Derivatographische Untersuchungen über die in Pflanzen vorkommenden organischen Säuren

Autor(en): **Lóránt, Béla**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **57 (1966)**

Heft 3

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983116

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

A great number of commercial edible oils have been examined; they can be classified into 6 types of diagrams.

To judge of an edible oil, it is the shape of its diagram which is important.

Literatur

1. *Hadorn H.* und *Zürcher K.:* diese Mitt. **57**, 27 (1966).
2. *Pardun H.:* Deutsche Lebensmittel-Rundschau **62**, 6 (1966).
3. *Farmer E. H.*, siehe *Lundberg W. O.:* Autoxydation and Antioxidants, New York, London: Interscience Publishers 1961/1962; zitiert nach *Pardun* (2).
4. *Filer jr. L. J., Mattil K. F., Longenecker H. E.:* Oil and Soap **22**, 196 (1945); zitiert nach *Pardun* (2).
5. *von Pezold H.:* Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 1018 (1959).
6. *Kaufmann H. P., Baltes J., Volbera F.* und *Brockhausen K.:* Fette, Seifen, Anstrichmittel **52**, 210 (1950), vergleiche auch *Kaufmann H. P.:* Analyse der Fette und Fettprodukte, I. Band, S. 757, Berlin, Göttingen, Heidelberg (Springer 1958).
7. *Hadorn H.* und *Jungkunz R.:* diese Mitt. **42**, 281 (1951).
8. *Wolff:* Annales fals. **50**, 149 (1957).
9. *Uzzan A.:* Olei minerali, Grassi, Saponi, Colori Vernici **36**, 307 (1959) Referat in Fette, Seifen, Anstrichmittel **63**, 373 (1961).
10. *Spiteri* und *Ney:* Annales fals. **54**, 513 (1961).
11. *Budwig J.:* Das Fettsyndrom, Selbstverlag (1959) Druck: Buschmann H. Münster/Westfalen.

Derivatographische Untersuchungen über die in Pflanzen vorkommenden organischen Säuren

Béla Lóránt

Institut für Chemie und Lebensmitteluntersuchung, Budapest

Unsere Nahrungsmittel, die dazu gehörenden pflanzlichen Grundstoffe und die Fertigwaren enthalten organische Säuren von verschiedener Struktur. Diese sind während der Zubereitung der Nahrungsmittel ziemlich hohen Temperaturen unterworfen; die Frage scheint deshalb interessant, wie diese Säuren während des Backens und Bratens verändert werden. Obwohl einige Daten über die Hitzeeinwirkung auf diese Säuren bekannt sind, sind die Veröffentlichungen über diese Veränderungen nicht sehr vollständig, nicht nur vom Gesichtspunkte der Struktur aus, sondern auch der Temperaturbereiche dieser Veränderungen.

Dieses Problem wollten wir durch die Benützung eines Apparates, des Derivatographen, lösen, umso mehr als dieses Gerät sich zu ähnlichen Zwecken schon in mehreren Fällen als brauchbar erwies (1—7). Über das Gerät erschien schon

eine ausführliche Publikation (8); doch scheint es zweckmäßig, es auch hier kurz zu beschreiben:

Der Derivatograph ist eine thermoanalytische Waage, welche zur gleichen Zeit eine dreifache Funktion erfüllt:

1. Die Gewichtsveränderung des eingewogenen Stoffes wird ununterbrochen registriert (Kurve TG).

2. Ebenso wird die Temperaturveränderung (Kurve T) während der Aufheizung des elektrischen Ofens, durch welchen man die Hitzeeinwirkung an dem zu untersuchenden Stoff vornimmt, gemessen.

Die Temperaturmessung wird nicht nur im Raum des Ofens durchgeführt, sondern auch im Inneren des zu untersuchenden Stoffes und eines im Raum des Ofens anwesenden inerten Stoffes (Al_2O_3). Die Temperatur des ersten bleibt je nach dem exo- bzw. endothermen Wesen der Reaktionen zurück oder steigt an, diejenige des inerten Stoffes ist aber der Ofentemperatur proportional; dadurch gelangt man zur Kenntnis, in welcher Richtung die chemischen Reaktionen vom thermischen Gesichtspunkte aus gesehen ablaufen (Kurve DTA).

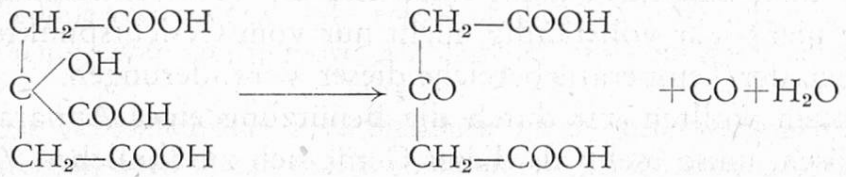
3. Die Verlangsamung bzw. die Beschleunigung einer Reaktion ergibt durch den Ausschlag der Waage in einer zwischen die Pole eines konstanten Magnets fallenden Spule elektrischen Strom von wechselnder Richtung, die Veränderung des Stromes wird durch ein Galvanometer — ähnlich wie die schon erwähnten Daten — auf einem Photopapier registriert (Kurve DTG); die so erhaltene Kurve bzw. ihre Stufen bezeichnen die einzelnen Gewichtsverluste der Reaktionen an der Gewichtskurve. Die so abgegrenzten Gewichtsveränderungen können zu analytischen wie zu Forschungszwecken benützt werden. Es ist nur ein Vergleich zwischen den erhaltenen und den berechneten Daten notwendig, um zu entscheiden, welche Reaktion abgelaufen ist.

Nach dieser kurzen Zusammenfassung sollen die erhaltenen Ergebnisse betrachtet werden.

Zur Abwägung wurde im allgemeinen 0,20 g Stoff benützt und mit einer Aufheizungsgeschwindigkeit von 3 ° C / Min. bzw. 6 ° C / Min. bis 300 ° C bzw. bis 600 ° C aufgeheizt.

1. Zitronensäure

Nach der Literatur (9) ergibt die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure Acetondicarbonsäure neben der Abspaltung von Kohlenmonoxyd und Wasser nach dem Reaktionsschema:



Reaktionsschema 1

Bei unserer Untersuchung konnte dieses Schema benützt werden. Die Säure begann nach der TG Kurve von 70 ° C an Gewicht zu verlieren, ein Molekül Kristallwasser wurde abgespaltet. Dieses Wassermolekül wurde aber nicht in einer Stufe entfernt, sondern die Kurve verzeichnete nach dem anfänglichen Verlust eine Gewichtsbeständigkeit; der gesamte auf Kristallwasser bezügliche Verlust trat erst später ein und zwar über 110 ° C. In der ersten Stufe betrug der Verlust 5,9 % Wasser, von 110 ° C bis 165 ° C aber 2,28 %; der gesamte Verlust war gegenüber dem auf 8,58 % berechneten nur 8,18 %. Die Ablesungsfehler und die Fehler der Meßtechnik berücksichtigend, können wir aber beide Daten als übereinstimmend bzw. die Wasserverluste für das drei- bzw. einviertel Wassermolekül auffassen, d. h. bei 110 ° C existiert eine Modifikation: 1 Zitronensäure, $^1/_4$ Wassermolekül bzw. 4 Zitronensäure, 1 Wassermolekül. Solche Modifikationen sind in der anorganischen Chemie wohlbekannt, wie z. B. das Cadmiumsulfat: $CdSO_4$, $8H_2O$. Solche Modifikationen konnten auch wir mit diesem Gerät nachweisen. Demnach findet man an der Kurve TG rasche Zersetzung, der Verlust beträgt bei 190 ° C schon 20,9 %; dieser entspricht der Abspaltung eines Kohlenoxydmoleküls, der berechnete Verlust beträgt 21,9 %. Bis 205 ° C findet man einen 29,5%igen Verlust, welcher die Abspaltung eines weiteren Wassermoleküls kennzeichnet, berechnet ist 30,5 %. Die Reihenfolge beider Reaktionen bestätigt, daß zuerst das Kohlenmonoxyd und nachträglich das Wassermolekül abgespaltet wurde. Die Entfernung des Kohlenoxyds führt das mittlere Kohlenstoffatom der Säure in ein Diol über, aus welchem unter Abspaltung eines Wassermoleküls eine Ketogruppe gebildet wird:

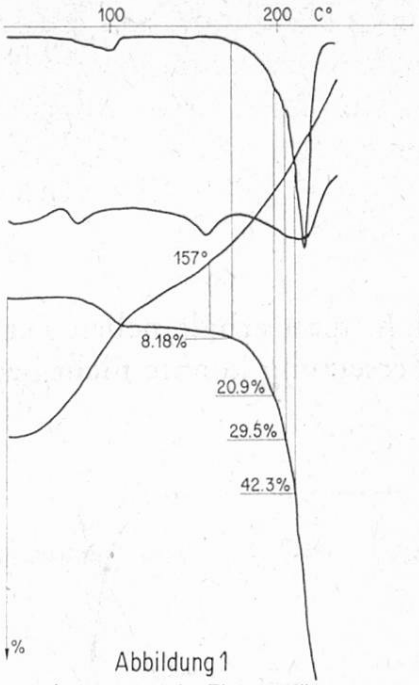
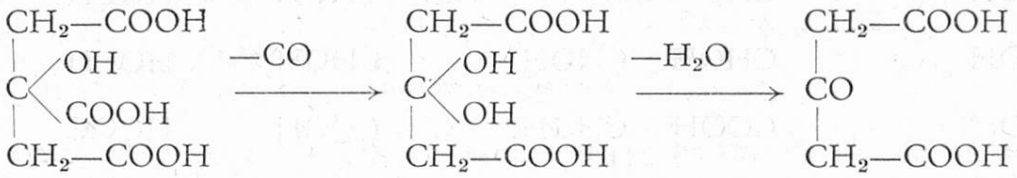


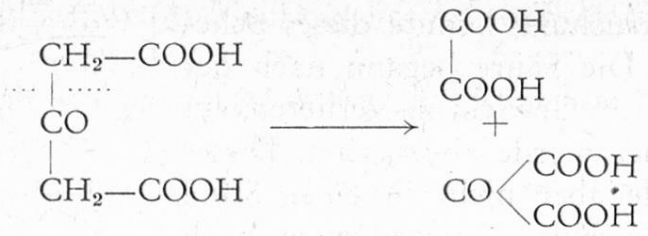
Abbildung 1
Derivatogramm der Zitronensäure



Reaktionsschema 1a

Dadurch wurde die Entstehung der Acetondicarbonsäure und die dabei laufenden Reaktionen bzw. ihre Reihenfolge bestätigt.

Bei 217 ° C ist der Verlust 42,3 % und stimmt mit dem auf Mesoxalsäure berechneten Verlust — mit 43,8 % — wegen der zu raschen Zersetzung nur annäherungsweise. Die Entstehung dieser Säure charakterisiert man mit der folgenden Reaktion:



Reaktionsschema 2

d. h. man erhält neben der Mesoxalsäure wahrscheinlich Oxalsäure. Eine weitere Zersetzung konnte nicht beobachtet werden.

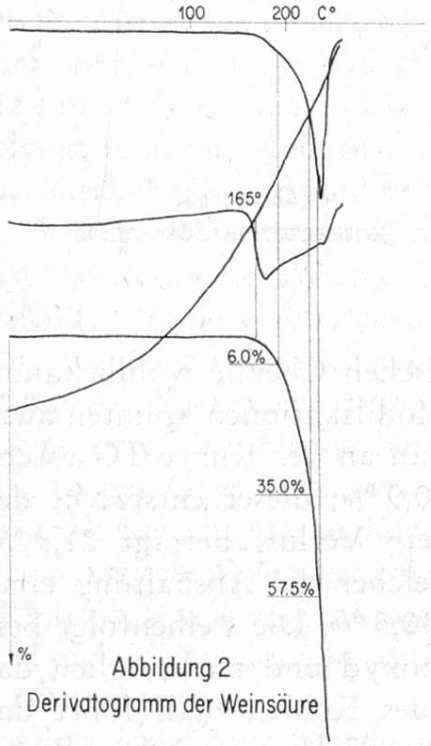
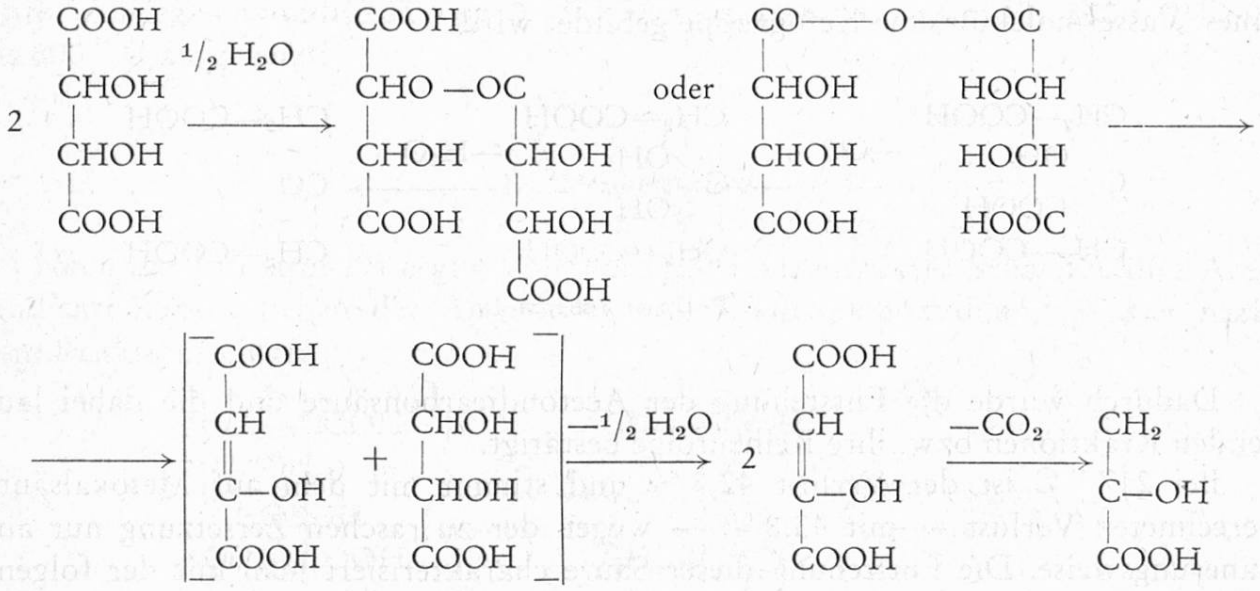


Abbildung 2
Derivatogramm der Weinsäure

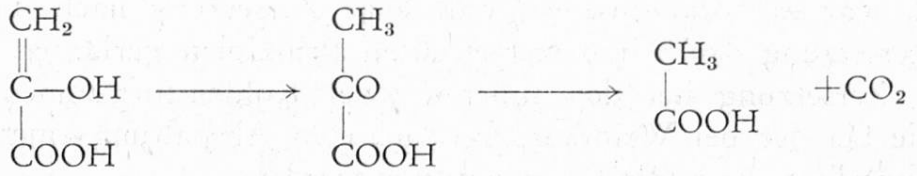
2. *Weinsäure*

Wegen der zu raschen und mit Schaumbildung verbundenen Zersetzung wurde die Säure mit Al_2O_3 gemischt verbrannt, um dadurch ihre Zersetzung zu verlangsamen. Die Untersuchungsumstände waren sonst die erwähnten. Bis 160 ° C ist die Säure nach allen drei Kurven beständig, dann beginnt aber eine rasche Zersetzung. Bis 190 ° C erreicht diese einen 6,0%igen Verlust. Der Verlust steigt bis 227 ° C auf 35,0 % an, die Differenz entspricht einer an Weinsäure berechneten Abspaltung eines Kohlendioxyd- und eines halben Wassermoleküls. Der auf der Bildung der α-oxy Acrylsäure berechnete Verlust — 35,1 % — stimmt mit dem gefundenen gut überein. Die Bildung dieser Säure verläuft wahrscheinlich nach dem folgenden Reaktionsschema:



Reaktionsschema 3

Die Bildung der Oxymaleinfumarsäure durch Oxydation der Apfelsäure ist in der Literatur (10) bekannt. Da die Weinsäure als Oxydationsprodukt der Apfelsäure betrachtet werden kann, ist diese Bildung annehmbar. Am Ende dieses Schema geht bis 240 ° C die Acrylsäure — wahrscheinlich gemäß folgender Reaktion — in Essigsäure über:



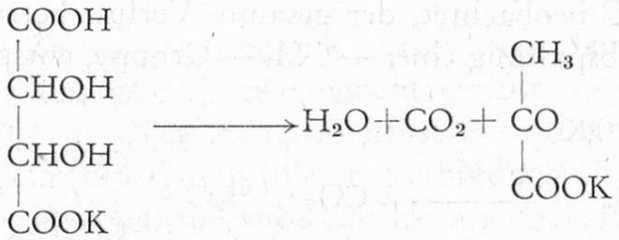
Reaktionsschema 4

Der gefundene Verlust beträgt 57,5 %, der berechnete aber 60,0 %. Die Differenz wird durch Ablesungsfehler verursacht.

3. *Saures Kaliumsalz der Weinsäure*

Die Struktur des Salzes ist bis 260 ° C beständig, welcher Umstand aus dem analytisch-chemischen Gesichtspunkt benützbar sein kann. 0,200 g wurde ohne inerten Stoff abgewogen und bis 600 ° C mit einer Aufheizungsgeschwindigkeit von 6 ° C/Min. verbrannt.

Der bis 280 ° C abgespaltene Stoff beträgt 33,0 % Verlust; nach unserer Annahme entspricht dies der Abspaltung eines Wasser- und Kohlendioxydmoleküls, was nach Berechnung einen Verlust von 32,98 % ergibt. Hier entstand nach den Feststellungen bei der Weinsäure das Kaliumsalz der Brenztraubensäure:



Reaktionsschema 5

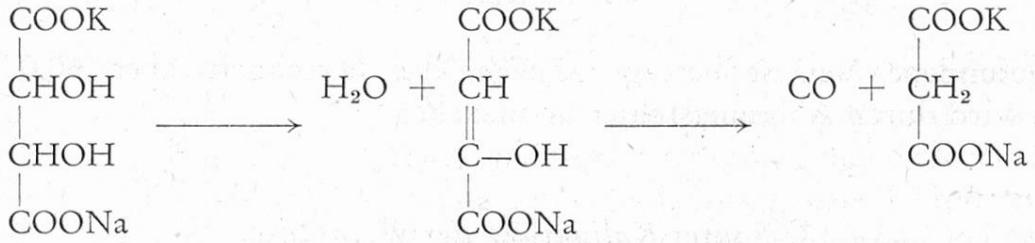
Die Kurve DTG zeigt bis 295 ° C eine weitere Reaktion an, deren Gewichtsverlust 47,0 % beträgt. Auf Kaliumazetat berechneten wir einen Verlust von 46,8 %; die Übereinstimmung ist also gut:

Reaktionsschema 6

Die folgende Stufe haben wir nicht beobachtet, die diese kein Interesse bot. In dieser kann nur Kaliumcarbonat entstehen, welches Salz nur auf die Reinheit des untersuchten Stoffes hinweisen kann.

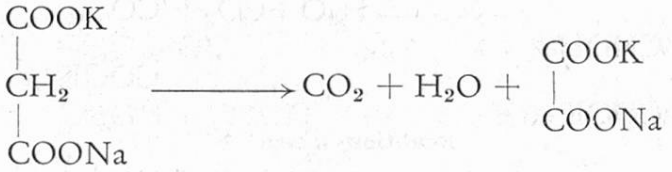
4. *Kalium-Natriumtartarat*

Da wir die Zersetzung der Weinsäure teilweise durch ihr saures Kaliumsalz begründen konnten, hielten wir es für zweckmäßig, auch noch ein neutrales Salz zu untersuchen, wozu wir das Seignettesalz ausgewählt haben. Da in diesem Salze beide Carboxylgruppen der Weinsäure durch Kalium bzw. durch Natrium blockiert sind, war es vorauszusehen, daß seine Zersetzung nach den bei der thermischen Zersetzung der Seifen festgestellten Prinzipien verlaufen werde (3), d. h. daß die Zersetzung bei den inneren zwei Kohlenstoffatomen beginnen werde und wie bei der bei Weinsäure beobachteten Abspaltung eines Moleküls Strukturwasser auch da kein Hindernis eintreten werde:



Reaktionsschema 7

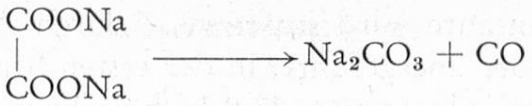
Bis 208 ° C wurde nach dem Derivatogramm der Kristallwassergehalt entfernt, aber — ähnlich unseren bei den verschiedenen Sulfaten gemachten Feststellungen — alle Kristallwassermoleküle wurden vor dem Anfangen der Zersetzung nicht abgespalten. Der Verlust betrug nur 23,3 %, gegenüber dem berechneten von 25,26 %, d. h. es wurden nur ungefähr $3^1/_2$ Moleküle entfernt. Die nächste Stufe dauerte bis 260 ° C; da entfernte sich nicht nur das in der vorigen Stufe fehlende $^1/_2$ Molekül Wasser, sondern es wurde auch ein Molekül Strukturwasser und ein Molekül Kohlenmonoxyd abgespalten und wir fanden gegenüber dem berechneten Verlust von 41,89 % einen solchen von 42,5 %. Noch ein Maximum wurde bei 295 ° C beobachtet, der gesamte Verlust betrug 47,9 %. Die Differenz entspricht der Abspaltung einer —CH_2— Gruppe, entsprechend:



Reaktionsschema 8

erhielten wir ein oxalsaures Salz; diese Reaktion wurde an der DTA-Kurve mit einer exothermen Spitze verzeichnet.

Überraschend war aber, daß die für oxalsaures Salz angenommene Verbindung erst über 600 ° C zu zersetzen begann, da die bisher untersuchten Verbindungen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zerfallen. Deswegen haben wir auch vom Natriumoxalat eine Aufnahme gemacht. Der Zerfall dieses Stoffes trat wirklich bei 560 ° C ein, ähnlich demselben bei der Aufnahme des Seignette-Salzes; auch jetzt fanden wir an der DTA-Kurve ein spitziges exothermes Maximum:



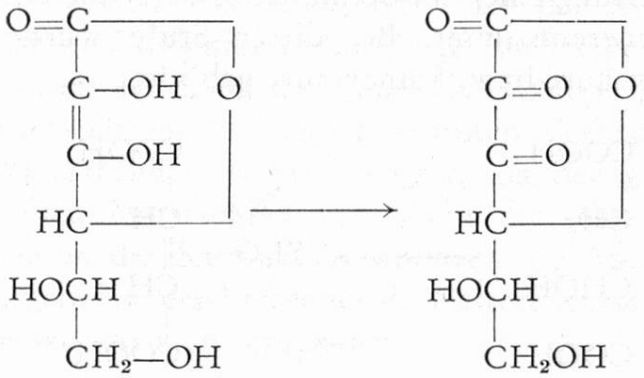
Reaktionsschema 9

Dadurch dürfen wir die Zersetzung der Weinsäure als bewiesen betrachten.

5. *Ascorbinsäure*

0,2 g Säure wurde im Temperaturbereich von 20 ° C bis 300 ° C mit einer Aufheizungsgeschwindigkeit von 3 ° C / Min. untersucht.

Nach der Kurve TG ist die Säure bis 170 ° C beständig. Dann folgt aber eine rasche Zersetzung. Das erste DTG-Maximum findet man bei 192 ° C, der dazu gehörende Verlust beträgt 1,0 %, welcher mit der Oxydation der zwei Wasserstoffatome von den mit Doppelbindung verbundenen Kohlenstoffatomen verursacht wurde; der berechnete Verlust beträgt 1,13 %:



Reaktionsschema 10

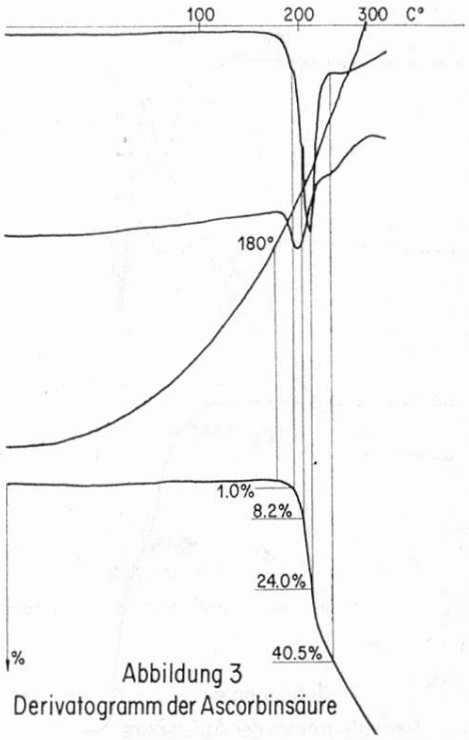
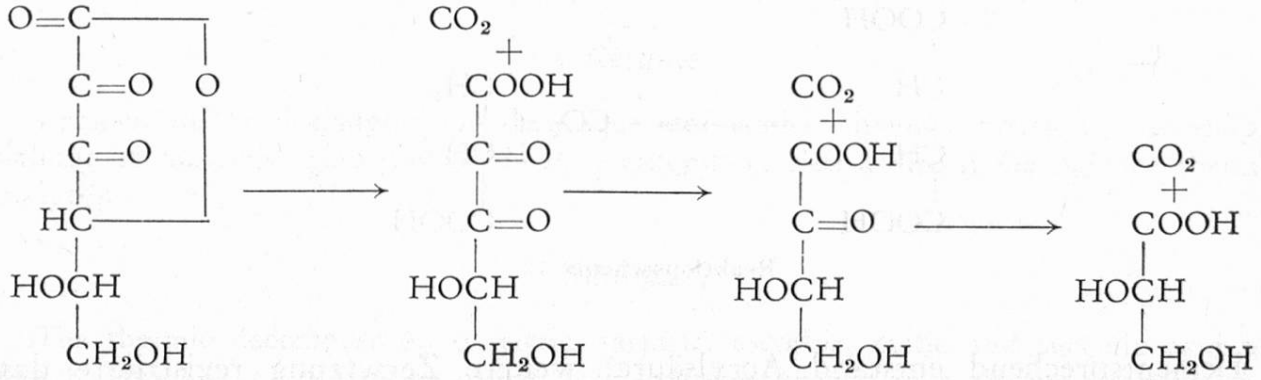


Abbildung 3
Derivatogramm der Ascorbinsäure

Für die weitere Zersetzung stehen uns die folgenden Daten zur Verfügung: bei 202 ° C beträgt der gefundene Gewichtsverlust 8,2 %, bei 210 ° C 24,0 % und bei 245 ° C 40,4 %. Dem letzten Verlust entspricht derselbe der Glyzerinsäure mit 39,8 %. Zur Entstehung dieser Verbindung dürfen wir mit Hilfe der schon erwähnten Verluste das folgende Schema annehmen:



Reaktionsschema 11

d. h. die Dehydroascorbinsäure wird stufenweise durch Abspaltung von Kohlendioxyd in die Glyzerinsäure übergeführt; in der ersten Stufe wird ein Verlust von 8,0 %, in der zweiten ein solcher von 23,9 % berechnet, welche mit den gefundenen Werten eine gute Übereinstimmung geben. Weitere Zersetzung konnten wir nicht beobachten.

Die Kurve DTA bezeichnet die Dehydrogenisation für endotherme, die weiteren Reaktionen für exotherme Veränderungen.

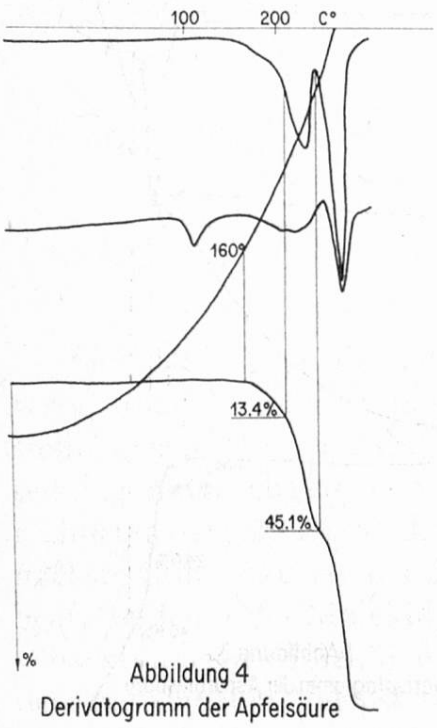
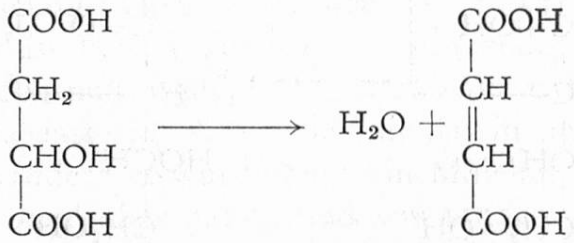


Abbildung 4
Derivatogramm der Apfelsäure

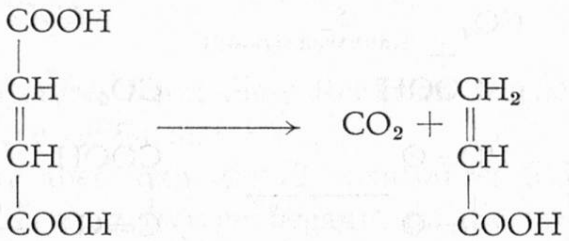
6. *Apfelsäure*

Die Anfangsdaten entsprechen denjenigen der Ascorbinsäure. Die Kurve TG verzeichnet bis 160 ° C keine Veränderung. Das erste DTF-Maximum liegt bei 270 ° C; der dazu gehörige Gewichtsverlust beträgt 13,4 %, welcher mit dem bei Abspaltung eines Wassermoleküls berechneten Verlust übereinstimmt. Bei dieser Stufe wurde (11) Maleinsäure bzw. Fumarsäure gebildet:



Reaktionsschema 12

Das nächste Maximum findet man bei 255 ° C mit einem 45,66%igen Verlust, entsprechend der Abspaltung des Kohlendioxyds nach derjenigen eines Wassermoleküls. Der berechnete Verlust beträgt 46,2 %:

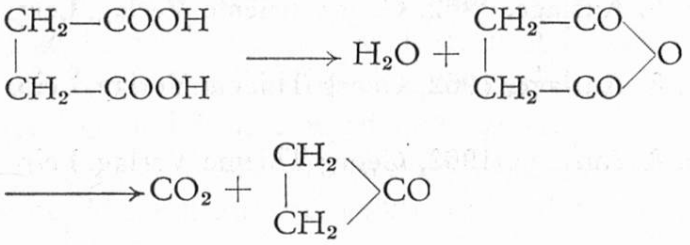


Reaktionsschema 13

Dementsprechend entstand Acrylsäure; weitere Zersetzung registrierte das Gerät nicht, der Rest wurde rasch verbrannt.

7. *Bernsteinsäure*

Ihre Zersetzung begann nach der Kurve TG bei 175 ° C; von da an dauerte eine Stufe bis 240 ° C; bei dieser findet man einen 12,1%igen Verlust. Der auf die Abspaltung eines Wassermoleküls berechnete Verlust beträgt 12,0 %; die Übereinstimmung ist klar. Die nächste Phase dauerte bis 260 ° C; dazu gehört ein 41,5%iger Verlust. Für diese Verluste dürfen wir folgenden Verlauf annehmen:



Reaktionsschema 14

d. h. man erhält vorerst Bernsteinsäureanhydrid. In der zweiten Stufe aber wird nach der Abspaltung eines Kohlendioxydmoleküls wahrscheinlich ein Cyclopropanring mit einer CO-Gruppe gebildet, für welchen man einen gesamten Verlust von 40,0 % errechnet, etwas weniger, als der gefundene. Den Unterschied verursacht die sehr steile Periode an der Kurve TG, wodurch die Ablesung der Ergebnisse erschwert wird. Weitere Zersetzungen haben wir nicht untersucht.

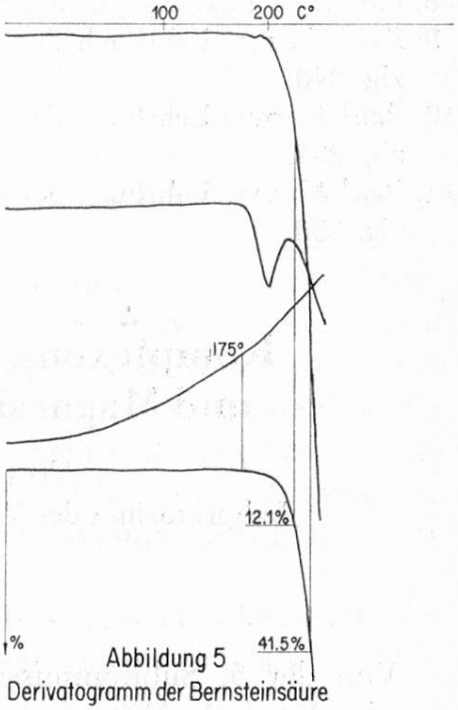


Abbildung 5
Derivatogramm der Bernsteinsäure

Zusammenfassung

Der Verfasser untersuchte die durch Hitzeeinwirkung verursachte Zersetzung folgender organischer Säuren: Zitronen-, Wein-, Ascorbin-, Apfel- und Bernsteinsäure. Das benützte Gerät war ein Derivatograph, d. h. eine thermo-analytische Waage. Die einzelnen Reaktionen und die Reihenfolge der Zersetzungen, ihre Temperaturbereiche wurden untersucht bzw. die erhaltenen Ergebnisse verzeichnet.

Résumé

Examen de la décomposition thermique des acides citrique, tartrique, ascorbique, malique et succrinique au moyen du dérivatographe, c'est-à-dire d'une balance thermo-analytique.

Summary

The thermic decomposition of citric, tartaric, ascorbic, malic and succinic acid has been followed in an apparatus called derivatograph, that is in a thermo-analytical balance.

Literatur

1. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **17**, 531 (1963).
2. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **13**, 392 (1964).
3. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **22**, 781 (1964).
4. *Lóránt B.:* Seifen, Öle, Fette, Wachse, **23**, 807 (1964).
5. *Lóránt B.:* Die Nahrung, **1**, 33 (1965).
6. *Lóránt B.:* Die Nahrung, **5**, 573 (1965).
7. *Lóránt B.:* Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung (im Druck).
8. *Paulik F., Paulik J., Erdey L.:* Z. anal. Chem. **160**, 241 (1960).
9. *Paul Karrer:* Lehrbuch der org. Chemie, 8. Auflage, 1962, Georg Thieme Verlag, Leipzig, 340.
10. *Paul Karrer:* Lehrbuch der org. Chemie, 8. Auflage, 1962, Georg Thieme Verlag, Leipzig, 337.
11. *Paul Karrer:* Lehrbuch der org. Chemie, 8. Auflage, 1962, Georg Thieme Verlag, Leipzig, 336.

Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in diätetischen Nährmitteln

Von *H. Hadorn* und *W. Beetschen*
Laboratorium des Verbandes Schweiz. Konsumvereine (VSK), Basel

1. Einleitung

Von der 5. Subkommission der Lebensmittelbuch-Kommission wurde seinerzeit das Kapitel «Diätetische Lebensmittel» ausgearbeitet und in Form eines provisorischen Ringbuches an zahlreiche Laboratorien versandt. Von verschiedener Seite wurde die Anregung gemacht, im Kapitel «Kindernährmittel» neben der konventionellen Calciumbestimmung über die Oxalat-Fällung noch eine modernere komplexometrische Methode aufzunehmen. Gleichzeitig sollte eine Vorschrift zur Bestimmung des Magnesiums gegeben werden, da dem Magnesium-Gehalt in der modernen Ernährungslehre vermehrte Beachtung geschenkt wird.

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander sind bereits eine große Zahl von Arbeiten erschienen, woraus man ableiten kann, daß diese Analysen mit Schwierigkeiten verbunden sind. *Schwarzenbach* (1) gibt in seinem Buch «Die komplexometrische Titration» eine sehr schöne Übersicht über die wichtigsten Methoden und diskutiert ihre Vor- und Nachteile. Um Calcium und Magnesium nebeneinander zu bestimmen, sind in der Regel zwei Titrationen erforderlich. In einer ersten Titration, die bei ca. pH = 10 ausgeführt wird, bestimmt man die Summe von Calcium und Magnesium. In einer zweiten Titration bei pH = 12 wird nur das Calcium erfaßt. Als Indikatoren sind verschiedenartige organische Farbstoffe vorgeschlagen worden, die unter Farbänderung Metallkomplexe zu bilden vermögen.

Kindernährmittel enthalten häufig Getreideprodukte oder Milchpulver. Durch beide Komponenten wird der Phosphorsäure-Gehalt des Präparates stark erhöht.