

Calorimetrisch-analytische Untersuchung von Kakao.

Von Dr. H. LANGBEIN, Niederlößnitz-Dresden.

(Eingeg. d. 9./I. 1908.)

Die Wärmeeinheiten, welche man bei der Verbrennung unserer Nahrungsmittel erhält, spielen nicht nur bei Ernährungsversuchen, sondern auch beim Vergleich verschiedener Sorten eines Nahrungsmittels von gleichartiger Zusammensetzung eine Rolle. Leider fehlt es bei den meisten kompliziert zusammengesetzten Nahrungsmitteln noch an exakten direkten calorimetrischen Untersuchungen, man begnügt sich meist, die Verbrennungswärme zu berechnen auf Grund der Zusammensetzung und unter Benutzung von Mittelwerten für Eiweiß, Fett und Kohlenhydrate¹⁾. In den von F. S t o h m a n n und mir im Journal für praktische Chemie 1890 bis 1892 veröffentlichten Arbeiten: „Über die Fette und einige Fettsäuren (1890)“, „Über den Wärmewert der Nahrungsbestandteile und deren Derivate (1891)“, „Über den Wärmewert von Kohlenhydraten (1892)“ sind alle Zahlen enthalten, welche ich mit der Berthelotschen Bombe für die betreffenden physiologisch wichtigen Verbindungen festgestellt habe, und welche wohl überall für physiologische Berechnungen benutzt werden, da sie sich als am meisten vertrauenswürdig erwiesen haben²⁾. Wenn man nun z. B. bei den Fetten sieht, daß Butter 9216 cal. pro Gramm³⁾, Nieren- und Darmfett von Rind, Schwein und Schaf 9464 bis 9494 cal. geben, daß ferner die Eiweißstoffe 5529 bis 5990 cal., die Kohlenhydrate 3722 bis 4379 cal. geben, dann ist es einleuchtend, daß man bei Benutzung von Mittelwerten nur ganz rohe Näherungszahlen erhalten kann; ich sehe hierbei ganz davon ab, daß man die Eiweißstoffe ganz allge-

mein unter der Annahme berechnet, daß 100 g Eiweiß 16 g Stickstoff enthalten — der Stickstoffgehalt liegt nach meinen Analysen zwischen 14,51 und 18,14%⁴⁾ —, daß man ferner unter „Kohlenhydrate“ auch andere stickstofffreie organische Stoffe einrangierte. Als Mittelwerte hat man aus unseren oben angeführten Zahlen abgeleitet: für Fett 9300, Eiweiß 4800, Kohlenhydrate 4000 cal.⁵⁾. Beim Eiweiß sind hier von dem Mittelwert 5711 für Bildung von Harnstoff und Lösungswärme desselben 891 cal. abgezogen, so daß 4820 oder rund 4800 cal. bleiben⁶⁾. Diese Zahlen sind Rohcalorien, nicht reduziert auf Grund von Ernährungsversuchen. Berücksichtigt man die Ausnutzung im Tierkörper, dann erhält man z. B. nach J. K ö n i g⁷⁾ Tierisches Eiweiß 4709, pflanzliches Eiweiß 3628; tierische Fette 8928, pflanzliche Fette 6510; tierische Kohlenhydrate 3920, pflanzliche Kohlenhydrate 3680 cal. H u e p p e⁸⁾ benutzt folgende Zahlen: Eiweiß 3400, Fette 8500, Kohlenhydrate 4000. Es würde zu weit führen, weitere derartige Reincalorien hier anzuführen, man ersieht schon, daß man unter Benutzung so verschiedener Zahlen auch bei gleichartigen Nahrungsmitteln zu ganz beliebigen Werten kommen kann. So findet man z. B. für Kakao folgende Zahlen berechnet:

Rohcalorien: Kakao mit 15% u. m. 30% Fett J u c k e n a c k⁹⁾ 2810 u. 2991 cal., 4250 u. 4490 cal.

Reincalorien:

H u e p p e ¹⁰⁾	2540 cal.	3569 cal.
T s c h a p l o w i t z ¹¹⁾	3390 cal.	4340 cal.

Bei den Reincalorien beträgt also die Differenz beim stärker entfetteten Kakao 33% bei zwei verschiedenen Autoren. Solche Zahlen sind für Vergleiche nicht zu brauchen.

Bei Berechnung der Calorien für Nahrungsmittel bei Ernährungsversuchen kann man nur die reduzierten oder Reincalorien benutzen, wenn man nicht in der Lage ist, die Verbrennungswärmen der Einnahmen und Ausgaben direkt zu bestimmen¹²⁾.

⁴⁾ J. prakt. Chem. 44, 345.

⁵⁾ J. K ö n i g, loc. cit. Bd. II, S. 372; M u s - p r a t t, 4. Aufl., Bd. VI, 51.

⁶⁾ J. prakt. Chem. 44, 354.

⁷⁾ loc. cit. S. 373.

⁸⁾ Untersuchungen über Kakao (Berlin 1905, Verlag A. Hirschfeld) S. 15.

⁹⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1905, 46. Die betr. Zahlen sind unter Benutzung von alten Zahlen von R u b n e r und von unseren oben angeführten Zahlen berechnet.

¹⁰⁾ loc. cit. S. 15.

¹¹⁾ Diese Z. 20, 829 (1907).

¹²⁾ Diese Forderung wurde schon im J. prakt. Chem. 44, 351 (1891) aufgestellt.

¹⁾ Ein anderes Verfahren schlagen E. V o i t und O. K r u m m a c h e r vor. Diese haben aus den Elementaranalysen und den Verbrennungswärmen der Nahrungsbestandteile den sogen. Brennwert des Sauerstoffs für die einzelnen Gruppen berechnet und benutzen diesen zur Berechnung von kompliziert zusammengesetzten Nahrungsmitteln. (Z. f. Biol. 1903, 345 u. 362.)

²⁾ S. z. B. „Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel“ von Dr. J. K ö n i g. 4. Aufl. 1904, Bd. II, S. 282.

³⁾ Um mit früheren Arbeiten in Einklang zu bleiben, werden hier alle Verbrennungswärmen in Grammc calorien (cal.) gegeben. Es ist bekanntlich als Wärmeeinheit (W.-E. oder Cal.) diejenige Wärmemenge festgesetzt, durch welche die Temperatur von 1 kg Wasser um 1° erhöht wird. Der tausendste Teil dieser Kilogrammc calorie ist die Grammc calorie (cal.).

Wenn es sich aber nicht um Ernährungsversuche, sondern nur um calorimetrische Vergleiche bei gleichartigen Nahrungsmitteln handelt, dann liegt kein Grund vor, reduzierte Calorien einzusetzen, man verwendet hierbei am richtigsten die absoluten direkt festgestellten Calorien. Bei den Nahrungsmitteln für den tierischen Organismus kann man zum Zwecke der Beurteilung gleichartiger Sorten ebenso verfahren, wie bei den Nahrungsmitteln für den Dampfkessel, den Brennstoffen. Hier wird, wenn man sehen will, welche Kohle die rentablere von verschiedenen Sorten ist, der sog. Wärmepreis berechnet, das ist der Preis von 100 000 W.-E. in Pfennigen ausgedrückt. Man benutzt hierbei nur die absoluten Wärmeinheiten, die der Brennstoff bei vollständiger Verbrennung in der Bombe gibt, keine auf Grund von Verdampfversuchen reduzierte Zahlen. Die Ausnutzung hängt ja sehr von der jeweiligen Konstruktion ab und ist fast bei jeder Dampfanlage anders; sie schwankt zwischen 50 und 80%. Verallgemeinern kann man solche Versuche kaum. Ebenso haben Ernährungsversuche am Tierkörper oft nur Interesse für das betr. Individuum, für dessen Konstitution sie passen, nicht aber für die Allgemeinheit. Die Ausnutzung von Eiweiß schwankt z. B. zwischen 50 und 80% beim Pflanzenfresser¹³⁾. Es ist nicht selten, daß man bei verschiedenen Individuen bei Versuchen mit ein und demselben Nahrungsmittel zu ganz abweichenden Resultaten kommt. Das konnte man auch beim Kakao kürzlich beobachten¹⁴⁾. Wenn man ferner die calorimetrische Methode als analytische verwenden will, und sie eignet sich ausgezeichnet dazu, wie ich schon bei Untersuchung der Handelsaccharine¹⁵⁾ gezeigt habe, dann kann man nur die absoluten oder Rohcalorien benutzen. Zur Beurteilung des Geldwertes verschiedener Sorten von Kakao unter Bewertung der einzelnen Faktoren: Fett, Kohlenhydrate und Stickstoffsubstanzen kann man ebenfalls nur die Rohcalorien verwenden, wenn man exakte Vergleiche anstellen will. Die Ausnutzung ist ja bei allen Sorten gleichmäßig, gleichviel ob fettarm oder fettreich¹⁶⁾, reduzierte Zahlen würden also das Bild nur relativ ändern, aber bei der Unsicherheit bezüglich Ausnutzung das Bild einem modernen Sezessionsgemälde ähnlich machen, bei dem jeder etwas anderes herausfindet.

Da auf dem Gebiete der Kakaofabrikation noch der Gegensatz zwischen fettarmen und fettreichen Sorten die allgemeine Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, erschien es mir interessant, dieselben einmal calorimetrisch zu vergleichen, um zu sehen, wieviel Calorien bei den einzelnen Sorten von Fett, Stickstoffsubstanzen oder Eiweiß und Kohlenhydraten stammen, und wie hoch sich der Wärmepreis für Eiweiß bei den einzelnen Sorten berechnet, da ja dieser Bestandteil bei allen Nahrungsmitteln am höchsten bewertet wird.

Für den gedachten Zweck waren erforderlich die Bestimmung von Wasser, Asche, Fettgehalt, Stickstoff und Verbrennungswärme vom Rohkakao, ferner der Verbrennungswärme des entfetteten Kakaos und des Kakaofettes. Der fettfreie Reinkakao enthält an stickstoffhaltigen Substanzen: Proteinstoffe, Theobromin und Asparagin, dabei gehören 75% vom Stickstoff dem Proteinstickstoff an. Von Kohlenhydraten sind Stärke und Cellulose nachgewiesen, ferner sind vorhanden Pentosane und Kakaorot — ein Gemenge von Harz- und Gerbsäure. Eine Zerlegung des Reinkakaos in die einzelnen Bestandteile und deren Calorimetrierung ist nicht durchführbar, sie ist aber auch nicht nötig, wie wir später sehen werden. Es genügt, die analytische und calorimetrische Zerlegung in Fett und Reinkakao und die rechnerische Zerlegung des Reinkakaos in Eiweiß und Kohlenhydrate auf Grund der Stickstoffbestimmung und der Verbrennungswärme.

Untersuchung verschiedener Kakaosorten.

1. Kakao „Monarch“ der Kakaokompagnie
Theodor Reichardt in Wandsbeck bei Hamburg.

Der im Originalpaket dem Handel entnommene Kakao ergab:

a) Allgemeine Zusammensetzung des Rohkakaos:

100 Teile enthalten:

Hygroskopisches Wasser	7,90
Asche	8,10
Organische Substanz (Fett + Reinkakao)	84,00
	100,00

b) Verbrennungswärme von Rohkakao.

Die Verbrennungswärme wurde mit Hilfe der calorimetrischen Bombe bestimmt. Die Methode ist schon so oft ausführlich beschrieben worden¹⁷⁾, daß ich sie wohl als bekannt voraussetzen darf. Zu den Versuchen wurden zwei verschiedene Bomben verwendet, die Thermometer sind in $\frac{1}{100}$ Grad geteilt, so daß man $\frac{1}{1000}^{\circ}$ noch sicher ablesen kann. Bei einem Wasserwert von 2600 g entspricht $\frac{1}{100}^{\circ}$ schon 26 Cal., eine Ablesung auf Tausendstel ist also unerlässlich. Die äußersten Differenzen betragen etwa 2 pro Mille. Die Versuche wurden in einem besonderen Calorimeterzimmer von konstanter Temperatur vorgenommen und die Korrektur für Abkühlung bei jedem Versuch berechnet. Die Verbrennungswärme bezieht sich auf konstantes Volumen und die Produkte: Kohlensäure gasförmig, Wasser flüssig und verdünnte Schwefelsäure. Die gebildete Salpetersäure wurde ermittelt, und eine Korrektur hierfür angebracht. Der Schwefelgehalt des Kakaos ist so gering, daß er vernachlässigt werden konnte.

¹³⁾ Z. f. Biol. **31**, 373.

¹⁴⁾ R. O. Neumann, Die Bewertung des Kakaos (Verlag v. Oldenburg, München 1906) und V. Gerlach, Z. öff. Chem. 1907, 284.

¹⁵⁾ Diese Z. 1896, 486.

¹⁶⁾ V. Gerlach, Z. öff. Chem. 1907, 284 u.f.

¹⁷⁾ Berthelot, Ann. Chim. [6] **6**, 546 (1885) — F. Stohmann, C. Kleber und H. Langbein, J. prakt. Chem. **39**, 503 (1889); — H. Langbein, diese Z. 1896, 486; — ebenda **14**, 1227 (1900); Post, Chem.-techn. Analyse, 3. Aufl., Bd. I, Heft 1 (1907).

Die Bestimmungen mit der Bombe ergaben:

	I	II
Angewandte Substanzmenge	1,0012 g	1,0005 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2600 g	2600 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	1,8295°	1,8261°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T)	4756,7 cal.	4747,9 cal.
Korrektur für { Zündung 22,7 } { Salpetersäure 14,4 }	34,1 „	33,3 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	4722,6 cal.	4714,6 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	4716,9 „	4712,2 „

Mittlere Verbrennungswärme: pro Gramm: 4714,6 cal.

Verbrennungswärme der organischen Substanz (84,00%) 5613 cal. pro Gramm.

c) Fettbestimmung.

Die Extraktion mit niedrig siedendem Petroleumäther ergab:

100 Teile Rohkakao enthalten: 13,19 Teile Fett.

Der Rohkakao enthält also in 100 Teilen:

Hygroskopisches Wasser	7,90
Asche	8,10
Fett	13,19
Reinkakao	70,81
	100,00

d) Verbrennungswärme des Kakaofettes.

	I	II
Angewandte Substanzmenge	0,8113 g	0,8119 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2600 g	2600 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	2,9647°	2,9682°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T)	7708,2 cal.	7717,3 cal.
Korrektur für { Zündung 18,3 } { Salpetersäure 9,3 }	27,6 „	27,6 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	7680,6 cal.	7689,7 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	9467,0 „	9471,2 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm Fett: 9469 cal.

e) Entfetteter Kakao.

Der von Petroleumäther befreite entfettete Kakao wurde lufttrocken untersucht. Er enthielt in diesem Zustande:

Hygroskopisches Wasser	10,64
Asche	9,37
Organische Substanz (Reinkakao)	79,99
	100,00

Die Bestimmung der Verbrennungswärme ergab:

	I	II
Angewandte Substanzmenge	0,9952 g	0,9920 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2500 g	2500 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	1,5673°	1,5619°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T)	3918,2 cal.	3904,7 cal.
Korrektur für { Zündung 14,8 } { Salpetersäure 5,7 }	20,5 „	24,0 „
Verbrennungswärme der angewandten Substanz	3897,7 cal.	3880,7 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	3916,5 „	3912,0 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm 3914,3 cal.

Verbrennungswärme der organischen Substanz (79,99%) 4894 cal. pro Gramm.

f) Stickstoffbestimmung.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab:

100 Teile Rohkakao enthalten 4,39 Teile Stickstoff.

Wenn 16 g Stickstoff 100 g Eiweiß entsprechen, dann enthält der Rohkakao 27,44% Eiweiß oder Stickstoffsubstanzen. Die außer den Proteinstoffen vorhandenen Stickstoffverbindungen sind hierbei, wie schon oben erwähnt, nicht berücksichtigt, da ihr Einfluß auf die Verbrennungswärme nur gering sein kann.

Die speziellere Zusammensetzung des Kakaos ist demnach: 100 Teile „Monarch“ enthalten:

Hygroskopisches Wasser	7,90
Asche	8,10
Fett	13,19
Eiweiß	27,44
Kohlenhydrate	43,37
	100,00

2. Kakao „Vero“ von Hartwig & Vogel.

Der Kakao wurde in Originalverpackung (Blechbüchse) dem Handel entnommen und ergab:

a) Allgemeine Zusammensetzung des Rohkakaos:
100 Teile enthalten:

Hygroskopisches Wasser	6,78
Asche	6,77
Organische Substanz (Fett + Reinkakao)	86,45
	100,00

b) Verbrennungswärme von Rohkakao.

	I	II
Angewandte Substanzmenge	1,0102 g	1,0114 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2500 g	2500 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	2,2183°	2,2227°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T.)	5545,7 cal.	5556,7 cal.
Korrektur für { Zündung 17,1 } { Salpetersäure 11,2 }	28,3 „	27,1 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	5517,4 cal.	5529,6 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	5461,7 „	5467,3 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm 5464,5 cal.

Verbrennungswärme der organischen Substanz (86,45%) 6321 cal. pro Gramm.

c) Fettbestimmung.

Die Fettbestimmung mit Petroläther ergab:	Hygroskopisches Wasser	6,78
100 Teile Rohkakao enthalten: 27,02 Teile Fett.	Asche	6,77
	Fett	27,02
	Reinkakao	59,43
Der Rohkakao enthält also:		100,00

d) Verbrennungswärme des Kakaofettes.

	I.	II.
Angewandte Substanzmenge	0,8282 g	0,8043 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2500 g	2600 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	3,1429°	2,9394°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T.)	7857,2 cal.	7642,4 cal.
Korrektur für { Zündung 14,4 } { Salpetersäure 10,2 }	24,6 „	38,1 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	7832,6 cal.	7604,3 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	9457,4 „	9454,5 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm 9456 cal.

e) Entfetteter Kakao.

Der entfettete Kakao hatte lufttrocken folgende Zusammensetzung:	Hygroskopisches Wasser	9,76
	Asche	9,16
	Organische Substanz (Reinkakao)	81,08
		100,00

Die Bestimmung der Verbrennungswärme ergab:

	I.	II.
Angewandte Substanzmenge	1,0080 g	1,0058 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2500 g	2500 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	1,6098°	1,6063°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T.)	4024,5 cal.	4015,7 cal.
Korrektur für { Zündung 14,4 } { Salpetersäure 7,4 }	21,8 „	22,6 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	4002,7 cal.	3993,1 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	3970,9 „	3970,0 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm 3971 cal.

Verbrennungswärme der organischen Substanz (81,08%) 4898 cal. pro Gramm.

f) Stickstoffbestimmung.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

100 Teile Rohkakao enthalten 3,71 Teile N.
Diese entsprechen 23,19% Eiweißsubstanzen.

Die speziellere Zusammensetzung des Kakaos ist demnach:

100 Teile Kakao „Vero“ enthalten:

Hygroskopisches Wasser	6,78
Asche	6,77
Fett	27,02
Eiweiß	23,19
Kohlenhydrate	36,24
	100,00

3. Kakao „van Houten“.

Der Kakao wurde in Originalverpacknug (Blechbüchse) dem Handel entnommen und ergab:

a) Allgemeine Zusammensetzung des Rohkakaos.

100 Teile enthalten:

Hygroskopisches Wasser	5,66
Asche	7,75
Organische Substanz (Fett + Reinkakao)	86,59
	100,00

b) Verbrennungswärme von Rohkakao :	I.	II.
Angewandte Substanzmenge	0,9930 g	1,0060 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2600 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	2,1576°	2,1851°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T)	5609,8 cal.	5681,3 cal.
Korrektur für { Zündung 20,7 } { Salpetersäure 11,4 }	32,1 „	32,5 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	5577,7 cal.	5648,8 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	5617,0 „	5615,0 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm 5616,0 cal.

Verbrennungswärme der organischen Substanz (86,59%) 6486 cal. pro Gramm.

c) Fettbestimmung.

Die Fettbestimmung ergab :

100 Teile Rohkakao enthalten : 29,25 T. Fett.

Der Rohkakao enthält also :

Hygroskopisches Wasser	5,66
Asche	7,75
Fett	29,25
Reinkakao	57,34
	<hr/> 100,00

d) Verbrennungswärme des Kakaofettes.

	I.	II.
Angewandte Substanzmenge	0,8035 g	0,8438 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2600 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	2,9388°	3,0813°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T)	7640,9 cal.	8011,4 cal.
Korrektur für { Zündung 19,9 } { Salpetersäure 15,2 }	35,1 „	34,2 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	7605,8 cal.	7977,2 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	9466,0 „	9454,0 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm: 9460 cal.

e) Entfetteter Kakao.

Der entfettete Kakao hatte lufttrocken folgende Zusammensetzung :

Hygroskopisches Wasser	6,01
Asche	11,34
Organische Substanz (Reinkakao)	82,65
	<hr/> 100,00

Die Bestimmung der Verbrennungswärme ergab :

	I.	II.
Angewandte Substanzmenge	1,0075 g	1,0052 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)	2600 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)	1,6015°	1,5964°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T)	4163,9 cal.	4150,6 cal.
Korrektur für { Zündung 18,3 } { Salpetersäure 7,5 }	25,8 „	26,6 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz	4138,1 cal.	4124,0 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm	4107,3 „	4102,7 „

Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm 4105,0 cal.

Verbrennungswärme der organischen Substanz (82,65%) 4967 cal. pro Gramm.

f) Stickstoffbestimmung.

Die Stickstoffbestimmung ergab :

100 Teile Rohkakao enthalten : 3,46 T. Stickstoff. Diese entsprechen 21,63 T. Eiweißsubstanzen.

Die speziellere Zusammensetzung des Kakaos ist demnach : 100 T. Kakao van Houten enthalten :

Hygroskopisches Wasser	5,66
Asche	7,75
Fett	29,25
Eiweiß	21,63
Kohlenhydrate	35,71
	<hr/> 100,00

4. Verbrennungswärme von Palmin.

Zur Berechnung des Wärmeprices von Fett wurde Cocosfett in Gestalt der bekannten Marke Palmin von H. Schlinck & Co. in Mannheim in Originalpaket dem Handel entnommen.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme von Rohpalmin ergab:			I.	II.
Angewandte Substanzmenge			0,7016 g	0,8115 g
Wasserwert des gesamten Apparates (W)			2500 g	2600 g
Korrigierte Temperaturerhöhung (T)			2,5387°	2,8211°
Beobachtete Wärmeentwicklung (W. T)			6346,7 cal.	7334,9 cal.
Korrektur für { Zündung 15,9 }				
{ Salpetersäure 6,7 }			22,6 „	35,4 „
Verbrennungswärme der angew. Substanz			6324,1 cal.	7299,5 cal.
Verbrennungswärme pro Gramm			9014,0 „	8995,0 „
Mittlere Verbrennungswärme pro Gramm 9005 cal.				

Zusammenstellung der Resultate.
Tabelle I.

	Monarch			Vero			van Houten		
Wasser	7,90	7,90	7,90	6,78	6,78	6,78	5,66	5,66	5,66
Asche	8,10	8,10	8,10	6,77	6,77	6,77	7,75	7,75	7,75
Fett		13,19	13,19		27,02	27,02		29,25	29,25
Eiweiß	84,00		27,44	86,45		23,19	86,59		21,63
Kohlenhydrate		70,81	43,37		59,43	36,24		57,34	35,71

Aschegehalt:	Monarch	Vero	van Houten
Wasserfrei	8,79	7,26	8,21
Wasser- und fettfrei	10,26	10,23	11,91
Fettgehalt:			
Wasserfrei	14,32	28,98	31,00

Tabelle II.

Verbrennungswärmen für Gramme Calorien	Monarch	Vero	van Houten
a) Rohkakao	4714,6	5464,5	5616,0
β) Organische Subst. von. Rohkakao	5613	6321	6486
(Fett + Eiweiß + Kohlenhydrate)			
γ) Organische Substanz des fettfreien Kakao	4894	4898	4967
(Eiweiß + Kohlenhydr.)			
Kakaofett	9469	9456	9460

Calorimetrische Zerlegung des Kakao in Fett und Reinkakao.

Bei der Berechnung der einzelnen Faktoren der Wärmeentwicklung im Rohkakao unter Benutzung der Zahlen für Fett und Reinkakao und Vergleichen mit den direkt gefundenen Calorien erhält man:

Kakao „Monarch“:

Zusammensetzung pro Gramm:	
Wasser	0,0790
Asche	0,0810
Fett	0,1319 × 9469 = 1249,0 cal.
Reinkakao	0,7081 × 4894 = 3465,4 „
	1,0000 4714,4 cal.

Direkt verbrannt ergab Rohkakao 4714,6 cal.

Kakao „Vero“:

Zusammensetzung pro Gramm:	
Wasser	0,0678
Asche	0,0677
Fett	0,2702 × 9456 = 2555,0 cal.
Reinkakao	0,5943 × 4898 = 2910,9 „
	1,0000 5465,9 cal.

Direkt verbrannt ergab Rohkakao 5464,5 cal.

Kakao „van Houten“:

Zusammensetzung pro Gramm:

Wasser	0,0566
Asche	0,0775
Fett	0,2925 × 9460 = 2767,0 cal.
Reinkakao	0,5734 × 4967 = 2848,1 „
	1,0000 5615,1 cal.

Direkt verbrannt ergab Rohkakao 5616,0 cal.

Die Übereinstimmung ist überall sehr gut und beweist wohl die Zuverlässigkeit der calorimetrischen und analytischen Zahlen.

Berechnung des Fettgehaltes aus den Calorien.

Aus den Verbrennungswärmen von Fett und Reinkakao, Fett allein, und Reinkakao allein, kann man den Fettgehalt direkt berechnen und mit dem analytisch gefundenen vergleichen.

Die Zahlen sind für „Monarch“: Fett 9469, Fett + Reinkakao 5613, Reinkakao 4894 (s. T. II).

Von Fett	9469
und Reinkakao	4894
ist die Differenz	4575
Von Fett	9469
und Fett + Reinkakao	5613
ist die Differenz	3856

Die Differenz von 3856 entspricht $\left(\frac{3856 \times 100}{4575} = \right)$

84,28% Reinkakao. In 100 Teilen Fett + Reinkakao sind also 84,28 T. Reinkakao und 15,72 T. Fett. Der Rohkakao enthielt 84,00 T. Fett + Reinkakao, er enthält also $\frac{84,00 \times 15,72}{100} = 13,20\%$ Fett.

Direkt gefunden wurden 13,19% Fett.

Für Kakao „Vero“ berechnet sich folgendes:

Von Fett	9456
und Reinkakao	4898
ist die Differenz	4558

Von Fett	9456
und Fett + Reinkakao	6321
ist die Differenz	3135
Die Differenz von 3135 cal. entspricht 68,78% Reinkakao oder 31,22% Fett. Der Rohkakao enthielt 86,45 T. Fett + Reinkakao, er enthält also $86,45 \times 31,22 = 26,99\%$ Fett. Direkt gefunden	
100	

wurden 27,02% Fett.

Für Kakao „van Houten“ gelten folgende Werte:

Von Fett	9460
und Reinkakao	4967
ist die Differenz	4493
Von Fett	9460
und Fett + Reinkakao	6486
ist die Differenz	2974

Daraus ergibt sich, daß 100 T. Fett + Reinkakao 66,19 T. Reinkakao und 33,81 T. Fett enthalten. Der Rohkakao enthält 86,59 T. Fett + Reinkakao,

für ihn berechnen sich also $\frac{86,59 \times 33,81}{100} = 29,28\%$

Fett. Der direkt bestimmte Fettgehalt war 29,25%.

Der Fettgehalt läßt sich also auf calorimetrischem Wege mit großer Genauigkeit ermitteln. Bei ein und derselben Sorte Kakao genügt dazu voraussichtlich die Bestimmung der Verbrennungswärme des Rohkakaos neben Wasser und Asche, da die Verbrennungswärmen des Fettes und des Reinkakaos konstant zu bleiben scheinen, wie weitere Versuche, über die später berichtet werden soll, anzudeuten scheinen. Diese calorimetrische Fettbestimmung, welche sich auch bei anderen Nahrungsmitteln gut verwenden läßt, wäre natürlich bedeutend schneller und sicherer ausführbar als die direkte. Die Schwankungen in der Verbrennungswärme von Fetten aus verschiedenen Sorten sind anscheinend gering; im Petrolätherauszug sind ja auch die geringen Mengen Coffein enthalten, die sich im Kakao finden¹⁸⁾, und die nicht konstant sind.

Calorimetrische Zerlegung des Reinkakaos in Eiweiß und Kohlenhydrate.

Die Zerlegung des Reinkakaos in Eiweiß und Kohlenhydrate ist nicht so einfach, wie diejenige des Rohkakaos in Fett und Reinkakao, da wir die Zerlegung nicht gleichzeitig analytisch durchführen und die Verbrennungswärme der stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffe kontrollieren können. Wir müssen deshalb früher ermittelte Verbrennungswärmen zu Hilfe nehmen. Die Verbrennungswärme von Reinkakao ist nicht konstant, ebenso wenig wie die Zusammensetzung desselben.

Wir erhalten bei den drei Sorten Kakao folgende Werte:

100 T. Reinkakao enthalten:

	Monarch	Vero	van Houten
Eiweiß	38,75	39,02	37,72
Kohlenhydrate	61,25	60,98	62,28
Verbrennungswärme	4894	4898	4967

Wenn wir von dem geringen Unterschied bei Monarch und Vero absehen, ergibt sich, daß die Verbrennungswärme um so höher wird, je mehr Kohlenhydrate resp. stickstofffreie Stoffe da sind. Inwieweit hier ein größerer oder geringerer Schalen- gehalt von Einfluß ist, müssen weitere Untersuchungen ergeben, die noch im Gange sind. Vorläufig müssen wir einen Faktor als konstant annehmen und den anderen aus der Verbrennungswärme, die für die Summe gefunden wurde, berechnen. Bei den Eiweißstoffen liegen folgende Werte vor: Für Kleber hat Berthelot 5990 cal, für Pflanzenfibrin habe ich 5945 cal. gefunden. Das Mittel wäre 5968 cal. Die anderen stickstoffhaltigen Stoffe, wie Asparagin 3514, Theobromin 4700, würden diese Zahl erniedrigen, sie können aber, da ihr Einfluß nur gering sein kann, außer Betracht bleiben. Von den Kohlenhydraten gibt Stärke 4182,5, Cellulose 4185,4, das Mittel wäre 4184. Voraussichtlich erhöhen würden von stickstofffreien Stoffen: Lignin, Gerbsäure, Farbstoff. Wenn wir aus obigen Zahlen: Eiweiß 5968, Kohlenhydrate 4184, die Verbrennungswärmen der Rohkakaos berechnen, wobei wir für Fett noch den jeweilig ermittelten Wert einsetzen, dann bekommen wir bei: Monarch 4701 (4715), Vero 5455 (5465), van Houten 5552 (5616). Die eingeklammerten Zahlen sind die direkt gefundenen Calorien, die nur im letzten Falle stark abweichen. Wenn wir unter Benutzung der direkt gefundenen Zahlen und der konstanten Zahl 5968 für Eiweiß die Verbrennungswärmen der Kohlenhydrate berechnen, erhalten wir bei Monarch 4214,7, bei Vero 4209,4, bei van Houten 4363,2 cal.

Unter Benutzung dieser Zahlen erhalten wir folgende Wärmeverteilung bei Rohkakao:

Monarch.

Zusammensetzung pro Gramm:

Wasser	0,0790	
Asche	0,0810	
Fett	$0,1319 \times 9469$	= 1249,0 cal.
Eiweiß	$0,2744 \times 5968$	= 1637,6 „
Kohlenhydrate	$0,4337 \times 4214,7$	= 1827,9 „
	1,0000	4714,5 cal.

Vero.

Zusammensetzung pro Gramm:

Wasser	0,0678	
Asche	0,0677	
Fett	$0,2702 \times 9456$	= 2555,0 cal.
Eiweiß	$0,2319 \times 5968$	= 1384,0 „
Kohlenhydrate	$0,3624 \times 4209,4$	= 1525,5 „
	1,0000	5464,5 cal.

van Houten.

Zusammensetzung pro Gramm:

Wasser	0,0566	
Asche	0,0775	
Fett	$0,2925 \times 9460$	= 2767,0 cal.
Eiweiß	$0,2163 \times 5968$	= 1290,9 „
Kohlenhydrate	$0,3571 \times 4363,2$	= 1558,1 „
	1,0000	5616,0 cal.

Preisbewertung nach den Calorien.

Wenn wir die einzelnen Sorten Kakao in bezug auf Preis und Calorien vergleichen, dann wäre es

¹⁸⁾ S ü ß, Z. anal. Chem. 32, 57; — Kunze, ebenda 33,1.

natürlich ganz unangebracht, die Summe der Calorien bei den einzelnen Sorten einzusetzen¹⁹⁾ und zu sagen, Kakao „van Houten“ ist bedeutend wertvoller als „Monarch“, weil er 900 Cal. mehr gibt als dieser. Wir müssen vielmehr sehen, woher die Calorien stammen, da wir allgemein bei kompliziert zusammengesetzten Nahrungsmitteln Eiweiß, Fett und Kohlenhydrate ganz verschieden bewerten. Ich brauche in dieser Beziehung nur auf ein Beispiel, das Fleisch, zu verweisen. Für fettfreie Eiweißsubstanz aus Rindsleber habe ich 5641 cal. gefunden²⁰⁾, für Rindsfett 9486 cal.²¹⁾. Wenn nun magere ausgeschälte Rindsleber 20,5% Protein und 12,2% Fett enthält, dann gibt sie aus Eiweiß 1156 Cal., aus Fett 1157 Cal., insgesamt 2313 Cal. pro Kilogramm. Rinderbauch enthält 11,0% Protein und 43,8% Fett und gibt 621 cal. aus Eiweiß und 4155 cal. aus Fett, insgesamt 4776 cal. pro Kilogramm. Wir haben also im Bauchstück die doppelte Menge Calorien als in Lende, dabei bezahlen wir für letztere bis zu 5,00 M pro Kilogramm, für Bauchstück aber nur 1,60 M²²⁾. Wir bewerten also Eiweiß bedeutend höher als Fett. Ganz ähnliche Verhältnisse treffen wir übrigens bei den Kohlen an; hier entsprechen die flüchtigen Bestandteile und Bitumen mit der höheren Verbrennungswärme dem Fett, der fixe Kohlenstoff aber dem Eiweiß; wir bewerten nun Anthrazit mit viel fixem Kohlenstoff und wenig flüchtigen Bestandteilen viel höher als Steinkohle oder Braunkohle, die viel flüchtige Bestandteile und weniger fixen Kohlenstoff geben. Es würde zu weit führen, hier die Gründe hierfür anzugeben und den Vergleich weiter auszuspinnen. Daß man bei den Nahrungsmitteln das Eiweiß am höchsten bewertet, sagt auch z. B. J. König²³⁾ nach Zusammenstellung von Analysen und Preis einiger Fleischsorten: „Die vorstehenden Zusammenstellungen lassen deutlich erkennen, daß wir in den mageren Fleischsorten als den proteinreichsten und schmackvollsten durchweg am wenigsten Nährstoffe erhalten; da diese aber am höchsten bezahlt zu werden pflegen, so erhellt daraus, welchen hohen Wert wir einerseits auf den Geschmack, andererseits auf einen tunlichst hohen Gehalt an Proteinstoffen im Fleisch legen.“ Ebenso sagt Hueppe²⁴⁾ vom Kakao: „Der Gehalt an Protein, der bei den guten Kakao-pulvern in den einzelnen Sorten etwas schwankt, in den fertigen Präparaten um 15% herumliegt, läßt den Kakao als wertvolles Nahrungsmittel erscheinen“. Das heißt also, der Kakao ist um so wertvoller, je mehr Eiweiß er enthält, denn die aus Fett stammenden Calorien sind minderwertig gegenüber den aus Eiweiß stammenden²⁵⁾. Über die durch-

schnittliche Beteiligung der einzelnen Faktoren Eiweiß, Fett und Kohlenhydrate an der menschlichen Nahrung den Calorien nach, finden wir bei J. König (l. c. S. 372) folgende Angaben:

„Nach zahlreichen Erhebungen über die Zusammensetzung der Nahrung des Menschen bei freier Wahl beteiligen sich die einzelnen Nährstoffe an der Energiezufuhr durchschnittlich in folgendem Prozentverhältnis des Calorienwertes:

Proteinstoffe: 20, Fett: 18, Kohlenhydrate: 62.

Oder es pflegen je ein Fünftel des nötigen Energiebedarfes durch Protein und Fett und drei Fünftel desselben durch Kohlenhydrate gedeckt zu werden“.

Einen Nährstoff, welcher diesen Bedingungen genau entspricht, könnten wir wohl als einen „idealen“ bezeichnen. In der Natur werden wir kaum einen fertig gebildeten Nährstoff finden, der diesen Bedingungen genau entspricht. Die Milch einiger Säugetiere kommt aber obigem Verhältnis ziemlich nahe. So enthält z. B. Eselinnenmilch nach J. König²⁶⁾ in der Trockensubstanz 18,72% Eiweißsubstanz, 13,87% Fett, 62,65% Kohlenhydrate. Berechnet man hiernach die Calorien, so ergibt sich das Verhältnis für 100 cal. = 22 Protein, 27 Fett, 51 Kohlenhydrate.

Sehen wir nun einmal, welche Verhältnisse bei den verschiedenen Kakaosorten herrschen. Es stammen von 100 cal. bei

	Monarch	Vero	van Houten
aus Eiweiß	35	25	23
„ Fett	26	47	49
„ Kohlenhydraten	39	28	28
	100	100	100

Auf 20 cal. Protein bezogen enthalten die Kakaos in cal.:

	Idealer Nährstoff	Monarch	Vero	van Houten
Eiweiß	20	20	20	20
Fett	18	15	37	42
Kohlenhydrate	62	22	22	24

Jeder Kakao enthält relativ zu wenig Kohlenhydrate, wir setzen beim Genuß Rohrzucker, vielfach auch Mehl zu und gleichen dadurch dieses Manko aus. Bezüglich des Verhältnisses von Eiweiß zu Fett sind die Sorten „Vero“ und „van Houten“, die hier als Repräsentanten der fetthaltigen Sorten gewählt wurden, viel zu fetthaltig, sie enthalten mehr als die doppelte Menge Fett, als den Calorien nach nötig ist, während „Monarch“ dem idealen Nährstoff sehr nahekommt.

Wenn wir nun die Preiswürdigkeit vergleichen wollen, dann müssen wir für Fett einen einheitlichen Preis einsetzen und sehen, wieviel eine gleiche Menge Calorien von Eiweiß bei den einzelnen Sorten kostet. Die Kohlenhydrate können wir als Gratis-

¹⁹⁾ Das tut z. B. F. Tschaplowitz, diese Z. **20**, 830 (1907); — Hueppe, loc. cit. S. 16; — Juckenaek, loc. cit. S. 47.

²⁰⁾ J. prakt. Chem. **44**, 364.

²¹⁾ J. prakt. Chem. **42**, 362.

²²⁾ Kleinverkaufspreise für Fleisch in Dresden 1907 amtlich zusammengestellt.

²³⁾ loc. cit. S. 467.

²⁴⁾ loc. cit. S. 12.

²⁵⁾ Hueppe zieht loc. cit. S. 12 den Schluß, daß Kakao durch Entziehung von Fett trotz Erhöhung des so wertvollen Eiweißgehalts entwertet wird, weil die Gesamcalorien dabei abnehmen.

Ihm sind also Fettcalorien ebenso wertvoll wie Eiweißcalorien, was den allgemeinen herrschenden Ansichten, z. B. beim Fleisch, widerspricht.

²⁶⁾ loc. cit. Bd. II, S. 381. Dasselbst finden sich unter der Rubrik: „Milchzucker“ versehentlich die Zahlen für den Stickstoff, die Zahlen für Milchzucker aber unter der Kolumne: „Stickstoff“. Ferner wurden einige kleine Rechenfehler bei der Berechnung der Zahlen für die Trockensubstanz von mir oben richtig gestellt.

zugabe betrachten, da hier fast unverdauliche Stoffe, wie Cellulose, dabei sind.

Als Fett will ich zum Vergleich ein im Handel befindliches Pflanzenfett, nämlich Cocosfett, heranziehen. Die Marke Palmin gibt, wie wir oben sahen, rund 9000 Cal. pro Kilogramm. Da 1 kg 140 Pf kostet, bezahlen wir für 1000 Cal. 15,6 Pf.

Der Preis der Kakaosorten schwankt; ich setze hier für „Monarch“ 500 Pf, für „Vero“ 500 Pf, für „van Houten“ 600 Pf pro Kilogramm ein, geringe Abweichungen hiervon sind ohne großen Einfluß. Es stammen:

	Monarch		Vero		van Houten	
	cal.	Pf.	cal.	Pf.	cal.	Pf.
aus Fett .	1249=	19,5	2555=	39,9	2767=	43,2
aus Eiweiß	1638=	480,5	1384=	460,1	1295=	556,8
	1 kg=	500,0	1 kg=	500,0	1 kg=	600,0

Es kosten also:

	Monarch	Vero	Houtens
	Pf.	Pf.	Pf.
1000 Cal. Eiweiß bei . . .	293,3	332,4	431,3

Der Wärmepreis des Eiweißes ist also bei obigen Preisverhältnissen bei „Monarch“ um 13% billiger als bei „Vero“, um 47% billiger als bei „van Houten“.

Der stärker entfettete Kakao „Monarch“ ist also nach der Herstammung der Calorien als der eiweißreichste der preiswürdigste von diesen drei Sorten, da wir in ihm das Eiweiß am billigsten erhalten. Eiweiß wird aber bei kompliziert zusammengesetzten Nährstoffen allgemein als der wertvollste Stoff betrachtet.

Wenn also Hueppe weiter sagt²⁷⁾: „Eine Beurteilung nach den Gesichtspunkten, die heutigen Tages in der Ernährungslehre gelten, spricht demnach in jeder Hinsicht gegen eine übermäßige Entfettung“, weil nämlich der Gesamtnährwert dadurch abnimmt, so könnte man dagegen, außer den oben angeführten Gründen für den höheren Wert der Eiweißcalorien noch geltend machen, daß die Anforderung, welche man an einen Idealnährstoff bezüglich des Verhältnisses von Fett zu Eiweiß stellen kann, direkt für größere Entfettung spricht, wie sie die Reichardt-Kompagnie bereits ausübt. Wem die nötigen Calorien an Fett im Kakao fehlen, der kommt billiger und besser weg, wenn er Butterbrot dazu ißt, als wenn er stark fetthaltigen Kakao genießt.

Diese Ansicht vertritt auch z. B. L. Pincusson²⁸⁾, der feststellte, daß fettarmere Kakao (ca. 15% Fett) in derselben Weise anregend auf die Magensaftsekretion wirkt, wie Kaffee, während fettreicher Kakao (ca. 30% Fett) nur geringe Sekretion hervorruft, da Fett hemmend einwirkt.

Die große Masse der Konsumenten wird sich wohl immer mehr für stärker entfetteten Kakao entscheiden, der Aroma und guten Geschmack in vollem Maße bewahrt; man findet sicher auch überall mehr Liebhaber für Rindslende als für Rindsbauch.

Die Untersuchungen werden noch in verschiedener Richtung fortgesetzt.

²⁷⁾ loc. cit. S. 16.

²⁸⁾ Münchner medicin. Wochenschrift 1906, Nr. 26.

Die Zweiteilung der Gloverfunktionen.

Vortrag,
gehalten in der Versammlung der in chemischen Düng-
fabriken des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten
tätigen Chemiker am 29. November 1907
in Hamburg

von H. SCHMIDL, Memel.

(Eingeg. d. 23./12. 1907.)

M. H.! Selten hat wohl ein Vortrag so viel Anregung geboten, wie der, den Herr Lütty auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker im Jahre 1905 in Bremen gehalten hat (diese Z. 18, 1253 [1905]).

Als ich vor zwei Jahren hier über den Betrieb der Herreshofföfen referierte, nahm ich auf diesen Vortrag Bezug, und ich will auch heute von demselben ausgehen.

In der Hauptsache besprach Lütty damals das Niedenfürsche Patent 140 825, die Zweiteilung der Gloverfunktionen. Das Patent dient dem intensiven Bleikammerprozeß. Je größer die Leistung eines gegebenen Kammersystems sein soll, desto größer muß auch die Menge der zirkulierenden Stickoxyde sein. Je größer aber die Menge der zirkulierenden Stickoxyde ist, desto größer muß der zur Absorption derselben dienende Gay-Lussacraum sein. Der Gay-Lussacraum läßt sich wohl leicht vergrößern, aber seiner Vergrößerung ist eine Grenze gesetzt durch den Gloverturn. Dieser soll nicht nur denitrieren, er soll auch konzentrieren. Wird ihm zuviel Nitrose aufgegeben, so wird diese entweder nicht vollständig denitriert, oder die Säure wird nicht stark genug, um wieder als Berieselungssäure für die Gay-Lussacs verwendet werden zu können. Das gab Veranlassung zur Teilung der Gloverfunktionen, zur Trennung von Konzentration und Denitrierung. Der erste Glover sollte nur konzentrieren, während der zweite noch die Bedingungen für die vollständige Denitrierung haben sollte. Zwischen diese beiden Glover wird der Zugerreger, der Ventilator gestellt, dessen Position hier eine sehr gute ist, da er weder mit zu heißen, noch mit Nitrosegasen in Berührung kommt. Ich arbeite mit einem Hartbleiventilator an dieser Stelle seit zwei Jahren ohne Störung.

Die vom Gay-Lussacraum kommende Nitrosäure wird auf den Denitrierglover gedrückt, und die vom zweiten Glover kommende denitrierte Säure wird auf den Glover I gedrückt, wo sie wieder auf 60° konzentriert werden soll.

Das Niedenfürsche Patent und mit ihm der Lütty'sche Vortrag sind nun des öfteren in verschiedenen Artikeln, die in dieser Z. in der Folge publiziert wurden, von Neumann, Schliebs, Hartmann und Benckler angegriffen worden. Niedenfür selbst hatte leider nur noch einmal Gelegenheit, auf die Angriffe zu erwidern, und zwar in dieser Z. 19, 61 (1906). In diesem Artikel teilt Niedenfür mit, daß bereits 28 Fabriken nach seinem Patent arbeiten, und stellt er die Inbetriebsetzung weiterer Systeme nach seinem Verfahren in Aussicht.

Zu der Zeit, als dieser Artikel erschien, war ich mit dem Niedenfürschen Patent noch