die Samenschalen der Haselnüsse gewaltige Mengen von Spiroiden enthalten. Wirklich charakteristisch sind dagegen die Schleimzellen der Kakaoschalen, die sich durch enorme Größe bis 150  $\mu$

auszeichnen, völlig mit farblosem Schleim erfüllt und oft durch zarte Scheidewände gekammert sind. Die Bruchstücke dieser Schleimzellen sind in jedem mit Schalen versetzten Kakaopulver in einer der zugesetzten Schalenmenge proportionalen Anzahl enthalten. Von dem entfetteten Pulver wird ein gleichmäßig hergestelltes Wasserpräparat erwärmt, bis sich die erste kleine Blase zeigt; man sieht dann die Schleimzellenpartikel als farblose, rötliche oder bräunliche, homogene, stark lichtbrechende Körper in dem von den übrigen Geweben etwas dunklen Gesichtsfeld. Meist bilden sie scharfkantige, unregelmäßig vierseitige Stücke. Kakaopulver, das im Mittel von 3—4 Präparaten von 15 mm Deckglasgröße mehr als sechs solcher Schleimpartikel enthält, weist einen nennenswerten Schalenzusatz auf.

*C. Mai.*

**von Lühmann:** Bemerkungen zur Untersuchung von Kakao. (Apoth.-Ztg. 1915, 30, 642.) — Die Angaben von Keller (vergl. das vorletzte Referat) über die Erkennung der Kakaoschalen durch die Gelbfärbung des ätherischen Auszuges konnten nicht im vollen Umfang bestätigt werden. Wohl sind die ätherischen Auszüge aus reinem Kakao viel heller, jedoch sind die Farbenunterschiede so gering, daß man nur ziemlich grobe Fälschungen als solche darnach ansprechen kann. Dagegen hat sich der Nachweis der Schleimzellen als einfach und sicher bewährt.

*C. Mai.*

**Th. von Fellenberg:** Die Milchzucker- und Rohrzuckerbestimmung in Milkschokolade. (Mitteil. Lebensm.-Unters. u. Hyg., veröffentl. v. Schweizer. Gesundheitsamt 1915, 6, 45—52.) — 10 g geraspelte Milkschokolade werden mit etwa 100 ccm 60—70° warmem Wasser geschüttelt, bis keine zusammenhängenden Teile mehr sichtbar sind, die abgekühlte Flüssigkeit wird in einem 500 ccm-Kolben mit 15 ccm Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 2,5 ccm N.-Natronlauge versetzt, aufgefüllt und filtriert. — Zur Bestimmung des Milchzuckers werden 50 ccm Fehling'sche Lösung in einer bedeckten Schale von 300 ccm zum Sieden erhitzt, mit 100 ccm des Filtrates = 2 g Milkschokolade versetzt, nach dem Bedecken wieder zum Sieden gebracht, 6 Minuten darin erhalten, sofort durch ein Asbeströhrchen filtriert, mehrmals mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen, 25 Minuten im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen. Aus dem Kupferoxydul wird in der Milchzuckertafel der Milchzucker abgelesen; durch Vervielfachen mit 50 erhält man den Prozentgehalt. Davon werden 0,45 % abgezogen, um den durch die Gegenwart der Saccharose bedingten, und weitere 0,7 %, um den durch die Anwesenheit von aus dem Kakao stammenden Invertzucker bewirkten Fehler auszugleichen. — Für die Bestimmung des Rohrzuckers werden 50 ccm des Filtrates mit 1 ccm N.-Salzsäure ins siedende Wasserbad gebracht und genau 30 Minuten bei Siedetemperatur gehalten. Die abgekühlte Lösung wird dann mit 0,95 ccm N.-Natronlauge nahezu neutralisiert, bei 15° auf 200 ccm gebracht, 50 ccm davon = 0,25 g Milkschokolade werden mit 50 ccm Fehling'scher Lösung 2 Minuten wie oben gekocht. Das gefundene Kupferoxydul wird in der Invertzuckertafel abgelesen und durch Vervielfachen mit 400 der Prozentgehalt an Invertzucker erhalten. Nun wird der Milchzucker nach Abzug der ersten Korrektur (0,45 %), aber vor Abzug der zweiten (0,7 %) durch Teilen mit 1,4 in Invertzucker umgerechnet und vom Gesamt-Invertzucker abgezogen. Die Differenz ergibt nach Vervielfachen mit 0,95 den Prozentgehalt an Saccharose. Vom Ergebnis zieht man 0,2 ab, um den durch die Volumenveränderung durch das Unlösliche bedingten Fehler auszugleichen. — Um den Gehalt an Trockenmilch zu berechnen, vervielfacht man den Milchzucker mit 2,57 und gibt den erhaltenen Wert in einer ganzen Zahl an. — Den annähernden Kakaogehalt erhält man durch Zusammenzählen von Trockenmilch und Saccharose und Abziehen der Summe von 100.

*C. Mai.*

**Henry L. Smith:** Teeaufgüsse und ihre Bestandteile. (Pharmac. Journ. 1913, [4] 36, 897—898.) — Verf. berichtet über Extraktionsversuche von indischem,

chinesischem und Ceylontee mit weichem und hartem Wasser. Es wurden in üblicher Weise Aufgüsse gemacht; als weiches Wasser diente destilliertes, hartes Wasser wurde durch Zusatz von Natriumbicarbonat, Calciumbicarbonat und Gips hergestellt. Die Aufgüsse wurden abgedampft und der Extraktgehalt gewogen. Es ergab sich, daß durch Natriumbicarbonatzusatz die Löslichkeit beträchtlich erhöht wurde. Extraktanalysen zeigten, daß die Gerbstoffe des chinesischen Tees bedeutend schwerer löslich sind als die des Ceylontees.

C. Grimme.

**G. W. Knight:** Die Bestimmung von Berlinerblau im Tee. (Journ. Industr. and Engin. Chem. 1914, 6, 909—910.) — Verf. gibt eine Bestimmungsmethode für Berlinerblau im Tee an, die auch vom Ungeübten in kurzer Zeit ausgeführt werden kann. — 100 g Tee werden fein gemahlen und in einem Destillationskolben mit 30—60 ccm 85 %iger Phosphorsäure durchfeuchtet. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den eine Röhre führt, welche in einem mit verdünnter Natronlauge (4 ccm 10 %ige Natronlauge auf 30—40 ccm Wasser) gefüllten Erlenmeyer-Kolben mündet, der während des Versuches gekühlt werden muß. Man erhitzt nunmehr das Gemisch in dem Destillationskolben, bis die Phosphorsäure anfängt überzudestillieren. Für die Destillation genügen 10—15 Minuten. Die aus dem vorgelegten Erlenmeyer-Kolben entweichenden nicht absorbierten Dämpfe werden am besten beseitigt, indem man sie durch ein Rohr entweichen läßt und anzündet. Das Destillat in dem Erlenmeyer-Kolben wird filtriert und, falls es sauer ist, neutralisiert. Darauf fügt man noch einen Überschuß von 3 ccm 10 %iger Natronlauge hinzu. Man gibt jetzt in die Lösung ein Stück festes Ferrosulfat von Erbsengröße, einige Tropfen Eisenchloridlösung (10 %ig) und kocht eine Minute. Zu der heißen Lösung gibt man tropfenweise Salzsäure (Spez. Gew. 1,2), bis eine deutlich saure Reaktion eingetreten ist, filtriert nunmehr und wäscht mit 95 %igem Alkohol aus, bis das Filtrat farblos ist. Man läßt jetzt kalte 10 %ige Natronlauge auf das Filter tropfen, um den Niederschlag zu lösen, und wäscht mit einer möglichst kleinen Menge Wasser nach (4 ccm Natronlauge und 8 ccm Wasser sind genügend). Dieses Filtrat säuert man mit einigen Tropfen Essigsäure und Salzsäure (1,2) an, fügt einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und noch so viel Salzsäure (1,2), bis die braune Farbe, die entstehen kann, verschwunden ist. Die Lösung wird darauf bis zur Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft. Scheiden sich Salze ab, so bringt man diese durch Wasserzusatz wieder in Lösung. Das Berlinerblau filtriert man darauf durch einen Gooch-Tiegel ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure nach und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht. Das Gewicht in Gramm gibt direkt den Prozentsatz Berlinerblau an. Verf. konnte mit Hilfe dieser Methode noch 1 Teil in 200 000 Teilen Tee mit Sicherheit bestimmen.

R. Strohecker.

### Tabak.

**F. Traetta Mosca:** Lävulose in den Blättern von in Italien angebautem Kentuckytabak. (Gazz. Chim. ital. 1913, 43, II. 428—430.) — Ampola und Scurti teilten früher (Staz. sperim. agrar. ital. 1909, 41, 668) mit, daß sie bei ihren systematischen Untersuchungen von Tabaksblättern auch einen Zucker gefunden hätten, der von ihnen „Tabacose“ genannt wurde. Verf. hat den Zucker ebenfalls isoliert; der Kentuckytabak wurde mit Äther extrahiert, fein gepulvert und der viertägigen Dialyse unterworfen. Das Dialysat, welches Fehling'sche Lösung stark reduzierte, wurde bei 40 mm Vakuum abgedampft, der krystallinische Rückstand mit Äther gewaschen, in Wasser aufgenommen und nach dem Filtrieren mit Tierkohle entfärbt. Das Filtrat drehte das polarisierte Licht links. Zur näheren Identifizierung wurde das Phenylglykosazon dargestellt, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gelbe, zu Gruppen zusammengelegte Krystall-