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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 9 (1918)

Heft: 6

Artikel: Eine Oxydationsmethode zur Bestimmung der ligninfreien Rohfaser in Kakao

Autor: Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984334

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE
PUBLIÉS PAR LE SERVICE SUISSE DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. 20 per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. 20 par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

BAND IX 1918 HEFT 6

Eine Oxydationsmethode zur Bestimmung der ligninfreien Rohfaser in Kakao.

Von Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes, Vorstand: F. Schaffer.)

Seit längerer Zeit wird im hiesigen Laboratorium bei Rohfaserbestimmungen die Methode von *W. Huggenberg* [1]) angewendet, da es bei dem enorm gesteigerten Preise des Glycerins nicht wohl angeht, die klassische Methode von *König* zu benützen. Die *Huggenberg*'sche Methode hat sich speziell für Mehl trefflich bewährt, während sie in gewissen andern Fällen, so für Kakao und Schokolade, unbrauchbar ist. Dessen war sich auch *Huggenberg* wohl bewusst. Die Reagentien, welche bei diesem Verfahren zur Anwendung gelangen, sind nicht im Stande, gewisse Kakaobestandteile, wie das Kakaorot, vollständig aufzulösen; man erhält schlecht filtrierende Lösungen und unsichere Resultate.

Kakao lässt sich am besten durch Oxydationsmethoden verarbeiten. Oxydationsmethoden zur Bestimmung der Rohfaser, bezw. Zellulose, sind schon längst empfohlen worden, so die Methode von *Schulze-Henneberg* und in neuerer Zeit diejenige von *Zeisel-Stritar*. Letztere Methode wurde von *E. Gury* [2]) modifiziert und in bezug auf Kakao verglichen mit denjenigen von *König* und von *Parry*. *Gury* gibt seiner Methode den Vorzug. Sie braucht aber recht viel Zeit, Gas und Reagentien; auch liefert *Gury* nicht genügend Analysenmaterial, um erkennen zu lassen, innert welchen Grenzen nach seiner Methode der Rohfasergehalt bei reinem Kakao und bei reinen Kakaoschalen variiert.

[1]) Diese Mitt., 1916, **7**, 297.
[2]) Diese Mitt., 1912, **3**, 99.

Das hier vorliegende Verfahren gründet sich auf die bereits früher erwähnte Beobachtung [1]), dass die Lignine durch kurzes Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zu Körpern oxydiert werden, die in Alkalien leicht löslich sind. Es zeigte sich, dass auch die störenden Körper im Kakao auf gleiche Weise, wenn auch nicht ganz so leicht wie Lignin, in Lösung gebracht werden können. Durch Kochen mit Salpetersäure und mit Natronlauge lassen sich auch Stärke, Eiweiss, überhaupt praktisch alle Körper ausser der ligninfreien Rohfaser, in Lösung bringen.

Nach *König* besteht die Rohfaser aus Zellulose, Ligninen und Cutinen. Ich machte bereits vor einiger Zeit Versuche, die Einzelbestandteile der Rohfaser auf einfachere Weise als es *König* erreicht, zu bestimmen. Die damals mit Mehl erhaltenen Resultate seien hier mitgeteilt, da sie den Ausgangspunkt für die Versuche mit Kakao bilden und auch in anderer Hinsicht von Interesse sind.

Man führte folgende Versuche mit Vollmehl (Typmuster vom Januar 1916) aus:

1. 10 g Mehl wurden mit 150 cm^3 0,8 n-Salzsäure aufgekocht, 10 Minuten im Sieden erhalten, durch einen Asbesttiegel filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Dann wurde der Tiegelinhalt ins Becherglas zurückgespült, mit 150 cm^3 1%iger Natronlauge aufgekocht, wieder filtriert, mit viel heissem Wasser, heissem Alkohol und Aether ausgewaschen, bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, verbrannt und wieder gewogen. Der Glühverlust entspricht der Gesamtrohfaser.

2. Man verfuhr genau wie bei 1., mit dem Unterschiede, dass diesmal 0,8 n-Salpetersäure statt Salzsäure verwendet wurde. So wird das Lignin wegoxydiert; man erhält die ligninfreie Rohfaser, also Zellulose + Cutin.

3. Man verarbeitete das Mehl wie bei 1. mit Salzsäure und Natronlauge, trocknete nur kurz im Trockenschrank, behandelte den Tiegelinhalt während 4 Stunden in der Kälte mit 72%iger Schwefelsäure, verdünnte mit viel Wasser, filtrierte wieder, wusch gründlich mit viel heissem Wasser, Alkohol und mit Aether aus und verbrannte. Da nach *König* durch 72%ige Schwefelsäure die Zellulose gelöst wird, Lignin und Cutin aber unversehrt bleiben, erhält man so die Summe von Lignin + Cutin.

4. Das Mehl wurde wie bei 2. mit Salpetersäure und mit Natronlauge und nachher mit 72%iger Schwefelsäure behandelt. Es bleibt nur Cutin zurück.

Man erhielt folgende Resultate:

Behandlung	ergibt
1. HCl und NaOH	Zellulose + Lignin + Cutin = 0,57%
2. HNO_3 und NaOH	Zellulose + Cutin = 0,49%
3. HCl, NaOH und H_2SO_4 . . .	Lignin + Cutin = 0,13%
4. HNO_3, NaOH und H_2SO_4 . . .	Cutin = 0,07%

[1]) Diese Mitt., 1917, 8, 9; 1918, 9, 1.

			Mittel
Daraus berechnet sich Zellulose	(Differenz aus 1 und 3)	= 0,44 %	0,43 %
»	(» » 2 » 4)	= 0,42 %	
Lignin	(» » 1 » 2)	= 0,08 %	0,07 %
»	(» » 3 » 4)	= 0,06 %	
Cutin	(» » 4)	= 0,07 %	0,07 %
		Summe	0,57 %

Nach *König* wurden in diesem Mehl 0,59 % Rohfaser gefunden.

Es musste auch geprüft werden, wie weit reine Zellulose durch unsere Reagentien geschädigt wird; denn es gibt ja überhaupt kein Verfahren der Rohfaserbestimmung, welches die Zellulose nicht ein wenig angreift.

Man behandelte je 0,15 g Verbandwatte einerseits mit 0,8 n-HCl und mit NaOH, andrerseits mit 0,8 n-HNO_3 und NaOH genau nach Vorschrift. Ferner wurden die Bestimmungen mit Normalsäuren wiederholt. Man fand:

Verlust durch Behandlung mit	0,8 n-HCl = 1,8 %	mit n-HCl	= 3,4 %
» » » »	0,8 n-HNO_3 = 2,0 %	» n-HON_3	= 3,1 %

Der Verlust ist gering. Gleich starke HCl und HNO_3 greifen die Faser in gleicher Weise an.

Ein wegen zu heller Farbe anfangs 1916 beanstandetes Mehl ergab:

Zellulose	0,29 %
Lignin	0
Cutin	0,05 %

Bei einem Weissmehl vom Herbst 1914 wurde gefunden:

Zellulose	0,18 %
Lignin	0
Cutin	0,03 %

Bei allen 3 Mehlen ist das Verhältnis der Cellulose zu Cutin dasselbe. Bei den hellen Mehlen verschwindet jedoch das Lignin. Dieses fehlt dem eigentlichen Mehlkörper und kommt nur in der Kleie vor.

Ein Stück Jute ergab:

Zellulose	55,53 %
Lignin	11,62 %
Cutin	0,30 %

Da die Jute nach der Salpetersäurebehandlung nicht ganz farblos, sondern noch etwas gelblich gefärbt war, wurde befürchtet, es könnte noch etwas Lignin zugegen sein. Man wiederholte deshalb die Bestimmungen unter Verwendung von stärkerer, nämlich von normaler Salz- und Salpetersäure und erhielt:

Zellulose	54,55 %
Lignin	11,58 %
Cutin	0,30 %

Der Lignin- und Cutingehalt ist derselbe geblieben; hingegen hat man ungefähr 1 % weniger Zellulose gefunden, als mit den schwächern Säuren. Dies entspricht der Differenz, welche bei Verbandwatte unter Verwendung der entsprechenden Säurestärken erhalten wurde.

Es wurde nun versucht, unsere Bestimmungen auf Kakao und Kakaoschalen anzuwenden. Es war zu hoffen, dass sich vielleicht im Verhältnis der einzelnen Rohfaserbestandteile so starke Unterschiede zeigen würden, dass daraus ein Nachweis von Schalen in Kakao gegründet werden könnte.

Leider stellten sich der Bestimmung der Gesamtrohfaser fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Nach der HCl- und NaOH-Behandlung liessen die Flüssigkeiten sich fast nicht filtrieren. Man war genötigt, sie mit viel Alkohol zu versetzen, längere Zeit mit Alkohol und dann erst mit Wasser auszuwaschen. Man erhielt schliesslich für einen Kakao und eine Probe Kakaoschalen folgende Werte:

	Kakao	Kakaoschalen
Zellulose	3,85 %	15,13 %
Lignin	2,82 %	7,52 %
Cutin	0,29 %	1,13 %
Verhältnis der 3 Komponenten	1 : 0,73 : 0,08	1 : 0,49 : 0,07

Die Werte sind in Anbetracht der bei den Bestimmungen aufgetretenen Schwierigkeiten nicht als genau anzusehen. Sie geben uns aber doch auf die oben aufgeworfene Frage die Antwort, dass es aussichtslos ist, aus dem Verhältnis der Einzelbestandteile der Rohfaser einen Schluss auf einen eventuellen Schalenzusatz zum Kakao ziehen zu wollen. Das Verhältnis der Einzelbestandteile der Rohfaser ist bei Kakao und Kakaoschalen zu ähnlich.

Es hatte somit auch gar keinen Zweck, die Zerlegung der Rohfaser für Kakao weiter zu versuchen. Wenn wir uns überhaupt weiter mit der Sache befassten, so geschah es in der Absicht, erstens die teure *König*'sche Rohfaserbestimmungsmethode durch eine billigere und zugleich möglichst einfache zu ersetzen, gleichgültig, ob dabei die gesamte Rohfaser oder nur ein Teil davon bestimmt wird, zweitens die Bestimmung mit einer grössern Anzahl Kakao und Kakaoschalen auszuführen, um mit einiger Sicherheit feststellen zu können, innert welchen Grenzen der Fasergehalt bei Kakao schwankt und wie stark er durch kleinere und grössere Zusätze von Schalen erhöht wird.

Da sich die Gesamtrohfaser nicht bestimmen liess, lag es nahe, dass wir uns der ligninfreien zuwandten, also die Bestimmung mit Salpetersäure und Natronlauge vornahmen. Es zeigte sich dabei, dass die Salpetersäure auf Normalstärke erhöht werden muss, obgleich man dabei einen etwas stärkern Angriff der Zellulose in Kauf nehmen muss. Die Filtration konnten wir nicht mehr durch Asbest vornehmen, da unser reiner Asbest ausgegangen war und das seither erhältliche Produkt nicht glühbeständig ist.[1]) Wir filtrieren deshalb durch zwei in einander gesteckte, gegen einander tarierte Filter, trocknen und wägen dieselben. Es ist aber dabei zu beachten, dass auch die unlösliche Asche, der Sand, der etwa von den Kakaoschalen stammen kann, mit auf das Filter gelangt. Die Filter sind deshalb zum Schluss zu verbrennen und ihre Asche in Rechnung zu ziehen.

[1]) Siehe *O. Schuppli*, diese Mitt., 1918, **9**, 274.

Unsere Arbeit wurde uns erst ermöglicht durch eine Anzahl Muster Kakaobohnen der verschiedensten Provenienz, welche uns teils schon vor Jahren von der Firma *Cailler*, teils neuerdings von der Firma *de Villars* in zuvorkommenster Weise zur Verfügung gestellt worden sind. Es sei auch an dieser Stelle den beiden Firmen unser Dank ausgesprochen.

Die Bohnen wurden kurze Zeit auf 100° erwärmt, um die Schale auszutrocknen, und sorgfältig geschält. Die geschälten Bohnen wurden nach Entfernung des Keimes im Mörser so gut wie möglich zerdrückt, gründlich mit Aether extrahiert, zerrieben und gebeutelt. Auch die Schalen wurden entfettet und durch mahlen und schliessliches beuteln in ein möglichst feines Pulver umgewandelt. Zum Teil wurden die Bestimmungen auch mit den ungebeutelten Pulvern vorgenommen, um den Einfluss der Korngrösse festzustellen.

Die fettfreien, gebeutelten Proben lieferten folgende Werte für die ligninfreie Rohfaser:

Tab. 1.

	Bohnen %	Schalen %
1. Arriba I	4,00	22,04
2. Arriba II	4,66	16,30
3. Para I	4,24	19,08
4. Para II	4,76	17,16
5. Porto Cabello. . . .	4,44	10,65
6. Caraque terré . . .	3,68	9,59
7. Carupano	5,12	17,08
8. Accra I	4,04	16,10
9. Accra II	4,50	12,40
10. St. Thomé I	3,68	14,04
11. St. Thomé II	5,27	13,64
12. Bahia	4,33	18,21
13. Trinidad	4,86	15,00

Nicht gebeutelte Proben gaben Werte, die bei den Bohnen meist um einige Zehntel, bei Schale bis etwa 1% höher waren.

Wir sehen, dass der Fasergehalt der 13 verschiedenen entfetteten Kakaobohnen zwischen 3,68 und 5,27% schwankt. Im Mittel beträgt er 4,4%. Der Gehalt der Schalen schwankt zwischen 9,59 und 22,04% und macht im Mittel 18,3% aus. Die Schalen ergeben sehr verschiedenartige Zahlen; die beiden niedrigsten Faserwerte liefern Porto Cabello und Caraqué terré, die beiden einzigen Sorten, welche dem äussern Ansehen nach (bei letzterer bestätigt es auch die Bezeichnung) in der Erde gerottet worden sind. Möglicherweise könnte bei dieser Fermentierung eine teilweise Vergährung der Zellulose erfolgt sein.

Nach unsern Zahlen lässt sich nicht daran denken, eine genaue Berechnung des Schalengehaltes aus der Rohfaser vorzunehmen. Man kann aber sagen, dass ein Kakao, der in der fettfreien Masse über 5,5% ligninfreie Rohfaser enthält, sehr wahrscheinlich Schalen enthält.

Wir haben auch eine Anzahl Schokoladen des Handels untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Bei den Milchschokoladen wurde die fett- und zuckerfreie Milchtrockensubstanz durch Multiplikation des Milchzuckers mit dem Faktor 0,83 erhalten. Dieser Faktor liess sich nach den Angaben *Königs*[1]) über die mittlere Zusammensetzung der Milch berechnen.

Tab. 2.

	Wasser	Fett	Rohrzucker	Milchzucker	Fett- und zuckerfreie Trockenmilch berechnet	Fett- und zuckerfreie Kakaomasse berechnet	Rohfaser auf die Schokolade berechnet	Rohfaser auf fett- und zuckerfreie Kakaomasse berechnet
	%	%	%	%	%	%	%	%
1. Gewöhnl. Schokoladen	0,63	27,64	50,60	—	—	21,13	0,76	3,59
2. »	0,68	24,79	60,06	—	—	14,47	0,61	4,22
3. »	0,75	28,27	51,78	—	—	19,30	1,03	5,33
4. »	0,87	28,33	52,54	—	—	18,26	1,05	5,75
5. »	0,87	26,69	57,00	—	—	15,44	0,92	5,96
6. »	0,65	22,28	61,14	—	—	15,93	0,97	6,09
7. »	0,56	33,03	51,08	—	—	15,33	1,03	6,72
8. »	0,86	24,70	57,78	—	—	15,66	1,14	6,84
9. Milchschokoladen	0,93	28,97	50,70	7,14	5,93	6,33	0,21	3,32
10. »	0,95	27,94	39,35	10,75	8,92	12,09	0,75	6,20

Schliesslich sei unser Arbeitsgang noch des genaueren beschrieben.

1 g Kakao oder 2 g Schokolade werden durch mehrmaliges Schütteln mit Aether im Reagensglas und zentrifugieren entfettet[2]) und im Wasserbadtrockenschrank kurz getrocknet. Nun erhitzt man 120 cm³ n-Salpetersäure in einem geräumigen Becherglase zum Sieden, spült den entfetteten Kakao mit 30 cm³ n-Salpetersäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas, erhitzt wieder zum Sieden und kocht mit kleiner Flamme unter öfterm Umrühren genau 10 Minuten lang. Sodann filtriert man durch zwei in einandergesteckte, genau gegen einander tarierte Filter von ca. 10 cm Durchmesser[3]), wäscht gründlich mit heissem Wasser aus, füllt das Filter mit heisser ca. 1 %iger Natronlauge und wäscht wieder gut aus. Nun folgt noch eine Filterfüllung heisse Salpetersäure, nach dem Auswaschen eine solche von verdünntem Ammoniak, worauf man wieder mehrmals mit heissem Wasser, dann zweimal mit Alkohol und mit Aether auswäscht. Bei allen diesen Filtrationen kann schwach abgesaugt werden. Man trocknet nun eine Stunde im Wasserbadtrockenschrank, wägt und erhält so das Gewicht der ligninfreien Rohfaser, vermehrt um den eventuell vorhandenen Sand. Nun verascht man die beiden Filter gesondert, subtrahiert die Differenz ihrer

[1]) *König*, Chem d. menschl. Nahr.- u. Genussm., 4. Aufl., **2**, 602.
[2]) Siehe Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., S. 209.
[3]) Ueber das Wägen der Filter siehe diese Mitt. 1918, **9**, 149.

Gewichte (= Sand) von dem oben erhaltenen Gewicht und erhält so die ligninfreie Rohfaser.

Wenn man reinen, glühbeständigen Asbest zur Verfügung hat, filtriert man besser durch einen Asbest-Goochtiegel, trocknet, wägt und bestimmt den Glühverlust.

Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten und Oelen.

Von LEO MEYER.

(Aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes. Vorstand: F. Schaffer.)

Bei der Beurteilung von Fetten und Oelen ist unter Umständen eine Bestimmung des Unverseifbaren erforderlich. Im schweizerischen Lebensmittelbuch, 3. Auflage, S. 45, findet sich nur die Prüfung auf Unverseifbares aufgeführt, die als eine Abkürzung der quantitativen Methode von *Bömer*[1]) anzusehen ist. Der hauptsächlichste Unterschied besteht darin, dass nach *Bömer* eine zweimalige Verseifung des Fettes oder Oeles mit alkoholischer Kalilauge auszuführen ist, während sich die qualitative Methode des Lebensmittelbuches mit einer einmaligen Verseifung begnügt.

Es schien uns angezeigt, zu untersuchen, ob diese Methode des Lebensmittelbuches genügend genaue Werte liefere, so dass sie auch zur quantitativen Bestimmung des Unverseifbaren anwendbar sei.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Oele und Fette, sowie Mischungen von Oelen mit Paraffinöl nach der im Lebensmittelbuch angegebenen etwas modifizierten Methode untersucht. Zum Vergleich wurde in denselben Substanzen durch zweimalige Verseifung nach *Bömer* und zum Teil nach einer neuestens publizierten Methode von *Davidsohn*[2]) das Unverseifbare bestimmt.

Wie aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist, stimmen die Resultate befriedigend überein. Die Differenzen zwischen ein- und zweimaliger Verseifung sind nur gering, eine einmalige Verseifung dürfte daher für den vorliegenden Zweck genügend sein, auch mit Rücksicht darauf, dass sie bedeutend weniger Zeit und Material beansprucht.

Bekanntlich enthalten die Fette und Oele Phytosterin oder Cholesterin und sonstige unverseifbare Bestandteile. Es ist daher bei der Beurteilung derselben darauf Rücksicht zu nehmen, dass selbst reine Fette und Oele kleine Mengen Unverseifbares enthalten, worauf schon *König*[3]) und *Lewkowitsch*[4]) aufmerksam machen.

---

[1]) Z. U. N. G., 1898, **1**, 38.

[2]) Z. U. N. G., 1918, **35**, 204.

[3]) Chem. d. menschl. Nahr- u. Genussm., 4. Aufl., **2**, 113.

[4]) Chem. Technologie u. Analyse der Fette etc., Bd. 2, bei der Besprechung der einzelnen Oele.