

# Zur Frage der quantitativen Kakaoschalenbestimmung in Kakaopulver auf der Grundlage verschiedener Pektinwerte

Autor(en): **Mosimann, Gustav**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **36 (1945)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982825>

## **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.

# Zur Frage der quantitativen Kakaoschalenbestimmung in Kakaopulver auf der Grundlage verschiedener Pektinwerte

Von *Gustav Mosimann*

(Aus dem Laboratorium der AG. Chocolat Tobler, Bern)

*Pritzker* und *Jungkunz*<sup>1)</sup> kommen auf Grund einer Untersuchung über Kakao und Schokoladen zum Schluss, dass eventuell der Unterschied im Pektingehalt von Kakaoschalen und Kern als Kriterium zur Beurteilung eines unerlaubten Schalengehaltes in Kakaoprodukten herbeigezogen werden könnte. Da diesen Autoren das entsprechende Untersuchungsmaterial nicht in ausreichendem Masse zur Verfügung steht, begnügen sie sich mit der Bekanntgabe einiger weniger Zahlen. Sie fanden 3,8 % Pektin im Kakaokern der Sorte Puerto Cabello (Venezuela), 2,1 % in einem nicht aufgeschlossenen Kakao des Handels und 6,3 % in Kakaoschalen unbekannter Herkunft. Da aber nur die auf fett- und wasserfreie Substanz berechneten Werte vergleichbar sind, habe ich sie, auf Grund von Durchschnittsgehalten an Fett und Feuchtigkeit, auf diese Basis umgerechnet und erhalte folgendes Bild:

	Pektin	(Schleimstoffe)
Kakaokern (Puerto Cabello)	8,5 %/o	(6,5 %/o)
Kakao des Handels	2,8 %/o	(5,2 %/o)
Kakaoschalen des Handels	7,0 %/o	(4,1 %/o)

*Knapp* und *Churchman*<sup>2)</sup> geben ihrerseits für nicht fermentierte sowie aufbereitete Akkrabohnen folgende Werte, berechnet auf fett- und wasserfreie Substanz, an:

	Unfermented Cotyledons	Fermented Cotyledons
Pectins	5,20 %/o	9,52 %/o
Mucilage and gums	0,88 %/o	4,26 %/o

und in Akkraschalen von geröstetem, fermentiertem Kakao:

Pectins	8,0 %/o
Mucilage	9,0 %/o

Leider ist nicht recht ersichtlich, wie diese Zahlen für den erwähnten Zweck verwendet werden könnten. Der Rohfasergehalt von Kern und Schalen, der durchschnittlich in einem gegenseitigen Verhältnis von 1/2,7 steht, bietet immer noch eine sicherere Grundlage zur Beurteilung von Schalenzusätzen, namentlich im Verein mit der mikroskopischen Ausmessung der Sklereidenverbände nach

*M. Wagenaar*<sup>3)</sup>). Doch da diese beiden Verfahren etwas zeitraubend sind, ist der Schokolade- und Kakaoanalytiker für jede Anregung dankbar, die dieses stets aktuelle Problem rasch und befriedigend zu lösen verspricht.

Im Verlaufe meiner Arbeit über die organischen Säuren in der Kakaobohne<sup>4)</sup> stellte ich fest, dass beim Versetzen salzsaurer Kakaoauszüge mit Alkohol die Gerbstoffe in Lösung bleiben, Pektin und Schleimstoffe aber in verhältnismässig grosser Menge ausfallen und damit den Zweck, die organischen Säuren aus alkoholischem Milieu anzureichern, vereiteln. Andererseits brachte mich diese Beobachtung auf den Gedanken, das Pektin nach vorgängigem Fällern mittels Äthylalkohol aus saurer Lösung zu bestimmen. *Pritzker* und *Jungkunz*<sup>1)</sup> arbeiteten nach der bekannten Ca-pektatmethode, *Knapp* und *Churchman*<sup>2)</sup>, der Ähnlichkeit der Ergebnisse für Kernpektin nach zu schliessen, wahrscheinlich ebenfalls. Nun ist es aber nicht zu umgehen, dass nach dieser Methode, unter direkter Verwendung wässriger Auszüge aus Kakao, nicht nur Pektat, sondern auch gerbsaures Ca sowie Citrat und Oxalat mit ausfallen und als Pektat berechnet werden. Demgegenüber ist festzustellen, dass die Gerbstoffe des Kakao in saurer alkoholischer Lösung hervorragend löslich sind, das Pektin aber aus diesem Milieu bei einer Alkoholkonzentration von 50 % ausgefällt werden kann<sup>5)</sup>. Nach dem Auswaschen der für den Auszug verwendeten Säure sollte es ferner möglich sein, auch die Titrationsmethode, wie sie von *H. Deuel*<sup>6)</sup> vorgeschlagen wird, anzuwenden. Dies verspricht nicht nur genauere Resultate, sondern gestattet zugleich, auch etwas über das Äquivalentgewicht sowie den Grad der Veresterung des Kakao- bzw. Schalenpektings zu erfahren.

Es ist vorauszusetzen, dass sowohl das Auszugsverfahren als auch die Reaktion des Milieus sowie die Konzentration des Alkohols die Ergebnisse beeinflussen. Es galt daher, dieses Optimum herauszufinden, bevor man an die Bestimmung des Pektings in den verschiedenen Kakaoarten und deren Schalen herangehen konnte.

Zu diesem Zweck schlug ich folgenden Weg ein:

a) *Untersuchungsmaterial*. Es wurden gereinigte, geröstete, maschinell entschälte und entkeimte Bohnen verwendet. Der Kernbruch wurde wie üblich mittels Walzwerk fein gemahlen, die flüssige Kakaomasse nach den Regeln der Praxis zum Erstarren gebracht und hieraus, unter Verwendung von Käseraffel und Kressnersieb Nr. III ein feinkörniges Pulver hergestellt.

Die Schalen wurden in einem Kollergang fein zerstossen, hierauf durch eine Handreibemaschine gedrückt und zuletzt abgeseibt (Kressner Nr. IV).

Weder Kern noch Schalen wurden entfettet, da Versuche zeigten, dass sich die Pektinwerte deckten, ob vorgängig entfettet wurde oder nicht. Voraussetzung hierfür war allerdings, dass bei der Herstellung der Auszüge gewisse Bedingungen eingehalten wurden. Dies bedeutete für die verhältnismässig grosse Reihe von Bestimmungen eine wesentliche Erleichterung.

b) *Herstellung der Auszüge.*

1. *Kakaokern.* 30 g Kernpulver wurden in einen 500 cm<sup>3</sup>-Stehkolben gegeben. Da hievon durchschnittlich rund 8 g bei 0,5 n-HCl-Auszügen, 6 g bei 0,5 n-essigsäuren und 4 g bei wässerigen Auszügen in Lösung gingen, wurden 292, 294 bzw. 296 g Auszugsmittel zugewogen. Hierauf wurde mit aufgesetzter Kühlbirne unter fortwährendem Umschütteln bis zum Sieden erhitzt und auf ca. 40 Grad C abgekühlt. Auch beim Abkühlen ist es wichtig, den Inhalt des Kolbens stets in Bewegung zu halten, damit nicht durch lokal erstarrende Kakaobutter Flüssigkeitsteile eingeschlossen werden. Nun wurde unverzüglich filtriert (Faltenfilter Schleicher und Schüll, 24 cm  $\phi$  /560).
2. *Schalen.* 7,5 g Schalen wurden mit 297 g Auszugsmittel versetzt und genau wie oben behandelt. Die Konzentration von 30 g / 300 cm<sup>3</sup> erwies sich für Schalen mit Rücksicht auf das enorme Niederschlagsvolumen als ungefähr 4 mal zu hoch.

c) *In Lösung gehende Kakao- bzw. Schalenbestandteile* (siehe Tabelle 1). In den HCl-Auszügen erfolgte die Bestimmung dieser Werte, indem 10 g Flüssigkeit, entsprechend 1 g Kakaokern oder 0,25 g Schalen, mit der äquivalenten Menge NaOH versetzt und hierauf vom Trockenrückstand die entsprechende Menge NaCl in Abzug gebracht wurde. Essigsäure und wässrige Auszüge wurden unverändert getrocknet.

d) *Zusatz von Na-acetat.* Zu je 100 g 0,5 n-HCl-Auszug wurden Mengen von 5—6,5 g dieses kristallisierten Salzes zugegeben, durch Umschwenken in Lösung gebracht und hierauf die H-ionenkonzentration mit dem Folienkolorimeter nach Wulff bestimmt.

e) *Alkoholkonzentration.* 100 g Auszug wurden mit 150 bzw. 200 cm<sup>3</sup>, in einem Falle sogar mit 300 bzw. 400 cm<sup>3</sup> Alkohol (97 %) versetzt. Das Mischungsverhältnis Alkohol/Auszugsflüssigkeit wurde durch die Brüche  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{4}{2}$ ,  $\frac{6}{2}$  und  $\frac{8}{2}$  in den entsprechenden Kolonnen der folgenden Tabellen zum Ausdruck gebracht. Zum Waschen der Niederschläge wurden stets entsprechende Mischungsverhältnisse von Wasser und Alkohol verwendet. Mit der Spindel nach *Tralles* und *Cartier* wurden dabei in runden Zahlen folgende Alkoholkonzentrationen ermittelt:

Mischungsverhältnis Alkohol/Wasser	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{8}{2}$
Volumprocente nach <i>Tralles</i> und <i>Cartier</i>	63	69	77	81

f) *Ermittlung der Pektinäquivalente x und y*<sup>6)</sup>. Je 100 g Auszugsflüssigkeit wurden allmählich in einem 500 cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben mit der in den Tabellen jeweils angegebenen Menge Alkohol versetzt (Messzylinder), gründlich gemischt und dann einige Stunden, meistens über Nacht, stehen gelassen. Der Niederschlag setzte sich klar ab; bei Kakao etwas kompakter als bei Schalen, entsprechend der vorhandenen Pektinmenge. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit einer an der Spitze umgebogenen Kapillare an der Wasserstrahlpumpe in einen Filtertopf

abgesaugt und zur Rückgewinnung des Alkohols beiseite gebracht. Der zurückbleibende Anteil wurde in Reagensgläser mit Schliffstopfen (24×170) gegeben und in der Gerberzentrifuge bei 1300 Umdrehungen je 15 Minuten geschleudert. Der Niederschlag wurde mit der entsprechenden Konzentration wässrigen Alkohols gewaschen. Zu diesem Zwecke wurden anfänglich nur wenige cm<sup>3</sup> Waschflüssigkeit zugegeben, mit einem Glasstabe bis zur völligen Homogenität gerührt, dies nocheinmal wiederholt und schliesslich mit Waschflüssigkeit aufgefüllt, nochmals gründlich geschüttelt und erneut zentrifugiert. (Mit der Waschflüssigkeit wurde der zur Fällung dienende Erlenmeyerkolben stets vorgängig gut ausgespritzt, da an der Wand geringe Mengen Pektin haften bleiben.)

Dieses Waschen wurde dann noch 4 bis 6 mal wiederholt, bis die abgeschleuderte Waschflüssigkeit je 40 cm<sup>3</sup> nur noch 0,2 bis 0,4 cm<sup>3</sup> 0,1n-Lauge verbrauchte (Phenolphth.). Im Pektinrückstand verblieben noch ungefähr 1,5 bis 2 cm<sup>3</sup> Waschflüssigkeit. Diese beeinflussten die nachfolgende Titration des Pektins folglich im Maximum mit  $0,4 / 20 \cdot 2,5 = 0,008$  cm<sup>3</sup> 0,1n-Lauge.

In das den Niederschlag enthaltende Zentrifugenglas wurden hierauf ca. 30 cm<sup>3</sup> Wasser gegeben, der Niederschlag mit einem Glasstab aufgerührt und mit aufgesetztem Stopfen bis zum völligen «Lösen» des Pektin-Schleimstoffgemisches geschüttelt. Unter gleichzeitigem Auswaschen des Erlenmeyers wurde diese Lösung in einen 250 cm<sup>3</sup>-Messkolben mit Schliffstopfen übergeführt, bis zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und wenn nötig filtriert oder zentrifugiert.

100 cm<sup>3</sup> der wässrigen Lösung, entsprechend 4 g Kakaokern oder 1 g Schalen, wurden mit 4 Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit 0,1n-NaOH titriert. Verbrauch in cm<sup>3</sup> =  $x \cdot 10^4$ . (Die Ablesung an der Bürette erfolgte stets auf 0,05 cm<sup>3</sup> genau; die in den Tabellen angegebenen zweiten Dezimalen für x und y sind das Ergebnis der Faktorenumrechnung für Lauge und Säure.)

Die neutralisierte Lösung wurde mit 25 cm<sup>3</sup> 0,1n-NaOH versetzt, die Kolben verschlossen und 10 Minuten zur Verseifung stehen gelassen, dann 25 cm<sup>3</sup> 0,1n-HCl hinzugefügt und wieder auf schwache Rotfärbung titriert. Laugenüberschuss in cm<sup>3</sup> 0,1n-Lauge =  $y \cdot 10^4$ . Die Werte  $x \cdot 10^4$  und  $y \cdot 10^4$  entsprechen somit 0,1-Milliäquivalenten je 4 g Kakaokern bzw. Schalen. (Die Titrationswerte für Schalenpektin wurden vor dem Eintragen in die Tabelle mit 4 multipliziert.)

g) *Berechnung von Pektingehalt, Äquivalentgewicht und Veresterungsgrad.* Nach der von H. Deuel<sup>6)</sup> angegebenen Formel errechnet sich der Gehalt des Kakao- bzw. Schalenpektins wie folgt:

$$176 x + 190 y = \text{Pektingehalt je 4 g Kakao bzw. Schalen}$$

Für Versuch Nr. 1 z.B. (Tabelle 1)

$$(0,67 \cdot 176 + 0,75 \cdot 190) 10^{-4} = 260,42 \cdot 10^{-4} = 0,026042 \text{ g Pektin}$$

$$\text{je 4 g Kakao} = 0,65 \% \text{ Pektin}$$

Das Äquivalentgewicht ergibt sich aus

$$0,026042 / 0,67 \cdot 10^{-4} = 389$$

Den Veresterungsgrad in Prozenten  $V$  erhält man aus der Formel

$$\frac{(100 - V) 176 + 190 V}{100 - V} = A$$

Wobei das  $A$  das Äquivalentgewicht bedeutet. Hieraus ist

$$V = \frac{100 A - 17600}{A + 14} \quad \text{oder für obiges Beispiel:}$$

$$\text{Veresterungsgrad} = \frac{38900 - 17600}{389 + 14} = 52,9 \%$$

*h) Cinchoninprobe* (Gerbstoffnachweis). 1 cm<sup>3</sup> der Pektinlösung wurde mit der gleichen Menge einer gesättigten Cinchoninsulfatlösung versetzt. Eine dabei auftretende Trübung wurde in der Tabelle mit einem Pluszeichen, das Klarbleiben mit einem Minuszeichen vermerkt.

*i) Gesamtalkoholfällung*. 50 cm<sup>3</sup> der auf 250 cm<sup>3</sup> verdünnten Pektinlösung, die auch noch Schleimstoffe und verkleisterte Stärke, vielleicht auch etwas Dextrin (Einfluss des Röstens) enthält, entsprechend 2 g Kakaokern bzw. 0,5 g Schalen, wurden in einer Platinschale auf dem Wasserbade sowie im Trockenschrank entwässert und in % der Einwaage umgerechnet. Dann wurde verascht, die Asche von der Gesamtfällung abgezogen = Gesamtfällung, aschefrei und schliesslich die Asche in % der Gesamtfällung berechnet.

*k) Gesamtfällung (aschefrei) minus Pektin*. Wäre dieser Wert bei Kernauszügen nicht mit Stärke und möglicherweise sogar mit etwas Dextrin belastet, liesse er sich als «Schleimstoffe» definieren. Bei HCl-Auszügen werden damit auch noch etwas Gerbstoffe erfasst, wie die positive Cinchoninprobe beweist.

Bei Schalen hingegen liegen sehr wahrscheinlich die Schleimstoffe rein vor, da weder Jod- noch Cinchoninprobe positiv ausfallen.

Betrachtet man nun die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse, so fällt sofort auf, dass die Werte für  $x$  und  $y$  mit den Fällungsbedingungen empfindlich variieren.  $x$ , als Ausdruck für die Menge der freien Karboxylgruppen des Pektinmoleküls, steigt z.B. bei den Versuchen 3 bis 6 bei gleichbleibendem pH von  $0,76 \cdot 10^{-4}$  bis  $3,34 \cdot 10^{-4}$ . Gleichzeitig fällt aber auch schon bei Versuch 5 der Gerbstoffnachweis positiv aus.  $x$  wird somit durch die ebenfalls laugeverbrauchende Gerbstoffverunreinigung erhöht. Sinnfällig kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass die glasklaren, gelatineähnlichen Splitter des Trockenrückstandes mit braunen Stellen durchsetzt sind (Kondensation der Gerbstoffe).

Die Versuche Nr. 11 bis 14 liefern wieder gerbstofffreie Niederschläge. Im wässrigen Extrakt sinkt  $x$  auf ein Minimum herunter, während sich  $y$  gleichzeitig dem Werte 0 nähert. Der Höchstwert für  $x$ , unter Ausschaltung der Gerbstoffe, scheint der Wahrscheinlichkeit am nächsten zu kommen (Versuch 11).

Tabelle 1

Über den Einfluss wechselnder Fällungsbedingungen auf die Pektinwerte des Kakaokerns

Kakaosorte: Arriba															
Versuchsnummern		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Art des Auszuges		0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-HCl	0,5n-CH <sub>3</sub> COOH	0,5n-CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
In Lösung gehende Kakaobestandteile															
in % der Einwaage	%	26,0										21,6		13,7	
CH <sub>3</sub> COONa + 3H <sub>2</sub> O															
in g je 100 g Auszug	g	5,0	5,0	5,5	5,5	5,5	5,5	6,0	6,0	6,5	6,5	—	—	—	—
pH des Auszuges		1,6		1,9				3,4		4,4		3,2		5,5	
Alkoholkonzentration (Alk. 97 % / H <sub>2</sub> O)		3/2	4/2	3/2	4/2	6/2	8/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2
x · 10 <sup>4</sup> je 4 g Kakao	cm <sup>3</sup>	0,67	1,05	0,76	2,06	3,06	3,34	2,67	2,86	1,72	2,20	1,99	1,89	0,57	0,48
y · 10 <sup>4</sup> je 4 g Kakao	cm <sup>3</sup>	0,75	1,22	0,75	0,94	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,56	1,27	0,03	0,03
Cinchoninprobe		—	+	—	—	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Gesamtalkoholfällung	%	5,20	6,00	4,90	6,87	8,02	8,80	5,38	6,78	5,14	7,00	3,80	3,83	1,90	2,45
Gesamtfällung (aschefrei)	%	5,05	5,68	4,72	6,09	6,71	7,35	4,77	6,11	4,54	6,22	2,54	2,54	0,95	1,48
Asche in % der Gesamtfällung	%	2,9	5,3	3,7	11,3	19,5	16,5	11,3	9,9	11,7	11,1	33,2	33,7	50,0	39,6
Pektin, titriert	%	0,65	1,04	0,69	1,35	1,84	1,91	1,66	1,75	1,25	1,46	1,62	1,43	0,25	0,21
Äquivalentgewicht		389	397	363	263	240	229	249	244	290	265	325	304	176	176
Veresterungsgrad	%	52,9	53,8	49,6	31,4	25,2	23,1	27,8	25,4	37,5	31,9	44	40,3	0	0
Gesamtfällung-Pektin (aschefrei)	%	4,40	4,64	4,03	4,74	4,87	5,44	3,11	5,44	3,29	4,76	0,92	1,11	0,70	1,27

Der veresterte Anteil des Kakaopektins, in der Tabelle durch den Wert  $y \cdot 10^4$  ausgedrückt, folgt den Schwankungen von pH und Alkoholkonzentration in weit geringerem Masse. Im Bereiche der Versuche 5 bis 10 bleibt  $y$  sogar konstant. Der essigsäure Auszug liefert ein Maximum, während aus dem wässrigen Auszug praktisch nur unveresterte Pektinsäure auszufallen scheint.

Durchwegs liegen aber die durch Titration der alkoholischen Niederschläge ermittelten Pektinwerte weit unter den bisher publizierten Ausbeuten, obschon bei dem von mir gewählten Verfahren eher zu hohe Werte gefunden werden müssten, verursacht durch möglicherweise im gallertigen Niederschlag eingeschlossene, schwer zu entfernende Aufschlussäure. Da die Niederschläge aus essigsaurer Lösung bei maximaler Pektinausbeute am reinsten sind (Farbe des Niederschlages, negative Cinchoninprobe), entschloss ich mich, die Fällung des Pektins der verschiedenen uns noch zur Verfügung stehenden Kakaosorten in essigsäuren Auszügen vorzunehmen.

Der Versuch mit Kakaoschalen (Tabelle 2) lässt ebenfalls ein Maximum an Pektin im essigsäuren sowie ein Minimum im wässrigen Auszuge feststellen.

#### *Ca-pektatwerte aus gereinigten alkoholischen Niederschlägen*

Im Verlaufe dieser Voruntersuchung, noch bevor ich die in den Tabellen 1 und 2 festgelegten genaueren Bedingungen des Verfahrens kannte, verwendete ich alkoholische Niederschläge aus 0,5 n-HCl-Auszügen (Alk. konz.  $\frac{4}{2}$ ) als Ausgangsmaterial zur Bestimmung des Pektins nach der Pektatmethode. Auch die Bestimmung der Schleimstoffe nach *Pritzker* und *Jungkunz*<sup>1)</sup> wurde damit verbunden. Hier die Ergebnisse:

	<i>Ca-pektat</i>	<i>Schleimstoffe</i> (aschefrei)
	%	%
Akkrakern	0,98	5,87
Venezuelakern	1,27	5,90
Trinidadkern	1,04	5,68
Venezuelaschalen	3,07	1,50

Die freie Pektinsäure wurde nicht berechnet, da die ermittelten Aschegehalte dieser «Pektate» zwischen 12,5 und 27,6 % schwankten. Nicht einmal nach dieser Vorbehandlung erhielt ich also reine Pektate. Die Cinchoninprobe führte ich in diesem Stadium der Versuche noch nicht durch, doch ist im Hinblick auf die Ergebnisse späterer Untersuchungen anzunehmen, dass auch hier Gerbstoffe das Resultat beeinflussen. Immerhin liegen, grob gesehen, diese Werte sehr nahe bei den titrimetrisch ermittelten Pektinzahlen (siehe Tabelle 3).



Tabelle 2

Über den Einfluss wechselnder Fällungsbedingungen auf die Pektinwerte der Kakaoschalen

Schalensorte: Arriba							
Art des Auszuges		0,5 n-HCl	0,5 n-HCl	0,5 n- CH <sub>3</sub> COOH	0,5 n- CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
In Lösung gehende Schalenbestandteile in % der Einwaage	%			36,1		31,9	
CH <sub>3</sub> COONa + 3H <sub>2</sub> O in g je 100 g Auszug	g	5,5	5,5	—	—	—	—
pH des Auszuges				3,3		5,0	
Alkoholkonzentration (Alk. 97 % / H <sub>2</sub> O)		3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2
x · 10 <sup>4</sup> je 4 g Schalen		4,60	4,60	4,4	4,0	1,82	1,15
y · 10 <sup>4</sup> je 4 g Schalen		5,64	5,64	8,0	8,0	2,88	2,45
Cinchoninprobe		—	—	—	—	—	—
Gesamtalkoholfällung	%	6,48	7,24	10,52	12,04	8,50	10,50
Gesamtalkoholfällung (aschefrei)	%	5,84	6,68	9,92	11,12	7,73	9,20
Asche in % der Gesamtfällung	%	9,9	7,7	5,7	8,4	9,1	12,4
Pektin, titriert	%	4,70	4,70	6,33	6,17	2,17	1,67
Äquivalentgewicht		409	409	603	643	476	580
Veresterungsgrad	%	55,1	55,1	69,2	71,1	61,2	68,0
Gesamtfällung-Pektin (aschefrei)	%	1,14	1,98	4,22	4,95	5,56	7,53

Die oben aufgeführten Werte für «Schleimstoffe» sind durch Stärke erhöht, soweit sie sich auf den Kern beziehen; sie liegen durchwegs höher als die Angaben von *Pritzker* und *Jungkunz*. Dies dürfte auf die Säurebehandlung des Ausgangsmateriales zurückzuführen sein, wodurch mehr Zellinhaltstoffe herausgelöst werden. Unerklärlich ist mir der niedrige Wert für Schalenschleimstoffe.

*Pektin und Gesamtalkoholfällung der verschiedenen, uns heute noch zur Verfügung stehenden Kakaosorten und deren Schalen*

Die Ergebnisse der Tabellen 3 und 4 beziehen sich auf das natürliche, lufttrockene Material. Tabelle 5 dagegen enthält die einzig vergleichbaren Werte, berechnet auf fett- und wasserfreie Substanz (Alk. konz.  $\frac{3}{2}$ ). Die Fett- und Feuchtigkeitsgehalte sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Fett	Wasser	Fettfreie Tr. subst.
	0/0	0/0	0/0
<i>Kakaokern</i>			
Arriba	49,7	5,0	45,3
Venezuela	51,3	5,0	43,7
Trinidad	53,7	4,3	42,0
S. Thomé	54,2	4,6	41,2
Bahia	54,2	4,4	41,4
Akkra	54,8	4,4	40,8
Akkra (alkalisiert 3 0/0)	54,0	4,0	42,0
Akkra (alkalisiert 6 0/0)	53,2	4,0	42,8
<i>Kakaoschalen</i>			
Arriba	3,7	7,5	88,8
Venezuela	5,8	10,0	84,2
Trinidad	4,0	9,7	86,3
S. Thomé	2,8	10,4	86,8
Bahia	3,5	9,6	86,9
Akkra	3,3	6,7	90,0

Die Pektinwerte der fettfreien Trockensubstanz des Kakaokerns bewegen sich zwischen 2,3 und 3,6 0/0, die der Schalen von 4,2 bis 7,1 0/0. Die hieraus berechneten Mittelwerte, die allerdings mit Rücksicht auf diese wenigen Ergebnisse auf schwachen Füßen stehen, betragen für Kakaokern 3,1 0/0 und für Schalen 5,5 0/0. Das durchschnittliche Verhältnis Kernpektin zu Schalenpektin beträgt somit rund 1 / 1,8, während das Verhältnis Kernrohfasern zu Schalenrohfasern immerhin 1/2,7 im Durchschnitt beträgt.

Für den gewünschten Zweck des quantitativen Schalennachweises in Kakao-pulvern scheint somit die Pektingrundlage zu versagen. Auch die Gesamtalkoholfällung oder die Differenz Gesamtfällung minus Pektin versprechen in dieser Hinsicht nichts. Das gleiche gilt für die direkte Verwendung der x- bzw. y-Werte.

Tabelle 3

*Pektinwerte verschiedener Kakaosorten, erhalten durch Titration der gewaschenen alkoholischen Niederschläge aus 0,5 n-essigsäuren Auszügen*

Kakaosorten	Arriba		Venezuela		Trinidad		S. Thomé		Bahia		Akkra		Akkra alkalisiert (3 ‰)		Akkra alkalisiert (6 ‰)		
In Lösung gehende Kakaobestandteile in ‰ der Einwaage	‰	19,0	18,7	18,5	19,3	20,3	16,3	13,6	12,3								
pH des Auszuges		3,6	—	3,5	3,4	3,5	3,6	3,8	3,9								
Alkoholkonzentration (Alk. 97 ‰ / H <sub>2</sub> O)		3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2
x · 10 <sup>4</sup> je 4 g Kakao		1,99	1,89	1,80	1,80	1,33	1,23	1,89	1,70	1,42	1,47	1,23	1,33	1,51	1,47	1,09	1,05
y · 10 <sup>4</sup> je 4 g Kakao		1,56	1,27	1,65	1,46	1,08	1,18	1,27	1,23	1,08	0,99	0,92	0,67	1,23	1,18	1,08	1,08
Cinchoninprobe		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gesamtalkoholfällung	‰	3,80	3,83	3,97	4,35	3,03	2,86	4,15	3,96	3,45	3,65	3,17	3,17	3,60	3,79	2,31	2,45
Gesamtfällung (aschefrei)	‰	2,54	2,54	3,01	3,33	2,23	2,23	3,18	2,99	2,66	2,85	2,39	2,33	2,60	2,74	1,73	1,75
Asche in ‰ der Gesamtfällung	‰	33,2	33,7	24,1	24,2	26,4	22,0	23,4	24,5	22,9	21,9	24,6	26,5	27,8	27,7	25,0	28,6
Pektin, titriert	‰	1,62	1,43	1,58	1,49	1,17	1,10	1,43	1,33	1,14	1,12	0,98	0,90	1,25	1,21	0,99	0,98
Äquivalentgewicht		325	304	350	330	352	358	304	313	321	304	318	272	331	329	364	361
Veresterungsgrad	‰	44	40,3	47,8	44,8	48,1	48,9	40,3	41,9	43,3	40,3	42,8	32,6	44,9	44,6	49,7	49,3
Gesamtfällung-Pektin (aschefrei)	‰	0,92	1,11	1,43	1,84	1,06	1,13	1,75	1,66	1,52	1,73	1,41	1,43	1,35	1,53	0,74	0,77

Tabelle 4

*Pektinwerte verschiedener Schalensorten, erhalten durch Titration der gewaschenen alkoholischen Niederschläge aus 0,5 n-essigsäuren Auszügen*

Schalensorten		Arriba		Venezuela		Trinidad		S. Thomé		Bahia		Akkra	
In Lösung gehende Schalenbestandteile in % der Einwaage	%	36,1		38,8		32,2		34,4		37,7		24,3	
pH des Auszuges		3,3		3,5		3,5		3,5		3,3		3,5	
Alkoholkonzentration (Alk. 97 % / H <sub>2</sub> O)		3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2	3/2	4/2
x · 10 <sup>4</sup> je 4 g Schalen		4,4	4,0	3,2	3,2	2,80	2,60	5,68	5,32	3,40	3,80	2,65	2,27
y · 10 <sup>4</sup> je 4 g Schalen		8,0	8,0	5,48	4,32	6,60	5,48	6,60	6,60	6,24	5,48	5,48	5,08
Cinchoninprobe		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gesamtalkoholfällung	%	10,52	12,04	7,86	8,40	6,14	7,00	9,92	10,80	6,80	8,90	7,80	8,04
Gesamtalkoholfällung (aschefrei)	%	9,92	11,12	7,08	7,20	5,28	5,72	7,62	8,50	5,52	7,18	6,72	7,22
Asche in % der Gesamtfällung	%	5,7	8,4	11,2	14,3	14,0	18,3	23,2	21,3	18,8	19,3	13,9	10,2
Pektin, titriert	%	6,33	6,17	4,01	3,46	4,37	3,75	5,63	5,48	4,46	4,28	3,77	3,41
Äquivalentgewicht		603	643	501	433	624	576	397	412	525	450	569	601
Veresterungsgrad	%	69,2	71,1	63,1	59,4	70,2	67,8	53,8	55,4	64,7	59,1	67,4	69,1
Gesamtfällung-Pektin (aschefrei)	%	3,59	4,95	3,07	3,74	0,91	1,97	1,99	3,02	1,06	2,90	2,95	3,79

Tabelle 5

*Pektin und Gesamtfällung aus essigsauerm Alkohol (63 Vol. %) in Kakaokern und Schalen, berechnet auf die fett- und wasserfreie Substanz*

Alkohol / 0,5 n-CH<sub>3</sub>COOH = 3/2

	Pektin	Gesamtfällung (aschefrei)	Gesamtfällung minus Pektin
<i>Kakaokern</i>	0,0	0,0	0,0
Arriba	3,6	5,6	2,0
Venezuela	3,6	6,9	3,3
Trinidad	2,8	5,3	2,5
S. Thomé	3,5	7,7	4,2
Bahia	2,8	6,4	3,6
Akkra	2,4	5,9	3,5
Akkra (alkalisiert 3 %)*	3,0	6,2	3,2
Akkra (alkalisiert 6 %)	2,3	4,0	1,7
Mittelwerte (ohne alk. Kakao)	3,1	6,3	3,2
<i>Kakaoschalen</i>			
Arriba	7,1	11,2	4,1
Venezuela	4,8	8,4	3,6
Trinidad	5,1	6,1	1,0
S. Thomé	6,5	8,8	2,3
Bahia	5,1	6,4	1,3
Akkra	4,2	7,5	3,3
Mittelwerte	5,5	8,1	2,6

\*) Der Alkalisierungsgrad mit Pottasche bezieht sich ebenfalls auf fett- und wasserfreien Kakao (6% bedeutet das Maximum, das die Eidg. Lebensmittelverordnung noch erlaubt).

Deutliche Unterschiede zeigten sich im Veresterungsgrade von Kern- und Schalenpektin und, in Abhängigkeit davon, in deren Äquivalentgewichten (Tabellen 3 und 4). Das Pektin-Äquivalentgewicht der untersuchten Kakaosorten schwankt zwischen 304 und 364 im Kern und von 397 bis 624 in den Schalen. Der entsprechende Veresterungsgrad beläuft sich auf 40,3 bis 49,7 % für Kernpektin und auf 53,8 bis 70,2 % für Schalenpektin. Doch sind die natürlichen Schwankungen auch hier viel zu gross, um für den angestrebten Zweck verwendet werden zu können.

*Eine rasch auszuführende volumetrische Annäherungsmethode zur quantitativen Ermittlung eines unerlaubten Schalenzusatzes*

liesse sich möglicherweise auf der Messung des Gesamtvolumens von Alkoholniederschlägen aufbauen.

Versetzt man z.B. 5 g eines Kakaopulvers mit 100 cm<sup>3</sup> 0,5 n-HCl, erhitzt zum Sieden, kühlt, filtriert und fügt zu 50 cm<sup>3</sup> dieses Auszuges unter Umschwenken 100 cm<sup>3</sup> Alkohol (97 %) hinzu, so scheiden sich zur Hauptsache Pektin und Schleimstoffe neben wenig Stärke und Gerbstoffen aus. Man lässt absetzen, dekantiert, schleudert und löst den Niederschlag in Wasser. Dann bringt man die Lösung in ein 25 cm<sup>3</sup>-Messkölbchen und füllt zur Marke auf. 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden in einem graduierten, konischen Zentrifugenglas mit 10 cm<sup>3</sup> Alkohol \*) versetzt, gut gemischt und genau 15 Minuten geschleudert (1300 Umdrehungen). Auf diese Weise stellten wir folgende Volumina fest:

Kakaopulver ohne Schalen	
diverser Herkunft, alkalisiert	0,25 — 0,28 cm <sup>3</sup>
5 % Schalenzusatz (Akkra)	0,30 — 0,35 cm <sup>3</sup>
10 % Schalenzusatz (Akkra)	0,45 — 0,50 cm <sup>3</sup>
20 % Schalenzusatz (Akkra)	0,55 — 0,60 cm <sup>3</sup>

Es scheint, dass auf diesem Wege mindestens eine rasche Orientierung möglich sei. Die Volumina unterliegen dem Einfluss von Tourenzahl und Dauer des Schleuderns, weshalb stets ein Blindversuch unter gleichen Bedingungen mit einem sicher schalenfreien Kakaopulver ausgeführt werden muss. Möglicherweise

\*) Der Niederschlag wird feinflockiger und zusammenhängender, wenn man den Alkohol in 2 Portionen von je 5 cm<sup>3</sup> zugibt und jedesmal mischt. Das Mischen soll nur durch Neigen der verschlossenen Zentrifugengläser erfolgen. Nicht schütteln! Die Differenzen der Säulenhöhe von Kern- und Schalensediment werden grösser, je enger die Kapillare im konischen Teile der Gläser ist. Besonders gut haben sich Formen geeignet, bei denen der erste cm<sup>3</sup> eine Höhe von 4 cm beträgt. Unbrauchbar sind Gläser, die keinen allmählichen Übergang zur Kapillare aufweisen wie Trommsdorffer- oder St. Galler Leukozytengläser, da der Niederschlag grösstenteils auf der Terrasse sitzen bleibt. Nie dürfen Gläser mit unterschiedlicher Weite der Kapillaren zum Vergleich herangezogen werden, da der Zentrifugaldruck je Gewichtseinheit des Sedimentes variiert und somit völlig unbrauchbare Werte erhalten werden.

Beachtet man diese wenigen Regeln, so erhält man bei Doppelbestimmungen bis auf 0,05 cm<sup>3</sup> übereinstimmende Volumina. Bei Verwendung von Röhrchen mit einer Höhe von 4 cm für den ersten cm<sup>3</sup> erzielt man weit bessere Resultate gegenüber den obenstehenden, für die Gläser mit 3 cm Höhe je cm<sup>3</sup> verwendet wurden, nämlich:

	cm <sup>3</sup> Sediment, berechnet auf fett- und wasserfreie Substanz
Schalensfreies Kakaopulver	0,35 — 0,40
Kakaopulver mit 20 % Schalen (Akkra)	1,15 — 1,20

liesse sich durch gewisse Zusätze alkoholunlöslicher Stoffe höheren spezifischen Gewichtes diese Methode noch verbessern. Voraussetzung ist allerdings, dass weder Fremdstärke noch Dextrin in dem zu prüfenden Kakaopulver enthalten sind.

### *Zusammenfassung*

1. Eine Anregung von *J. Pritzker* und *Rob. Jungkunz*, den Schalennachweis in Kakaopulvern auf Grund der verschiedenen Pektinwerte von Kern und Schalen zu erbringen, wurde aufgegriffen.

2. Leider scheint festzustehen, dass die Basis Pektin noch weniger Erfolg verspricht als die Basis Rohfaser.

3. Die Pektinwerte wurden in gerbstofffreien, gereinigten Alkoholniederschlägen ermittelt. Die von *H. Deuel* angeregte Titration des Pektins sowie die Ca-pektatmethode ergaben dabei nahe beieinander liegende Werte. Die bisherigen Werte der Literatur betragen dagegen für Kernpektin nahezu das dreifache, während die entsprechenden Zahlen für Schalenpektin nicht weit auseinandergehen. Die höhern Werte für Kernpektin scheinen daher zu rühren, dass bei der direkten Anwendung der Pektatmethode auf wässrige Kakaoauszüge gerbsaures Ca sowie Citrat und Oxalat mit ausgefällt und als Pektinsäure berechnet werden.

4. Es werden die Pektinwerte, die Äquivalentgewichte der Pektine sowie deren prozentuale Veresterung einiger der wichtigsten Kakaosorten und ihrer Schalen ermittelt.

5. Zur raschen Abschätzung eines Schalenzusatzes zu dextrin- und fremdstärkefreien Kakaopulvern kann das Volumen der Gesamtalkoholfällung gute Dienste leisten.

### *Résumé*

1<sup>o</sup> On a mis à l'étude une proposition de *J. Pritzker* et *R. Jungkunz* de faire reposer la détermination des coques dans les poudres de cacao sur les différents teneurs en pectine de l'amande et de la coque.

2<sup>o</sup> Malheureusement il semble certain que la base pectine promet moins de succès que la base cellulose.

3<sup>o</sup> Les teneurs en pectine furent déterminées dans les précipités alcooliques, purifiés et exempts de tannin. La titration de la pectine proposée par *H. Deuel*, de même que la méthode au pectate de calcium donnent des résultats presque concordants. Par contre les valeurs parues jusqu'à maintenant dans la littérature sont environ trois fois plus fortes pour la pectine de l'amande, alors que les chiffres correspondants pour les coques ne présentent que peu de différences. Les teneurs plus élevées pour la pectine de l'amande semblent provenir du fait que, lors de l'application directe de la méthode au pectate à des extraits aqueux du cacao, le tannate de calcium ainsi que le citrate et l'oxalate précipitent en même temps que l'acide pectique et sont calculés comme tel.

4<sup>0</sup> On a déterminé les teneurs en pectine, les poids équivalents des pectines ainsi que leur étherification en % de quelques-unes des principales sortes de cacao et de leurs coques.

5<sup>0</sup> Pour une estimation rapide d'une adjonction de coques à des poudres de cacao exemptes de dextrine et d'amidon étranger le volume de la précipitation alcoolique peut rendre de bons services.

### Literatur

- 1) *J. Pritzker und Jungkunz*, diese Mitt. **34**, 207 (1943).
- 2) *A. Knapp*, Cacao Fermentation, John Bale, Sons and Curnow, Ltd., London, Seite 78, 1937.
- 3) *M. Wagenaar*, Z.U.L. **57**, 525 (1929).
- 4) *G. Mosimann*, diese Mitt. **35**, 251 (1944).
- 5) *E. Eichenberger*, diese Mitt. **34**, 36 (1943).
- 6) *H. Deuel*, diese Mitt. **34**, 42 (1943).

Weitere Arbeiten über Schalenbestimmung in Kakaoprodukten von 1935—1939.

*W. Plahl*, Z.U.L. 70/289/1935. Chimie et Industrie 35/1184/1936, Färbung der Schleimzellen mittels Berlinerblau, nebst zahlreichen Literaturangaben über ältere Arbeiten.

*H. Thaler*, Bullt. off. de l'off. intern. du cacao et du chocolat. VIII/135/1938. Ermittlung der Furfurolwerte. Verhältnis: Kakao/Schalen = 1/2, 3.

*M. Borghi*, Bullt. off. IX/57/1939. Absetzenlassen der Schalenanteile aus wässriger Aufschwemmung mit nachfolgendem Entfernen der Kakaostärke mittels Diastase.

*H. C. Lockwood*, Bullt. off. IX/211/1939. Basis Rohfaser.

*H. Fincke*, Bullt. off. IX/395/1939. Pessimistische Beurteilung des gegenwärtigen Standes unter Berücksichtigung sämtlicher bis zu diesem Zeitpunkte gemachten Erfahrungen.