

Nachweis der Solubilisierung und Bestimmung des Solubilisierungsgrades von Kakao

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **23 (1932)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983171>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

werden kann (Healy und Peter). Wenn das Eiklar einen pH unter 9,4 hat, so kann daraus nicht mit Sicherheit geschlossen werden, dass das zugehörige Ei frisch sei. Dagegen kann man bei einem pH von 9,4 oder mehr annehmen, dass das Ei ein Alter von wenigstens acht Tagen habe. Auch die Viskosität und der osmotische Druck, welche im isoelektrischen Punkt ein Minimum aufweisen, sollten mit dem Altern abnehmen. Die Abnahme der Viskosität war aber zu gering, um in der Praxis ein acht- oder ein vierzehntägiges Ei einwandfrei nachweisen zu können. Auch der osmotische Druck veränderte sich kaum und liess überhaupt keine Gesetzmässigkeiten erkennen. Die Ausflockungsfähigkeit sollte im isoelektrischen Punkt am grössten sein. Mit Eiklar wurde im allgemeinen entgegen der Theorie, aber in Uebereinstimmung mit der Entfernung vom isoelektrischen Punkt, eine stärkere Ausfällung bei frischen Eiern erzielt als bei acht- und vierzehntägigen. Starke Ausflockungsfähigkeit mit Alkohol lässt aber nur dann auf das Vorliegen eines frischen Eies schliessen, wenn Kalkeier ausgeschlossen sind. Viskosität und osmotischer Druck zeigten also keine deutlichen Veränderungen während vierzehn Tagen, während sowohl die Wasserstoffionenkonzentration als auch die Ausfällbarkeit von Eiklar auf ein Entfernen vom isoelektrischen Punkt des kristallisierten Albumins infolge Kohlensäureverlustes hinweisen.

Nachweis der Solubilisierung und Bestimmung des Solubilisierungsgrades von Kakao.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Nach der eidgenössischen Lebensmittelverordnung darf nur ein Kakao-pulver als löslicher Kakao bezeichnet werden, welches durch Behandlung mit kohlensauren Alkalien oder mit Dampf aufgeschlossen ist. Löslicher Kakao darf höchstens 3% zugesetztes kohlensaures Alkali enthalten.

Im Ausland sind noch andere Verfahren gebräuchlich. Nach den Leitsätzen zur Beurteilung von Kakao und Kakaoerzeugnissen, die Härtel¹⁾ an der 23. Hauptversammlung deutscher Nahrungsmittelchemiker vorgetragen hat, ist aufgeschlossene Kakaomasse eine mit Alkalien, Carbonaten von Alkalien bzw. alkalischen Erden, Ammoniak oder deren Salzen bzw. mit Dampfdruck behandelte Kakaomasse. Der Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden darf 3% des Rohmaterials nicht überschreiten. Der Aschengehalt mit Alkalien oder alkalischen Erden aufgeschlossenen

¹⁾ Z. U. L., 52, 94, 1926.

Kakaopulvers darf, auf Kakaomasse mit 55% umgerechnet, nicht mehr 8% betragen, während die Höchstgrenze für gewöhnliche Kakaomasse mit 52—58% Fett 5% beträgt.

Aus diesen Leitsätzen ergibt sich, dass der Grad der Solubilisierung in Deutschland aus dem Aschengehalt berechnet wird. Damit werden analytisch eindeutige und übersichtliche Verhältnisse geschaffen. Ob sie in der vorliegenden Fassung genügend genau sind, wird weiter unten erörtert werden.

Da mir von der 8. Kommission zur Revision des schweizerischen Lebensmittelbuches der Auftrag erteilt wurde, eine unserer Lebensmittelverordnung angepasste Vorschrift zur Bestimmung des Solubilisierungsgrades von Kakaopulver aufzustellen, glaubte ich etwas weiter gehen zu sollen. Es war einerseits notwendig, die Solubilisierung qualitativ nachzuweisen, um festzustellen, ob ein als solubilisiert bezeichneter Kakao wirklich entsprechend behandelt worden ist, ferner war nachzuweisen, ob nicht etwa ein verbotenes Verfahren angewendet wurde und schliesslich war der Grad der Solubilisierung festzustellen, um beurteilen zu können, ob der erlaubte Zusatz nicht überschritten wurde.

Die Materialien, welche mir zur Verfügung standen, waren folgende: 7 Sorten Kakaobohnen, welche mir vor Jahren in freundlicher Weise von der Firma Cailler zur Verfügung gestellt worden waren und zwar die Sorten 1. Arriba superieur, 2. Para, 3. Porto Cabello, in der Erde gerottet, 4. Caraque, ebenfalls in der Erde gerottet, 5. Carupano, 6. Accra, 7. St. Thomé. Die Bohnen wurden für die Versuche geschält, entkeimt und im Mörser verrieben.

Sodann verdanke ich Herrn Dr. *Sjöstedt* von der Firma Suchard drei Kakaoproben aus demselben Ausgangsmaterial, von denen nach Angabe die eine (A) unentfettet (Fettgehalt 57,18%), die zweite (B) partiell entfettet (Fettgehalt 23,31%), die dritte (C) ebenso partiell entfettet (Fettgehalt 22,9%) und mit 3% Kaliumcarbonat solubilisiert war.

Aus dem Handel wurden 6 Kakaoproben, 2 holländische und 4 schweizerische verwendet, von denen 4 als solubilisiert bezeichnet waren. Es stellte sich dann heraus, dass alle 6 solubilisiert waren. Schliesslich benützte ich noch 3 Proben Militärschokolade mit 58,2—59,6% Rohrzucker und 17,1—19,5% Fett, von denen sich die erste als schwach solubilisiert, die beiden andern als unsolubilisiert erwiesen.

Alle untersuchten löslichen Kakaoproben waren mit Alkalien bzw. Alkalicarbonaten solubilisiert; mit Dampf behandelte standen mir nicht zur Verfügung. Ich behandelte daher eine Probe, den Kakao A von *Suchard* durch 20 Minuten langes Erhitzen im Autoklaven auf 127°, um damit die notwendigen Reaktionen ausführen zu können.

Vorprüfung auf Solubilisierung.

Um zu prüfen, ob ein Kakao solubilisiert ist oder nicht, kann man folgende Proben vornehmen.

1. Koch- und Sedimentierprobe.

Man rührt 5 g Kakaopulver mit 100 cm³ siedendem Wasser an und beobachtet die Farbe und die Sedimentierungsgeschwindigkeit unter Vergleichung mit authentischem Material. Mit Alkalien stärker solubilisierter Kakao ist dunkler gefärbt und in dünner Schicht klarer, als nicht oder nur schwach solubilisierter. Löslicher Kakao setzt sich auch weniger schnell ab, was am besten beobachtet wird, wenn man die Lösung nach 5 Minuten vorsichtig abgiesst und den Rückstand betrachtet. Mit Dampf solubilisierter Kakao unterscheidet sich in der Farbe nicht allfällig von nicht solubilisiertem, wohl aber in der Sedimentiergeschwindigkeit.

2. Prüfung mit Azolithminpapier nach Farnsteiner.²⁾

2 g des Pulvers werden mit etwa 10 cm³ heissem Wasser übergossen, verrührt und etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ein Tropfen der überstehenden Lösung wird nach dem Absetzen auf Azolithminpapier gebracht und die Reaktion beachtet. Nicht mit Alkalien behandelte Sorten reagieren sauer, mit Alkalien behandelte alkalisch, falls die zugesetzte Alkalimenge nicht zur Neutralisation der Säure unzureichend war.

3. Kapillaritätsprobe.

Dieselbe Probe, wie vorhin, wird so ausgeführt, dass den Tropfen Kakaobrei nicht auf Azolithminpapier, sondern auf Filtrierpapier bringt. Bei mit Alkalien solubilisiertem Kakao entsteht ein mehr oder weniger stark gefärbter rötlichbrauner Ring, bei mit Dampf solubilisiertem und bei unlöslichem meist ein farbloser oder höchstens ganz schwach bräunlicher. Lässt man Ammoniakdampf einwirken, so wird bei mit Alkalien solubilisiertem Kakao die Färbung des Kapillarisats etwas gegen grau hin verschoben, die Färbung der anhaftenden, nicht aufgestiegenen Kakao-schicht wird wenig verändert. Bei nicht behandeltem Kakao geht die eventuell vorhandene leichte Färbung des Kapillarisats in gelblich über oder, falls keine Färbung vorhanden war, tritt jetzt mit Ammoniak eine leicht gelbliche Tönung auf. Die Farbe des zurückgebliebenen Kakaobreis färbt sich gelbbraun bis olive.

Die Probe kann auch folgendermassen ausgeführt werden:

Einige Tropfen der konzentrierten Abkochung werden mit Wasser ungefähr auf das 20-fache verdünnt und mit einem Tropfen Ammoniak versetzt. Bei solubilisiertem Kakao vertieft sich die Farbe etwas, bei nicht solubilisiertem wird sie gelb.

²⁾ Z. U. N. G., 16, 644, 1908.

Mit Dampf solubilisierter Kakao verhält sich ähnlich wie nicht solubilisierter; jedoch wird die Färbung mit Ammoniak weniger stark gelb.

4. Prüfung des Methylalkoholauszugs.

Beim Veraschen von Kakao erhält man in allen Fällen Rückstände, welche gegen Lakmus stark alkalisch reagieren. Behandelt man aber den Kakao mit Alkohol, am besten Methylalkohol, und verbrennt den Auszug, so reagiert die Asche von solubiliertem Kakao stark alkalisch, von unbehandeltem aber kaum. Die Probe wird wie folgt ausgeführt:

Ca. 0,1 g Kakao werden mit 3 cm³ Methylalkohol aufgekocht, zentrifugiert und die Lösung sorgfältig in eine Platinschale gegossen. Man entzündet den Alkohol, lässt ihn wegbrennen und verascht den Rückstand. Die Asche wird in 0,5 cm³ Wasser gelöst und mit neutralem Azolithminpapier geprüft. Mit Alkalien solubilisierter Kakao reagiert stark alkalisch, mit Dampf solubiliertem oder unsolubiliertem Kakao höchstens ganz schwach alkalisch.

5. Jodprobe.

Sie beruht auf der Bildung von etwas Dextrin beim Solubilisierungsvorgang.

Ungefähr 0,03 g Kakaopulver werden in einem Reagensglas mit einigen cm³ Aether geschüttelt und der Aether nach kurzem Centrifugieren abgegossen. Der Rückstand wird mit 2 cm³ Wasser kurz aufgekocht, zentrifugiert und die Lösung in ein neues Reagensglas übergegossen. Bei vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz von $\frac{n}{20}$ -Jodlösung entsteht bei solubiliertem Kakao meist eine violette, violettblaue oder bräunliche, bei nicht behandeltem eine rein blaue oder auch schmutzig blaue Färbung. Da gleichzeitig eine Ausfällung von gelöstem Kakaorot erfolgt, ist die Färbung in manchen Fällen nach kurzem Centrifugieren besser erkennbar; sie ist aber nicht in allen Fällen ganz eindeutig. Tritt die Violettfärbung auf, so kann allerdings mit Sicherheit auf löslichen Kakao geschlossen werden. Beim Auftreten der Blaufärbung ist es hingegen möglich, dass doch auch hier ein solubiliertes Produkt vorhanden ist. Neben den Spuren Dextrin, die sich bei dem Prozesse gebildet haben, kann besonders bei zu langem Kochen, auch zu viel Stärke in Lösung gehen und die Violettfärbung übertönen.

Prüfung auf das Solubilisierungsmittel.

Allfällig verwendete Magnesia wird in der Asche nachgewiesen, wobei man sich vergegenwärtigen muss, dass Kakaobohnen schon bereits ca. 16% MgO in der Asche enthalten.

Zur Vorprüfung auf Ammoniak gibt *Farnsteiner*¹⁾ folgende Vorschrift:

¹⁾ l. c. S. 642.

2 g Kakaopulver werden mit 0,1 g Magnesia und etwa 10 cm³ Wasser in ein Kölbchen gebracht und dies mit einem Stöpsel verschlossen, in dessen unterm Teil ein angefeuchteter Streifen neutrales Azolithminpapier eingeklemmt ist. Man beobachtet, ob innert 10 Minuten eine Blaufärbung entsteht.

Zur Prüfung auf das verwendete Alkali versuchte ich eine beschränkt empfindliche Reaktion auf Kalium auszuführen, so dass der natürliche Kaliumgehalt der Bohnen (ca. 30% K₂O der Asche) noch kaum reagiert, wohl aber bei Pottaschezusatz die Reaktion auftritt. Man kann so vorgehen:

0,2 g Kakao werden abgewogen und verascht; die Asche wird mit 1 cm³ Wasser versetzt und durch ein kleines, benetztes Filterchen filtriert. Das Filtrat wird mit 1 Tropfen Eisessig und einer Spur Weinsäure versetzt und geschüttelt. Falls eine Kaliumverbindung in üblicher Menge zugesetzt worden ist, entsteht innert einigen Minuten ein Niederschlag von Weinstein. Bei nicht behandeltem Kakao entsteht in der Regel höchstens nach längerer Zeit eine ganz geringe Ausscheidung. Ebenso müsste sich mit Soda solubilisierter Kakao verhalten.

Nun ist aber leider diese Reaktion nur beschränkt brauchbar. Bei nur schwach mit Pottasche solubilisierten Produkten kann sie ausbleiben und andererseits gibt es Kakaosorten, welche so kaliumreich sind, dass sie auch ohne Zusatz positiv reagieren. Das war bei unserm Caraque-Kakao der Fall. Hier hätte man wirklich auf einen mit Pottasche solubilisierten Kakao schliessen können. Da nun aber in der Technik nur Mischungen verschiedener Sorten verwendet werden, dürfte doch der Probe nicht aller Wert abzusprechen sein.

Folgendes Schema zeigt, wie sich unsere verschiedenen Kakaosorten den genannten Proben gegenüber verhielten. Die Intensitäten sind darin meist mit Kreuzchen bezeichnet.

Tab. 1. Reaktionen auf Solubilisierung.

Tab. 1.

Reaktionen einiger Kakao- und Schokoladepulver auf Solubilisierung.

	Kakao								Schokolade			Kakao A mit Dampf behandelt
	A	C	1	2	3	4	5	6	1	2	3	
Azolithminprobe nach Farnsteiner	0	+++	++	+++	+	++	++	kaum	Spur	0	0	0
Kapillaritätsprobe	0	+++	++	+++	+	++	+++	++	++	0	0	0
CH ₃ OH-Auszug	Spur	+++	++	+++	++	+++	++	Spur	Spur	0	0	0
Jodprobe	reinblau	violett	rot- violett	bräunlich	bräunlich	bräunlich	bräunlich	violett- blau	violett	reinblau	schmut- zigblau	violett
NH ₃ -Reaktion	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K-Reaktion	0	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0	0

Diese Proben zeigen eindeutig, dass Kakaopulver A und Schokoladepulver 2 und 3 nicht, die Kakaopulver C und 1—5 hingegen alle mit Alkalien behandelt sind. Kakao 6 und Schokolade 1 sind nach der Azolithminprobe von *Farnsteiner* und nach der Probe im Methylalkoholauszug zweifelhaft, nach der Kapillaritätsprobe und der Jodprobe lassen sie auf eine leichte Solubilisierung schliessen. Wir werden sehen, dass die quantitative Bestimmung letzteres bestätigt. Die mit Dampf behandelte Probe ist einzig durch ihre Violettfärbung bei der Jodprobe als solubilisiert zu erkennen.

Mit Ammoniak behandelt ist keine der Proben. Die Kaliumreaktion verläuft bei den nicht solubilisierten Proben negativ, bei den schwach solubilisierten ebenfalls; es entsteht also erst nach längerer Zeit ein geringer Niederschlag. Bei den stärker solubilisierten Proben tritt überall rasch eine positive Reaktion aus; diese Proben sollten also alle mit Pottasche oder allenfalls mit Kalilauge solubilisiert sein; bei No. 5 ist dies jedoch nicht der Fall. Bei den schwach solubilisierten Proben könnte man den Schluss ziehen, die Solubilisierung sei mit Soda erfolgt. Wir werden später sehen, dass auch hier Kaliumcarbonat verwendet worden ist. Die Probe ist eben im allgemeinen nur bei stark solubilisiertem Kakao positiv und ist übrigens, wie erwähnt, im positiven Falle nicht absolut beweisend.

Bestimmung des Solubilisierungsgrades.

a) Versuche ohne Veraschung.

Der Solubilisierungsgrad, die Menge des zugesetzten Alkalis, lässt sich am sichersten entweder aus dem Aschengehalt oder aus der Alkalität der Asche bestimmen, wie das schon von früheren Autoren vorgeschlagen worden ist. Einer Anregung von Prof. *Kreis*† folgend, versuchte ich jedoch zunächst, ob sich die Bestimmung nicht auf einfachere Weise, ohne Veraschung, durchführen liesse. Die Anregung ging dahin, den Kakao mit überschüssiger Säure zu behandeln, die Flüssigkeit zu filtrieren und den Säureüberschuss im Filtrat zurückzutitrieren.

Am besten eignet sich als Indicator Azolithminpapier, obschon auch damit der Umschlag an Schärfe etwas zu wünschen übrig lässt. Wenn man sich dem Neutralpunkt nähert, schlägt die Farbe der Lösung meist allmählich von rötlichbraun in gelbbraun um.

Je 2,5 g des solubilisierten Kakaos C von *Suchard* wurden mit steigenden Mengen $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ (20, 25, 30, 40, 50 cm³) auf 40—50° erwärmt; die Flüssigkeitsmenge wurde mit Wasser auf 50 cm³ ergänzt und nach dem Abkühlen filtriert. Dieselben Versuche wurden mit dem nicht solubilisierten Kakao A ausgeführt, indem aber hier 4,50 g genommen wurden, wodurch gleiche Mengen fettfreie Kakaomasse zur Anwendung kamen. Schliesslich wurden auch je 4,5 g Kakao A mit je 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -NaOH auf

ca. 30° erwärmt, um den Kakao gut zu benetzen und darauf mit 40 bzw. 50 cm³ $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ wie oben behandelt.

Je 40 cm³ Filtrat wurden unter Tüpfeln mit Azolithminpapier zurücktitriert und daraus die Menge Normal-Säure berechnet, welche von 100 g Kakao mit 77,1% fettfreier Masse neutralisiert bzw. zurückgehalten worden war. Durch Multiplikation mit 0,069 ergab sich daraus der Prozentgehalt an zugesetztem K₂CO₃. Man erhielt folgende Resultate:

Tab. 2.

Säureverbrauch von Kakao mit steigendem Säurezusatz. Berechnung des zugesetzten Kaliumcarbonats.

Zugesetzte n-Säure pro 100 g Kakao	80	100	120	160	200
Aufgenommene Säure, Kakao A	17,0	18,4	25,6	27,6	29,6
» » » C	43,6	53,2	60,2	63,8	67,4
Differenz C—A	26,6	34,8	34,6	36,2	40,1
K ₂ CO ₃ aus der Differenz berechnet	1,84	2,40	2,39	2,50	2,77
Säureaufnahme bei Zusatz von je 40 cm ³ $\frac{n}{10}$ -NaOH zu A, entsprechend 2,76 K ₂ CO ₃)	—	—	—	63,8	64,4
Differenz nach Abzug von A	—	—	—	36,2	34,8
% K ₂ CO ₃ aus der Differenz berechnet	—	—	—	2,50	2,40
Fehler, %	—	—	—	0,26	0,36

Mit steigendem Säurezusatz steigt auch die Menge der aufgenommenen Säure bei Kakao A und C. Die Differenz und der daraus berechnete Pottaschezusatz steigt anfangs stark und dann allmählich an. Als maximaler Wert für Kakao C wurde bei Zusatz von 50 cm³ $\frac{n}{10}$ -Säure zu 2,5 g bzw. 200 cm³ $\frac{n}{10}$ zu 100 g ein Pottaschezusatz von 2,77% errechnet.

Der Zusatz von 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -NaOH auf 4,5 g Kakao A (entsprechend der fettfreien Masse von 2,5 g Kakao C) gibt bei Anwendung von 160 bzw. 200 cm³ $\frac{n}{10}$ -Säure auf 100 g 2,5 bzw. 2,4%, als K₂CO₃ berechnet statt 2,76%. Wenn wir nun annehmen wollten, dass derselbe Fehler bei dem solubilisierten Kakao C eingetreten sei, so müssten wir den Wert 2,77 um 0,36 erhöhen und fänden 3,13%. Dieser Wert würde mit dem angegebenen Zusatz von 3% gut übereinstimmen; er ist aber trotzdem falsch. Wie weiter unten gezeigt werden soll, enthält dieser Kakao in Wirklichkeit ungefähr 4% K₂CO₃-Zusatz.

Es wurden nun 6 Kakaopulver des Handels untersucht. Je 2,5 g wurden mit 50 cm³ $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ behandelt, da ja ein möglichst grosser Ueberschuss die besten Werte zu liefern scheint.

Aus der Untersuchung des Kakaos A ergab sich eine Säurebindung von ca. 0,38 cm³ $\frac{n}{10}$ für jedes % fettfreie Kakaomasse. Wir machen also vom erhaltenen Säurewert diesen Abzug und rechnen den Rest durch Multiplikation mit 0,069 in K₂CO₃ um. Da No. 5 jedoch mit Na₂CO₃ behandelt ist, müssen wir hier den Faktor 0,053 anwenden.

Die nächste Tabelle gibt unsere Werte wieder. Ich greife vor und setze darunter ebenfalls die aus der Asche und der Alkalität berechneten Werte (Vergl. Tab. 9).

Tab. 3.

Berechnung des Alkalizusatzes einiger Kakaopulver des Handels aus der Säurebindung, der Asche und der Alkalität.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Säureaufnahme	55,6	59,4	53,6	51,4	57,4	40,0
Abzug für die fettfreie Kakaomasse	30,3	31,1	29,5	28,4	29,8	28,3
Differenz für Alkalizusatz	25,3	28,3	24,1	23,0	27,6	11,7
K ₂ CO ₃ aus der Differenz berechnet .	1,75	1,96	1,67	1,59	—	0,81
Na ₂ CO ₃ » » » » .	—	—	—	—	1,47	—
K ₂ CO ₃ aus der Asche berechnet . .	4,02	3,30	3,23	2,49	—	1,31
Na ₂ CO ₃ » » » » .	—	—	—	—	1,99	—
K ₂ CO ₃ aus der Alkalität berechnet .	3,91	3,47	2,97	2,59	—	1,14
Na ₂ CO ₃ » » » » .	—	—	—	—	1,97	—

Die aus der Säurebindung berechneten Werte sind durchweg viel zu niedrig. Der Fehler beträgt, wenn wir die aus der Asche berechneten Werte als richtig annehmen 56,5, 40,8, 48,2, 36,1, 26,0 und 38,8%. Am geringsten ist der Fehler bei dem mit Soda solubilisierten Kakao No. 5. Das Kation scheint also von Bedeutung zu sein. In Uebereinstimmung damit haben wir auch beim eigenen Zusatz von NaOH einen relativ kleinen Fehler (13%) gefunden.

Diese Versuche wurden nun aufgegeben. Ich wende mich den Aschen- und Alkalitätsbestimmungen zu. Ohne die Untersuchungen *Farnsteiners* eingehender zu besprechen, gehe ich zu den eigenen Versuchen über.

Im Prinzip ging ich ähnlich vor, wie in meiner Arbeit «Bestimmung der Mineralstoffalkalität von Lebensmitteln»³⁾ beschrieben ist. Bei der Veraschung muss möglich vermieden werden, dass Flammengase während zu langer Zeit einwirken, da sie etwas Schwefelsäure mit sich führen. Wenn also ein Zusatz von Alkalilösung gemacht wird, was bei allen nicht bereits mit Alkali solubilisierten Kakaos geschieht, nimmt man das Eindampfen am besten in einem elektrischen Trockenschrank oder auf einer mässig erhitzten Kochplatte vor. Die Veraschung erfolgt im Muffelofen. Um den Kakao besser benetzbar zu machen, wird er vor dem Alkalizusatz mit etwas Alkohol befeuchtet; aber auch da, wo ein Alkalizusatz nicht erfolgt, ist das Befeuchten mit Alkohol günstig, weil man das Pulver dann besser auf dem Boden der Schale gleichmässig verteilen kann. Dadurch wird die Verbrennung sehr beschleunigt.

Die Alkalitätsbestimmung erfolgt im Prinzip so, dass die Asche in einem Ueberschuss an $\frac{n}{10}$ -Säure gelöst und der Ueberschuss mit $\frac{n}{10}$ -Lauge zurücktitriert wird. Durch Zusatz von Chlorcalcium und Benützung von

³⁾ Mitt., 7, 81, 1916.

Phenolphthalein als Indicator wird erreicht, dass alle drei H der Phosphorsäure titriert werden, dass also ein tertiäres Phosphat resultiert. Man erhält so die wahre oder *Farnsteiner'sche* Alkalität auf einfachere Weise, als nach der Vorschrift von *Farnsteiner*.

b) Bestimmung der löslichen Asche und der löslichen Alkalität.

Ich führte zunächst Bestimmungen im löslichen und unlöslichen Anteil der Asche gesondert aus.

Je 2,5 g im Mörser zerriebene Kakaobohnen wurden mit 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -NaOH im elektrischen Trockenschrank eingedampft und im Muffelofen verascht. Die Asche wurde mit heissem Wasser ausgezogen und die Lösung durch ein aschefreies Filter filtriert. Man wusch die Asche mehrmals mit heissem Wasser aus. Der Rückstand wurde nochmals verbrannt und gewogen, der Auszug im elektrischen Trockenschrank eingedampft, gegläht und gewogen.

Beide Rückstände wurden nun in überschüssiger $\frac{n}{10}$ -Salz- oder Schwefelsäure gelöst und nach dem Wegkochen der Kohlensäure und gründlichem Abkühlen mit Lauge zurücktitriert unter Zusatz von CaCl₂ und Phenolphthalein. Die anfänglich zugesetzte Lauge wurde vom löslichen Anteil abgezogen. Man fand folgende Werte als cm³ n-auf 100 g Kakao berechnet:

Tab. 4.

*Lösliche und unlösliche Asche und Alkalität von geschälten Kakaobohnen.
Gesamtasche und Alkalität von Schalen.*

Nr.	Sorte	Asche				Alkalität				Schalen	
		löslich	unlöslich	Gesamte	Gesamte, auf fettfr. Masse ber.	löslich	unlöslich	Gesamte	Gesamte, auf fettfr. Masse ber.	Asche	Alkalität
1.	Arriba . . .	1,58	1,36	2,94	5,33	-17,4	+14,2	-3,2	- 5,8	+ 7,77	+ 72,9
2.	Para . . .	1,73	1,31	3,04	5,51	-12,5	+13,8	+1,3	+ 2,4	+ 6,60	+ 61,8
3.	Porto Cabello	1,78	1,44	3,22	5,84	-11,0	+17,2	+6,2	+11,2	+19,83	+101,8
4.	Caraque . . .	1,84	1,73	3,57	6,50	- 9,0	+13,6	+4,6	+ 8,4	+22,25	+ 78,7
5.	Carupano . . .	1,74	1,51	3,25	5,90	-12,1	+15,9	+3,8	+ 6,9	+ 7,88	+104,3
6.	Accra . . .	1,69	1,05	3,74	4,99	-14,0	+17,2	+2,8	+ 5,1	+ 6,30	+ 72,3
7.	St. Thomé . .	1,59	0,80	2,39	4,35	-17,2	+14,8	-2,4	- 4,4	+ 7,60	+ 64,6

Bei den Berechnungen auf fettfreie Kakaomasse wurde ein Fettgehalt von 55 % angenommen.

Meine Werte für die lösliche Alkalität sind mit denjenigen von *Farnsteiner* nicht zu vergleichen. *Farnsteiner* veraschte ohne alkalische Zusätze und fand daher überall mit einer Ausnahme schwach positive Werte, während ich, um Verlust an sauren Bestandteilen zu vermeiden, unter Alkalizusatz verasche und nach Abzug des Zugewetzten überall stark negative Werte finde.

Die unlösliche Alkalität ist überall stark positiv, die Gesamtalkalität, in diesem Fall durch Addition der löslichen und unlöslichen berechnet, ist in 2 Fällen negativ, sonst stets positiv.

Die Aschen- und Alkalitätszahlen der Kakaoschalen zeigen, dass die Asche besonders bei Anwesenheit von in der Erde gerotteten Bohnen (No. 3 und 4) stark erhöht werden kann und dass die Alkalität durch Schälenszusatz stets erhöht wird.

Die folgende Tabelle gibt die Aschen- und Alkalitätszahlen der drei von der Firma *Suchard* erhaltenen Kakaoproben wieder. A ist die unentfettete Kakaomasse, B ist partiell entfettet, C ist partiell entfettet und soll mit 3% K_2CO_3 solubilisiert worden sein.

Tab. 5.

Asche und Alkalität in drei Proben Kakao.

	A	B	C
% Fett	57,18	23,31	22,86
Pottaschezusatz nach Angabe, %	—	—	3,00
% Asche			
Lösliche Asche	1,45	2,99	6,69
Differenz C—B = K_2CO_3			3,70
Unlösliche Asche	0,90	1,66	1,75
Gesamte Asche	2,35	4,65	8,44
Differenz C—B = K_2CO_3			3,79
Gesamtasche, auf fettfreie Masse berechnet	5,50	6,07	—
Alkalität, cm³ normal auf 100 g			
Lösliche Alkalität	—12,2	—14,5	+47,0
Differenz C—B			+61,5
Daraus % K_2CO_3 berechnet			4,22
Lösliche Alkalität, auf fettfreie Masse berechnet	—28,5	—18,9	—
Unlösliche Alkalität	+19,2	+31,6	+26,2
Gesamte Alkalität (berechnet)	+ 7,0	+17,2	+73,2
Differenz C—B			+56,0
Daraus % K_2CO_3 berechnet			3,88
Gesamte Alkalität, auf fettfreie Masse berechnet	15,4	22,3	—

Der Pottaschezusatz ist, aus der Differenz der löslichen Aschen B und C berechnet 3,70, aus der Gesamtasche berechnet 3,79%; aus der löslichen Alkalität finden wir 4,22 und aus der Gesamtalkalität 3,88.

Die Kakaoprobe C enthält also nicht 3% Pottaschezusatz, wie es angegeben ist, sondern bedeutend mehr. Eine ungenügende Uebereinstimmung finden wir auch bei der Berechnung unserer Werte auf fettfreie Kakaomasse. Hier sollte man bei den Mustern A und B dieselben Werte erwarten. B ist jedoch um 0,57% aschereicher und stimmt auch bezüglich der Alkalitäten schlecht. Die Ursache dieser Differenzen ist nicht klar.

Die Bestimmung der löslichen Alkalität leidet an dem Umstand, dass es schwierig ist, die löslichen Stoffe quantitativ auszuziehen. Bei den vorliegenden Versuchen wurde dies nicht genügend beachtet, es wurde zu wenig weitgehend extrahiert. Bei den nächsten Versuchen zog man

die Asche mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat neutrales Azolithminpapier nicht mehr bläulich färbte. Es waren 10—15 Filterfüllungen nötig.

Es wurden je 2,5 g Kakao B einerseits ohne Pottaschezusatz, andererseits mit 2,80% Pottasche verbrannt. In beiden Fällen wurde der übliche Zusatz von 10 cm³ $\frac{N}{10}$ -NaOH gemacht, der bei der Berechnung wieder abgezogen wurde. Daneben wurde auch wieder der solubilisierete Kakao C verarbeitet. Man fand folgende Werte:

Tab. 6.

Lösliche Alkalitäten ohne und mit Zusatz von Pottasche.

	Lösl. Alkalität	Differenzen	% K ₂ CO ₃
1. Kakao B, ohne Zusatz . . .	-5,1 -6,4		
2. Kakao B, mit 2,80% K ₂ CO ₃	33,5 37,4	38,6 39,9 42,5 43,8	2,67 2,75 2,98 3,03
Fehler			-0,13 -0,05 +0,13 +0,23
Mittlerer Fehler			+0,09
3. Kakao C, ohne Zusatz . . .	55,9 53,4	61,0 58,5 62,3 59,8	4,20 4,05 4,30 4,13
Fehler			+1,20 +1,05 +1,30 +1,13
Mittlerer Fehler			+1,17

Aus den Doppelanalysen ergeben sich je 4 Differenzen, je nachdem man den einen oder andern Wert von 1 vom höhern oder niedrigeren Wert von 2 bzw. 3 abzieht. Die Fehler bewegen sich bei den Versuchen mit eigenem Pottaschezusatz zwischen -0,13 und +0,23 und machen im Durchschnitt +0,09% aus. Bei dem solubilisierten Produkt C betragen die Fehler +1,05 bis 1,30, im Durchschnitt +1,17% gegenüber dem angegebenen Wert, wodurch der Befund der Tab. 3 bestätigt wird.

Verglichen mit der vorhergehenden Versuchsreihe ist die Alkalität hier mehr nach der positiven Seite hin verschoben. Durch das intensivere Auswaschen ist also mehr Alkali in Lösung gegangen.

Der Bestimmung der löslichen Alkalität haftet ein gewisses individuelles Moment an, welches im gründlichern oder weniger gründlichen Auswaschen liegt. Im Folgenden wurde daher nur noch die Gesamtalkalität bestimmt.

c) Gesamtasche und Alkalität.

Ueber den Grad der Genauigkeit der Bestimmung der Gesamtalkalität mögen folgende Versuche orientieren:

Der unlösliche Kakao A wurde mit 1,5, 2,27 und 3,0% K₂CO₃ versetzt und verbrannt. Daneben erfolgte überall der übliche Zusatz von NaOH. Man fand nach Abzug der NaOH folgende Werte:

Tab. 7.

% zugesetztes K ₂ CO ₃	0	1,5	2,27	3,0
Alkalität	10,4	37,6	43,3	54,2
Nach Abzug von 10,4	—	22,2	32,9	43,8
% K ₂ CO ₃	—	1,54	2,27	3,03
Fehler	—	+ 0,04	0	+ 0,03

Die zugesetzte Pottasche wurde hier überall mit grosser Genauigkeit wiedergefunden. Auch der folgende Versuch befriedigte.

Der Kakao A wurde das eine Mal mit den üblichen $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -NaOH auf 2,5 g, das andere Mal mit weiteren 10 cm^3 , entsprechend 2,12% Natriumcarbonat, verbrannt. Man fand nach Abzug von je 10 cm^3 zugesetzter Lauge die Alkalitäten 12,2 und 22,6. Die Differenz von $10,4 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ macht auf 100 g Kakao $41,6 \text{ cm}^3 n$ entsprechend 2,20% Na_2CO_3 aus. Der Fehler beträgt somit $+0,08\%$ Na_2CO_3 .

Nun wurde ein Kakao des Handels mit 3% Pottasche versetzt und untersucht. Man fand ohne diesen Zusatz eine Alkalität von $70,8 \text{ cm}^3 n$ auf 100 g, mit Zusatz 116,8. Die Differenz beträgt $46,0 \text{ cm}^3$, entsprechend 3,18% K_2CO_3 . Der Fehler beträgt somit $+0,18\%$.

Falls die Alkalität des Ausgangsmaterials bekannt ist, lässt sich also der Zusatz aus der Alkalität recht genau berechnen. Leider aber ist die Alkalität der einzelnen Kakaosorten, wie wir in Tab. 4 gesehen haben, recht wechselnd. Da die dort erhaltenen Gesamtalkalitäten aus der Summe der löslichen und unlöslichen Alkalität berechnet worden waren, bestimmte ich sie aufs neue, denn es ist wohl denkbar, dass beim nochmaligen Glühen der gründlich ausgelaugten Asche Umsetzungen (vielleicht Bildung von Metaphosphat) eintreten könnten, welche die Alkalität beeinflussen. Wie die folgenden Zahlen zeigen, fielen die direkt bestimmten Gesamtalkalitäten wirklich noch verschiedener aus, als die oben berechneten. Man fand folgende Wert:

Tab. 8.

Gesamtalkalität einiger Kakaosorten.

Sorte:	1. Arriba	2. Para	3. Porto Cabello	4. Caraque	5. Carupano	6. Accra	7. St. Thomé
Gesamte Alkalität . . .	-3,0	1,0	16,6	9,4	10,6	2,2	-2,0
Alkalität auf fettfr. Masse	-5,5	1,7	30,2	17,0	19,3	4,0	-3,6

Die Werte differieren um ca. 20 Einheiten; sie sind besonders für die Sorten Para, Porto Cabello und Caraque bedeutend höher, als die früher gefundenen. Im Durchschnitt haben wir die Alkalität 5,0, oder auf fettfreie Masse bezogen 9,0. Es ist nun aber nicht ohne weiteres erlaubt, diesen Durchschnitt unsern Berechnungen zu Grunde zu legen. In der Technik werden ja stets verschiedene Kakaosorten gemischt.

Um dem Fabrikanten nicht unrecht zu tun, werden wir uns an einen Wert halten müssen, welcher in der Nähe des Höchstwertes liegt.

In der nächsten Tabelle bringen wir die Aschen- und Alkalitätswerte einiger Kakaosorten des Handels (Siehe Tab. 1) und wollen versuchen, daraus das zugesetzte Alkalicarbonat zu berechnen. Die Alkalitäten A und C der Musterkakaos von *Suchard* wurden auch wieder bestimmt.

Tab. 9.

Untersuchung von Kakao und Schokolade des Handels.

Berechnung des zugesetzten Kaliumcarbonats aus der Asche und der Alkalität.

No.	Fettfreie Masse	Asche %	Aschenabzug	Differenz % K_2CO_3	Alkalität $cm^3 n$	Alkalitätsabzug	Differenz	% K_2CO_3	Differenz K_2CO_3 aus Asche - aus Alkalität
A.	42,8	2,32	2,35	-0,03	11,0	10,7	0,3	0,02	-0,05
C.	77,1	8,32	4,25	4,07	81,0	19,4	61,6	4,24	-0,17
1.	79,6	8,40	4,38	4,02	77,3	20,0	57,3	3,91	+0,11
2.	81,7	7,80	4,50	3,30	70,8	20,5	50,3	3,47	-0,17
3.	77,4	7,49	4,26	3,23	62,5	19,4	43,1	2,97	+0,26
4.	74,8	6,60	4,11	2,49	56,3	18,7	37,6	2,59	-0,10
5.	78,2	6,74	4,75	1,99	56,7	19,6	37,1	2,56	-0,57
6.	74,3	5,41	4,10	1,31	35,2	18,6	16,6	1,14	+0,17
Militärschokolade, auf Kakao berechnet									
1.	59,1	5,01	3,25	1,76	24,3	14,8	9,5	0,66	+1,10
2.	55,9	3,55	3,07	0,48	12,6	13,8	-1,2	-0,08	+0,56
3.	51,9	3,50	2,85	0,65	11,2	12,8	-1,6	-0,11	+0,76

Wir legen unsern Berechnungen einen mittlern Aschengehalt von 5,5% und eine mittlere Alkalität von 25, berechnet auf fettfreie Kakao-masse, zu Grunde. Die 3 Militärschokoladenpulver mit Zuckergehalten von 58,2, 59,7 und 59,5% wurden auf zuckerfreie Masse, also auf Kakao, umgerechnet.

Für jedes Prozent fettfreie Kakaomasse wurde somit 0,055 von der Asche, bzw. 0,25 von der Alkalität abgezogen. Der Rest gibt bei der Asche direkt % zugesetztes Alkalicarbonat an. Bei der Alkalität muss die Differenz mit 0,069 multipliziert werden, um % zugesetztes K_2CO_3 oder mit 0,053, um % zugesetztes Na_2CO_3 zu berechnen.

Mit den Vorreaktionen (Siehe Tab. 1) stimmen die Resultate im allgemeinen gut überein. Nur in einem Punkt ist eine Differenz. Kakao No. 5 wurde nach der Vorreaktion als mit Kaliumcarbonat behandelt bezeichnet; wenn wir aber die Alkalität auf diese Verbindung umrechnen, finden wir einen gegenüber der Bestimmung aus der Asche um 0,57 zu hohen Wert. Rechnen wir die Alkalität aber auf Natriumcarbonat um, so stimmen die beiden Werte gut überein. Es ist also hier im Gegensatz zu allen übrigen Proben nicht mit Kalium-, sondern mit Natriumcarbonat gearbeitet worden. Dass die Vorprobe bei kaliumreichen Ausgangsmaterialien auch ohne künstlichen Zusatz positiv ausfallen kann, ist ja bereits erwähnt worden.

Die beiden Berechnungsarten des Zusatzes, aus der Asche und aus der Alkalität, stimmen bei Verwendung unserer beiden, mit einer gewissen Willkür gewählten Faktoren bei den Kakaoproben gut überein. Die grössten Differenzen betragen 0,17 nach der einen und 0,26% nach der

andern Seite. Bei den Schokoladeproben finden wir jedoch eine viel schlechtere Uebereinstimmung. Der Grund scheint darin zu liegen, dass eine Voraussetzung zu der Berechnung, dass nämlich aschefreier Rohrzucker verwendet wird, sich nicht absolut realisieren lässt. Jeder Aschengehalt des Zuckers muss den aus der Aschenbestimmung errechneten Wert erhöhen, während der aus der Alkalität errechnete nur beeinflusst wird, falls der Zucker eine positive oder negative Alkalität besitzt.

Nach *König* schwankt der Aschengehalt von Gebrauchszucker zwischen 0,01—1,35% und beträgt im Mittel 0,04%. Ich habe einen mir gerade zur Verfügung stehenden reinen Kristallzucker auf Asche und Alkalität untersucht. Der Aschengehalt betrug, unter NaOH-zusatz verascht, 0,014%, die Alkalität 0,11 cm³ $\frac{n}{10}$ auf 100 g. Aus der Alkalität würden sich 0,0077% K₂CO₃ berechnen. Diese Werte sind ja nun allerdings so niedrig, dass der vorliegende Zucker praktisch ohne Einfluss auf die Analyse wäre. Sie zeigen aber, dass der aus der Alkalität errechnete Wert niedriger ist, als der aus dem Aschengehalt errechnete. Sollte also Zucker mit etwas höherem Aschengehalt verwendet werden, so müssten sich aus der Asche höhere Pottaschzusätze berechnen lassen, als aus der Alkalität. Wir finden denn auch bei den 3 Schokoladen um 0,56—1,1% höhere Werte nach der Aschenbestimmung, als aus der Alkalität. Da No. 2 und 3 nach den Vorreaktionen und nach der Alkalitätsstimmung nicht solubilisiert sind, müssen wir die aus der Asche erhaltenen Werte hier als um ihren vollen Betrag zu hoch taxieren. Bei dem schwach solubilisierten Produkt No. 1 finden wir gar 1,1% mehr Alkali-carbonat aus der Asche, als aus der Alkalität.

Natürlich sprechen diese Resultate nicht gegen die Richtigkeit der Methode; denn diese ist ja eben für Kakao, nicht für Schokolade berechnet. Da ich nicht in der Lage war, eine grössere Anzahl unsolubilisierter Kakaoproben zu erlangen, untersuchte ich nun noch einiger Schokoladen von verschiedenen Fabriken, wovon die erste ein billigeres Produkt, die übrigen Qualitätserzeugnisse waren. Der Zuckergehalt schwankte zwischen 49,8—57,3, der Fettgehalt zwischen 25,5—32,6%. Die nächste Tabelle gibt die Resultate wieder, bezogen auf zuckerfreie Masse, also auf Kakao:

Tab. 10.

Asche und Alkalität von Handelsschokoladen, bezogen auf zuckerfreie Masse.

No.	Fettfreie Masse	Asche %	Aschenabzug	Differenz % K ₂ CO ₃	Alkalität	Alkalitätsabzug	Differenz	‰ K ₂ CO ₃	Differenz K ₂ CO ₃ aus Asche - aus Alkalität
1.	40,2	2,47	2,21	+0,26	5,6	10,1	-4,5	-0,31	-0,57
2.	37,4	2,13	2,05	+0,08	7,1	9,4	-2,3	-0,16	-0,24
3.	34,6	2,16	1,96	+0,20	5,8	8,7	-2,9	-0,20	-0,40
4.	39,2	2,28	2,15	+0,13	1,6	9,8	-8,2	-0,56	-0,69
5.	34,9	1,90	1,92	-0,02	3,0	8,8	-5,8	-0,39	-0,37

Auch hier haben wir mit einer Ausnahme aus dem Aschengehalt leicht positive Werte erhalten, aus der Alkalität leicht negative.

Nach den deutschen Leitsätzen⁴⁾ hinterlässt nur gepulvertes oder mit Ammoniak bzw. mit Dampfdruck hergestelltes Kakaopulver, auf Kakaomasse mit 55% Fett umgerechnet, 3—5% Asche. Mit Alkalien oder alkalischen Erden aufgeschlossenes Kakaopulver darf, auf Kakaomasse mit 55% umgerechnet, nicht mehr als 8% Asche hinterlassen.

Ein Aschengehalt von 5%, auf Kakaomasse mit 55% Fett berechnet, würde einem Aschengehalt von 11,1% der fettfreien Kakaomasse entsprechen. Wollten wir einen solchen Aschengehalt unsern Analysen zu Grunde legen, so würden wir bei unsern 5 Schokoladesorten folgende Zusätze errechnen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Aschengehalt	2,41	2,25	2,15	2,36	2,15
Aschenabzug, 0,111% pro g fettfr. Masse	4,47	4,15	3,96	4,92	3,99
Differenz, zugesetztes Alkalicarbonat . .	-2,06	-1,90	-1,81	-2,56	-1,84

Wir finden überall stark negative Werte. Das bedeutet nichts anderes, als dass man 1,81—2,56% Alkalicarbonat zu diesen Produkten zusetzen könnte, ohne dass die Analyse einen Zusatz feststellen liesse. Man könnte also ruhig diesen Betrag zu viel, bei No. 4 also 5,56% Carbonat statt der erlaubten 3% zusetzen, ohne dass das Produkt zu beanstanden wäre. Diese Normen sind also vollständig unbrauchbar; es sind viel zu hohe Aschengehalte als Norm angenommen.

Es ist ja gewiss ein Gebot der Billigkeit, bei der Beurteilung nicht allzu streng zu verfahren, damit etwas extreme Produkte, falls sie reell sind, nicht Gefahr laufen, beanstandet zu werden. Deshalb möchte ich empfehlen, eine Beanstandung erst erfolgen zu lassen, wenn der errechnete Zusatz 3,5% (statt 3%) übersteigt.

Zusammenfassung der Methode.

Zusammenfassend möge die Untersuchungsmethode nochmals wiedergegeben werden, wie ich sie zur Aufnahme in das schweizerische Lebensmittelbuch empfehlen möchte.

Nachweis der Solubilisierung von Kakaopulver.

Ungefähr 0,03 g Kakaopulver werden in einem Reagensglas mit einigen cm³ Aether geschüttelt und der Aether nach kurzem Zentrifugieren abgegossen. Der Rückstand wird mit 2 cm³ Wasser kurz aufgekocht, zentrifugiert und die Lösung in ein neues Reagensglas übergossen. Bei vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz von $\frac{n}{20}$ -Jodlösung entsteht bei solubilisiertem Kakao meist eine violette, violettblaue oder

⁴⁾ Siehe *Hürtel*, Z. U. L., 52, 95, 1926.

bräunliche, bei nicht behandeltem eine rein blaue oder auch schmutzig blaue Färbung. Da gleichzeitig eine Ausfällung von gelöstem Kakaorot erfolgt, ist die Färbung in manchen Fällen nach kurzem Zentrifugieren besser erkennbar.

Die Probe ist im allgemeinen für mit Dampf und mit Alkalien aufgeschlossene Produkte verwendbar, kann aber bei schwach solubilisierten gelegentlich versagen.

Die Prüfung auf Alkalizusatz geschieht in folgender Weise:

Ca. 0,1 g Kakao werden mit 30 cm³ Methylalkohol aufgekocht, zentrifugiert und die Lösung sorgfältig in eine Platinschale übergossen. Man entzündet den Alkohol, lässt ihn wegbrennen und verascht den Rückstand. Die Asche wird in 0,5 cm³ Wasser gelöst und mit neutralem Azolithminpapier geprüft. Mit Alkalien solubilisierter Kakao reagiert stark alkalisch, mit Dampf solubilisiertem oder unsolubilisierter Kakao höchstens ganz schwach alkalisch.

Die Reaktion gegen Azolithmin nach viertelstündigem Erhitzen im Wasserbad von etwas Kakao mit der 5-fachen Menge Wasser lässt stärker mit Alkalien behandelte Produkte erkennen, schwach solubilierte aber nicht immer mit Sicherheit.

Zur Prüfung der Solubilisierung mit Ammoniak⁵⁾ werden 2 g Kakao-pulver mit 0,1 g Magnesia und 10 cm³ Wasser in ein Kölbchen gebracht und dieses mit einem Stöpsel verschlossen, in dessen unterm Teil ein angefeuchteter Streifen Azolithminpapier eingeklemmt ist. Tritt innert 10 Minuten eine deutliche Blaufärbung ein, so ist der Kakao mit Ammoniak behandelt worden.

Solubilisierung durch Magnesia wird durch Untersuchung der Asche nachgewiesen. Unbehandelter Kakao enthält ca. 16% MgO in der Asche.

Bestimmung des zur Solubilisierung zugesetzten Alkalicarbonats.

a) Durch Bestimmung der Asche.

2,5 g Kakao werden im Muffelofen vorsichtig verascht, am besten nach Befeuchten mit Alkohol und Abbrennen desselben. In der Regel ist es notwendig, die Kohle auszulaugen, worauf man den Rückstand fertig verbrennt. Man setzt den Auszug zu der Asche, dampft ein, glüht kurz und wägt die Asche.

Für jedes % fettfreie Kakaomasse wird 0,055% von der Asche abgezogen. Der Rest entspricht dem zugesetzten Alkalicarbonat.

⁵⁾ Farnsteiner, Z. U. N. G., 16, 642, 1908.

b) Durch Bestimmung der Aschenalkalität.

Man kann zur Bestimmung die gewogene Asche verwenden. Man versetzt sie mit überschüssiger $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure, erhitzt ungefähr 10 Minuten auf dem Wasserbad, spült den Inhalt der Schale in einen Erlenmeyerkolben und setzt einen Tropfen Methylorangelösung zu, um sich zu überzeugen, dass die Schwefelsäure wirklich im Ueberschuss vorhanden ist. Man kocht nun unter Zusatz einiger Bimssteingranula⁶⁾ einige Minuten, um die Kohlensäure zu vertreiben, kühlt gründlich ab und titriert mit Natronlauge zurück unter Zusatz von Phenolphthalein und 2—3 cm³ konzentrierter, neutraler Chlorcalciumlösung bis zur deutlichen, bleibenden Rotfärbung.

Falls die Asche nicht bestimmt werden soll, ist das Eindampfen des wässerigen Auszugs nicht nötig. Nach dem Ausziehen der Kohle und Verbrennen des Rückstandes wird dieser direkt mit überschüssiger $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhitzt und dann dem wässerigen Auszug zugesetzt.

Die verbrauchte Natronlauge wird nach genauer Titerstellung mit Phenolphthalein von der angewendeten Schwefelsäure abgezogen und die Differenz durch Multiplikation mit 4 in cm³ n pro 100 g Kakao umgerechnet.

Die Berechnung des Alkalizusatzes geschieht wie folgt: Für jedes g fettfreie Kakaomasse wird 0,25 cm³ von der Alkalität abgezogen. Die Differenz gibt durch Multiplikation mit 0,069 das zugesetzte Kaliumcarbonat oder durch Multiplikation mit 0,053 das zugesetzte Natriumcarbonat in Prozenten. Die Berechnung ist auf ca. 0,5% genau.

Die Frage, ob Kalium- oder Natriumcarbonat zugesetzt worden ist, lässt sich am sichersten beantworten durch gleichzeitige Berechnung des Zusatzes aus der Asche und aus der Alkalität. Je nach dem verwendeten Alkali stimmt die Berechnung mit Hilfe des Faktors 0,069 oder 0,053 mit der Berechnung aus der Asche überein.

⁶⁾ Der Bimsstein muss mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und schwach ge-
glüht sein.