

serige Flüssigkeit scheidet sich sogleich ab; wenn man mit echtem Olivenöl zu thun hat, so soll sie ungefärbt sein und sich nicht färben in den folgenden zwei Minuten. Weiter wird man auch die Farbe der etwas trüben und emulsionirten, über der wässerigen Flüssigkeit schwimmenden Ölschicht in Betracht ziehen. War es echtes Olivenöl, so bleibt sie grünlich oder gelblich gefärbt, bei Gegenwart der kleinsten Menge von Sesamöl nimmt sie aber eine röthliche Färbung an.

Wir haben die Färbung der auf der wässerigen Lösung schwimmenden Ölschicht als ein besseres Erkennungszeichen gefunden wie diejenige der wässerigen Lösung, da die Öle von Bari keine Färbung zeigten, auch wenn nach dem Durchschütteln der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit dem zu prüfenden Öl die 15 Minuten vorüber waren und die wässerige Schicht eine intensiv rothe Farbe angenommen hatte.

Wir sind der Meinung, dass die so abgeänderte und mit den angedeuteten Vorsichtsmassregeln angewandte Baudouin'sche Reaction nicht zu irrigen Schlüssen führen kann, auch dann, wenn man mit eigenthümlichen Olivenölen, wie die erwähnten, zu thun hat, und ferner, dass sie im Stande sei, nützliche und sichere Auskünfte über Echtheit und Reinheit dieser Ölsorten zu liefern.

Rom, Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle.

Zur Untersuchung von Kaffee-Surrogaten.

Von

Dr. Gerhard Lange.

Vor Kurzem hatte ich Gelegenheit, in meinem Laboratorium mehrere Kaffee-Surrogate zu untersuchen und möchte die Untersuchungsergebnisse zweier derselben herausgreifen, um an ihnen zu zeigen, was zuweilen von Fabrikanten als Surrogat verwendet wird.

Ein hiesiger Kaufmann brachte mir 2 Proben solcher Surrogate zur Untersuchung auf ihren Handelswerth. Der Ausfall der Untersuchungen veranlasste mich, ähnliche Proben aufzukaufen und zu prüfen. Im Folgenden gebe ich die Resultate der Analysen:

Probe I: Zur Untersuchung erhalten.

Feuchtigkeit	6,39 Proc.
Mineralbestandtheile	10,25 -
In Wasser lösliche Bestandtheile	88,75 -
- - unlösliche	4,79 -
Rohrzucker	14,27 -
Invertzucker	23,85 -

Die Asche enthält 25 Proc. Chlornatrium und 14,2 Proc. Schwefelsäure (SO₃).

Formelemente pflanzlichen Ursprungs waren durch die eingehendste mikroskopische Prüfung nicht nachzuweisen.

Der Zuckergehalt, die grosse Menge an salzsäuren und schwefelsäuren Salzen in der Asche, der hohe Procentgehalt an wasserlöslicher Substanz, der caramelartige Geschmack berechtigten mich zu dem Schlusse, dass zur Herstellung dieser Probe Rohrzuckersyrup verwandt worden war. Die Probe sah schwarz, im Bruche braun aus, war von klebrig-harzartiger Beschaffenheit und gab der Lösung widerwärtig bittersüsslichen Geschmack.

Probe II: Von mir erstanden. Die Probe löste sich so gut wie vollständig in Wasser, enthielt nur 2,45 Proc. Asche, aber noch 46,15 Proc. Zucker, nur Spuren von Invertzucker, hatte caramelartigen Geschmack. Dieses Surrogat dürfte aus Rohrzucker durch schwaches Rösten dargestellt sein. Das Packet kostete 40 Pf. (125 g im Gewicht).

Beide Proben genügen keineswegs den Anforderungen, die man an Kaffee-Surrogate stellen darf, und können höchstens dazu dienen, dem betreffenden Getränk eine intensiv braune Farbe (Couleur) zu geben. Das Publikum wird, wenn es auch ganz gut weiss, dass Kaffee-Surrogate vom Kaffee meist nur den Namen erhalten, durch derartige Surrogate getäuscht und von dem Consum der besseren Surrogate abgehalten.

Hannover, im Juli 1892.

Die Ermittlung der „löslichen“ Bestandtheile des Cacaos und der Nachweis eines Zusatzes von fixen Alkalien oder von Ammoniak.

Von

A. Stutzer.

In neuerer Zeit wird die Bezeichnung „leicht löslicher Cacao“ oft gebraucht. Unter einer „leicht löslichen“ Substanz versteht man nach allgemeinem Sprachgebrauch einen Stoff, der in Wasser oder in einem speciell zu bezeichnenden anderen Lösungsmittel sich leicht auflöst. Man findet bei den Consumenten und Ärzten die Ansicht allgemein verbreitet, dass durch die Art der Zubereitung des Cacaos in den Fabriken der Gehalt an „löslichen“ Bestandtheilen vermehrt werde und dieser Cacao dem Körper zuträglicher sei, als ein solcher, bei dem die Bezeichnung „leicht löslich“ auf den Etiketten vielleicht nicht angebracht ist. In letzter Zeit habe ich eine Anzahl von Cacaoprobe untersucht, welche aus den besten Fabriken Deutschlands, sowie aus

einer holländischen Fabrik, herstammen. Die Namen der betreffenden Firmen bieten mir eine sichere Gewähr, dass die „Löslichmachung“ des Cacaos mit der grössten Sorgfalt geschah. Vorzugsweise wählte ich die Producte solcher Fabriken welche dem Cacao Alkalien (Potsche oder Soda) zusetzen, da ich von der Annahme ausging, die fixen Alkalien würden auf die Löslichkeit günstiger einwirken als das sonst gebrauchte kohlensaure Ammoniak. Unter „löslich“ habe ich nachstehend — in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Sprachgebrauch und der Vorstellung der Consumenten — nur diejenigen Antheile des Cacaos verstanden, welche bei vorschriftsmässiger Zubereitung des Cacaogetränkes wirklich „löslich“ werden. Um eine möglichst vollständige Löslichkeit herbeizuführen, habe ich indess eine wesentlich grössere Menge kochenden Wassers als Aufguss genommen und die Mischung kräftiger und länger durchgerührt, als dies sonst üblich ist. Das Nähere ersehe man aus nachstehenden Versuchsbedingungen: Je 10 g des Cacaopulvers wurden in einem Becherglase mit

und bei 97 bis 99° getrocknet, bis eine Abnahme des Gewichtes nicht mehr stattfand. Der gewogene Rückstand ist verascht und die Menge der Asche ebenfalls ermittelt. Bisweilen liess beim Veraschen ein Theil der Kohle sich schwer verbrennen. In solchen Fällen wurde die Asche mit wenig Wasser übergossen, letzteres verdunstet und der Rückstand nochmals geglüht, oder es ist die Kohle aus der wässrigen Lösung der Asche abfiltrirt und erstere in bekannter Weise gesondert verascht.

In nachstehender Tabelle finden wir den procentischen Gehalt der jetzt von mir untersuchten Cacaopulver an: organischen Stoffen, Wasser, Aschenbestandtheilen, Phosphorsäure, Ammoniakstickstoff, ferner die Menge einiger Bestandtheile des Cacaos, welche löslich sind, soweit diese zur Beantwortung der gestellten Frage von Interesse sein konnten. Die organischen Stoffe sind aus der Differenz berechnet, welche sich ergibt, wenn man von 100 Th. der Cacaosubstanz die gefundene Menge des Wassers und der Aschenbestandtheile in Abzug bringt.

No. des Cacaos	Gesammte Mengen an					In kochendem Wasser sind löslich			Von 100 Theilen sind löslich		
	Orga- nischen Stoffen	Wasser	Aschen- bestand- theilen	Phosphor- säure	Am- moniak- stickstoff	Orga- nische Stoffe	Mineral- stoffe	Phosphor- säure	Organische Stoffe	Mineral- stoffe (Asche)	Phosphor- säure
1	86,69	6,84	6,47	1,74	0,035	20,50	4,71	0,31	23,65	72	17
2	88,40	5,08	6,52	1,74	0,028	20,65	4,98	0,25	23,36	76	14
3	87,82	6,94	5,24	1,62	0,028	18,52	3,78	0,35	21,09	72	21
4	90,18	3,44	6,38	1,84	0,039	18,54	4,88	0,44	20,56	76	23
5	86,66	4,58	8,76	2,02	0,021	16,58	6,20	0,59	19,73	70	38
6	89,11	5,46	5,43	1,89	0,035	16,82	4,46	1,12	18,88	82	59
7	88,44	5,82	5,74	1,89	0,028	16,46	4 10	0,39	18,61	71	20
9	89,21	5,42	5,37	2,09	0,035	16,18	4,22	0,90	18,14	78	43
8	87,43	6,90	5,67	2,08	0,035	12,61	3,83	0,76	14,42	67	36
10	90,44	4,58	4,98	2,12	0,035	16,52	1,70	1,54	18,27	34	72
11	87,96	6,56	5,48	1,56	0,300	17,35	2,90	0,42	19,73	52	27

250 cc kochenden Wassers unter Umrühren übergossen und 10 Minuten lang mit Hülfe einer kräftig wirkenden Rührmaschine umgerührt. An den Bechergläsern war das Volumen von 250 cc vorher durch eine Marke bezeichnet. Sodann haben wir die Mischung in einen markirten Kolben von 500 cc Rauminhalt gebracht und soviel kaltes Wasser hinzugefügt, dass eine Wärme von 37 bis 40° (also Bluttemperatur) erreicht wurde. Mit Wasser von gleichem Wärme-grad ist der Kolben sodann bis zur Marke aufgefüllt, die Flüssigkeit umgeschüttelt, schnell durch grosse Faltenfilter gegossen und das klare Filtrat wieder auf 37 bis 40° angewärmt. Hiervon wurden sogleich 250 g (entsprechend 5 g Cacao) abgemessen, die Flüssigkeit in einer Platinschale eingedunstet

No. 1 bis 9 sind Cacaopulver, welche mit Zusatz von Alkalien hergestellt wurden.

No. 10 hat keinerlei Zugabe erhalten, No. 11 ist mit Zugabe von kohlensaurem Ammoniak verarbeitet.

Sehen wir uns zunächst diejenigen Zahlen an, welche den Gehalt der löslichen organischen Stoffe zum Ausdruck bringen, so finden wir, dass die verschiedenen Fabrikate einen sehr ungleichen Gehalt an löslichen Bestandtheilen haben, und scheinen die fixen Alkalien — selbst nach sehr reichlichem Zusatz — die Löslichkeit des Cacaos nicht in dem erwarteten Maasse zu erhöhen. Es ist auffallend, dass der holländische Cacao No. 5 mit 8,7 Proc. Aschengehalt (also mit einer grossen Menge zugesetzter Alkalien) keinen wesentlich höheren

Gehalt an löslichen organischen Stoffen aufweist, als der ohne jeden Zusatz hergestellte Cacao No. 10, und eine völlig gleiche

des Ammoniakstickstoff in Abzug gebracht. Die Reihenfolge der Proben ist die nämliche wie bei der vorigen Tabelle:

No.	Fett	Fettfreie organische Substanz	Die Lösung enthält:		Von 100 Theilen der fettfreien organischen Substanz sind gelöst	Die gelösten Stoffe enthalten:	
			Proteinstickstoff	entsprechend Protein (N > 6,25)		Protein	Stickstofffreie Stoffe
1	24,18	62,51	1,60	10,00	32,79	16,00	16,79
2	31,21	57,16	1,46	9,12	36,11	15,94	20,17
3	29,38	58,44	1,30	8,12	31,69	13,89	17,80
4	27,72	62,46	1,52	9,50	29,68	15,21	14,47
5	29,26	57,40	1,05	6,56	28,89	11,49	17,40
6	26,86	62,25	1,37	8,56	27,02	13,75	13,27
7	31,84	56,60	1,15	7,18	29,08	12,68	16,40
8	29,34	58,87	1,21	7,56	27,48	12,84	14,64
9	31,00	56,43	0,93	5,81	22,35	10,29	12,16
10	30,38	60,06	1,15	7,18	27,51	11,95	15,56
11	26,62	61,34	1,29	8,06	28,28	13,14	15,14

„Löslichkeit“ besitzt, wie der mit kohlen-saurem Ammoniak behandelte Cacao No. 11. Ferner verdient hervorgehoben zu werden, dass durch eine mässige Beigabe von fixen Alkalien die Menge der löslichen organischen Stoffe in mehreren Fällen eine wesentlich höhere war als bei Cacao No. 5. Die nach Zusatz von Alkalien beobachteten Schwankungen von 23,6 bis 14,4 Proc. an löslichen organischen Stoffen können doch unmöglich durch die ausschliessliche Wirkung der Alkalien erklärt werden, sondern viel ungezwungener durch die Beschaffenheit des verwendeten Rohmaterials.

Vielleicht könnte der Einwand erhoben werden, dass die Alkalien vorzugsweise auf die fettfreien, organischen Stoffe einwirken und eine Verseifung der Cacaobutter, also eine Erzeugung von löslichen Producten aus dem Fett, bei Einwirkung der Alkalien wohl kaum eintreten dürfte, und somit, je nach dem Grade der Entfettung, die Menge der in Wasser gelösten organischen Stoffe eine Verschiebung erleidet.

Ferner glaubte ich noch die Frage beantworten zu sollen: Welche Bestandtheile enthalten die gelösten Stoffe, wieviel Protein und stickstofffreie Substanzen finden sich darin vor? Nachstehend gebe ich an: Den Gehalt der untersuchten Cacaoproben an Fett, die Gesamtmenge an fettfreier organischer Substanz, die Menge der von 100 Th. der letzteren durch heisses Wasser gelösten Antheile, dann den Gehalt der Lösung an Proteinstickstoff, die entsprechende Menge des Proteins und der gelösten stickstofffreien Stoffe. Auf Theobromin wurde bei den Analysen keine Rücksicht genommen und ist dieses in die berechnete Menge des Proteins mit eingeschlossen. Dagegen ist bei den Berechnungen die gefundene Menge

Aus vorstehender Tabelle ist wiederum ersichtlich, dass die Behandlung des Cacaos mit Alkalien von wesentlicher Bedeutung für die „Löslichkeit“ der Cacaobestandtheile nicht zu sein scheint, und dürfte diese Löslichkeit von anderen Bedingungen, insbesondere von der Beschaffenheit des verwendeten Rohmaterials abhängig sein. Vergleichen wir beispielsweise Cacao No. 3 und 9, welche beide rund 3,8 Proc. lösliche Aschenbestandtheile enthalten und denen demnach annähernd die gleichen Mengen von Alkalien zugesetzt wurden. Bei No. 3 beträgt die „Löslichkeit“ der fettfreien organischen Substanz ungefähr 32 Proc., bei No. 9 dagegen nur 22 Proc. Ferner ist die Löslichkeit bei dem mit sehr starkem Zusatz von Alkalien versehenen Cacao No. 5 ganz wesentlich geringer als bei No. 2 oder No. 1, welche letztere nicht in dem Maasse mit Alkalien behandelt wurden. Der ohne jeden Zusatz hergestellte Cacao No. 10 hat ungefähr dieselbe Löslichkeit wie No. 8 und 6, unterscheidet sich nur ganz unwesentlich von No. 5 und 11 und übertrifft den mit Alkalien zubereiteten Cacao No. 9 ziemlich erheblich.

Alle diese Thatsachen weisen darauf hin, dass die Einwirkungen der Alkalien auf die „Löslichkeit“ des Cacaos überschätzt sind und die diesbezüglichen Wirkungen grösstentheils auf einer Täuschung beruhen. Mindestens ist durch vorstehende Untersuchungen diese Täuschung in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Der sichere Nachweis über die diesbezügliche Wirkung der Alkalien lässt sich ja leicht erbringen, wenn man die nämlichen Cacaobohnen bez. eine gleichartige Mischung verschiedener Sorten von Cacaobohnen theils mit, theils ohne Zusatz von Alkalien verarbeitet und die fertigen Producte

auf deren Löslichkeit prüft. Es dürfte sich der Mühe lohnen, solche Versuche im Grossbetriebe auszuführen.

Wir wenden uns jetzt zu der Beantwortung der anderen, in der Überschrift gestellten Frage, über den Nachweis eines Zusatzes von Alkalien im fertigen Fabrikat.

Die Verarbeitung des Cacaos geschieht nach einem neulichen Ausspruche des „Vorstandes der deutschen Chokoladefabrikanten“ in Deutschland in der Regel unter Zusatz fixer Alkalien (Potasche, Soda), indess ist auch in einer Anzahl von Fabriken die Beimengung von kohlen-saurem Ammoniak (statt der Potasche oder Soda) üblich. Mir sind Fabriken bekannt, welche Producte in den Handel bringen, die ohne jede Beigabe von Alkalien oder Ammoniak hergestellt wurden, und wird dadurch der Beweis geliefert, dass die Zugabe solcher Stoffe ein unbedingtes Erforderniss nicht ist.

In einer früheren Mittheilung habe ich angegeben (d. Z. 1891 Heft 12), wie die betreffenden Zusätze sich nachweisen lassen durch Bestimmung des vorhandenen Ammoniaks, sowie der löslichen und unlöslichen Phosphorsäure. Ein nicht mit Ammoniak behandelter Cacao enthält stets weniger als 0,1 Proc. Ammoniakstickstoff, während im anderen Falle dieser Gehalt mehr als 0,2 Proc. beträgt. Bezüglich der Phosphorsäure bemerkte ich, dass die Cacaobohnen ziemlich reich an löslicher Phosphorsäure wären und diese Löslichkeit durch Ammoniak, wie auch durch Potasche und Soda beeinträchtigt würde. Aus dem jeweiligen Verhältnisse der löslichen zur unlöslichen Phosphorsäure kann man auf einen Zusatz solcher alkalisch reagirenden Stoffe schliessen.

Heute bin ich in der Lage, meine damaligen Mittheilungen zu ergänzen und zu verbessern. Zur Bestimmung des Ammoniaks habe ich bisher je 2 g von dem Cacao mit Wasser erwärmt, durch Alaun und CuO_2H_2 die Proteinstoffe gefällt und das Filtrat nach Zugabe von Magnesia einer Destillation unterworfen. Nach neueren Versuchen ist die Abscheidung der Proteinstoffe mittels Kupferoxyd in diesem Falle gar nicht nöthig, und verfahre ich jetzt in folgender Weise:

10 g Cacaopulver und hinreichende Mengen gebrannter Magnesia werden in einen Erlenmeyerkolben von 750 cc Rauminhalt gebracht, mit 200 cc Wasser übergossen, die Mischung erhitzt, 20 Minuten lang im Sieden erhalten und die entweichenden Dämpfe in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Das Resultat wird dadurch, dass man 10 g Substanz nimmt, viel genauer als früher. Übereinstimmend mit meinen damaligen Ver-

suchen fand ich, dass der Gehalt an Ammoniakstickstoff bei Verarbeitung des Cacaos mit Ammoniak mehr als 0,25 Proc., im anderen Falle weniger als 0,1 Proc. betrug.

Bei Bestimmung der löslichen Phosphorsäure habe ich früher die Asche des Cacaos mit Wasser extrahirt und sowohl in der Lösung, wie auch im Rückstande die Menge der Phosphorsäure ermittelt. Ich bin zu der Überzeugung gelangt, dass das auf diese Weise erhaltene Resultat bisweilen trügerisch sein kann, indem die zugesetzte Potasche oder Soda unter gewissen Umständen aufschliessend auf einen Theil der unlöslichen Phosphorsäure einwirkt. Es ist unbedingt richtiger, die wässrige Lösung des nicht veraschten Cacaos, welche man sich in der vorhin angegebenen Weise zur Extractbestimmung bereitet hat, auch für die Ermittlung des Gehaltes an löslicher Phosphorsäure zu verwenden.

Auf Grund der in der ersten Tabelle erwähnten Untersuchungen, sowie mit Berücksichtigung früher gemachter Analysen gelange ich bezüglich des Nachweises von Ammoniak oder fixen Alkalien im Cacaopulver zu folgenden Ergebnissen:

1. Der vollständig reine Cacao hat einen geringen Aschengehalt. Beim Übergiessen der Asche mit Säure findet ein Aufbrausen nicht statt. Die Lösung des Cacaos im Wasser enthält ungefähr $\frac{1}{3}$ der sämmtlichen, im Cacao vorhandenen Aschenbestandtheile. Von der Phosphorsäure waren mehr als $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge im wässrigen Extract des Cacaos enthalten. Der Gehalt an Ammoniakstickstoff ist geringer als 0,1 Proc.

2. Durch Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak bei der Fabrikation geht bei Untersuchung der Probe von der Phosphorsäure ein erheblich geringerer Theil als bei reinem Cacao in die wässrige Lösung über. Das Verhältniss ist demnach zu Gunsten der unlöslichen Phosphorsäure verschoben. Die Menge des Ammoniakstickstoffs bezieht sich auf mehr als 0,25 Proc.

3. Ein Zusatz von Potasche oder Soda vermehrt die Menge der Aschenbestandtheile im Allgemeinen und findet nach dem Übergiessen der Asche mit Säure ein starkes Aufbrausen statt. Durch Wasser werden aus dem Cacao die zugesetzten Alkalien extrahirt, der Aschengehalt des Extractes ist demnach höher als bei reinem Cacao. Die Löslichkeit der Phosphorsäure hat meist erheblich abgenommen. Die Menge des Ammoniakstickstoffs ist ungefähr die gleiche wie bei völlig reinem Cacao.