

Ein Beitrag  
zur  
pharmakognostischen und chemischen  
Kenntniss des Cacaos.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades  
eines

Magisters der Pharmacie

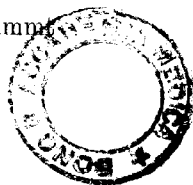
verfasst und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität  
zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Piers Trojanowsky.



Ordentliche Opponenten:

Mag. E. Masing. — Prof. Dr. Böhm. — Prof. Dr. Dragendorff.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1875.



Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Decan Boettcher.

Dorpat, den 2. Decbr. 1875.

N<sup>o</sup> 314.

Zur feierlichen  
**MAGISTER-DISPUTATION**

des Herrn

**Piers Trojanowsky,**

welche

Dienstag, den 9. Decbr. 1875., Mittags um 12 Uhr,  
im grossen Hörsaale der Kaiserl. Universität  
stattfinden wird,

laden ergebenst ein

Dorpat,  
den 7. December 1875.

Decan u. Mitglieder  
der medicinischen Facultät.

**Seinem lieben Schwager**

# Doctor Cornelius Rauch

in Freundschaft und Dankbarkeit

gewidmet

*vom Verfasser.*



## EINLEITUNG.

---

Was ist wohl wichtiger und allen lebenden Wesen von höherer Bedeutung, als die Nahrungsmittel, die Grundbedingung der Existenz. Wie indess schon das unvernünftige Thier nicht beliebig sich diese wählt, sondern vom Instinct geleitet, nur die besten, — um so mehr müsste auch der Mensch dieselben erst prüfen, dann genießen. Es ist darum auch eine Arbeit, die über diese Stoffe handelt, wichtig und lohnend, weil sie, von der chemischen Seite aufgefasst, dem Consumenten mehr oder weniger sichere Mittel an die Hand giebt, sich von der Güte seiner Waare zu überzeugen, sowie sich vor Betrug und Uebervortheilung zu wahren.

Die Chemie muss aber nicht allein über die Tauglichkeit dieser Stoffe ein Urtheil abgeben können, sie muss auch den Pharmaceuten ermöglichen, seine Droguen auf Güte und Unverfälschtheit zu prüfen. Wenn man in den Pharmakognosieen auch genug Characteristica hierfür aufgezählt findet, so beziehen sich jene gewöhnlich auf die ganze Drogue; die Kennzeichen verschwinden aber natürlich, wenn dieselbe in gepulvertem Zustande, oder gar in Form einer Tinctur oder eines Extractes vorliegt; hier eben muss die Chemie helfend einschreiten und entscheiden. Viel ist noch in dieser Hinsicht zu thun übrig und es soll meine Arbeit über den Cacao einen kleinen Beitrag zu solch einer, wenn ich mich so ausdrücken darf, chemischen Pharmakognosie zu liefern versuchen. Dass ich gerade den Cacao zum Thema meiner

Arbeit wählte, kann nicht befremden; sind doch eines Theils seine mit Recht so beliebten Eigenschaften als Nahrungsmittel, anderen Theils die betrügerischen und gewissenlosen Verfälschungen, denen er, oder richtiger sein wichtigstes Präparat, die Chocolate, häufig ausgesetzt ist, hiezu einladend genug.

Wenn auch schon manches, in seiner Art recht Gute über dieses Capitel veröffentlicht ist, so konnte mich doch keine Arbeit vollkommen befriedigen. Besonders findet sich nirgends eine Notiz, die es ermöglicht, die verschiedenen im Handel erscheinenden Sorten des Cacaos zu erkennen, resp. zu unterscheiden, was zu ermöglichen ich durch meine Arbeit versuchen wollte. Mein Hauptaugenmerk war aber darauf gerichtet, einen Weg zu finden, die Verfälschungen der Chocolate (u. d. Cacaos) chemisch constatiren zu können. Denn wenn man in der Literatur auch eine ganze Reihe solcher angegeben findet, so ist die Erkennung derselben meist wenig oder gar nicht beachtet, und wo sie irgendwie bestimmt wird, gründet sich die Reaction auf zu wenige Cacaosorten, um für alle im Handel erscheinenden massgebend zu sein.

Hierbei muss ich der grossen Gefälligkeit des Herrn Professor *Dragendorff* erwähnen, durch die mir ein so vollständiges Material zu Gebote stand, wie, ich glaube es sagen zu können, noch Niemandem vorher.

Hierfür, wie für manchen guten Rath, sage ich meinem hochverehrten Lehrer den verbindlichsten Dank. Auch muss ich an diesem Orte dankbar der liebenswürdigen Hülfe des Herrn Professor *Russow* bei der mikroskopischen Untersuchung der Samen gedenken.

---

# I.

## Pharmakognostischer Theil.

---

### *Geschichtliches.*

Durch die Entdeckung Amerikas, — die uns Europäern so vieles Neue, Wichtige und Segensreiche brachte, — lernten wir auch den Cacao kennen.

Als die Spanier unter Ferdinand Cortez 1519 in Mexiko eindringen, trafen sie bereits eine sehr ausgebreitete Kultur des Cacaobaumes an und unterhielten diese auch einige Zeit; da aber stets neue Schaaren von Eroberern nachdrangen, deren Sinn und Trachten nur auf das Gold gerichtet war, so wurden allmählig die reichen Plantagen vernachlässigt oder sogar muthwillig zerstört. In der langen Dauer dieser Kriege gingen auch zugleich die Erinnerungen an die älteren Kulturzustände verloren, so dass wir über die frühere Geschichte des Cacaos nichts erfahren.

### *Botanisches.*

Die Büttneriaceen, eine den Malvaceen sehr nahe stehende Familie, umschliessen die verschiedenen Arten der Gattung Theobroma, welche in ihren Samen den Cacao

des Handels liefern. Der Name Theobroma — Götterspeise — stammt von *Linné*, der als grosser Verehrer der Chocolate, der Gattung diesen Namen beilegte. — Da die Länder am Golf von Mexiko diejenigen waren, in denen die Europäer zuerst den Cacaobaum auf dem Festlande von Amerika kennen lernten, so gebrauchen wir auch jetzt noch die Namen, welche von der alten Bezeichnung der Mexicaner herstammen. Diese nannten nach *Dulaet* den Baum „Cacahoaquahuitl“, nach *Thomas Gage* „Cacaotal“, nach Andern auch „Cacava quahitl“; die Frucht „Cacahuacentli, die Samen Cacahoatl“ — und das aus diesem bereitete Getränk „Chocolatl, was von Cacao und atle, das Wasser, herkommen soll. Aus diesen Bezeichnungen sind dann die Worte Cacao und Chocolate entstanden und mit geringen Aenderungen in alle lebende Sprachen übergegangen <sup>1)</sup>.

Das Vaterland des Cacaobaumes ist Central-Amerika zwischen dem 23° nördlicher und dem 15—20° südlicher Breite. Er findet sich vor Allem in den Gegenden, welche durch geschützte Thäler ausgezeichnet sind, in denen theils Seen, theils Flüsse das fruchtbare, tief lockere Erdreich feucht erhalten und wo hohe, stark belaubte Bäume reichlichen Schatten verbreiten, selten in einer Höhe von über 1000' über dem Meeresspiegel.

Dieser schöne, immergrüne Baum hat eine Höhe von 15—40'; im wilden Zustande ist er schlanker und höher

---

1) *Mitscherlich*, Der Cacao und die Chocolate. Berlin 1859. Das Meiste zur Geschichte, Botanik und Kultur dieser Droge habe ich jener Schrift zu verdanken.



als im cultivirten. Das Holz ist porös und leicht, und sehr geeignet eine hohe Politur anzunehmen. Die Rinde ist glatt, von Zimmtfarbe, bei älteren Exemplaren dunkler, die Blätter stehen abwechselnd. sind oval herzförmig oder lanzettlich, ganzrandig, mit Blattstielen versehen, 7—10' lang,  $2\frac{1}{2}$ —3" breit; auf der einen Seite sind sie glänzend grün, auf der andern matter, je nach Species oder Standort mehr oder weniger behaart. Bei ihrer Entwicklung haben sie ein blassrothes Aussehen. Die Blüten sind ohne Geruch; der Kelch ist fünftheilig; die Blumenkrone besteht aus fünf mit den Kelchtheilen abwechselnden Blättern; ihre Gestalt ist eigenthümlich und charakteristisch; auf einem nach Innen concaven Scheidentheil erhebt sich ein kurzer, nach aussen gekrümmter Stiel, der eine eirunde abermals nach innen geneigte Lamina trägt. Sie haben meist eine fleischrothe Farbe, sind innen schön rosenroth, aussen heller, zuweilen mit kleinen dunkelrothen Punkten gezeichnet; einzelne Species haben auch eine gelbgefärbte Krone. Die 10 Staubfäden sind an ihren unteren Theilen vereinigt, fünf fruchtbare Stamina stehen den Kronenblättern gegenüber, fünf unfruchtbare den Kelchblättern; letztere sind viel länger als die ersteren, die auf einem kurzen Filament vier getrennte Antherenfächer tragen. Das Pistill besteht aus fünf verwachsenen Fruchtblättern; der Fruchtknoten ist desshalb fünffächerig mit je 8 Samenanlagen. Die Behaarung des Blütenkelches, der Krone wie der Staubfäden und des Ovariums ist sehr verschieden; an einzelnen Standorten findet man sie überaus reichlich, an anderen wiederum fehlt sie gänzlich.

Die Früchte sind, so lange sie noch jung sind, eirund

und haben eine grüne Farbe, allmählig nehmen sie eine Form an, welche zwischen einer Melone und Gurke steht; in der Längsaxe ein wenig gebogen. Ihre Länge beträgt 5—6'', ihre Dicke 2—2,5''.

Die äusserlich etwas rauhe, holzig lederartige Rinde der Frucht ist frisch grünlichweiss oder orangegelb, meist in das Rothe spielend; sie hat eine Stärke von 2—4'''.

Im Innern befindet sich ein weisses, ins Röthliche spielendes teigiges Fleisch, in dem meist fünfundzwanzig Samen in den Winkeln der innern Scheidewände eingebettet sind. Die Samen liegen horizontal in 5 Längsreihen über einander; sie sind platt gedrückt, eiförmig, 6—9''' lang, 3—5''' breit, frisch sind sie von weisser Farbe.<sup>2)</sup>

*Bernouilli*<sup>3)</sup> hat in neuester Zeit alle bis jetzt bekannten Theobromaarten botanisch bearbeitet. Ich gebe an dieser Stelle ein Excerpt seiner Bestimmungen (entnommen dem Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie, Pharmakognosie und Toxikologie. *Wiggers* und *Husemann* 1870, pag. 202).

1. *Theobroma Cacao* L. In den Tropenländern von Amerika und durch Kultur nach Asien gekommen.

2. *Theobroma leiocarpa* Bernouilli. In den Pflanzungen von Guatemala zerstreut vorkommend.

3. *Theobroma pentagona* Bernouilli. Ebenfalls in den Pflanzungen von Guatemala zerstreut vorkommend.

2) *Mitscherlich* (l. c.)

3) *Bernouilli* — Uebersicht der bis jetzt bekannten Arten von *Theobroma*, Separatabdruck aus den Denkschriften der allgemeinen schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Bd. XXIV, Zürich 1869.

4. *Theobroma Salzmanniana* Bernouilli. In der brasilischen Provinz Bahia; vielleicht aber nicht wild.

5. *Theobroma speciosa* Willd. und Sprengel. In Para.

6. *Theobroma quinquenervia* Bernouilli. In der Provinz Rionegro und im französischen Guiana.

7. *Theobroma spruceana* Bernouilli. In der Prov. Para.

8. *Theobroma bicolor* Humb. und Bonpl. Im nördlichen Theile von Südamerika.

9. *Theobroma glauca*. Karst. Am Rio Meta in Columbien. (Nach Bernouilli jedoch zweifelhafte Art.)

10. *Theobroma microcarpa* Mart. In der Provinz Rio negro.

11. *Theobroma macrantha* Bernouilli. In Brasilien.

12. *Theobroma angustifolia* Dec. In südlichen Theilen von Centralamerika, besonders Costa Rica.

13. *Theobroma ferruginea* Bernouilli. In Brasilien.

14. *Theobroma subincana* Mart. In Brasilien und Guinea.

15. *Theobroma obovata* Klotzsch. In Maynas im Gebiete des oberen Amazonas.

16. *Theobroma silvestris* Mart. Am Solimoes im nordwestlichen Brasilien.

17. *Theobroma alba* Bernouilli. In Guiana.

18. *Theobroma nitida* Bernouilli. In Brasilien.

Ueber die *Theobroma Guayanensis* Voigt und *Theobroma montana* Gondet konnte *Bernouilli* kein sicheres Urtheil erzielen. Die Identificirung der Handelssorten von Cacao mit den hier aufgezählten *Theobroma*arten wagt *Bernouilli* noch nicht sicher vorzunehmen und er vermuthet in dieser Beziehung nur, dass alle europäischen

Handelssorten von den 4 zuerst aufgeführten Cacaobäumen gewonnen würden, vorzugsweise von *Theobroma Cacao*, denen die Samen von *Th. leiocarpa* und *Th. pentagona* mehr oder weniger wohl stets beigemischt vorkommen.

### *Kultur.*

Entweder werden die Samen, die aus der frischgepflückten Frucht soeben genommen sein müssen, gleich dort in die Erde gesteckt, wo auch später der Cacaobaum stehen soll, oder in einer Art von Treibhaus erst zu kleinen Pflanzen erzogen (von einer Höhe von 3–4') und dann verpflanzt. Hierbei werden zwischen ihnen, theils zur Beschattung der jungen Pflanzen, theils zum Schutz vor den Sonnenstrahlen, welche den Boden zu sehr austrocknen würden (ein feuchter Boden ist aber bei der Kultur von Wichtigkeit) Bananen oder auch Corallenbäume (*Erithryna corallodendron*) gepflanzt. — Acht bis 10 Tage nach Versenkung der Samen keimen sie; die Blüten treten aber selten vor dem fünften Jahre auf. Haben die Cacaobäume erst begonnen zu blühen, so blühen sie auch das ganze Jahr hindurch und zwar befinden sich die Blüten sowohl an allen Theilen des Stammes, als auch an den Aesten, seltener an jungen Zweigen, zuweilen sogar an den oberen Theilen der über der Erde befindlichen Wurzeln. Zur Frucht kommen jedoch nur die Blüten des Stammes oder der starken Aeste, überhaupt ist die Entwicklung derselben so selten, dass man 3000 Blüten auf nur eine Frucht rechnen kann. Das ganze Jahr hindurch bilden sich diese zu Früchten aus, wozu sie 4 Monate Zeit gebrauchen. In dieser gan-

zen Zeit sammelt man sie auch; die Haupternten aber finden von 6 zu 6 Monaten statt.

Die frischgepflückten Früchte werden durch zwei Längsschnitte geteilt, das Muss mit den Samen herausgenommen und diese davon durch Reiben auf Sieben oder zwischen den Händen entfernt. Die so oberflächlich gereinigten Samen werden in einen Haufen zusammen geworfen und, mit grossen Blättern bedeckt, der Sonnenhitze ausgesetzt, worauf unter starker Erwärmung lebhafter Gährung eintritt. In anderen Gegenden werden die Samen in grossen Fässern oder Kisten in die Erde eingegraben; in dieser machen sie 4—6 Tage lang einen oft zu starken und deshalb schädlichen Gährungsprocess durch; ausgegraben werden diese zum Trocknen in die Sonne gelegt. Die Samen der wilden Bäume und die von einzelnen Colonien werden so schnell wie möglich und ohne jegliche Sorgfalt getrocknet; man nennt diese ungerottete, die anderen gerottete. Durch den Gährungsprocess wird ihnen das Unangenehme ihres herben bitteren Geschmacks genommen, zugleich färben sie sich dabei dunkler.

Frühzeitig hat man sich bemüht, den Cacao auch in andern Ländern zu acclimatisiren. Nach Asien brachten ihn die Holländer und verpflanzten ihn nach Java, jedoch sind hier die Erfolge nur geringe gewesen. Im Jahre 1670 wurde er von einem Schiffer aus Acapulco auf die Philippinen verpflanzt, wo er besonders auf Manilla vortrefflich gedeiht. In Afrika, besonders auf



der Insel Bourbon führten die Franzosen die Kultur desselben ein, auf den Canarischen Inseln die Spanier<sup>4)</sup>).

*Beschreibung der von mir untersuchten  
Cacaosorten.*

Die verschiedenen Cacaosorten, die ich zu meiner Arbeit benutzte, waren theils 1874 aus Hamburg, theils 1875 aus London bezogen, d. h. durch Vermittelung der Herren *Greenish* und *Simmones* von den Herren *Lehmkuhl* in London und *Fry and Sons* in Bristol an Prof. *Dragendorff* verschenkt worden; auch hatte ich einige Sorten aus der früheren *Martini'schen* Sammlung (jetzt dem *Dorpat. pharm. Institut* gehörig) durch die Freundlichkeit des Herrn Professor *Dragendorff* zu meinen Versuchen erhalten. Um nun nicht stets wiederholen zu müssen „Carracassamen aus Hamburg bezogen“, „Carracassamen aus der früher *Martini'schen* Sammlung erhalten“, will ich nur den Anfangsbuchstaben der Quelle hinzufügen, also: Carracassamen aus Hamburg — Carracas H.; Carracassamen aus der früher *Martini'schen* Sammlung — Carracas M.; Carracassamen aus London — Carracas L.

1. *Soconusco* L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>. Die Form dieser Samen, die in Mexiko als die besten gelten und gar nicht in den Handel gelangen, ist meistens eine mandelförmige, aber mehr gewölbte; einzelne Samen sind auch ziemlich flach. Der Umriss derselben ist elliptisch, auch herz- oder eiförmig, die Farbe ein glänzendes, dunkles Roth-

---

4) *Mitscherlich* l. c.

braun. An einem Ende bemerkt man den flachen Nabel, von dem sich ein meistens deutlich hervortretender Nabelstreifen zum anderen Ende erstreckt, um sich hier in mehrere Leitbündel aufzulösen, die sich als zarte erhabene Streifen auf der Oberfläche der Samenschale markiren. Die Innenfläche derselben ist heller gefärbt und von einem zarten Häutchen überzogen, welches sich auch in die unregelmässig gebuchtet und gefalteten Cotyledonen hineindrängt und hierdurch schon bei gelindem Druck das leichte Zerfallen derselben bewirkt.

Der Kern, der hier bei den Cacaosamen nur aus dem walzigen Würzelchen und den beiden grossen, zahnartig in einander greifenden Samenlappen besteht, hat eine rothbraune Farbe. Der Bruch ist hornartig, auf dem Querschnitt wachsglänzend, von gleicher Färbung. Der Längendurchmesser der Samen beträgt 1,5—2,5 Cm., der Breitendurchmesser 1 Cm. (um unnütze Wiederholungen zu vermeiden, bemerke ich hier gleich, dass der Längen- und Breitendurchmesser bei allen Sorten nahezu übereinstimmen). Verhältniss von Schale zum Kern = 1 : 6,02 (bei  $L_1$ ),  $L_2$  = 1 : 4. Gewicht von 20 Samen  $L_1$  = 29,88 Grm.,  $L_2$  = 25,0 Grm.

Histologie: Die Epidermis der Samenschale besteht aus ziemlich verdickten, seitlich zusammengedrückten Parenchymzellen, deren Lumen nach Innen an Grösse zunimmt. Gewöhnlich befinden sich in der Mitte der Schalen Leitbündel, aus sehr zierlichen Spiralgefässen gebildet; über diesen bemerkt man grosse, tangential gestreckte Hohlräume, die Schleimbehälter zu sein scheinen. Unter den Leitbündeln zieht sich eine ununterbrochene

Reihe von gleichmässig verdickten, bräunlichen, fast würfelförmigen Zellen hin, auf welche dann wieder jene seitlich zusammengedrückten folgen, die aber hier zartwandiger sind. Jenes zarte Häutchen, das die Innenfläche der Samenschale überzieht und auch in die Cotyledonen eindringt, besteht aus zwei Schichten; einer oberen, gebildet aus zartwandigen, fast viereckigen Zellen und einer unteren, ganz strukturlosen, die sich gegen Reagentien wie eine Cuticula verhält. Stellenweise bemerkt man auf ihr nadelförmige oder octaederähnliche Krystalle, auch die sogenannten *Mitscherlich'schen* Körperchen (s. u. *radicula*). Die Cotyledonen bestehen aus einem zartwandigen, parenchymatischen Gewebe, dessen fast sechsseitige Zellen sich schwach bräunlich, an den Rändern der Cotyledonen dunkler gefärbt zeigen, und in einer hellbräunlichen Grundmasse Amylum erkennen lassen.

Die *radicula*. Die Peripherie derselben ist mit zelligen Gebilden (Trichomen) besetzt (diese sind durchaus ähnlich den von *Mitscherlich* (l. c.) zuerst und nur auf der innern Bedeckung der Samenschale gefundenen Körperchen); sonst ist das Gewebe ziemlich gleichmässig, nur dass es an den Rändern aus stärker verdickten, in der Mitte aus zartwandigen, mit einem bräunlichen krümligen Inhalt gefüllten Zellen besteht.

2. *Carracas*  $L_1$  und  $L_2$ , H. Die Form der einzelnen Samen ist sehr verschieden, doch ist eine planconvexe vorherrschend, hin und wieder auch flache oder fast birnenförmige. Die Farbe ist ein lebhaftes helles Rothbraun, bedingt durch ein ebenso gefärbtes, ziemlich fest anhaften-



des Pulver, mit dem alle Samen bedeckt erscheinen<sup>5)</sup>. Nach Entfernung desselben tritt eine dunkle, braune Färbung zu Tage. Die Cotyledonen sind rothbraun gefärbt, auf dem Querschnitt gelblich grau oder auch rothbraun. Die äusseren Flächen desselben erscheinen unter der Loupe durch kleine Erhabenheiten wie granulirt. Alle übrigen Verhältnisse entsprechen genau den schon bei Soconusco abgehandelten. Verhältniss von Schale zu Kern  $L_1 = 1 : 6,78$ ;  $L_2 = 1 : 5,55$ ;  $H = 1 : 7,02$ . Gewicht von 20 Samen:  $L_2 = 29,5$ ;  $L_1 = 30,26$ ;  $H = 31,56$ .

Carracas M. entspricht, ausser der gelblich grauen Färbung der Samen, welche auch hier durch ein anhaftendes Pulver hervorgebracht ist, — den eben abgehandelten Carracassorten. Verhältniss von Schale zu Kern  $1 : 5,56$ . Gewicht von 20 Samen:  $32,0$ .

**3. Puerto Cabello H.** In allen Beziehungen den ersten Carracassorten ähnlich.

**4. Rio negro M.** Das äussere Ansehen der Samen ist ziemlich voll und rund, mit eirundem oder elliptischem, auch rhombischem Umriss; die Farbe ist rothbraun; ebenso sind die Cotyledonen und der Querschnitt gefärbt. Die

---

5) Dr. A. Ernst. Die Producte Venezuelas auf der internat. landwirthschaftl. Ausstellung in Berlin, 1874. (Excerpt. a. der pharm. Zeitschr. f. Russland, 1874 p. 672). Dieser Autor giebt an, dass die besseren Cacaosorten nach dem Trocknen in der Sonne auf Höfe gebracht werden, deren Boden mit einer rothen Erde bedeckt sind und wodurch die Samen die jetzt beliebte Färbung erhalten. Die Angabe aller Lehrbücher der Pharmakognosie, dass d. Carracassamen durch kleine anhaftende Glimmerblättchen ausgezeichnet sind, fand ich nur bei sehr alten Sorten aus der Martinischen Samenhandlung bestätigt.

andern Beziehungen wie bei *Soconusco*. Verhältniss von Schale zu Kern = 1 : 7,08. Gewicht von 20 Samen = 23,26.

**5. Pedrazza M.** Bei dieser Sorte sind die einzelnen Samen denen von *Carracas* sehr ähnlich; einzelne mehr eiförmig. Die Cotyledonen, rothbraun gefärbt, zeigen sich unter der Loupe granulirt. Der Querschnitt gelbbraun. Im Uebrigen wie die früheren Sorten. Verhältniss von Schale zu Kern = 1 : 7,66. Gewicht von 20 Samen = 32,5.

**6. Philip Manigot L.** (Eine auf den Philippinen [Manilla] kultivirte Sorte.) Die Samen sind den vorigen ähnlich, aber stellenweise mit einem gleichfarbigen Pulver bedeckt, die Cotyledonen lebhaft rothbraun gefärbt, unter der Loupe keine Granulation zu bemerken. Querschnitt dunkelroth braun. Alle übrigen Verhältnisse wie bei den bisher angeführten Sorten, doch möchte ich auf das mikroskopische Bild der Schalen aufmerksam machen, wo man in der Nähe der Leitbündel, Zellen mit morgensternförmigen Krystallen bemerken kann. Verhältniss von Schale zu Kern = 1 : 5,85. Gewicht von 20 Samen = 30,0.

**7. Trinidad H, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub>.** Gestalt und Umriss dieser Samen den schon beschriebenen ähnlich, Farbe lebhaft rothbraun; die Cotyledonen violett oder rothbraun gefärbt, lassen unter der Loupe kleine Vertiefungen, wie Nadelstiche erkennen. Querschnitt violett oder gelbbraun. Die übrigen Verhältnisse wie bei den früheren Sorten. Verhältniss von Schale zu Kern: H = 1 : 6,7; L<sub>1</sub> = 1 : 7,2; L<sub>2</sub> = 1 : 6,4; L<sub>3</sub> = 1 : 5,79. Gewicht von 20 Samen H = 30,1; L<sub>1</sub> = 29,2; L<sub>2</sub> = 27,76; L<sub>3</sub> = 32,26.

**8. Jamaika L.** Flachgedrückte, zuweilen aber auch fast birnenförmige Samen, von lebhaft bräunlich-rother oder graubrauner Farbe. Die Cotyledonen heller oder dunkler rothbraun; unter der Loupe wie bei Trinidad. Querschnitt rothbraun oder schwarzbraun. Im Uebrigen wie früher. Verhältniss von Schale zu Kern: 1 : 13,5. Gewicht von 20 Samen 24,76.

**9. Surinam H, L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>.** Die Form und Farbe der Samen wie bei Jamaica. Die Cotyledonen heller oder dunkler rothbraun. Querschnitt violett. In der Samenschale von L<sub>1</sub> wie bei Philip Manigot. Zellen mit morgensternförmigen Krystallen zu bemerken. Bei L<sub>2</sub> waren die Leitbündel der Schale von einer Schicht braungefärbter, mit braunem Inhalte versehener Zellen umrahmt. Bei keiner Sorte konnte ich hier den Trichombesatz erkennen; sonst wie früher. Verhältniss von Schale zu Kern: H = 1 : 6,5; L<sub>1</sub> = 1 : 7,28; L<sub>2</sub> = 1 : 60. Gewicht von 20 Samen: H = 20,32; L<sub>1</sub> = 25,88; L<sub>2</sub> = 18,38.

**10. Guajaquil L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, H.** Die Form der Samen wie bei Jamaica; die Färbung graubraun oder gelbbraun; die Cotyledonen schwarzbraun gefärbt; unter der Loupe die Granulation nur undeutlich zu bemerken. Querschnitt dunkelrothbraun, stellenweise heller. Die übrigen Verhältnisse wie schon bei den früheren Sorten beschrieben. Anführen möchte ich aber doch, dass man hier am Rande der Cotyledonen deutlich die Trichome sich nach Aussen biegen sieht. Leicht wäre also hiernach das Vorkommen derselben auf der innersten Samenhaut, das bei allen Sorten bemerklich ist, zu erklären, indem man annimmt, dass die

Trichome durch Zufall von den Cotyledonen auf dieselbe gelangt sind. Verhältniss von Schale zu Kern bei  $L_1 = 1 : 8,8$ ;  $L_2 = 1 : 7,42$ ;  $H = 1 : 7,93$ . Gewicht von 20 Samen bei  $L_1 = 31,88$ ;  $L_2 = 27,38$ ;  $H = 30,13$ .

**11. Granada  $L_1$  u.  $L_2$ .** Die Gestalt der Samen wie bei den vorigen; diese röthlichgrau oder auch fast zwiebelroth gefärbt. Die Cotyledonen haben eine violett- oder rothbraune Färbung und sind stellenweise mit einem rothen Pulver bedeckt; unter der Loupe sind die kleinen Erhabenheiten, — die Granulation, — deutlich zu erkennen. Querschnitt bräunlich violett oder dunkelroth braun. Im Uebrigen wie gewöhnlich (wie bei *Soconusco*). Verhältniss von Schale zu Kern:  $L_1 = 1 : 7,4$ ;  $L_2 = 1 : 6,96$ . Gewicht von 20 Samen:  $L_1 = 23,12$ ;  $L_2 = 24,88$ .

**12. Domingo L. u. H.** Auch hier sind die einzelnen Samen in der Form den vorigen ähnlich; die Färbung ist graubraun; die Cotyledonen schwarzbraun gefärbt und sind unter der Loupe wie mit Nadelstichen versehen. Querschnitt schwarzbraun. Sonst wie früher. — Verhältniss von Schale zu Kern:  $H = 1 : 9,83$ ;  $L = 1 : 10,94$ . Gewicht von 20 Samen:  $H = 25,98$ ;  $L = 26,88$ .

**13. Dominica L.** Meist plattgedrückte, oft gebogene Samen, einzelne fast birnenförmig; die Farbe zwiebelroth. Die Cotyledonen sind schwarzbraun, unter der Loupe fast ganz glatt. Querschnitt grauviolett, an manchen Stellen fast carminroth. Die radicula ist hier nach aussen von einer Reihe radial gestreckter, vierkantiger, braungefärbter Zellen ohne Inhalt begrenzt; der Trichombesatz war nicht

zu bemerken. Verhältniss von Schale zu Kern = 1:11,22. Gewicht von 20 Samen: 27,62.

**14. Martinique H, M<sub>1</sub>, u. M<sub>2</sub>.** Die Form der Samen ist eine plattgedrückte, zuweilen fast birnenförmige, von meist elliptischem Umriss; die Farbe heller oder dunkler braunroth oder auch zwiebelroth. Die Cotyledonen rothbraun; unter der Loupe undeutliche Granulation. Querschnitt violett oder rothbraun. Verhältniss von Schale zu Kern:  $H = 1 : 7,5$ ;  $M_1 = 1 : 6,92$ ;  $M_2 = 1 : 7,8$ . Gewicht von 20 Samen:  $M_1 = 27,76$ ;  $M_2 = 22,0$ ;  $H = 25,3$ .

**15. Para H. u. M.** Die Form wie bei Martinique; Farbe dunkelbraun. Cotyledonen rothbraun, ebenso der Querschnitt; unter der Loupe war die Granulation zu bemerken. Verhältniss von Schale zu Kern:  $H = 1 : 6,94$ ;  $M = 1 : 7,58$ . Gewicht von 20 Samen:  $H = 25,53$ ;  $M = 25,76$ .

**16. Bahia H. u. L.** Auch hier erinnert die Form an Martiniquesamen; graubraun oder rothbraun gefärbt; die Cotyledonen sind rothbraun. Verhältniss von Schale zu Kern bei L = 1:7,68;  $H = 1 : 7,54$ . Gewicht von 20 Samen: L = 27,12; H: 27,56.

**17. St. Lucia L.** Form und Farbe wie bei Bahia, die Cotyledonen dunkelbraun gefärbt, unter der Loupe sind die kleinen Erhabenheiten undeutlich zu bemerken, oft fehlen sie ganz. Querschnitt schwarzbraun. Die radicula wie bei Dominica, doch folgt hier auf jene radialgestreckten Zellen noch eine Reihe ziemlich dickwandiger, kleiner, runder Zellen. Verhältniss der Schale zum Kern wie 1:9,75. Gewicht von 20 Samen 21,5.

**18. African. L.** Der Umriss der meisten Samen elliptisch oder auch eiförmig; die Gestalt fast mandelförmig, voller; grauroth oder graubraun gefärbt. Stellenweise haften an einzelnen Samen noch Ueberreste des Fruchtfleisches. Die Farbe der Cotyledonen ist ein dunkles Violettbraun, auf dem Querschnitt mehr gelb-, roth- oder schwarzbraun, unter der Loupe von glatter Beschaffenheit. Die radicula wie bei Dominica. Verhältniss von Schale zu Kern wie 1 : 10, 25. Gewicht von 20 Samen = 25,39.

**19. St. Vincent L.** Wie bei Dominica geformte Samen von graubräunlicher Farbe. Die Cotyledonen dunkel- bis schwarzbraun; unter der Loupe meist glatt (bei einzelnen mit nadelstichartigen Vertiefungen). In der radicula bemerkt man ziemlich grosse Intercellularräume. Verhältniss von Schale zu Kern wie 1 : 10, 42. Gewicht von 20 Samen = 27,12.

**20. Brazil L.** Wie die vorigen geformt und gefärbt. Die Cotyledonen rothbraun, unter der Loupe glatt. Der Querschnitt rothbraun. Verhältniss des Embryo zu der Schale = 1 : 7,53. Gewicht von 20 Samen = 32,0.

Beim Ueberblicken dieser Beschreibung der Sorten erkennt man, dass sie makroskopisch so übereinstimmen, dass eine Unterscheidung der einzelnen nicht möglich ist.

Als einziges Merkmal für eine bessere Sorte (oder eigentlich die besten des Handels) könnte man das rothe Pulver bezeichnen, womit jene bedeckt sind.

Mikroskopisch kann man die Samen in zwei Gruppen zerfallen lassen. In solche, wo die radicula von einem Trichombesatz nach aussen begrenzt ist, wie es bei

fast allen Sorten zu bemerken war, und in solche, wo dieses nicht der Fall ist, wo sie aber mit einigen Reihen radial gestreckter, braungefärbter Zellen abschliesst.

Das erstere ist der Fall bei 1—12, 14—16 u. 20; das letztere bei 13, 17, 18 u. 19.

---

## II.

# Chemischer Theil.

---

Bald nach Bekanntwerden der Chocolate in Europa, rief der Gebrauch derselben eine reiche Literatur hervor, eine Literatur, die allerdings zuerst das Thema nur vom medicinischen Standpunkte aus behandelte und insofern uns hier wenig interessirt. Nur anführen möchte ich doch als wahrscheinlich älteste Arbeit über diesen Gegenstand, die von *J. F. Rauch*: *Disputatio medico-diaethetica de aëre et esculentis nec non de potu*. Viennae, 1624. Aus dem letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts haben sich wohl einige Arbeiten erhalten, doch sind diese (von *Homburg*, *Caylus*, *Ray*) durch die damaligen unvollständigen Methoden, welche ihre Autoren anwandten, und die bei diesen Arbeiten hauptsächlich in trockner Destillation und Untersuchung der Destillate bestanden, für uns nur von historischem Interesse. Die ersten Arbeiten, welche die wirklichen Bestandtheile des Cacao berücksichtigen, lieferten *Schrader* (*Schweiger's Journal* VI) und *Dehne* (*Crell, Chemisches Journal* III, 36). Doch wurde die erste voll-



ständigere Analyse von *Lampadius* <sup>6)</sup> 1828 veröffentlicht. Die Resultate seiner Arbeit, die er mit einer Martinique Cacao unternahm, ergaben:

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| Fett . . . . .                   | 53,10 |
| Stärke . . . . .                 | 10,91 |
| Schleim . . . . .                | 7,75  |
| Eiweisshaltiges Cacaobraun . . . | 16,70 |
| Cacaoroth . . . . .              | 2,01  |
| Faser . . . . .                  | 0,9   |
| Wasser . . . . .                 | 5,20. |

In neuerer Zeit, 1856, haben *Boussingault* <sup>7)</sup> und *Payen* <sup>8)</sup> die Cacaobohnen untersucht und fanden:

|                      | Boussingault. | Payen. |
|----------------------|---------------|--------|
| Fett . . . . .       | 44            | 52     |
| Eiweiss . . . . .    | 20            | 20     |
| Stärke . . . . .     | —             | 10     |
| Cellulose . . . . .  | 13            | 2      |
| Theobromin . . . . . | 2             | 2      |
| Asche . . . . .      | 4             | 4      |
| Wasser . . . . .     | 11            | 10     |
| Schleim und Gummi    | 6             | —      |

1857 beschäftigte sich *Tuchen* <sup>9)</sup> mit demselben Thema. Er zog mehrere im Handel vorkommende Sorten in den Kreis seiner Untersuchung (Guajaquil, Surinam, Carracas, Para, Maranon, Trinidad). Die quantitativen Resultate giebt er in folgender Tabelle:

6) *Erdmann's Journal für techn. und oeconom. Chemie* II, 2 (1828).

7) *Boussingault, die Landwirthschaft* p. 44.

8) *Payen, De substances alimentaires* p. 204.

9) *Tuchen. Die organischen Bestandtheile des Cacaos.* p. 204. Inaugural-Diss. Gött. 1857.

|                  | Guajaquil. | Surinam. | Carracas. | Pura.  | Maranon. | Trinidad. |
|------------------|------------|----------|-----------|--------|----------|-----------|
| Wasser . . .     | 6,200      | 6,016    | 5,583     | 5,550  | 5,483    | 4,883     |
| Cacaoroth . .    | 4,560      | 6,616    | 6,183     | 6,158  | 6,566    | 6,216     |
| Kleber . . .     | 2,966      | 3,206    | 3,216     | 2,993  | 3,136    | 3,143     |
| Fett . . .       | 36,380     | 36,970   | 35,083    | 34,483 | 38,250   | 36,416    |
| Schleim . . .    | 1,583      | 0,960    | 1,190     | 0,783  | 0,633    | 0,606     |
| Extractivstoff . | 3,440      | 4,180    | 6,223     | 6,623  | 3,326    | 5,483     |
| Stärke . . .     | 0,533      | 0,550    | 0,623     | 0,286  | 0,716    | 0,510     |
| Theobromin .     | 0,633      | 0,560    | 0,550     | 0,666  | 0,380    | 0,483     |
| Huminsäure .     | 8,576      | 7,250    | 9,283     | 8,633  | 8,030    | 9,250     |
| Cellulose . .    | 30,500     | 30,000   | 28,666    | 30,216 | 29,766   | 29,866    |
| Asche . . .      | 3,033      | 3,000    | 2,916     | 3,000  | 2,916    | 2,983     |

Zwei Jahre nach dieser Tuchen'schen Arbeit veröffentlichte *Mitscherlich* <sup>10)</sup> eine Schrift, die man mit Recht in vieler Beziehung eine Monographie des Cacaos nennen könnte. Seine Untersuchungen stellte er hauptsächlich mit Guajaquil-Samen an, seltener mit Carracas oder Bahia. Die Zahlen, die er durch seine quantitativen Analysen erhielt, sind:

|                | Guajaquil.            | Carracas.              |
|----------------|-----------------------|------------------------|
| Fett . . . . . | 45-49 Proteinverbind. | 13-18 Fett . . 46-49   |
| Stärke . . . . | 14-18 Theobromin .    | 1,2-1,5 Stärke 13,5-17 |
| Stärkezucker   | 0,34 Asche . . . .    | 3,5                    |
| Rohrzucker .   | 0,26 Wasser . . . .   | 5,6-6,3                |
| Cellulose . .  | 5,8 Pigment . . . .   | 3,5-5                  |

Wenn in den letzten Jahren auch einige kleinere Arbeiten über die in Rede stehende Drogue erschienen sind, so übergehe ich dieselben hier, da sie eben nur Bekanntes bieten und will nur noch einer grösseren Arbeit von *Chevalier* <sup>11)</sup> gedenken, die aber eigentlich nur die Cho-

10) *Mitscherlich*, Der Cacao und die Chocolate, 1859.

11) *Chevalier* *Annal. d'hygien. publiq.* II Ser. XXXVI, 1871, p. 241 — 278.

colade zu ihrem Thema hat und die, sonst recht vortrefflich, mir freilich wenig Brauchbares für meine Arbeit lieferte.

Wie man aus dem Folgenden ersehen wird, wählte ich nur die wichtigsten Bestandtheile des Cacaos zu meinen Arbeiten. Durch sie hoffte ich qualitative oder quantitative Unterschiede finden zu können, die es mir vielleicht ermöglichen würden, schlechtere Sorten von besseren zu unterscheiden resp. in einer Chocolate zu erkennen, wie auch durch sie ein Kriterium einer guten unverfälschten Chocolate zu erhalten.

### 1. Theobromin.

*Woskresensky* <sup>12)</sup>, von dem Gedanken geleitet, dass die Cacaosamen wohl ein ähnliches, bitter schmeckendes Princip, wie der Kaffee, enthalten könnten, unterwarf dieselben einer chemischen Bearbeitung und fand auch wirklich diesen Stoff, den er Theobromin nannte. Er prüfte die Eigenschaften desselben, stellte verschiedene Verbindungen dar und unterwarf den neuen Körper auch einer Elementaranalyse, doch, wie *Glasson* <sup>13)</sup> und *Keller* <sup>14)</sup> einige Jahre darauf nachweisen, hatte er einen zu hohen Ngehalt gefunden. Folgende Zahlen geben die Resultate der Elementaranalysen genannter Autoren. Sie erhielten:

|           | Woskresensky. | Glasson.    | Keller. |
|-----------|---------------|-------------|---------|
| C. . . .  | 46,71 . . .   | 46,67 . . . | 46,66   |
| H . . . . | 4,52 . . .    | 4,44 . . .  | 4,44    |
| N. . . .  | 35,38 . . .   | 31,11 . . . | 31,11   |
| O . . . . | 13,39 . . .   | 17,78 . . . | 17,79.  |

12) *Woskresensky*, Annal. d. Chemie und Pharmacie 41, p. 125 (1841).

13) *Journal für praktische Chemie*, 41 p. 92 (1847).

14) *Annal. d. Chemie u. Pharmacie*, 92 p. 72 (1854).

Auf Grundlage der Zahlen von *Glasson* und *Keller* erhielt das Theobromin die Formel  $C^7H^8N^4O^2$ .

Da ich besonders den Theobromingehalt als Kennzeichen der Güte, sowohl einer Cacaosorte als einer Chocolate zu benutzen versuchen wollte, so lag mir zunächst besonders daran, eine Methode ausfindig zu machen, um diesen Körper quantitativ zu bestimmen. In der Literatur hatte ich mich umsonst nach einer solchen umgesehen. Auch wollte ich mir selbst (da man sich auf käufliche Präparate oft nicht verlassen kann) Theobromin darstellen, um die Angaben in der Literatur in Betreff seiner Eigenschaften und Reactionen zu controliren, und um auch darüber ein Urtheil zu gewinnen, welche von den beiden bekannten Methoden zur Darstellung dieses interessanten Körpers die bessere sei, operirte ich nach beiden.

Nach *Mitscherlich* (etwas modificirt). Cacaosamen, die ich mit den Schalen zusammen zerkleinert hatte, entfettete ich zuerst durch starkes Pressen, dann durch Behandeln mit Petroleumäther. Die rückständige Masse kochte ich mit Wasser und Schwefelsäure (auf 1200 Grm. Cacaopulver 3 Kgrm. Wasser und 100 Grm. Säure), um das Amylum in Zucker überzuführen, setzte dann zu der heissen Mischung kohlen-saures Bleioxyd (vorher in Wasser fein vertheilt), so lange noch Aufbrausen stattfand, hinzu und leitete in der erkalteten vom Bodensatz getrennten Flüssigkeit, durch Hefezusatz, Gährung ein, um den vorhandenen Zucker zu zerstören. Die nochmals bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit neutralisirte ich durch kohlen-saures Natron, filtrirte und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Diesen Rückstand löste ich in

heisser concentrirter Salpetersäure und fällte das Theobromin durch Ammoniak. Durch nochmaliges Auflösen in der heissen Säure und Fällen mit Ammoniak erhielt ich es recht weiss.

Nach *Woskresensky*. Cacaopulver, welches nach der vorigen Methode entfettet wurde, kochte ich auf dem Wasserbade mit destillirtem Wasser aus und kolirte; zu dieser Flüssigkeit fügte ich Bleizucker hinzu, so lange dadurch noch eine Fällung erzielt werden konnte, dann filtrirte ich und leitete in das dunkelgelbe, schwach trübe Filtrat, Schwefelwasserstoffgas, um es vom überschüssigen Blei zu befreien, dann dampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockene ein und nahm diesen Trockenrückstand in heissem Alkohol auf, aus welchem sich das Theobromin beim Erkalten abschied; dasselbe wurde durch nochmaliges Lösen und Erkaltenlassen gereinigt. Da ich bemerkt hatte, dass Theobrominlösungen weder von Bleizucker noch von Bleiessig getrübt wurden, so versuchte ich statt des neutralen Bleisalzes, wie *Woskresensky*, Bleiessig anzuwenden. Das Resultat war ein überaus befriedigendes; ein gleich grosses Volumen Flüssigkeit filtrirte, statt wie nach der vorigen Methode in sechs Tagen, bei dieser geringen Veränderung derselben, in etwas mehr als 24 Stunden und es war das Filtrat fast wasserklar. Durch Schwefelwasserstoff entbleiete ich dieses Filtrat wie gewöhnlich, verdampfte zur Trockne und nahm den Rückstand in heissem Wasser auf, aus welchem sich beim Erkalten das Theobromin als weisses Pulver abschied.

Nach *Mitscherlich* dargestellt, liess das Theobromin unter dem Mikroskop krystallinische Formen erkennen;

beim Erhitzen auf dem Platinblech blieb eine nicht unbedeutende Menge Asche zurück, während nach den beiden andern Methoden fast aschenfreies Theobromin erhalten war.

Die *Mitscherlich*'sche Methode muss ich als eine sehr unbequeme und zeitraubende bezeichnen, auch schien sie das Theobromin in zersetztem Zustande zu liefern (s. u.); nicht unwahrscheinlich ist es mir, dass die Gährung, die man zur Zerstörung des Zuckers in Anwendung bringt, dieses bewirkt. Die *Woskresensky*'sche Methode aber, besonders mit der von mir getroffenen Abänderung, fand ich praktischer, wie auch schneller ausführbar, zumal sie, wss die Hauptsache ist, ein sehr gutes Präparat liefert.

Mit Ausnahme des nach *Mitscherlich* dargestellten Theobromins stimmten meine Präparate mit den käuflichen (von *Gehe*, *Tromsdorff* und *Batka* bezogen, die Herr Professor *Dragendorff* aus der Sammlung des pharm. Instituts mir zu überlassen die Güte hatte) in allen Eigenschaften überein. Alle bildeten ein mehr oder weniger weisses Pulver, unter dem Mikroskop krystallinische Formen zeigend. Das Theobromin, nach den beiden letzten Methoden dargestellt, bestand nur aus würfelförmigen Krystallen, deren Flächen wie granulirt erschienen; die käuflichen Präparate zeigten indess keine ausgebildeten Krystalle. Der Geschmack war schwach bitter, nicht unangenehm. Beim Erhitzen kleiner Proben auf dem Platinblech verflüchtigten sie sich mehr oder weniger vollständig, und wenn ich während des Erhitzens eine kalte Glasplatte über dem Platinblech hielt, so sublimirte es an

diese; zeigte aber unter dem Mikroskop keine krystallinische Formen. (Nach *Keller* <sup>15)</sup> sublimirt das Theobromin zwischen 293—296°). In heissem Wasser und heissem Weingeist löst es sich bedeutend leichter als in denselben kalten Lösungsmitteln. Ein Theil Theobromin löst sich

|    |       |         |                    |        |                |         |         |
|----|-------|---------|--------------------|--------|----------------|---------|---------|
| in | 1600  | Theilen | Wasser             | . . .  | von            | 0°      | Celsius |
| "  | 660   | "       | "                  | . . .  | "              | 20°     | "       |
| "  | 55    | "       | "                  | . . .  | "              | 100°    | "       |
| "  | 1460  | "       | kalten Weingeistes | "      | 80°            | Celsius |         |
| "  | 47    | "       | kochenden          | "      | —              | "       |         |
| "  | 600   | "       | "                  | Aether |                |         |         |
| "  | 17000 | "       | kaltem             | "      | <sup>16)</sup> |         |         |

Chloroform und Amylalkohol lösen es etwas leichter als die genannten Flüssigkeiten; Petroleumäther gar nicht. Durch Amylalkohol wie auch durch Chloroform kann es aus sauren Lösungen ausgeschüttelt werden <sup>17)</sup>.

Auf die meisten der in der Literatur verzeichneten Reactionen <sup>18)</sup> des Theobromins kann man sich nicht verlassen. — Erwärmt man Theobromin mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd, so soll unter Entweichen von Kohlensäure, Zersetzung eintreten und das farblose Filtrat die Haut purpurroth und Magnesia indigoblau färben (*Glasson* l. c.). Ich konnte diese Erscheinungen unter keiner Bedingung hervorrufen. Salpetersaures Silber soll nach *Mitscherlich* in verdünnten Lö-

15) *Annal. d. Chemie und Pharm.* XCII. 1. p. 72.

16) *Mitscherlich* l. c.

17) *Dragendorff*, *Gerichtliche Chemie*. 1868.

18) *Hepp* hat sie in seinem Werk „Chemische Reactionen“ zusammengestellt, p. 354.

sungen von salpetersaurem Theobromin nach kurzer Zeit silberweisse Krystallnadeln abscheiden. Auch diese Reaction konnte ich niemals beobachten; es trat immer nur eine schwache Trübung der Flüssigkeit ein und erst nach 3—4 Tagen konnte ich einen geringen, amorphen, graugefärbten Niederschlag bemerken. Löst man Theobromin in wässrigem Ammoniak und setzt dann salpetersaures Silber hinzu, so entsteht eine gallertartige Fällung, die durch überschüssig zugesetztes Ammoniak beim Erwärmen wieder verschwindet; bei längerem Kochen dieser Lösung scheidet sich ein körnig krystallinisches Pulver ab (Theobrominsilber. *Strecher*). Platinchlorid scheidet aus einer Lösung des Chlorwasserstoff-Theobromins nach längerer Zeit (4—5 Tage) gelbe, durchsichtige Krystalle ab, die aber beim Trocknen sehr bald ganz trübe werden. In wässrigen Lösungen des reinen Theobromins bringt Platinchlorid selbst nach zwei Wochen keine Veränderung hervor. — Goldchlorid bringt anfangs keine Reaction hervor; nach einigen Tagen entstehen hellbraune Flöckchen. — Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid, Pikrinsäure rufen keine nennenswerthe Erscheinungen hervor; ebenso verhält sich Phosphorwolframsäure; Phosphormolybdänsäure erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher sich in Ammoniak leicht auflöst, die Flüssigkeit wird hellblau. (Lösungen des nach *Mitscherlich* dargestellten Theobromins verhielten sich auch gegen dieses Reagens negativ). Löst man Theobromin in concentrirter Salzsäure und setzt Jodkaliumlösung hinzu, so bilden sich nach einiger Zeit (4—5 Tage) nadelförmige, strauchartig gruppirte, schwärzlich grüne, metallisch glänzende Kry-



sel von aussen mit Gypsbrei, der nach dem Erhärten noch mit dickem Gummischleim überzogen wurde, zuletzt verband ich mit Pergamentpapier. Die so zubereiteten Gläschen liess ich in einer Infundirbüchse 24 Stunden im Wasserbade stehen. Nach Ablauf dieser Zeit brachte ich den Inhalt auf ein Filtrum und wusch zuerst mit 95<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, denn mit 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkohol und endlich mit destillirtem Wasser, immer mit jeder Flüssigkeit so lange, als sich diese noch erheblich färbte. Jetzt wurde der auf dem Filtrum befindliche Rückstand mit Schwefelsäure gekocht, um das Amylum in Zucker überzuführen. Um Sicherheit zu haben, dass alles Amylum in Zucker verwandelt sei, fand ich es durchaus nothwendig, zuletzt die Jodreaction (Jod-amyllum) mikroskopisch vorzunehmen, da, wie ich bemerkt hatte, wenn mit dem blossen Auge längst keine Blaufärbung mehr zu beobachten war, man unter dem Mikroskop oft noch deutlich blangefärbte Amylumkörnchen bemerken konnte. Als dieses nicht mehr stattfand, brachte ich das Filtrat auf ein Volumen von 200 CC. und bestimmte in dieser Zuckerlösung den Zucker- resp. Amylumgehalt.

| Bezeichnung der Sorte. | %<br>Amylum | Bezeichnung der Sorte. | %<br>Amylum |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| Domingo H. . . . .     | 4,54        | Martinique M. 2. . .   | 2,52        |
| Domingo L. . . . .     | 2,85        | Puerto Cabello . . .   | 3,86        |
| Carracas H. . . . .    | 6,04        | Guajaquil H. . . . .   | 2,90        |
| Carracas L. 1. . . . . | 4,81        | Guajaquil L. 1. . . .  | 4,46        |
| Carracas L. 2. . . . . | 5,98        | Guajaquil L. 2. . . .  | 4,46        |
| Carracas M. . . . .    | 3,56        | Surinam H. . . . .     | 4,09        |
| Para H. . . . .        | 2,23        | Surinam L. 1. . . . .  | 4,75        |
| Martinique H. . . . .  | 4,46        | Surinam L. 2. . . . .  | 4,17        |
| Martinique M. 1. . .   | 3,30        | Bahia H. . . . .       | 3,42        |

| Bezeichnung der Sorte.     | %<br>Amylum. | Bezeichnung der Sorte.  | %<br>Amylum. |
|----------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| Bahia L. . . . .           | 5,34         | Granada L. 2. . . . .   | 3,74         |
| Trinidad H. . . . .        | 3,20         | Dominica L. . . . .     | 3,27         |
| Trinidad L. 1. . . . .     | 5,01         | Soconusco L. 1. . . . . | 3,96         |
| Trinidad L. 2. . . . .     | 3,70         | Socunusco L. 2. . . . . | 6,65         |
| Trinidad L. 3. . . . .     | 4,98         | St. Vincent L. . . . .  | 4,99         |
| Jamaica L. . . . .         | 5,73         | St. Lucia L. . . . .    | 3,89         |
| African L. . . . .         | 4,17         | Brazil. L. . . . .      | 4,56         |
| Philip Manigot. L. . . . . | 4,22         | Rio negro M. . . . .    | 5,23         |
| Granada L. 1. . . . .      | 3,67         | Pedrazza M. . . . .     | 4,58         |

Wie man sieht, ist auch der Amylumgehalt viel zu constant, um ihn zur Unterscheidung der einzelnen Sorten benutzen zu können.

Von Wichtigkeit ist er allerdings, wo es darauf ankommt, eine Chocolate als gut und unverfälscht zu kennzeichnen. Der Amylumgehalt darf in einer Chocolate (nach Abzug des Zuckergehalts derselben) nicht über 7 % betragen, steigt er bedeutend höher, so kann man mit Sicherheit auf einen Zusatz von Amylum aus Kartoffeln, von Mehl verschiedener Cerealien, Reis und von Hülsenfrüchten u. dgl. schliessen.

Um aber zu erkennen, welche Art obengenannter Verfälschungen vorliegt, muss man sich an unseren wichtigen Bundesgenossen, das Mikroskop, wenden. Mit Hülfe desselben wird es dann leicht sein, neben den kleinen Cacaostärkekörnchen die grossen charakteristischen aus den Kartoffeln und dem Weizen zu bemerken, ebenso wie die des Reis und die aus den Leguminosensamen, auch würde man die genannten Mehlsorten an ihren eigenthümlichen Gewebsfragmenten erkennen können.

(Hierbei möchte ich auf eine Schrift von Dr. A. Vogl<sup>27)</sup> hinweisen, wo in Bild und Wort diese Verhältnisse der Amylumkörner und der Mehlsorten deutlich und klar behandelt sind.)

Zu dieser mikroskopischen Prüfung würde ich die, nach dem Behandeln mit alcohol. Kalilauge, Alcohol und Wasser auf dem Filtrum gebliebene Masse (zur Amylumbestimmung) benutzen, indem ich sie mit Jodlösung auf einer Glasplatte ausbreiten würde.

Was das Aussehen der Amylumkörnchen betrifft, so war die Gestalt bei fast allen Sorten eine nahezu kreisrunde. Nur bei Domingo und Dominica zeigten sie eine mehr elliptische Form. Der Durchmesser war bei allen Sorten durchaus übereinstimmend, er betrug 0,00278 bis 0,00695 Mm. Die Beobachtung *Mitscherlichs* (l. c.), dass die Stärkekörnchen der gerotteten Samen grösser seien, als die, der nicht gerotteten, kann ich somit nicht bestätigen. Eine Schichtung der Körnchen war nicht zu bemerken, ebenso wenig eine Wirkung des polarisirten Lichtes. Sie waren immer einfach und fanden sich gewöhnlich in der Mitte der Zellen, einzelne oder kleinere Häufchen bildend, der Zahl nach nicht unter 3 in einer Zelle, bis 12. Durch Jod wurden sie intensiv blau gefärbt, während *Payen*<sup>28)</sup> angiebt, dass sie violett gefärbt würden, und dieses Verhalten als Kriterium benutzt haben will.

Wie schon oben gesagt, zog ich die Cacaoproben vor dem Behandeln mit der alkoholischen Kalilauge (zu den

27) A. Vogl, Nahrungs- und Genussmittel. Wien 1872.

28) Archiv d. Pharmacie. Bd. 122 p. 99.

Amylumbestimmungen) mit Weingeist aus; diese alkoholischen Tincturen waren entweder braun, in verschiedenen Nüancirungen gefärbt, oder zwischen Kirschroth, (wie Syrup. Cerasorum) und Rothweinfarbe schwankend. Diese letztere Färbung beobachtete ich bei den Auszügen von Domingo H. und L., Para H. und M., Guajaquil H., L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Bahia H. und L., Trinidad L<sub>2</sub>, Brazil L., Dominica L., Martinique H., M<sub>2</sub> und M<sub>1</sub>.

Braun und zwar schwach ins Carminrothe spielend, Trinidad L<sub>1</sub>, Granada L<sub>2</sub>.

Gelbbraun: Jamaica L., Puerto Cabello H., Carracas H., L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und M, Surinam H., L<sub>2</sub> (heller), Philip Manigot L., Pedrazza M., Rio negro M., Soconusco L<sub>1</sub> u. 2, Trinidad L<sub>3</sub>.

Rothbraun: Surinam L<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>, Trinidad H.

Diese Auszüge verdampfte ich wie schon angeführt zur Trockene und brachte die Trockenrückstände mit Wasser auf ein Filtrum (um im wässrigen Filtrat den Zucker zu bestimmen). Das auf dem Filtrum ungelöst Gebliebene übergoss ich jetzt wieder mit 30 CC. 80% Weingeist, liess 24 Stunden stehen und filtrirte, da sich jetzt nicht Alles wieder löste. Wie bei den ursprünglichen Lösungen konnte man auch jetzt eine mehr oder weniger rothe oder braune Färbung bemerken.

Die erstere, rothe, war erhalten geblieben: Domingo H. u. L., Para H., Martinique H., Guajaquil H., Bahia H., African L., Dominica L., St. Vincent L., St. Lucia L.

Rothbraun waren die Lösungen Carracas H., L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> u. M., Trinidad H., Brazil L., Jamaica L., Para M., Martinique M<sub>1</sub> u. M<sub>2</sub>, Surinam H.

Gelblich rothbraun: Guajaquil H., Trinidad L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> u. L<sub>3</sub>, Granada L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Bahia L.

Gelblichbraun: Phlip Manigot L, Pedrazza M, Rio negro M, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Puerto Cabello H, Surinam L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>.

Um nun das Verhalten verschiedener Reagentien gegen diese Lösungen zu beobachten, versetzte ich sie mit:

Zinnchlorid. (Zinnchlorür 1, Alcohol 90 % 10, Acidi. mur. 20 Tropfen). Die Flüssigkeit wurde violett bei Guajaquil L<sub>2</sub> und Trinidad L<sub>2</sub>. — — Bei auffallendem Licht violett, bei durchfallendem Licht violett, bei durchfallendem mehr oder weniger kirschroth: Martinique H, Bahia H und L, Dominica L, St. Vincent L.

Mehr rothweinfarbig: Para H, Martinique M<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>, Brazil L.

Mehr (lebhafter) roth: Para M, Martinique M<sub>2</sub>.

Keine Reaction bei den Carracassorten, Puerto Cabello, Guajaquil H. u. L<sub>1</sub>. Trinidad L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub> und H, bei allen Surinamsorten, Jamaica L, African L, Phlip Manigot L, Granada L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Pedrazza M und Rio negro M.

Pikrinsäure und ebenso Sublimat (beides gesättigte alkoholische Lösungen) brachten bei keiner Sorte eine Reaction hervor.

Salpetersaures Silber, (Salpeters. Silber 1, Alcohol [90 %] 9, Wasser 3), trübte alle Lösungen mehr oder weniger stark.

Essigsäures Kupfer (gesättigte alkoholische Lösung) brachte keine Reaction hervor: bei Puerto

Cabello, Bahia H u. L, Jamaica L, Philip Manigot L, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M.

Eine mehr oder weniger dunkle grünlichbraune Trübung bei Domingo H u. L, allen Carracassorten, Para u. Quajaquilsorten, Surinamsorten, St. Vincent L, St. Lucia L, Brazil L, Martinique M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>, African L, Dominica und Granada L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>.

Eine ebensolche bläulichbraune Trübung: Martinique H und bei den Trinidadsorten.

Eisenchlorid (in wässriger Lösung) färbte nur etwas dunkler: Puerto Cabello H, Carracas L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und M, Trinidad H, Surinam L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Philip Manigot L, Jamaica L, Brazil L.

Grünlichbraun mehr oder weniger trübe: Domingo H, Carracas H, Surinam H, Guajaquil L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, St. Vincent L, St. Lucia L, Rio negro-M, Pedrazza M, Martinique M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>.

Grünlichschwarz: die beiden Parasorten, Guajaquil L<sub>1</sub>.

Bräunlichschwarz: Martinique H, Guajaquil H, Bahia H, Trinidad L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, African L, die beiden Granadasorten (etwas grünlich), Domingo L, Dominica L.

Essigsäure: (25%) Eine mehr oder minder lebhaft Rothfärbung: Carracas H und M (sehr schwach), Domingo H und L, Para H u. M, Martinique H, M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>, Guajaquil H, L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Bahia H, Trinidad H, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, African L, Granada L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Dominica L, St. Vincent L, St. Lucia L, Brazil L; Keine Reaction trat ein bei Puerto Cabello H, Surinam H, L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Carracas

L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Bahia L, Trinidad L<sub>3</sub>, Philip Manigot L, Jamaica L, Soconusco L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M.

Verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure 7 Wasser) verhielt sich ebenso, nur trat bei allen Lösungen eine geringere oder stärkere Trübung ein.

Neutrales essigsaures Blei (wässrige Lösung 1 : 10) brachte eine graublaue flockige Trübung hervor bei Domingo H, Martinique H, Bahia H, Trinidad H, African L, Dominica L, St. Vincent L, St. Lucia L.

Eine graubraune: Carracas H, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und M, Surinam H, L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Trinidad L<sub>3</sub>, Jamaica L, Granada L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M, Martinique M<sup>1</sup> und M<sub>2</sub>.

Eine grünlichbraune: Para H, Domingo L, Guajaquil L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Trinidad L<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>, Brazil L.

Eine hellbräunliche: Puerto Cabello H, Bahia L.

Eine bläulichgrüne: Guajaquil H, Trinidad L<sub>2</sub>.

Eine dunkelbraune: Para M.

Keine Reaction: Philip Manigot L.

Basisch essigsaures Blei gab eine graublaue flockige Trübung bei Domingo H, Martinique H, Bahia H, Trinidad H, African L (mehr grau violett), Dominica L, St. Vincent L, St. Lucia L, (die beiden letzten etwas grünlich), eine grünlich-graubraune, Carracas H, Trinidad L<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>.

Eine grünlichbraune: Guajaquil H, L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Surinam H, Soconusco L<sub>1</sub>, u. L<sub>2</sub>, Brazil L.

Eine graubräunliche: Puerto Cabello H, Carracas L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub> u. M, Domingo L, Surinam L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Ba

hia L, Trinidad L<sub>3</sub>, Jamaica L, Granada L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M, Martinique M<sub>1</sub> u. M<sub>2</sub>.

Eine bläulichgrüne: Para H, Trinidad L<sub>2</sub>.

Eine dunkelbraune: Para M.

Keine Reaction bei Philip Manigot.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. (Wässrige Lösung 1 : 12) Schwache Trübung mit bräunlichen Flöckchen bei Puerto Cabello H, Surinam H, Philip Manigot L.

Eine bläulich violette flockige Trübung bei Domingo H u. L, Martinique H.

Eine blaugraue: Carracas H.

Eine bräunlichrosa: Para H, Guajaquil H, Bahia H, Granada L, Carracas M, Martinique M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> (mehr rein rosa).

Eine grauviolette: Trinidad H, African L, St. Vincent L, St. Lucia L, Brazil L.

Eine graubräunliche: Carracas L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Guajaquil L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Surinam L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Bahia L, Trinidad L<sub>2</sub>, Jamaica L, Granada L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M.

Eine graurosa: Trinidad L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Dominica L, Para M.

Je fünfzehn Tropfen der Tinctur verdampfte ich auf dem Wasserbade: mit Magnesia usta gemischt und mit Wasser zu einem Brei angerührt nahm die Masse eine mehr oder weniger dunkle grünlichblaue Färbung an bei: Domingo H., Para H., Guajaquil H., L<sub>2</sub>, Bahia H., Trinidad H., L<sub>2</sub> (sehr schwach eintretend), Granada L<sub>1</sub>, St. Vincent L., Brazil L., Martinique M<sub>1</sub>, eine dunkelgraublaue bei Martinique H., African L., St. Lucia L.



Keine Reaction: Carracas H., L.<sub>1</sub>, L.<sub>2</sub> und M., Puerto Cabello H., Surinam H., Guajaquil L.<sub>1</sub>, Bahia L., Trinidad L.<sub>1</sub>, L.<sub>3</sub>, Jamaica L., Philip Manigot L., Granada L.<sub>2</sub>, Dominica L., Soconusco L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Rio negro M., Pedrazza M., Martinique M.<sub>2</sub>, Para M.

Natronlauge (sp. g. 1,15) färbte den Rückstand zuerst grün, dann durch grünlichbraun in braun bei Domingo H. und L., Carracas H., Para H., Martinique H., M.<sub>1</sub>, Guajaquil H., L.<sub>1</sub> u. L.<sub>2</sub>, Bahia H., Trinidad H., L.<sub>1</sub> u. L.<sub>2</sub>, Jamaica L., African L., Granada L.<sub>1</sub>, Dominica L., St. Vincent L., St. Lucia L., Brazil L.

Der Rückstand wurde braun gefärbt, (sogleich) Puerto Cabello H., Surinam H., L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Carracas L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, M., Bahia L., Trinidad L.<sub>3</sub>, Philip Manigot L., Granada L.<sub>2</sub>, Soconusco L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Rio negro M., Pedrazza M., Para M., Martinique M.<sub>2</sub>.

Ammoniak färbte ihn schwärzlichgrün; diese Färbung machte bald einer dunkelbraunen Platz. Guajaquil H., Bahia H., Trinidad H., L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Domingo L., African L., Granada L.<sub>1</sub>, Dominica L., St. Vincent L., St. Lucia L., Brazil L., Martinique M.<sub>1</sub>, bläulichgrün, dann schwarzbraun: Domingo H., Para H., Martinique H., braun: Puerto Cabello, Surinam H., L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Carracas H., L.<sub>1</sub>, L.<sub>2</sub> und M., Guajaquil L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Bahia L., Trinidad L.<sub>3</sub>, Jamaica L., Philip Manigot L., Granada L.<sub>2</sub>, Soconusco L.<sub>1</sub> u. L.<sub>2</sub>, Rio negro M., Pedrazza M., Para M., Martinique M.<sub>2</sub>.

Schwefelsäure (englische). Mit Ausnahme von Martinique H., wo sie den Rückstand weinroth färbte, wurden alle andern Sorten braunroth. Da anzunehmen,

dass sich wässrige Auszüge der Cacaosamen anders gegen Reagentien verhalten würden, so bereitete ich mir auch solche, konnte aber leider aus Mangel an Material nur die Hamburger Sorten einer solchen Prüfung unterwerfen. — Die erste Versuchsreihe mit diesen Tincturen missglückte mir, da diese in den heissen Tagen des Juli zu schnell verdarben (sauer und trübe wurden).

Um diesem vorzubeugen, setzte ich dieselben jetzt einzeln an, indem ich noch, um zu erfahren, ob der Zucker die Reactionen verändere, eine dem Cacao entsprechende Menge Zucker hinzufügte. Die dann erhaltenen Reactionen habe ich tabellarisch zusammengestellt (s. beigefügte Tabelle). Nach diesen Reactionen kam ich auf den Gedanken, den Versuch zu machen, einen systematischen Gang zusammenzustellen, welcher zur Erkennung der einzelnen Cacaosorten dienen könnte.

Die ersten Tropfen Schwefelsäure bringen in der Flüssigkeit eine Farbenveränderung hervor: man gehe zu II über.

I. Die ersten Tropfen der Säure bringen keine Veränderung hervor. Carracas, Puerto Cabello, Surinam.

1. Man setze zu einer neuen Portion der Lösung schwefelsaures Kupferoxyd:

- a) die Flüssigkeit färbt sich unter Trübung mehr blau, beim Kochen grün unter Abscheidung blauer Flöckchen: Carracas.
- b) die Flüssigkeit färbt sich grün, blauer Niederschlag, beim Kochen die Flöckchen mehr braun: Puerto Cabello, Surinam.

2. Man füge einer neuen Portion Salpetersäure hinzu:  
 a) keine Reaction: Surinam.

b) lebhafter, mehr gelb werdend: Puerto Cabello.

II. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz der ersten Tropfen Säure mehr oder weniger lebhaft himbeerroth nach Zusatz der ganzen Portion Säure trübbraun, endlich schwarzbraun.

1. Man versetzt mit salpetersaurem Silberoxyd:

a) weisse Fällung: Para, Guajaquil, Trinidad.

b) grauvioletter Niederschlag: die Flüssigkeit, in der er suspendirt, ist:

α) farblos: Domingo.

β) röthlich: Bahia.

c) blauviolette Flocken in rosa gefärbter Flüssigkeit: Martinique.

2. Wieder eine neue Portion versetzt man mit neutralem essigsauren Blei:

a) hellbräunliche Flöckchen, Flüssigkeit röthlich:  
 — Para.

b) weisse Flöckchen, Flüssigkeit farblos: — Guajaquil: Trinidad.

3. Man versetze mit Zinnchlorür:

rosa Niederschlag, Flüssigkeit ebenso gefärbt.

a) beim Kochen heller werdend: — Guajaquil.

b) beim Kochen schwach violett werdend: — Trinidad.

#### 4. Albuminate.

Was die Albuminate anbelangt, so kam ich schon durch die ersten Analysen zu der Ueberzeugung, dass sie für meine Arbeit von keinem Nutzen sein würden. Wenn

ich auch in der theuersten Sorte (Hamburger) in einer Puerto Cabello 18,16 % dieser Stoffe fand und in einer weit geringeren, einer Para 14,64, in einer ebensolchen, einer Martinique 11,56 % berechnete, so war jedoch in einer Carracassorte nur 6,75 % Albuminat enthalten. Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass man den Albumingehalt nicht als Massstab der Beurtheilung einer Cacaosorte oder einer Chocolate betrachten kann und ich somit von weiteren Bestimmungen dieser Körper abstand. — Wie auch schon *Mitscherlich* (l. c.) bemerkt hat, scheint in den Samen kein in Wasser lösliches Albumin vorhanden zu sein. Die kalten wässrigen Auszüge wurden weder durch Salpetersäure noch durch Gerbsäure oder Essigsäure, ebenso auch nicht durch Kochen derselben getrübt, auch konnte ich, bei mikroskopischer Untersuchung, indem ich feine Schnitte mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kalilauge oder mit Carmin behandelte, keine Albuminreaction bemerken.

## 5. Asche.

Um die Gesamtmenge der mineralischen Bestandtheile in den Cacaosamen zu bestimmen, äscherte ich gewogene Mengen im Platintiegel ein und erhielt:

|             |                          | Cotyledonen. | Schalen. |
|-------------|--------------------------|--------------|----------|
| von Domingo | H. . . .                 | 2,95 . . . . | 7,29     |
| „           | „ L. . . .               | 3,02 . . . . | 8,81     |
| „ Carracas  | H. . . .                 | 3,47 . . . . | 19,27    |
| „           | „ L <sub>1</sub> . . . . | 3,70 . . . . | 12,31    |
| „           | „ L <sub>2</sub> . . . . | 3,68 . . . . | 16,34    |
| „ Para      | H. . . .                 | 3,08 . . . . | 6,61     |

|     |                                | Cotyledonen. | Schalen. |
|-----|--------------------------------|--------------|----------|
| von | Martiniq. H. . . .             | 2,93 . . . . | 5,54     |
| "   | Puerto Cabello H. . . .        | 3,82 . . . . | 12,58    |
| "   | Guajaquil H. . . .             | 3,83 . . . . | 8,60     |
| "   | " L <sub>1</sub> . . . .       | 3,47 . . . . | 9,64     |
| "   | " L <sub>2</sub> . . . .       | 3,93 . . . . | 9,12     |
| "   | Surinam H. . . .               | 2,68 . . . . | 7,30     |
| "   | " L <sub>1</sub> . . . .       | 2,74 . . . . | 6,64     |
| "   | " L <sub>2</sub> . . . .       | 2,94 . . . . | 7,03     |
| "   | Bahia H. . . .                 | 2,88 . . . . | 6,90     |
| "   | " L. . . .                     | 3,02 . . . . | 6,50     |
| "   | Trinidad H. . . .              | 2,95 . . . . | 8,57     |
| "   | " L <sub>1</sub> . . . .       | 2,56 . . . . | 8,09     |
| "   | " L <sub>2</sub> . . . .       | 2,83 . . . . | 7,92     |
| "   | " L <sub>3</sub> . . . .       | 2,49 . . . . | 7,80     |
| "   | Jamaica L. . . .               | 3,12 . . . . | 7,56     |
| "   | African L. . . .               | 2,91 . . . . | 6,00     |
| "   | Philip Man. L. . . .           | 2,65 . . . . | 11,12    |
| "   | Granada L <sub>1</sub> . . . . | 2,58 . . . . | 5,88     |
| "   | " L <sub>2</sub> . . . .       | 2,89 . . . . | 5,62     |
| "   | Dominica L. . . .              | 3,30 . . . . | 4,67     |
| "   | Soconusco L. . . .             | 2,87 . . . . | 11,79    |
| "   | " L <sub>2</sub> . . . .       | 2,63 . . . . | 10,82    |
| "   | St. Vincent L. . . .           | 2,08 . . . . | 6,89     |
| "   | St. Lucia L. . . .             | 2,56 . . . . | 7,23     |
| "   | Brazil L. . . . .              | 2,87 . . . . | 7,56     |

Da ich nur sehr geringe Mengen der Schalen resp. Cotyledonen zu diesen Bestimmungen verwenden konnte, so musste ich auf eine quantitative Analyse der Aschen verzichten.

Nach *Zedeler*<sup>29)</sup>, *Letelier*<sup>30)</sup> und *Wanklin*<sup>31)</sup> besteht sie aus:

|                 | Zedeler.  | Letelier. | Wanklin (Carracas).  |
|-----------------|-----------|-----------|----------------------|
| Kali . . . . .  | 37,14 . . | 33,40 . . | $K_2O$ . . . 29,81   |
| Magnesia . . .  | 15,97 . . | 17,00 . . | $NaCl$ . . . 6,10    |
| Kalkerde . . .  | 2,88 . .  | 11,00 . . | $Fe_2O_3$ . . . 1,60 |
| Kieselsäure . . | 0,17 . .  | 3,30 . .  | $Al_2O_3$ . . . 2,40 |
| Phosphorsäure   | 39,55 . . | 29,60 . . | $CaO$ . . . 7,72     |
| Schwefelsäure . | 1,53 . .  | 4,50      |                      |

Phosphorsaures

|                  |            |                |                      |
|------------------|------------|----------------|----------------------|
| Eisenoxyd . .    | 0,17       | Kohls. 1,0 . . | $MgO$ . . . 7,90     |
| Chlor . . . . .  | 1,67 . . . | 0,2 . .        | $P_2O_5$ . . . 24,28 |
| Natron . . . . . | 1,23       |                | $SO_3$ . . . 1,92    |
| "                |            |                | $CO_2$ . . . 0,98    |
| "                |            |                | $SiO_2$ . . . 5,00   |
| "                |            |                | Sand . . . 12,15     |

Qualitativ schienen die Aschen, sowohl der Kerne als auch der Schalen, gleich zusammengesetzt.

Wie auch *Wanklin* (l. c.) bemerkt, zeichnet sich die Schalenasche vor der der Cotyledonen durch einen weit grösseren Kohlensäuregehalt aus; dieses konnte ich auch beobachten, da die erstere beim Uebergiessen mit Salzsäure stark, letztere kaum merklich aufbrauste; auch der Eisengehalt war in den Schalen grösser. Hervorheben will ich noch den constanten Mangengehalt, der aber überall nur in Spuren auftrat.

29) *Annal. d. Chem. u. Pharmacie* 78, pag. 315 (1851).

30) *Pelouze et Frémy: Traité de chimie générale* T. vj. Paris 1857.

31) *Wanklin Tea, coffee and Cocoa*, London 1874, pag. 47.

Was das Kupfer anbelangt, das *Dulaux*<sup>32)</sup> in einigen Cacaosorten fand und bestimmte, so habe ich dieses, in den geringen Mengen Asche, die mir bei der quantitativen Bestimmung resultirte (ich konnte nur 1—2 Grm. zu dieser verbrennen) niemals nachweisen können. Da mir bei einigen Sorten grössere Quantitäten zur Verfügung standen, so äscherte ich mehr ein (so dass ich bis 2 Grm. Asche untersuchen konnte), erhielt aber bei den Aschen der Cotyledonen immer negative Resultate, bei denen der Schalen nur bei einzelnen Sorten positive Resultate (Para, Guajaquil, Martinique, Trinidad, Carracas).

Wie die früheren quantitativen Analysen, so nützten mir auch diese zur Bestimmung der einzelnen Sorten wenig, fast gar nicht.

Beobachtenswerth ist aber hier der Umstand, dass die Schalen immer das Doppelte bis Fünffache an Asche wie die Kerne enthalten.

Da die besten Sorten mit jenem, im pharmacognostischen Theil beschriebenen Pulver bedeckt sind, so ist es erklärlich, dass der ganze Same hier bedeutend mehr Asche enthält, als die geringeren Sorten (allerdings scheint dieses doch nicht bei allen Sorten die Ursache des grössten Aschengehalts zu sein, da bei *Soconusco* z. B. dieser

32) *Wittstein*, Vierteljahresschrift XXII, 225. Excerptirt aus den Jahresberichten f. Pharm., Pharmacognosie u. Toxikologie von *Wiggers* u. *Husemann* 1873, 157.

|                                      |          |
|--------------------------------------|----------|
| Er fand in den Kernen von Maragnon   | 0,0040 % |
| in den Kernen von Guajaquil          | 0,0024 % |
| "      "      der Inseln             | 0,0021 % |
| "      "      "      von Carracas    | 0,0009 % |
| in den Schalen von Maragnon          | 0,0225 % |
| "      "      "      "      Carracas | 0,0200 % |

in den Schalen 11—12% beträgt, während diese Samen doch nicht von jenem rothen Pulver bedeckt sind.

Wenn sich nun dieses Verhalten auch als Kennzeichen der besten Cacaosorten benutzen liesse, so ist es doch nur von geringer Bedeutung, da sie sich ja auch schon so, ohne erst ihren Aschengehalt zu bestimmen, durch dieses rothe Pulver charakterisiren. Wohl aber muss man auf den Aschengehalt bei Prüfung einer Chocolate achten. Hier darf er nicht über 4% betragen (da die Schalen nicht zur Chocolate hinzugefügt werden). Ist er höher, dabei aber doch qualitativ wie eine Cacaosche zusammen gesetzt, so liegt eine Verfälschung mit Cacaoschalen vor. Auch würde in diesem Falle die wässrige Tinctur der Chocolate durch Alkohol (1 Vol. d. Tinct. 2 Vol. 90° Alc.) eine mehr oder weniger starke Trübung zeigen, was bei einer Tinctur aus reinen Kernen, resp. Chocolate nicht der Fall wäre. (Die ersteren, die Schalen, enthalten eine bedeutende Menge Schleim, die letzteren, die Kerne, sind aber frei davon).

Ist die Asche aber Blei- oder Quecksilberhaltig, stark Eisen- oder Thonerdehaltig, so liegt eine Verfälschung der Chocolate mit diesen Körpern (Mennige, Zinnober, Eisenoxyd, Thonerde) vor.

### **Der geröstete Cacao.**

Von grossem Interesse war es mir zu wissen, ob der Cacao in der Chocolate, wo er sich geröstet befindet, in chemischer Beziehung verändert ist, oder ob die geringe Wärme, die zu jener Operation angewandt wird, zu solch' einer Veränderung nicht Anlass giebt. Dazu musste ich



sel von aussen mit Gypsbrei, der nach dem Erhärten noch mit dickem Gummischleim überzogen wurde, zuletzt verband ich mit Pergamentpapier. Die so zubereiteten Gläschen liess ich in einer Infundirbüchse 24 Stunden im Wasserbade stehen. Nach Ablauf dieser Zeit brachte ich den Inhalt auf ein Filtrum und wusch zuerst mit 95<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, denn mit 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkohol und endlich mit destillirtem Wasser, immer mit jeder Flüssigkeit so lange, als sich diese noch erheblich färbte. Jetzt wurde der auf dem Filtrum befindliche Rückstand mit Schwefelsäure gekocht, um das Amylum in Zucker überzuführen. Um Sicherheit zu haben, dass alles Amylum in Zucker verwandelt sei, fand ich es durchaus nothwendig, zuletzt die Jodreaction (Jod-amyllum) mikroskopisch vorzunehmen, da, wie ich bemerkt hatte, wenn mit dem blossen Auge längst keine Blaufärbung mehr zu beobachten war, man unter dem Mikroskop oft noch deutlich blangefärbte Amylunkörnchen bemerken konnte. Als dieses nicht mehr stattfand, brachte ich das Filtrat auf ein Volumen von 200 CC. und bestimmte in dieser Zuckerlösung den Zucker- resp. Amylumgehalt.

| Bezeichnung der Sorte. | %<br>Amylum | Bezeichnung der Sorte. | %<br>Amylum |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| Domingo H. . . . .     | 4,54        | Martinique M. 2. . .   | 2,52        |
| Domingo L. . . . .     | 2,85        | Puerto Cabello . . .   | 3,86        |
| Carracas H. . . . .    | 6,04        | Guajaquil H. . . . .   | 2,90        |
| Carracas L. 1. . . . . | 4,81        | Guajaquil L. 1. . . .  | 4,46        |
| Carracas L. 2. . . . . | 5,98        | Guajaquil L. 2. . . .  | 4,46        |
| Carracas M. . . . .    | 3,56        | Surinam H. . . . .     | 4,09        |
| Para H. . . . .        | 2,23        | Surinam L. 1. . . . .  | 4,75        |
| Martinique H. . . . .  | 4,46        | Surinam L. 2. . . . .  | 4,17        |
| Martinique M. 1. . .   | 3,30        | Bahia H. . . . .       | 3,42        |

| Bezeichnung der Sorte. | %<br>Amylum. | Bezeichnung der Sorte.  | %<br>Amylum. |
|------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| Bahia L. . . . .       | 5,34         | Granada L. 2. . . . .   | 3,74         |
| Trinidad H. . . . .    | 3,20         | Dominica L. . . . .     | 3,27         |
| Trinidad L. 1. . . . . | 5,01         | Soconusco L. 1. . . . . | 3,96         |
| Trinidad L. 2. . . . . | 3,70         | Socunusco L. 2. . . . . | 6,65         |
| Trinidad L. 3. . . . . | 4,98         | St. Vincent L. . . . .  | 4,99         |
| Jamaica L. . . . .     | 5,73         | St. Lucia L. . . . .    | 3,89         |
| African L. . . . .     | 4,17         | Brazil. L. . . . .      | 4,56         |
| Philip Manigot. L. .   | 4,22         | Rio negro M. . . . .    | 5,23         |
| Granada L. 1. . . . .  | 3,67         | Pedrazza M. . . . .     | 4,58         |

Wie man sieht, ist auch der Amylumgehalt viel zu constant, um ihn zur Unterscheidung der einzelnen Sorten benutzen zu können.

Von Wichtigkeit ist er allerdings, wo es darauf ankommt, eine Chocolate als gut und unverfälscht zu kennzeichnen. Der Amylumgehalt darf in einer Chocolate (nach Abzug des Zuckergehalts derselben) nicht über 7 % betragen, steigt er bedeutend höher, so kann man mit Sicherheit auf einen Zusatz von Amylum aus Kartoffeln, von Mehl verschiedener Cerealien, Reis und von Hülsenfrüchten u. dgl. schliessen.

Um aber zu erkennen, welche Art obengenannter Verfälschungen vorliegt, muss man sich an unseren wichtigen Bundesgenossen, das Mikroskop, wenden. Mit Hülfe desselben wird es dann leicht sein, neben den kleinen Cacaostärkekörnchen die grossen charakteristischen aus den Kartoffeln und dem Weizen zu bemerken, ebenso wie die des Reis und die aus den Leguminosensamen, auch würde man die genannten Mehlsorten an ihren eigenthümlichen Gewebsfragmenten erkennen können.

(Hierbei möchte ich auf eine Schrift von Dr. A. Vogl<sup>27)</sup> hinweisen, wo in Bild und Wort diese Verhältnisse der Amylumkörner und der Mehlsorten deutlich und klar behandelt sind.)

Zu dieser mikroskopischen Prüfung würde ich die, nach dem Behandeln mit alcohol. Kalilauge, Alcohol und Wasser auf dem Filtrum gebliebene Masse (zur Amylumbestimmung) benutzen, indem ich sie mit Jodlösung auf einer Glasplatte ausbreiten würde.

Was das Aussehen der Amylumkörnchen betrifft, so war die Gestalt bei fast allen Sorten eine nahezu kreisrunde. Nur bei Domingo und Dominica zeigten sie eine mehr elliptische Form. Der Durchmesser war bei allen Sorten durchaus übereinstimmend, er betrug 0,00278 bis 0,00695 Mm. Die Beobachtung *Mitscherlichs* (l. c.), dass die Stärkekörnchen der gerotteten Samen grösser seien, als die, der nicht gerotteten, kann ich somit nicht bestätigen. Eine Schichtung der Körnchen war nicht zu bemerken, ebenso wenig eine Wirkung des polarisirten Lichtes. Sie waren immer einfach und fanden sich gewöhnlich in der Mitte der Zellen, einzelne oder kleinere Häufchen bildend, der Zahl nach nicht unter 3 in einer Zelle, bis 12. Durch Jod wurden sie intensiv blau gefärbt, während *Payen*<sup>24)</sup> angiebt, dass sie violett gefärbt würden, und dieses Verhalten als Kriterium benutzt haben will.

Wie schon oben gesagt, zog ich die Cacaoproben vor dem Behandeln mit der alkoholischen Kalilauge (zu den

27) A. Vogl, Nahrungs- und Genussmittel. Wien 1872.

28) Archiv d. Pharmacie. Bd 122 p. 99.

Amylumbestimmungen) mit Weingeist aus; diese alkoholischen Tincturen waren entweder braun, in verschiedenen Nüancirungen gefärbt, oder zwischen Kirschroth, (wie Syrup. Cerasorum) und Rothweinfarbe schwankend. Diese letztere Färbung beobachtete ich bei den Auszügen von Domingo H. und L., Para H. und M., Guajaquil H., L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Bahia H. und L., Trinidad L<sub>2</sub>, Brazil L., Dominica L., Martinique H., M<sub>2</sub> und M<sub>1</sub>.

Braun und zwar schwach ins Carminrothe spielend, Trinidad L<sub>1</sub>, Granada L<sub>2</sub>.

Gelbbraun: Jamaica L., Puerto Cabello H., Carracas H., L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und M, Surinam H., L<sub>2</sub> (heller), Philip Manigot L., Pedrazza M., Rio negro M., Soconusco L<sub>1</sub> u. 2, Trinidad L<sub>3</sub>.

Rothbraun: Surinam L<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>, Trinidad H.

Diese Auszüge verdampfte ich wie schon angeführt zur Trockene und brachte die Trockenrückstände mit Wasser auf ein Filtrum (um im wässrigen Filtrat den Zucker zu bestimmen). Das auf dem Filtrum ungelöst Gebliebene übergoss ich jetzt wieder mit 30 CC. 80% Weingeist, liess 24 Stunden stehen und filtrirte, da sich jetzt nicht Alles wieder löste. Wie bei den ursprünglichen Lösungen konnte man auch jetzt eine mehr oder weniger rothe oder braune Färbung bemerken.

Die erstere, rothe, war erhalten geblieben: Domingo H. u. L., Para H., Martinique H., Guajaquil H., Bahia H., African L., Dominica L, St. Vincent L., St. Lucia L.

Rothbraun waren die Lösungen Carracas H., L<sub>1</sub> L<sub>2</sub> u. M., Trinidad H., Brazil L., Jamaica L., Para M., Martinique M<sub>1</sub> u. M<sub>2</sub>, Surinam H.

Gelblich rothbraun: Guajaquil H., Trinidad L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> u. L<sub>3</sub>, Granada L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Bahia L.

Gelblichbraun: Philip Manigot L, Pedrazza M, Rio negro M, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Puerto Cabello H, Surinam L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>.

Um nun das Verhalten verschiedener Reagentien gegen diese Lösungen zu beobachten, versetzte ich sie mit:

Zinnchlorid. (Zinnchlorür 1, Alcohol 90 % 10, Acidi. mur. 20 Tropfen). Die Flüssigkeit wurde violett bei Guajaquil L<sub>2</sub> und Trinidad L<sub>2</sub>. — — Bei auffallendem Licht violett, bei durchfallendem Licht violett, bei durchfallendem mehr oder weniger kirschroth: Martinique H, Bahia H und L, Dominica L, St. Vincent L.

Mehr rothweinfarbig: Para H, Martinique M<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>, Brazil L.

Mehr (lebhafter) roth: Para M, Martinique M<sub>2</sub>.

Keine Reaction bei den Carracassorten, Puerto Cabello, Guajaquil H. u. L<sub>1</sub>. Trinidad L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub> und H, bei allen Surinamsorten, Jamaica L, African L, Philip Manigot L, Granada L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Pedrazza M und Rio negro M.

Pikrinsäure und ebenso Sublimat (beides gesättigte alkoholische Lösungen) brachten bei keiner Sorte eine Reaction hervor.

Salpetersaures Silber, (Salpeters. Silber 1, Alcohol [90 %] 9, Wasser 3), trübte alle Lösungen mehr oder weniger stark.

Essigsäures Kupfer (gesättigte alkoholische Lösung) brachte keine Reaction hervor: bei Puerto

Cabello, Bahia H u. L, Jamaica L, Philip Manigot L, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M.

Eine mehr oder weniger dunkle grünlichbraune Trübung bei Domingo H u. L, allen Carracassorten, Para u. Quajaquilsorten, Surinamsorten, St. Vincent L, St. Lucia L, Brazil L, Martinique M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>, African L, Dominica und Granada L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>.

Eine ebensolche bläulichbraune Trübung: Martinique H und bei den Trinidassorten.

Eisenchlorid (in wässriger Lösung) färbte nur etwas dunkler: Puerto Cabello H, Carracas L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und M, Trinidad H, Surinam L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Philip Manigot L, Jamaica L, Brazil L.

Grünlichbraun mehr oder weniger trübe: Domingo H, Carracas H, Surinam H, Guajaquil L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, St. Vincent L, St. Lucia L, Rio negro M, Pedrazza M, Martinique M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>.

Grünlichschwarz: die beiden Parasorten, Guajaquil L<sub>1</sub>.

Bräunlichschwarz: Martinique H, Guajaquil H, Bahia H, Trinidad L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, African L, die beiden Granadasorten (etwas grünlich), Domingo L, Dominica L.

Essigsäure: (25%) Eine mehr oder minder lebhaft Rothfärbung: Carracas H und M (sehr schwach), Domingo H und L, Para H u. M, Martinique H, M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub>, Guajaquil H, L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Bahia H, Trinidad H, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, African L, Granada L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Dominica L, St. Vincent L, St. Lucia L, Brazil L; Keine Reaction trat ein bei Puerto Cabello H, Surinam H, L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Carracas

L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Bahia L, Trinidad L<sub>3</sub>, Philip Manigot L, Jamaica L, Soconusco L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M.

Verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure 7 Wasser) verhielt sich ebenso, nur trat bei allen Lösungen eine geringere oder stärkere Trübung ein.

Neutrales essigsaures Blei (wässrige Lösung 1:10) brachte eine graublaue flockige Trübung hervor bei Domingo H, Martinique H, Bahia H, Trinidad H, African L, Dominica L, St. Vincent L, St. Lucia L.

Eine graubraune: Carracas H, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> und M, Surinam H, L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Trinidad L<sub>3</sub>, Jamaica L, Granada L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M, Martinique M<sup>1</sup> und M<sub>2</sub>.

Eine grünlichbraune: Para H, Domingo L, Guajaquil L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Trinidad L<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>, Brazil L.

Eine hellbräunliche: Puerto Cabello H, Bahia L.

Eine bläulichgrüne: Guajaquil H, Trinidad L<sub>2</sub>.

Eine dunkelbraune: Para M.

Keine Reaction: Philip Manigot L.

Basisch essigsaures Blei gab eine graublaue flockige Trübung bei Domingo H, Martinique H, Bahia H, Trinidad H, African L (mehr grau violett), Dominica L, St. Vincent L, St. Lucia L, (die beiden letzten etwas grünlich), eine grünlich-graubraune, Carracas H, Trinidad L<sub>1</sub>, Granada L<sub>1</sub>.

Eine grünlichbraune: Guajaquil H, L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Surinam H, Soconusco L<sub>1</sub>, u. L<sub>2</sub>, Brazil L.

Eine graubräunliche: Puerto Cabello H, Carracas L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub> u. M, Domingo L, Surinam L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Ba

hia L, Trinidad L<sub>3</sub>, Jamaica L, Granada L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M, Martinique M<sub>1</sub> u. M<sub>2</sub>.

Eine bläulichgrüne: Para H, Trinidad L<sub>2</sub>.

Eine dunkelbraune: Para M.

Keine Reaction bei Philip Manigot.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. (Wässrige Lösung 1 : 12) Schwache Trübung mit bräunlichen Flöckchen bei Puerto Cabello H, Surinam H, Philip Manigot L.

Eine bläulich violette flockige Trübung bei Domingo H u. L, Martinique H.

Eine blaugraue: Carracas H.

Eine bräunlichrosa: Para H, Guajaquil H, Bahia H, Granada L, Carracas M, Martinique M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> (mehr rein rosa).

Eine grauviolette: Trinidad H, African L, St. Vincent L, St. Lucia L, Brazil L.

Eine graubräunliche: Carracas L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Guajaquil L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Surinam L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Bahia L, Trinidad L<sub>2</sub>, Jamaica L, Granada L<sub>2</sub>, Soconusco L<sub>1</sub> u. L<sub>2</sub>, Rio negro M, Pedrazza M.

Eine graurosa: Trinidad L<sub>1</sub> und L<sub>2</sub>, Dominica L, Para M.

Je fünfzehn Tropfen der Tinctur verdampfte ich auf dem Wasserbade: mit Magnesia usta gemischt und mit Wasser zu einem Brei angerührt nahm die Masse eine mehr oder weniger dunkle grünlichblaue Färbung an bei: Domingo H., Para H., Guajaquil H., L<sub>2</sub>, Bahia H., Trinidad H., L<sub>2</sub> (sehr schwach eintretend), Granada L<sub>1</sub>, St. Vincent L., Brazil L., Martinique M<sub>1</sub>, eine dunkelgraublaue bei Martinique H., African L., St. Lucia L.



Keine Reaction: Carracas H., L.<sub>1</sub>, L.<sub>2</sub> und M., Puerto Cabello H., Surinam H., Guajaquil L.<sub>1</sub>, Bahia L., Trinidad L.<sub>1</sub>, L.<sub>3</sub>, Jamaica L., Philip Manigot L., Granada L.<sub>2</sub>, Dominica L., Soconusco L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Rio negro M., Pedrazza M., Martinique M.<sub>2</sub>, Para M.

Natronlauge (sp. g. 1,15) färbte den Rückstand zuerst grün, dann durch grünlichbraun in braun bei Domingo H. und L., Carracas H., Para H., Martinique H., M.<sub>1</sub>, Guajaquil H., L.<sub>1</sub> u. L.<sub>2</sub>, Bahia H., Trinidad H., L.<sub>1</sub> u. L.<sub>2</sub>, Jamaica L., African L., Granada L.<sub>1</sub>, Dominica L., St. Vincent L., St. Lucia L., Brazil L.

Der Rückstand wurde braun gefärbt, (sogleich) Puerto Cabello H., Surinam H., L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Carracas L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, M., Bahia L., Trinidad L.<sub>3</sub>, Philip Manigot L., Granada L.<sub>2</sub>, Soconusco L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Rio negro M., Pedrazza M., Para M., Martinique M.<sub>2</sub>.

Ammoniak färbte ihn schwärzlichgrün; diese Färbung machte bald einer dunkelbraunen Platz. Guajaquil H., Bahia H., Trinidad H., L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Domingo L., African L., Granada L.<sub>1</sub>, Dominica L., St. Vincent L., St. Lucia L., Brazil L., Martinique M.<sub>1</sub>, bläulichgrün, dann schwarzbraun: Domingo H., Para H., Martinique H., braun: Puerto Cabello, Surinam H., L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Carracas H., L.<sub>1</sub>, L.<sub>2</sub> und M., Guajaquil L.<sub>1</sub> und L.<sub>2</sub>, Bahia L., Trinidad L.<sub>3</sub>, Jamaica L., Philip Manigot L., Granada L.<sub>2</sub>, Soconusco L.<sub>1</sub> u. L.<sub>2</sub>, Rio negro M., Pedrazza M., Para M., Martinique M.<sub>2</sub>.

Schwefelsäure (englische). Mit Ausnahme von Martinique H., wo sie den Rückstand weinroth färbte, wurden alle andern Sorten braunroth. Da anzunehmen,

dass sich wässrige Auszüge der Cacaosamen anders gegen Reagentien verhalten würden, so bereitete ich mir auch solche, konnte aber leider aus Mangel an Material nur die Hamburger Sorten einer solchen Prüfung unterwerfen. — Die erste Versuchsreihe mit diesen Tincturen missglückte mir, da diese in den heissen Tagen des Juli zu schnell verdarben (sauer und trübe wurden).

Um diesem vorzubeugen, setzte ich dieselben jetzt einzeln an, indem ich noch, um zu erfahren, ob der Zucker die Reactionen verändere, eine dem Cacao entsprechende Menge Zucker hinzufügte. Die dann erhaltenen Reactionen habe ich tabellarisch zusammengestellt (s. beigelegte Tabelle). Nach diesen Reactionen kam ich auf den Gedanken, den Versuch zu machen, einen systematischen Gang zusammenzustellen, welcher zur Erkennung der einzelnen Cacaosorten dienen könnte.

Die ersten Tropfen Schwefelsäure bringen in der Flüssigkeit eine Farbenveränderung hervor: man gehe zu II über.

I. Die ersten Tropfen der Säure bringen keine Veränderung hervor. Carracas, Puerto Cabello, Surinam.

1. Man setze zu einer neuen Portion der Lösung schwefelsaures Kupferoxyd:

- a) die Flüssigkeit färbt sich unter Trübung mehr blau, beim Kochen grün unter Abscheidung blauer Flöckchen: Carracas.
- b) die Flüssigkeit färbt sich grün, blauer Niederschlag, beim Kochen die Flöckchen mehr braun: Puerto Cabello, Surinam.

2. Man füge einer neuen Portion Salpetersäure hinzu:

a) keine Reaction: Surinam.

b) lebhafter, mehr gelb werdend: Puerto Cabello.

II. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz der ersten Tropfen Säure mehr oder weniger lebhaft himbeerroth nach Zusatz der ganzen Portion Säure trübbraun, endlich schwarzbraun.

1. Man versetzt mit salpetersaurem Silberoxyd:

a) weisse Fällung: Para, Guajaquil, Trinidad.

b) grauvioletter Niederschlag: die Flüssigkeit, in der er suspendirt, ist:

$\alpha$ ) farblos: Domingo.

$\beta$ ) röthlich: Bahia.

c) blauviolette Flocken in rosa gefärbter Flüssigkeit: Martinique.

2. Wieder eine neue Portion versetzt man mit neutralem essigsauren Blei:

a) hellbräunliche Flöckchen, Flüssigkeit röthlich:  
— Para.

b) weisse Flöckchen, Flüssigkeit farblos: — Guajaquil: Trinidad.

3. Man versetze mit Zinnchlorür:

rosa Niederschlag, Flüssigkeit ebenso gefärbt.

a) beim Kochen heller werdend: — Guajaquil.

b) beim Kochen schwach violett werdend: —  
Trinidad.

#### 4. Albuminate.

Was die Albuminate anbelangt, so kam ich schon durch die ersten Analysen zu der Ueberzeugung, dass sie für meine Arbeit von keinem Nutzen sein würden. Wenn

ich auch in der theuersten Sorte (Hamburger) in einer Puerto Cabello 18,16 % dieser Stoffe fand und in einer weit geringeren, einer Para 14,64, in einer ebensolchen, einer Martinique 11,56 % berechnete, so war jedoch in einer Carracassorte nur 6,75 % Albuminat enthalten. Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass man den Albumingehalt nicht als Massstab der Beurtheilung einer Cacaosorte oder einer Chocolate betrachten kann und ich somit von weiteren Bestimmungen dieser Körper abstand. — Wie auch schon *Mitscherlich* (l. c.) bemerkt hat, scheint in den Samen kein in Wasser lösliches Albumin vorhanden zu sein. Die kalten wässrigen Auszüge wurden weder durch Salpetersäure noch durch Gerbsäure oder Essigsäure, ebenso auch nicht durch Kochen derselben getrübt, auch konnte ich, bei mikroskopischer Untersuchung, indem ich feine Schnitte mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kalilauge oder mit Carmin behandelte, keine Albuminreaction bemerken.

## 5. Asche.

Um die Gesamtmenge der mineralischen Bestandtheile in den Cacaosamen zu bestimmen, äscherte ich gewogene Mengen im Platintiegel ein und erhielt:

|             |                        | Cotyledonen. | Schalen. |
|-------------|------------------------|--------------|----------|
| von Domingo | H. . . .               | 2,95 . . . . | 7,29     |
| „           | L. . . .               | 3,02 . . . . | 8,81     |
| „ Carracas  | H. . . .               | 3,47 . . . . | 19,27    |
| „           | L <sub>1</sub> . . . . | 3,70 . . . . | 12,31    |
| „           | L <sub>2</sub> . . . . | 3,68 . . . . | 16,34    |
| „ Para      | H. . . .               | 3,08 . . . . | 6,61     |

|                                  | Cotyledonen. | Schalen. |
|----------------------------------|--------------|----------|
| von Martiniq. H. . . .           | 2,93 . . . . | 5,54     |
| „ Puerto Cabello H. . . .        | 3,82 . . . . | 12,58    |
| „ Guajaquil H. . . .             | 3,83 . . . . | 8,60     |
| „ „ L <sub>1</sub> . . . .       | 3,47 . . . . | 9,64     |
| „ „ L <sub>2</sub> . . . .       | 3,93 . . . . | 9,12     |
| „ Surinam H. . . .               | 2,68 . . . . | 7,30     |
| „ „ L <sub>1</sub> . . . .       | 2,74 . . . . | 6,64     |
| „ „ L <sub>2</sub> . . . .       | 2,94 . . . . | 7,03     |
| „ Bahia H. . . .                 | 2,88 . . . . | 6,90     |
| „ „ L. . . .                     | 3,02 . . . . | 6,50     |
| „ Trinidad H. . . .              | 2,95 . . . . | 8,57     |
| „ „ L <sub>1</sub> . . . .       | 2,56 . . . . | 8,09     |
| „ „ L <sub>2</sub> . . . .       | 2,83 . . . . | 7,92     |
| „ „ L <sub>3</sub> . . . .       | 2,49 . . . . | 7,80     |
| „ Jamaica L. . . .               | 3,12 . . . . | 7,56     |
| „ African L. . . .               | 2,91 . . . . | 6,00     |
| „ Philip Man. L. . . .           | 2,65 . . . . | 11,12    |
| „ Granada L <sub>1</sub> . . . . | 2,58 . . . . | 5,88     |
| „ „ L <sub>2</sub> . . . .       | 2,89 . . . . | 5,62     |
| „ Dominica L. . . .              | 3,30 . . . . | 4,67     |
| „ Soconusco L. . . .             | 2,87 . . . . | 11,79    |
| „ „ L <sub>2</sub> . . . .       | 2,63 . . . . | 10,82    |
| „ St. Vincent L. . . .           | 2,08 . . . . | 6,89     |
| „ St. Lucia L. . . .             | 2,56 . . . . | 7,23     |
| „ Brazil L. . . . .              | 2,87 . . . . | 7,56     |

Da ich nur sehr geringe Mengen der Schalen resp. Cotyledonen zu diesen Bestimmungen verwenden konnte, so musste ich auf eine quantitative Analyse der Aschen verzichten.

Nach *Zedeler* <sup>29)</sup>, *Letelier* <sup>30)</sup> und *Wanklin* <sup>31)</sup> besteht sie aus:

|                  | Zedeler.   | Letelier.      | Wanklin (Carracas).                     |
|------------------|------------|----------------|-----------------------------------------|
| Kali . . . . .   | 37,14 . .  | 33,40 . .      | K <sub>2</sub> O . . . 29,81            |
| Magnesia . . .   | 15,97 . .  | 17,00 . .      | NaCl . . . 6,10                         |
| Kalkerde . . .   | 2,88 . .   | 11,00 . .      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . 1,60 |
| Kieselsäure . .  | 0,17 . .   | 3,30 . .       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . 2,40 |
| Phosphorsäure    | 39,55 . .  | 29,60 . .      | CaO . . . 7,72                          |
| Schwefelsäure .  | 1,53 . .   | 4,50           |                                         |
| Phosphorsaures   |            |                |                                         |
| Eisenoxyd . .    | 0,17       | Kohls. 1,0 . . | MgO . . . 7,90                          |
| Chlor . . . . .  | 1,67 . . . | 0,2 . .        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . 24,28 |
| Natron . . . . . | 1,23       |                | SO <sub>3</sub> . . . 1,92              |
| "                |            |                | CO <sub>2</sub> . . . 0,98              |
| "                |            |                | SiO <sub>2</sub> . . . 5,00             |
| "                |            |                | Sand . . . 12,15                        |

Qualitativ schienen die Aschen, sowohl der Kerne als auch der Schalen, gleich zusammengesetzt.

Wie auch *Wanklin* (l. c.) bemerkt, zeichnet sich die Schalenasche vor der der Cotyledonen durch einen weit grösseren Kohlensäuregehalt aus; dieses konnte ich auch beobachten, da die erstere beim Uebergiessen mit Salzsäure stark, letztere kaum merklich aufbrauste; auch der Eisengehalt war in den Schalen grösser. Hervorheben will ich noch den constanten Mangengehalt, der aber überall nur in Spuren auftrat.

29) *Annal. d. Chem. u. Pharmacie* 78, pag. 315 (1851).

30) *Pelouze et Frémy: Traité de chimie générale* T. vj. Paris 1857.

31) *Wanklin Tea, coffee and Cocoa*, London 1874, pag. 47.

Was das Kupfer anbelangt, das *Dulau*<sup>32)</sup> in einigen Cacaosorten fand und bestimmte, so habe icht dieses, in den geringen Mengen Asche, die mir bei der quantitativen Bestimmung resultirte (ich konnte nur 1—2 Grm. zu dieser verbrennen) niemals nachweisen können. Da mir bei einigen Sorten grössere Quantitäten zur Verfügung standen, so äscherte ich mehr ein (so dass ich bis 2 Grm. Asche untersuchen konnte), erhielt aber bei den Aschen der Cotyledonen immer negative Resultate, bei denen der Schalen nur bei einzelnen Sorten positive Resultate (Para, Guajaquil, Martinique, Trinidad, Carracas).

Wie die früheren quantitativen Analysen, so nützten mir auch diese zur Bestimmung der einzelnen Sorten wenig, fast gar nicht.

Beobachtenswerth ist aber hier der Umstand, dass die Schalen immer das Doppelte bis Fünffache an Asche wie die Kerne enthalten.

Da die besten Sorten mit jenem, im pharmacognostischen Theil beschriebenen Pulver bedeckt sind, so ist es erklärlich, dass der ganze Same hier bedeutend mehr Asche enthält, als die geringeren Sorten (allerdings scheint dieses doch nicht bei allen Sorten die Ursache des grössten Aschengehalts zu sein, da bei *Soconusco* z. B. dieser

---

32) *Wittstein*, Vierteljahresschrift XXII, 225. Excerptirt aus den Jahresberichten f. Pharm., Pharmakognosie u. Toxikologie von *Wiggers* u. *Husemann* 1873, 157.

|                                        |          |
|----------------------------------------|----------|
| Er fand in den Kernen von Maragnon     | 0,0040 % |
| in den Kernen von Guajaquil . . . . .  | 0,0024 % |
| "      "      der Inseln . . . . .     | 0,0021 % |
| "      "      " von Carracas . . . . . | 0,0009 % |
| in den Schalen von Maragnon . . . . .  | 0,0225 % |
| "      "      " Carracas . . . . .     | 0,0200 % |

in den Schalen 11—12% beträgt, während diese Samen doch nicht von jenem rothen Pulver bedeckt sind.

Wenn sich nun dieses Verhalten auch als Kennzeichen der besten Cacaosorten benutzen liesse, so ist es doch nur von geringer Bedeutung, da sie sich ja auch schon so, ohne erst ihren Aschengehalt zu bestimmen, durch dieses rothe Pulver charakterisiren. Wohl aber muss man auf den Aschengehalt bei Prüfung einer Chocolate achten. Hier darf er nicht über 4% betragen (da die Schalen nicht zur Chocolate hinzugefügt werden). Ist er höher, dabei aber doch qualitativ wie eine Cacaoasche zusammengesetzt, so liegt eine Verfälschung mit Cacaoschalen vor. Auch würde in diesem Falle die wässrige Tinctur der Chocolate durch Alkohol (1 Vol. d. Tinct. 2 Vol. 90° Alc.) eine mehr oder weniger starke Trübung zeigen, was bei einer Tinctur aus reinen Kernen, resp. Chocolate nicht der Fall wäre. (Die ersteren, die Schalen, enthalten eine bedeutende Menge Schleim, die letzteren, die Kerne, sind aber frei davon).

Ist die Asche aber Blei- oder Quecksilberhaltig, stark Eisen- oder Thonerdehaltig, so liegt eine Verfälschung der Chocolate mit diesen Körpern (Mennige, Zinnober, Eisenoxyd, Thonerde) vor.

### **Der geröstete Cacao.**

Von grossem Interesse war es mir zu wissen, ob der Cacao in der Chocolate, wo er sich geröstet befindet, in chemischer Beziehung verändert ist, oder ob die geringe Wärme, die zu jener Operation angewandt wird, zu solch' einer Veränderung nicht Anlass giebt. Dazu musste ich



meine Cacaosorten einer Röstung unterwerfen. Ein Eisenblechcylinder durch 2 Deckel verschliessbar, gab mir den Apparat dazu. In einem Deckel befand sich eine Kurbel, durch die der Cylinder in ununterbrochener, rotirender Bewegung über einem Gefäss mit glühenden Kohlen erhalten werden konnte, durch den andern ging ein circa zwei Meter langes Glasrohr, in welchem ich auf geeignete Weise einen Thermometer befestigte und zwar in der Art, dass die Quecksilberkugel im Innern des Cylinders, — natürlich von der Glasröhre umschlossen, — sich befand, während die ganze Scala desselben sich ausserhalb des Cylinders überblicken liess und man so mit Bequemlichkeit die in ihm herrschende Temperatur ablesen konnte. Eine Temperatur von  $100^{\circ}$  genügt meistens um die Schalen später leicht zu entfernen; nur bei Guajaquilsamen musste ich auf  $150^{\circ}$  erhitzen. Die richtigste Temperatur, die man zum Rösten anwenden sollte, scheint mir  $150^{\circ}$  zu sein, da am stärksten bei dieser sich der bekannte aromatische Geruch und Geschmack des gerösteten Cacaos zu entwickeln scheint. Erwähnen will ich noch einer Beobachtung die ich beim Rösten der Samen bei einer Temperatur von  $200^{\circ}$  machte (hiebei muss man natürlich annehmen, dass die Wandung des Cylinders heisser war, da die Thermometerkugel sich in der Mitte befand und daher nur die dort herrschende Temperatur angeben konnte) dass nämlich der Cacao bei dieser Temperatur einen Geruch annahm, der ungemein an gebrannten Kaffee erinnerte ja selbst der Geschmack diesem täuschend ähnlich war.

Die quantitativen Bestimmungen führte ich hier genau

in der Art, wie bei den ungerösteten Samen aus. Bei den Theobrominbestimmungen kam ich zu folgenden Zahlen:

|                    |                           | Kern.           | Schale. |
|--------------------|---------------------------|-----------------|---------|
| Bahia bei . . . .  | 100 <sup>0</sup> geröstet | = 2,595 . . . . | 0,796   |
| „ . . . .          | 150 <sup>0</sup> „        | = 1,423 . . . . | 2,395   |
| „ . . . .          | 200 <sup>0</sup> „        | = 1,075 . . . . | 3,135   |
| Surinam bei . . .  | 100 <sup>0</sup> „        | = 1,847 . . . . | 2,305   |
| Puerto Cabello bei | 100 <sup>0</sup> „        | = 1,719 . . . . | 1,681   |
| Trinidad bei . . . | 100 <sup>0</sup> „        | = 1,093 . . . . | 2,424   |
| Guajaquil „ . . .  | 100 <sup>0</sup> „        | = 1,633 . . . . | 1,578   |

Aus diesen Zahlen sieht man, dass eine Temperatur von 100<sup>0</sup> kaum auf den Theobromingehalt einwirkt.

Die geringen Differenzen möchte ich lieber dem Verhalten der Cacaosamen zuschreiben, dass ein und dieselbe Sorte bei der Analyse nicht ganz übereinstimmende Zahlen giebt. Interessant ist aber die Bemerkung, die ich bei Erhöhung der Temperatur auf 150 und 200<sup>0</sup> machte, dass nämlich hierbei der Theobromingehalt in den Schalen bedeutend steigt, während derselbe in den Cotyledonen abnimmt (s. d. Tabelle), was vermuthen lässt, dass das Theobromin aus dem Kern in die Schalen gleichsam hineinsublimire.

Der Amylumgehalt nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab; so z. B. bei Bahia: bei 100<sup>0</sup> geröstet 5,20%; bei 150<sup>0</sup> 3,58; bei 200<sup>0</sup> 3,32%; eine Erscheinung die sich leicht, der Umwandlung desselben in Dextrin, zuschreiben lässt (die scheinbare Zunahme des Amylum bei 100<sup>0</sup> wird man wohl der Feuchtigkeit, die in den Schalen 8—12%, in dem Kern ziemlich constant 4% beträgt, — zuschreiben dürfen).

Um zu erfahren, ob die früher angegebenen Reactionen der alkoholischen Tinkturen, durch das Rösten modificirt würden, bereitete ich mir solche genau wie oben (s. o.) angegeben und versetzte sie mit denselben Reagentien.

Die Tinctur der bei 100<sup>o</sup> und 150<sup>o</sup> gerösteten Bahiasamen verhielt sich aber genau ebenso wie die der ungerösteten Bahiasamen. Erst bei einer Tinctur aus Samen, welche bei 200<sup>o</sup> geröstet waren, traten andere Erscheinungen ein. So brachte Zinnchlorür in dieser Tinctur keine Reaction hervor (bei den ungerösteten Samen aber Dichroismus), Essigsäure und Schwefelsäure gleichfalls (dort lebhaftere Rothfärbung), während durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd ein dunkelviolettblauer Niederschlag entstand (dort aber ein graublauer). Mit Magnesia trat nicht die Blaufärbung der Masse ein, Ammoniak und Natronlauge färbten den Verdampfungsrückstand (s. o.) jetzt nur braun.

Auch war die Rothweinfarbe der aus ungerösteten Samen bereiteten Tinctur hier in dunkelrothbraun verändert. Bei den Tinkturen der anderen Sorten konnte ich dasselbe beobachten. Hieraus lässt sich schliessen, dass die Samen erst bei einer Temperatur von über 150<sup>o</sup> in der Art verändert werden, dass die Reactionen der Tinkturen andere werden, als die, welche ich oben für die ungerösteten anführte.

---

## R é s u m é.

Fragen wir uns nun zum Schluss, in wie weit die Resultate dieser Arbeit der von mir gestellten Aufgabe entsprechen, so kann ich leider auf eine vollkommene Lösung derselben keinen Anspruch erheben. Freilich liefern mir diese manche wichtige Momente zur Erkennung resp. Unterscheidung der einzelnen Sorten; doch beschränken sich dieselben nur auf die reine Drogue, da in Gemischen, wie die Chocolate, die Reactionen der einen Sorte durch die der andern verdeckt werden und so die Erkennung der einzelnen unmöglich machen.

Wie man aus den Tabellen ersieht, lassen die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Sorten sich nicht zu ihrer Unterscheidung benutzen, denn es kann weder der Theobromingehalt, der, wenn auch zwischen 1 und 4% schwankend, doch nicht mit der Güte der Sorte zu- oder abnimmt, noch der Fett- und Aschengehalt, ebenso wenig wie auch der Amylumgehalt dazu dienen.

So bleiben denn nur die Reactionen der alkoholischen, resp. wässerigen Tinkturen, als Mittel zur Unter-

scheidung der einzelnen Sorten übrig. Besonders möchte ich dazu die wässerigen wählen; habe ich mich auch nur von neun Sorten zur Feststellung des Schemas (s. o.) bedient, so sind es doch solche, welche meist zur Chocodandenfabrikation benutzt werden und insofern für praktische Bedürfnisse genügen.

Von grösserer Bedeutung sind aber die quantitativen Verhältnisse für die Beurtheilung einer Chokolade. So darf der Aschengehalt nicht viel über 30% betragen (nach Abzug des Zuckergehalts der Chokolade), ist dieser grösser, so liegt unbedingt eine Verfälschung vor und zwar, wenn sie qualitativ doch ähnlich der Cacaoasche zusammengesetzt ist, eine Verfälschung mit Cacaoschalen (auch würde hierbei die wässrige Tinktur mit Alkohol versetzt sich mehr oder weniger stark trüben, was bei einer solchen aus den Kernen nicht der Fall ist. Die Schalen enthalten nämlich eine beträchtliche Menge Schleim, wogegen die Kerne frei davon sind).

Der Fettgehalt dürfte nicht unter 40% fallen (nach Abzug des Zuckergehalts); ist er geringer, so hat man den Cacao theilweise vorher entfettet und falls sich die ätherische Fettlösung vor fünf Minuten trübt (s. o.), mit thierischem Fett versetzt.

Wichtig ist auch der Amylumgehalt, da er Anhaltspunkte bei Beurtheilung von Chokolade bietet, die mit Mehl von Cerealien, Reis, Hülsenfrüchten u. dgl. versetzt sind; er darf nicht über 7% betragen (auch wäre dann der Aschengehalt bedeutend geringer).

Um zu constatiren, welche der eben genannten Mehlsorten hinzugefügt sei, müsste man dann allerdings das Mikroskop zu Rathe ziehen.

Der Theobromingehalt ist auch hier von geringer Bedeutung, da eine Chocolate fast nur aus Cacaoschalen bestehen und doch dabei den normalen Gehalt an diesem Körper zeigen kann.



## THESEN.

---

- 1) Der Theobromingehalt kann weder als Kennzeichen der Güte einer Cacaosorte, noch als Kriterium einer guten Chocolate gelten.
- 2) Den Aschen-, resp. Fett- und Amylumgehalt kann man als Anhaltspunkte bei Beurtheilung einer Chocolate benutzen.
- 3) Die gebräuchlichsten Gewebefasern lassen sich wohl chemisch unterscheiden.
- 4) Die Bezeichnung „Gefässbündel“ müsste der richtigeren „Leitbündel“ weichen.
- 5) Die natürlichen Kohlen sind Gemenge complicirter Kohlenwasserstoffe.
- 6) Dextrin ist direkt gährungsfähig.



11614





asso

# 2 Gramm Cotyledonenpulver, 2 Grm. Zucker mit 30 Cc. Wasser übergossen und nach 24 Stunden filtrirt.

| Namen der Sorte.                                               | Anna l Cubikeentimeter                                                                             |                                                                                |                                                                                                                   | Salpetersaures Silber.                                                                             | Basisch essigsaures Blei.                                                                          | Neutrales essigsaures Blei.                                                           | Jodinctur.                                                   | Zinnchlorär.                                                                                 | Salp. Quecksilber-Oxydul.                                                          | Eisenchlorid.                                                                  | Schwefelsaures Kupferoxyd.                                                          |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                | Schwefelsäure.                                                                                     | Salzsäure.                                                                     | Salpetersäure.                                                                                                    |                                                                                                    |                                                                                                    |                                                                                       |                                                              |                                                                                              |                                                                                    |                                                                                |                                                                                     |
| <b>Domingo,</b><br>Farbe des Filtrats:<br>hell röthlich braun. | Die ersten Tropfen bringen eine himbeerrothe Färbung hervor, dann trübl. braun endl. schwarzbraun. | Hell himbeerroth, beim Kochen blutroth trübe.                                  | Die ersten Tropfen himbeerroth, dann orange, b. K. klare gelbe Flüssigkeit mit orangegelben hellen Flöckchen.     | Grauviolette Trübung, beim Kochen farblose Flüssigkeit, grauviolette Flöckchen.                    | Grünlich graue Trübung, b. Kochen Flüssigkeit gelb, Flöckchen mehr gelblich grau.                  | Bläulich graue Trübung, b. Kochen Flüssigkeit farblos, Flöckchen bläulich grün.       | Schwache Trübung, b. K. braune Flöckchen. Rothe Flüssigkeit. | Hell carminroth; b. Koch. schwache Trübung.                                                  | Rosa Niederschlag, beim Kochen dieser graubraun werdend. Flüssigkeit fast farblos. | Durch Grün in dunkelbraun; b. K. braune Flöckchen, Flüssigkeit gelblich braun. | Blau; schwache Trübung; beim K. Flüssigkeit grün, Flöckchen blau.                   |
| <b>Carracas,</b><br>dunkelstrohgelb.                           | Die ersten Tropfen keine Reaction, dann rothbraun, trübe, schwarzbraun.                            | Fast keine Reaction (sehr schwache Röthung) b. Kochen orange, blutroth, trübe. | Fast keine Reaction (sehr schwache Röthung) b. Kochen schwach grünlich gelb, trübe.                               | Weisse Fällung, Flüssigkeit farblos; b. Kochen Fällung braun, Flüssigkeit dunkler.                 | Weisse Fällung, Flüssigkeit gelblich, b. K. Flöckchen bräunlich, grau-orange Flüssigkeit, Trübung. | Weisse Fällung, Flüssigkeit gelblich; b. K. Flüssigkeit farblos, Flöckchen bräunlich. | Dunkler gefärbt; b. K. Trübung.                              | Flüssigkeit schwach röthlich-gelb, weisse Flöckchen; b. K. keine Reaction.                   | Weisser Niederschlag, b. K. dieser graubraun, Flüssigkeit farblos.                 | Durch Grün in Braun; b. Kochen schwache Trübung.                               | Wie bei Domingo.                                                                    |
| <b>Para,</b><br>hellbraun.                                     | Wie bei Domingo.                                                                                   | Himbeerroth, schwach trübe; b. Kochen blutroth.                                | Die ersten Tropfen himbeerroth, später mehr hell blutroth, beim K. Flüssigkeit orange mit gelben Flöckchen.       | Weisse Flöckchen, beim Kochen zuerst keine Reaction, dann braune Flöckchen, Flüssigkeit bräunlich. | Weisse Flöckchen, b. K. gelbe Flüssigkeit, Flöckchen grau violett.                                 | Hellbräunliche Flöckchen, Flüssigkeit röthlich; b. K. keine Reaction.                 | Trübe, grau röthlich, beim Kochen keine Reaction.            | Flüssigkeit himbeerroth, beim K. schwach violette Flöckchen.                                 | Rosa Niederschlag, b. K. mehr grau-braun werdend.                                  | Braunrothe Flöckchen; beim Kochen keine Reaction.                              | Grün trübe, beim Kochen grünliche Flöckchen.                                        |
| <b>Martinique,</b><br>kastanienbraun.                          | Wie bei Domingo.                                                                                   | Wie bei Domingo.                                                               | Hell himbeerroth, b. K. gelbe Flüssigkeit, orange Flöckchen.                                                      | Blauviolette Fällung, Flüssigkeit rosa, b. K. keine Reaction (dunkler).                            | Blaugrüne Fällung, beim Kochen keine Reaction.                                                     | Rosa Flöckchen, Flüssigkeit rosa, beim Kochen keine Reaction.                         | Wie bei Para.                                                | Carminrothe Flöckchen in rosa Flüssigkeit, b. K. keine Reaction.                             | Rosa Fällung, beim Kochen grau-braun werdend.                                      | Wie bei Para.                                                                  | Blauviolette Flöckchen, beim Kochen blaue Flüssigkeit und grünlich blaue Flöckchen. |
| <b>Puerto Cabello,</b><br>dunkelstrohgelb.                     | Wie bei Carracas.                                                                                  | Keine Reaction, trübe; beim Kochen blutroth, trübe.                            | Lebhaft gelb werdend; beim Kochen etwas heller.                                                                   | Weisse Flöckchen, b. Kochen stärkere Trübung, dunkler werdend.                                     | Weisse Fällung, beim Kochen gelbliche Flöckchen, gelb orange.                                      | Schwache weisse Fällung; beim K. diese etwas stärker.                                 | Hell rothbraun; beim Koch. braune Flöckchen.                 | Weisse Fällung, beim Kochen diese bräunlich.                                                 | Gelbliche Trübung, beim Kochen grau-braun werdend.                                 | Durch Grün in Braun; b. Kochen keine Reaction.                                 | Flüssigkeit grün, Fällung blau; beim Kochen die Flöckchen mehr ins bräunliche.      |
| <b>Guayaquil,</b><br>hellbraun.                                | Wie bei Domingo.                                                                                   | Wie bei Domingo.                                                               | Die ersten Tropfen Röthung, später zur ursprüngl. Farbe übergehend, b. K. hellgelbe Flüssigkeit; gelbe Flöckchen. | Weisse Trübung; b. Kochen bräunlich werdend.                                                       | Graubräunliche Trübung, b. Kochen mehr gelbbraunlich werdend.                                      | Weisse Flöckchen, beim Kochen mehr bräunlich.                                         | Rothbraune Färb., beim Koch. braune Flöckchen.               | Schwach rosa gefärbte Flöckchen, Flüssigkeit rosa; beim Kochen heller werdend; Fällung mehr. | Trübung bräunlich rosa; Niederschlag beim Kochen mehr bräunlich werdend.           | Durch Grün in Braun; b. Kochen trübe.                                          | Grüne Flüssigkeit, blaue Flöckchen; b. Kochen erschien von diesen mehr.             |
| <b>Surinam,</b><br>strohgelb.                                  | Wie bei Carracas.                                                                                  | Wie bei Carracas.                                                              | Keine Reaction, beim Kochen gelb werdend.                                                                         | Weisse Trübung, beim Koch. bräunliche Flöckchen.                                                   | Weisse Fällung, beim Koch. bräunliche Flöckchen; Flüssigkeit farblos.                              | Weisse Flöckchen, beim Koch. bräunlich; Flüssigkeit farblos.                          | Keine Reaction.                                              | Weissliche Flöckchen; beim Kochen keine Reaction.                                            | Weisse Fällung, beim Kochen grau-braun.                                            | Durch Grün in Grünlichbraun; b. Kochen trübl. gelb, braune Fällung.            | Hellgrüne Flüssigkeit, blaue Flöckchen.                                             |
| <b>Bahia,</b><br>rothbraun.                                    | Wie bei Domingo.                                                                                   | Wie bei Domingo.                                                               | Röthlich, klar; beim Kochen durch grünlich gelb in gelb orange Flocken.                                           | Grauvioletter Niederschlag, Flüssigkeit röthlich; b. K. graubraune Flöckchen; Flüssigkeit dunkler. | Graubläunliche Fällung; b. K. Niederschlag mehr grünlich; Flüssigkeit farblos.                     | Röthlich violetter Niederschlag, b. K. mehr bläulich; Flüssigkeit rosa.               | Keine Reaction.                                              | Flüssigkeit carminroth; weisse Flöckchen, diese b. K. rosa werdend.                          | Rosaviolette Fällung; b. K. grau-bräunlich.                                        | Stark dunkler gefärbt, braun; b. K. grünlich braune Flocken.                   | Granblau, beim K. grasgrüne Flüssigkeit; bläuliche Flocken.                         |
| <b>Trinidad,</b><br>dunkelstrohgelb.                           | Schwache Röthung dann rothbraun — schwarzbraun.                                                    | Schwache Röthung (hell himbeerroth); b. K. durch Orange in Blutroth, trübe.    | Schwache Röthung (mehr orange), b. K. hellgelb, trübe.                                                            | Weisse Fällung, Flüssigkeit farblos, b. Kochen beides bräunlich.                                   | Weisse Fällung, gelbl. Flüssigkeit, b. K. Flüssigkeit farblos, Flöckchen grauorange.               | Weisse Fällung, gelbl. Flüssigkeit, b. K. Flüssigkeit farblos, Flöckchen graubraun.   | Wie früher.                                                  | Flüssigkeit rosa, Flöckchen weiss; beim Kochen Flöckchen schwach violett.                    | Flüssigkeit grau-rosa, b. K. Flüssigkeit farblos, Niederschlag grau-braun.         | Durch Grün in Braun; b. Kochen schwache Trübung.                               | Flüssigkeit grün, hellblaue Flöckchen; b. K. keine Reaction.                        |



12401