

## Über die Untersuchung von Kakaobutter.

Von Dr. W. SCHMANDT, Berlin.

(Eingeg. 6. August 1929.)

Von den drei handelsüblichen Sorten von Kakaobutter steht in der Bewertung an erster Stelle die Preßbutter, den zweiten Rang nimmt die Extraktionsbutter ein, den dritten die aus Abfällen gewonnene Ware.

Während die letztere in unvermischtem Zustand sich schon durch ihr Aussehen zu erkennen gibt, ist eine Unterscheidung der beiden zuerst genannten Sorten oft sehr schwer, wenn nicht ganz unmöglich. In Gemischen von Kakaobutter mit Abfallbutter ist auch diese vielfach nicht nachzuweisen. Wenn Gemische von Kakaobutter mit gehärteten und anderen fremden Fetten vorliegen, versagen die üblichen Untersuchungsmethoden völlig, man ist lediglich auf die unsichere Sinnenprüfung angewiesen.

Es besteht daher das dringende Verlangen nach einwandfreien und untrüglichen Merkmalen, die eine Unterscheidung der einzelnen Sorten von Kakaobutter ermöglichen und auch einen Zusatz von Fremdfetten erkennen lassen. Hierzu soll die vorliegende Untersuchung einen Beitrag liefern.

### Unterscheidung von Kakaobutter, Extraktionsbutter und Abfallbutter.

Unter der Quarzlampe weisen diese drei Sorten in festem oder geschmolzenem Zustand keinerlei bemerkenswerte Unterschiede auf. Sobald man aber die Lösungen dieser Sorten in Petroläther zur Prüfung verwendet, so zeigt eine 2,5%ige Auflösung von Kakaopreßbutter nur einen ganz unbestimmten, graustichigen Farbton, während die entsprechenden Lösungen von Extraktionsbutter und Abfallbutter ein kräftiges Aufleuchten aufweisen, ein Umstand, der auch ihre Feststellung in Fettgemischen ermöglicht.

#### Arbeitsvorschrift:

Je 0,5 g der zu prüfenden Sorte Kakaobutter werden in ganz gleichen, farblosen und nicht fluoreszierenden Probiergläsern mit 20 cm<sup>3</sup> reinstem, optisch völlig inaktivem Petroläther in Lösung gebracht und in die Kammer der Quarzlampe gehalten. Es empfiehlt sich, besonders bei den ersten Untersuchungen, zum Vergleich eine in gleicher Weise hergestellte Lösung von reiner Kakaopreßbutter heranzuziehen.

In dieser Weise wurde eine ganze Anzahl von Proben untersucht, die sämtlich als reine Kakaopreßbutter bezeichnet waren und von bekannten einheimischen Firmen stammten. In keinem einzigen Fall konnte ein Aufleuchten wahrgenommen werden. Sobald jedoch kleine Zusätze (es genügt 1%) von Extraktions- oder Abfallbutter gegeben wurden, trat das Leuchten auf.

Das optisch inaktive Verhalten im ultravioletten Licht ist also ein untrügliches Kennzeichen für die Reinheit einer Kakaopreßbutter, und das Auftreten einer Fluorescenz deutet entweder auf Extraktionsware oder auf Gemische hin.

Gelegentlich von Bestimmungen der kritischen Lösungstemperatur von Kakaobutter wurde beobachtet, daß Gemische, die Kakaoabfallbutter enthielten, beim Erwärmen mit reinem Eisessig diesem eine charakteristische Färbung erteilten. Unvermischtes Abfallfett rief natürlich die gleiche Färbung hervor. Zahlreiche weitere Versuche ergaben dann, daß sich durch diese Farbreaktion ein Nachweis von Abfallbutter in Gemischen erbringen läßt.

#### Arbeitsvorschrift:

Ein Probierglas, das eine Eichmarke trägt, die 2 cm<sup>3</sup> Inhalt erkennen läßt, wird aus einer kleinen Bürette mit 1 cm<sup>3</sup>

reinem Eisessig von 98—99% beschickt, dann bis zur Marke (2 cm<sup>3</sup>) mit der zu prüfenden, vorher geschmolzenen Kakaobutter gefüllt und mit einem Kork leicht verschlossen. Man bringt das Probierglas in ein mit Glycerin gefülltes, als Heizbad dienendes Becherglas von etwa 200 cm<sup>3</sup> Inhalt und erhitzt langsam unter Röhren des Bades. Bei etwa 100° mischen sich Fett und Eisessig beim Schütteln des Probierglases. Man bringt es dann in ein mit Wasser von etwa 50° gefülltes Becherglas und läßt ruhig stehen, bis sich zwei klare, deutlich getrennte Schichten gebildet haben.

Bei Gegenwart von reiner Kakaopreßbutter bleibt der Eisessig farblos, während eine gelbe bis braune Färbung die Anwesenheit von Abfallbutter anzeigen. Diese Erscheinung — am besten gegen einen weißen Hintergrund geschen — beruht wahrscheinlich darauf, daß die aus Abfällen hergestellte Kakaobutter einen besonderen Farbstoff enthält, der sich im Eisessig löst und beim Entmischen darin zurückbleibt. Die untere Grenze des Nachweises liegt bei 2% Abfallbutter, die aber noch sicher nachweisbar sind. Die Ausführung der Farbreaktion muß genau in der angegebenen Weise erfolgen. Erhitzt man zu hoch, also z. B. über freier Flamme, so findet eine Zerstörung des Farbstoffes statt und die Reaktion mißlingt.

### Nachweis von Fremdfetten in Kakaobutter.

Die Änderung der Refraktion von Fetten beim Zusatz von Fremdfetten ist zu klein, um im Abbéschen Refraktometer oder dem empfindlicheren Butter-Refraktometer sich noch bemerkbar zu machen. Dagegen bietet das mit der 2-3fachen Empfindlichkeit des Butter-Refraktometers arbeitende Eintauch-Refraktometer die Möglichkeit, selbst geringe Zusätze von Fremdfetten in Kakaobutter nachzuweisen.

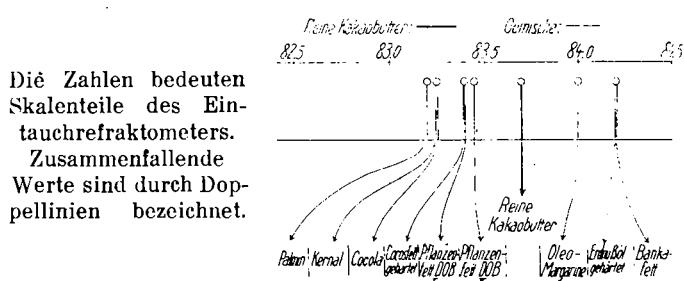
Zu den Messungen diente das Eintauch-Refraktometer von Zeiß, das für diese Versuche mit dem heizbaren Prismenkopf eines Butter-Refraktometers und mit einer Okularblende versehen war. Die Beleuchtung des Instrumentes erfolgte durch eine Natriumflamme. Die bei 40° ausgeführten Messungen ließen sich gut wiederholen. Die Schwankungen bei der einzelnen Probe betrugen nur  $\pm \frac{1}{20}$  Skalenteile.

Die Messungen zeigten, daß selbst Zusätze von 2% Fremdfett zur Kakaobutter noch deutlich zu erkennen sind.

Die Refraktometerwerte der von den verschiedensten Seiten stammenden Proben von Kakaopreßbutter lagen selbst in dem empfindlichen Eintauch-Refraktometer nur um  $\frac{1}{10}$  Skalenteile auseinander. Man wird also die Werte für reine Kakaobutter sehr eng umgrenzen können, ein bei der Prüfung auf Fremdfette sicher wesentlicher Umstand.

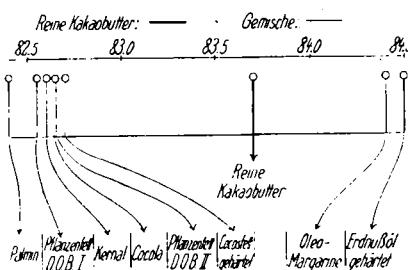
### Tafel I.

Gemische: Reine Kakaobutter mit je 2% der unten genannten Fremdfette.



## Tafel II.

Gemische: Reine Kakaobutter mit je 5% der unten genannten Fremdfette.



Die Zahlen bedeuten Skalenteile des Eintauch-Refraktometers. Zusammenfallende Werte sind durch Doppellinien bezeichnet.

Die beiden Tafeln sollen nur einer vorläufigen allgemeinen Orientierung dienen und bedürfen für die Zwecke der Praxis einer Erweiterung und Ergänzung. Sämtliche der angegebenen Prüfungen sind einfach, schnell und mit sehr geringen Mengen von Substanz ausführbar. Das

Material zu den Untersuchungen wurde teils vom Verband Deutscher Schokoladenfabrikanten, teils von der Firma Gebr. Stollwerck A.-G. Köln zur Verfügung gestellt, während die Firma Carl Zeiss (Jena) die Ausführung der Messungen mit dem eigens für diese Versuche zusammengestellten Eintauch-Refraktometer mir in ihrem Laboratorium ermöglichte. Allen diesen Firmen spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

## Zusammenfassung.

1. Kakaobutter, deren 2,5%ige Lösung im Petroläther unter der Quarzlampe nicht aufleuchtet, ist frei von Extraktions- oder Abfallfett.
  2. Die Gegenwart von Kakaoabfallbutter lässt sich durch eine Farbreaktion mit Eisessig feststellen, deren Einzelheiten angegeben werden.
  3. Das Eintauch-Refraktometer erlaubt, Zusätze zu Kakaobutter von 2% Fremdfett noch sicher zu erkennen.
- [A. 134.]

## Vereinfachte Bestimmung des dreiwertigen Arsen.

Von Prof. Dr. G. FESTER, Santa Fé.

(Eingeg. 8. Juli 1929.)

Die Bestimmung des dreiwertigen Arsen in Pflanzenschutzmitteln, besonders im Schweinfurtergrün und ähnlichen Produkten, wird gewöhnlich nach folgender Methode vorgenommen<sup>1)</sup>: Das Material wird durch Kochen mit Natronlauge zersetzt, etwa gebildetes fünfwertiges Arsen wird mit Jodwasserstoff reduziert, der Jodüberschuss wird durch Thiosulfat beseitigt und das dreiwertige Arsen wird durch Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat titriert. Dieses Verfahren ist erstens ziemlich umständlich und zweitens versagt es, wenn das Grün — wie es bei Handelsprodukten häufig zutrifft — neben den Kupferverbindungen auch solche des Calciums enthält. Beispielsweise wurde in solchen Produkten statt des tatsächlichen Gehalts von 38—40% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur ein solcher von 25—30% gefunden, was beweist, daß das Calciumarsenit durch Kochen mit Natronlauge nur unvollkommen zersetzt wird.

<sup>1)</sup> Vgl. Hollrung, Mittel zur Bekämpfung der Pflanzenkrankheiten, 3. Aufl. 1923, S. 275. Die Methode ist in den Vereinigten Staaten offiziell vorgeschrieben.

Es wurde deshalb folgende Methode angewendet, die richtige Resultate ergibt und sich außerdem in wenigen Minuten durchführen lässt, was auch für die Betriebskontrolle von großem Vorteil ist: Die Probe wird durch Erhitzen mit Salzsäure gelöst und die Lösung stark mit Wasser verdünnt. Dann wird (ohne zu filtrieren) Ammoniumcarbonatlösung hinzugefügt, bis der kupferhaltige Niederschlag sich wieder gelöst hat. Schließlich wird mit  $\frac{1}{10}$  Jodlösung titriert, bis die blaue Farbe der Lösung eine grünliche Tönung annimmt, was ohne Schwierigkeiten zu erkennen ist. Beispielsweise wurde in einem Pflanzenschutzmittel, das außer Kupferarsenit-acetat in der Hauptsache Calciumsulfat enthielt, ein Gehalt von 39,5% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden; der gleiche Wert ergab sich bei der Arsenbestimmung nach vorheriger Verflüchtigung im Chlorwasserstoffstrom. Ferner wurde der Wert der vereinfachten Methode auch durch Analyse reinen Arseniks festgestellt, wobei 99,9% As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden wurden.

[A. 129.]

## Zum chemischen Nachweis der p-Oxybenzoësäureester.

Gemäß meinen darüber gemachten Angaben<sup>1)</sup> ist dazu u. a. Nickels Reagens geeignet, das nach H. Kreis und J. Studinger zubereitet wird. Einem Wunsche der Herren Prof. Dr. H. Kreis und Dr. J. Studinger entsprechend, trage ich dazu nach, daß diese beiden Herren auch zuerst die Färbung beobachtet haben, welche dieses speziell zum Nachweis von Vanillin dienende Reagens mit den Estern der p-Oxybenzoësäure gibt.

Th. Sabalitschka.

## Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle.

In Nr. 20 dieser Zeitschrift vom 18. Mai 1929 befindet sich in der Abhandlung „Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralöle“ von Dr. Max Naphthali auf Seite 511 folgender Satz:

„In Europa ist das Verfahren der Destillation in Röhrenkesseln unter der Bezeichnung ‚Stromdestillation‘ in Rumänien eingeführt worden, wo der Ingenieur Savava eine Anlage nach einem Schema der Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G. Braunschweig, errichtet hat.“

Wir stellen hierzu fest, daß die erwähnte Anlage nicht von der Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G. Braunschweig, sondern von uns nach unseren eigenen Plänen und ges. gesch.

Verfahren für die Steaua Romana in Moinesti errichtet worden ist. C. H. Borrman & Co., G. m. b. H., Essen, Bau von Anlagen für die chemische Industrie.

## Nachschrift.

In seinem Aufsatz in der Allgem. Österreichischen Chemiker- und Techniker-Zeitung 1929, S. 32, erwähnt Dr. A. Flachs die Dampfkessel- und Gasometerfabrik A.-G. Braunschweig. Diese Firma hat Herrn Dr. F. nur die Klischees für die Stromdestillation für seinen Aufsatz zur Verfügung gestellt. Der Text veranlaßte mich zu der Annahme, daß auch die Anlage von dieser Firma herrührte. Das ist also nach vorstehender Mitteilung der Firma Borrman, Essen, nicht der Fall.

Naphthali.

## Berichtigung.

In derselben Arbeit muß das Zitat auf Seite 511, Fußnote 16, lauten: Flachs, Allg. österr. Chem. u. Techn. Ztg. 47, 32 statt 52.

## Berichtigungen.

In dem Aufsatz: „Über den Parachor usw.“ in den Heften 34 und 35 des laufenden Jahrgangs. Es muß heißen: S. 850, Anm. 6: Über SO<sub>2</sub> . . . siehe S. 874, rechts (statt S. 12). — S. 851, Tabelle II, Anm. 3: Siehe S. 876, links oben (statt: S. 852). — S. 874, fünfte Zeile von unten, links: Ausführungen

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 939 [1929].