Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 3 (1912)

Heft: 6

Artikel: Die Rohrzucker- und Milchzuckerbestimmung in kondensierter Milch

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

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984068

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: 22.10.2025

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 SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. — per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.
Suisse fr. 8. — 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 III

1912

HEFT 6

Die Rohrzucker- und Milchzuckerbestimmung in kondensierter Milch.

Von Dr. Th. v. FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes. Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Es wurde schon von verschiedenen Seiten 1) darauf hingewiesen, dass die gebräuchlichen Methoden der Zuckerbestimmung in kondensierter Milch keine sehr genauen Werte liefern. Dies gilt auch von der in der 2. Auflage des schweizerischen Lebensmittelbuches enthaltenen Methode. Diese Vorschrift lautet:

«Von gezuckerter kondensierter Milch werden nach inniger Mischung der Probe 50 g in einem kleinen Beckerglas abgewogen und in einen Messkolben von 200 cm³ Inhalt gespült, in destilliertem Wasser gelöst, bis zur Marke aufgefüllt und durch Umschütteln gemischt. Diese Lösung A dient zu den einzelnen Bestimmungen.

- a) Zur Milchzuckerbestimmung werden 25 cm³ der Lösung A verwendet. Es wird gleich verfahren wie bei frischer Milch (d. h. 25 cm³ der Milch sind mit 10 cm³ Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 1,6—1,9 cm³ n-Natronlauge zu versetzen und auf 500 cm³ zu bringen. Vom sofort entstandenen Niederschlage wird abfiltriert. Das Filtrat darf schwach sauer oder neutral, nicht aber alkalisch sein. 100 cm³ des Filtrates und 50 cm³ Fehling'sche Lösung werden 6 Minuten lang im Sieden erhalten und weiter behandelt nach der Allihn'schen Methode).
- b) Für die Rohrzuckerbestimmung werden 50 cm³ des nach dem Ausfällen mit Fehling'scher Kupfersulfatlösung erhaltenen Filtrates durch Erwärmen mit 1 cm³ konzentrierter Salzsäure während einer halben Stunde

¹⁾ Vergl. H. Nowak, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1912, 51, 610.

im Wasserbade invertiert. Hierauf wird abgekühlt, neutralisiert, auf 200 cm³ gebracht und davon 50 cm³ nach Allihn weiterbehandelt, wie bei der Invertzuckerbestimmung des Weines (d. h. es werden 50 cm³ Fehling'sche Lösung zusammen mit der Zuckerlösung erhitzt, 2 Minuten im Sieden erhalten und durch ein Allihn'sches Asbestfilter filtriert). Da dabei auch der Milchzucker in Invertzucker übergeführt worden ist, so muss der auf denselben entfallende Anteil vorerst berechnet und dann vom Gesamtinvertzucker abgezogen werden (Milchzucker: Invertzucker = 134:100). Der Rest wird durch Multiplikation mit 0,95 in Rohrzucker umgerechnet.»

Eine allgemeine Fehlerquelle, welche bei gravimetrischen Zuckerbestimmungen öfters in Betracht fallen mag, liegt darin, dass die verwendete Fehling'sche Lösung schon beim Erhitzen für sich allein gelegentlich etwas Kupferoxydul abscheiden kann. Die reduzierenden Stoffe können dem Seignettesalz oder dem Kupfersulfat entstammen. Im Handel findet man gelegentlich gepulvertes Seignettesalz von sehr geringer Qualität, welches sich trübe löst, mit der Natronlauge zusammen eine gelbliche Färbung gibt und Kupferlösung beim Erhitzen reduziert. Ein solches Produkt ist nur nach dem Umkristallisieren verwendbar. Als tadellos wurde Kahlbaum's weinsaures Kalium-Natrium D. A. B. 5 befunden. Wenn aber auch eine reine Seignettesalzlösung verwendet wird, so scheidet doch das meiste Kupfersulfat des Handels etwas Oxydul ab, weil es beinahe stets durch Spuren von Ferrosulfat verunreinigt ist. Durch Umkristallisieren lässt sich dieser Nebenbestandteil nicht leicht quantitativ entfernen. Dies gelingt aber, falls die Verunreinigung nur gering ist, durch Stehenlassen der Lösung. Eine frisch bereitete Lösung zeigt beinahe stets eine mehr oder weniger leichte Trübung, welche zum Teil durch das Filter geht. Man sieht sie oft nur beim Vergleichen mit einer alten Lösung. Nach einigen Tagen oder Wochen hat sich ein geringer heller Bodensatz gebildet. Die überstehende Lösung wird sorgfältig abgegossen und filtriert und ist nun gebrauchsfertig. Der Bodensatz gibt Eisenreaktion und reduziert stark Fehling'sche Lösung. Er scheint ein durch Hydrolyse entstandenes basisches Ferrosulfat zu enthalten. Am bestem hält man im Laboratorium stets zwei Flaschen mit Kupferlösung vorrätig, um stets mit alter Lösung versehen zu sein. Sehr gut brauchbar ist Kahlbaum's Kupfersulfat I krist. Bei Verwendung dieses Produktes und vierzehntägigem Lagern der Lösung erhält man auch bei 6 Minuten langem Kochen der Fehling'schen Lösung nicht die geringste Reduktion.

Es sei hier gleich bemerkt, dass wir bei allen in dieser Arbeit ausgeführten Bestimmungen das Kupferoxydul als solches zur Wägung brachten.

Um auf die angeführte Methode des Lebensmittelbuches zurückzukommen, so ist es vor allem unvorteilhaft, zuerst eine konzentriertere Lösung A der kondensierten Milch herzustellen und davon einen Teil weiter zu verdünnen. Salkowski 1) macht darauf aufmerksam, dass das Abmessen

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1912, 78, 94.

der Milch überhaupt unrichtig sei, wegen der Unmöglichkeit, den untern Meniskus abzulesen und wegen der hohen Viskosität der Milch. Es ist also vorzuziehen, eine abgewogene Menge der kondensierten Milch gleich auf das gewünschte Volumen zu verdünnen. Ferner ist die Verdünnungsart nicht sehr praktisch gewählt, denn danach bestimmt man den Milchzucker in 1,25 g, den Rohrzucker in 0,15625 g der kondensierten Milch. Die Berechnung ist daher, speziell beim Rohrzucker, unnötig kompliziert, auch kömmt etwas zu wenig Zucker zur Reaktion.

Den weiter unten angeführten Versuchen wurde deshalb folgende Verdünnungsart zu Grunde gelegt.

- 10 g kondensierte Milch werden in Wasser gelöst, in einen 500 cm³ Kolben gespült, mit 15 cm³ Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 2,4—2,9 cm³ n-Natronlauge versetzt, so dass die Lösung neutral oder schwach sauer ist, und auf 500 cm³ aufgefüllt.
- a) Für den Milchzucker werden 100 cm³ der Lösung = 2 g kondensierter Milch verwendet.
- b) Für den Rohrzucker werden 50 cm³ der Lösung invertiert, nach dem Neutralisieren auf 200 cm³ gebracht, davon 50 cm³ = 0,25 g kondensierte Milch verwendet.

Wenn wir den durchschnittlichen Fall annehmen, dass eine kondensierte Milch 12 % Milchzucker und 40 % Rohrzucker enthält, so berechnet sich die Menge des zur Wägung kommenden Kupferoxyduls folgendermassen:

Bei der Milchzuckerbestimmung

$$2 \times 0.12 = 0.24 \text{ g Milchzucker} = 0.3604 \text{ g Cu}_2\text{O}$$

 $2 \times 0.4 = 0.8 \text{ g Rohrzucker}.$

Bei der Rohrzuckerbestimmung

$$0.25 \times 0.12 = 0.03$$
 g Milchzucker = 0.0224 g Invertzucker = 0.0481 g $0.25 \times 0.4 = 0.1$ g Rohrzucker = 0.1053 g » = 0.2234 g 0.2715 g Cu₂O

Unsern Versuchen haben wir somit für die Milchzuckerbestimmungen Mengen von 0,24 g Milchzucker und 0,8 g Rohrzucker, für die Rohrzuckerbestimmungen 0,03 g Milchzucker und 0,1 g Rohrzucker zu Grunde zu legen. Um bei unsern Versuchen gleich die Fehlergrösse kennen zu lernen, welche den Verhältnissen der kondensierten Milch entspricht, berechnen wir alle unsere Zahlen bei Milchzucker auf 12 %, bei Rohrzucker auf 40 %.

Die verwendeten Zucker sind beide schön kristallisiert. Der Milchzucker ist das Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$; der Rohrzucker ergibt, während zwei Stunden auf 105° erhitzt, einen Gewichtsverlust von 0,1%, ist also praktisch wasserfrei.

Um den Fehlern der bisherigen Methode auf die Spur zu kommen, wurde der Analysengang gleichsam in einzelne Phasen zerlegt, indem die in Betracht kommenden Operationen für sich alleine vorgenommen wurden und zwar:

- I. Zur Milchzuckerbestimmung.
- a) Reduktion der Fehling'schen Lösung durch Rohrzucker bei 6 Minuten langer Kochdauer.
- b) Mischung von Milch- und Rohrzucker, Zuckerbestimmung vor der Inversion.
 - II. Zur Rohrzuckerbestimmung.
- a) Bestimmung des Rohrzuckers allein nach der vorgeschriebenen Inversionsmethode.
- b) Milchzuckerbestimmung nach der Inversion, Ablesen in der Invertzuckertabelle und Umrechnen in Milchzucker.
 - c) Mischung von Rohr- und Milchzucker, Bestimmung nach der Inversion.
 - I. Milchzuckerbestimmung.

Rohrzucker reduziert etwas Fehling'sche Lösung.¹) Die ausgeschiedene Menge Kupferoxydul ist so gering, dass sie in den meisten Fällen der Lebensmittelanalyse wohl vernachlässigt werden kann, nämlich überall da, wo neben kleinen Mengen Rohrzucker bedeutendere Mengen stark reduzierender Zuckerarten, wie Invertzucker oder Traubenzucker vorkommen. In unserm Falle haben wir aber neben dem verhältnismässig schwach reduzierenden Milchzucker eine ungefähr dreimal so grosse Menge Rohrzucker und zudem wird die Mischung mit Fehling'scher Lösung 6 Minuten lang erhitzt, beides Umstände, welche die Wirkung des Rohrzuckers deutlich hervortreten lassen. Desshalb muss in Mischungen von Rohr- und Milchzucker die Milchzuckerbestimmung etwas zu hoch ausfallen.

Es wurden je 0,45 g Rohrzucker in 100 cm³ Wasser gelöst, mit 50 cm³ Fehling'scher Lösung zum Sieden erhitzt und 6 Minuten im Sieden erhalten.

Man erhielt 1.
$$0.0117 \text{ g Cu}_2\text{O}$$

2. 0.0122 g im Mittel $0.0120 \text{ g Cu}_2\text{O}$.

Diese Menge Kupferoxydul entspricht 0,08 g Milchzucker. Da aber auf jede Milchzuckerbestimmung 0,8 g Rohrzucker fallen, so haben wir ein Plus von 0,012 g Milchzucker zu erwarten. Dadurch sollten statt 12 % Milchzucker 12,6 % gefunden werden. In Wirklichkeit beträgt aber der durch den Rohrzucker bewirkte Fehler nur halb so viel, da die Fehling'sche Lösung während der Erhitzung grossenteils durch den Milchzucker beansprucht wird und daher weniger stark auf den Rohrzucker einwirken kann.

Folgende Tabelle zeigt den Mehrgehalt an Milchzucker, welcher bei steigendem Rohrzuckergehalt gefunden wurde.

Verwendet:		Gefunden:	
Milchzucker	Rohrzucker	Milchzucker	Mittel
12 %	0	$12,01 \% \\ 12,12 \%$	12,06 %
12 %	15 %	$12{,}16 \ \% \\ 12{,}18 \ \% \\ \right\}$	12,17 %

¹) Ueber diesen Gegenstand wurden im hiesigen Laboratorium zahlreiche Versuche durch Dr. O. Allemann vorgenommen.

Verwendet:		Gefunden:	
Milchzucker	Rohrzucker	Milchzucker	Mittel
12 %	30 %	$12,20 \% \ 12,38 \%$	12,29 %
12 %	40 %	$12,36 \% \ 12,42 \%$	12,39 %

Für je 10 % zugesetzten Rohrzucker erhält man 0,1 % Milchzucker zu viel. Da für kondensierte Milch vor allem 40 % Rohrzucker in Betracht kommen, ergibt sich folgende Korrektur:

Vom gefundenen Milchzucker muss 0,4 % subtrahiert werden.

II. Rohrzuckerbestimmung.

Unser Rohrzucker wurde nun nach der vorgeschriebenen Inversionsmethode mit 1 cm³ konzentrierter Salzsäure (= 11,8 cm³ n-HCl) auf 50 cm³ invertiert und nach Allihn bestimmt. Es wurden gefunden:

- 1. 0,2220 g Cu₂O = 0,9944 g Rohrzucker, auf 40 % berechnet = 39,77 %
- 2. 0,2215 g » = 0,9919 g » » » = 39,68 %

Man findet also 0,3 % zu wenig. Dieser Fehler rührt offenbar daher, dass bei der starken Inversion ein Teil der Laevulose zu Oxymethylfurol kondensiert wird. Dieser Körper lässt sich in der Lösung auch nachweisen. Wird die Inversion mit nur 5 cm³ n-HCl, also etwas weniger als der Hälfte der Salzsäure vorgenommen, so beträgt der Fehler nur 0,1 % auf 40 % berechnet, wie folgende Zahlen zeigen. 0,1 g Rohrzucker ergab:

- 1. $0,2225 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0,9961 \text{ g Rohrzucker, auf } 40\% \text{ berechnet} = 39,84\%$
- 2. 0,2230 g » = 0,9985 g » » » = 39,94 %

Um nun zu erfahren, ob wir die Salzsäuremenge verringern dürfen, müssen wir ihren Einfluss auf den Milchzucker studieren. Wenn wir den Milchzucker invertieren, ist auch bei der Bestimmung und Berechnung so zuverfahren, wie bei der Rohrzuckerbestimmung, d. h., wir müssen die Mischung mit Fehling'scher Lösung zwei Minuten lang kochen; ferner ist der Zuckergehalt in der Invertzuckertabelle abzulesen und durch Multiplikation mit 1,34 (denn nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches verhält sich Invertzucker: Milchzucker = 100:134) in Milchzucker umzurechnen. Auf diese Weise erhalten wir aus 0,2 g Milchzucker

- 1. durch Inversion mit 1 cm³ konzentrierter HCl (= 11,8 cm³ n-HCl): 0,3082 g Cu₂O = 0,2787 g Cu = 0,1482 g Invertzucker = 0,1986 g Milchzucker = 11,92 % Milchzucker
- 2. Durch Inversion mit 5 cm³ n-HCl: $0,2908 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0,2582 \text{ g Cu} = 0,1393 \text{ g Invertzucker} = 0,1867 \text{ g Milchzucker} = 11,20 % Milchzucker$

Daraus geht hervor, dass die Salzsäuremenge bei der Inversion nicht verringert werden darf, weil sonst für Milchzucker zu geringe Werte erhalten würden, unter der Voraussetzung, dass wir die vorgeschriebene Umrechnung des Invertzuckers in Milchzucker beibehalten. Wir müssen uns also damit behelfen, auch für den Rohrzucker eine Korrektur einzuführen.

Zu dem gefundenen Rohrzucker muss 0,3 % addiert werden.

Die beiden vorgeschlagenen Korrekturen haben selbstverständlich ihre Gültigkeit nur für Rohrzuckergehalte um 40 % herum, wir können sagen, für 30-50 % Rohrzucker. Wie die Berechnung in extremen Fällen vorzunehmen ist, lässt sich aus dem vorliegenden Material leicht ersehen.

Analyse von gezuckerter Milch.

Es war nun noch erforderlich, die Methode an mit Rohrzucker versetzter Milch nachzuprüfen. Eine kondensierte Milch des Handels dazu zu verwenden, war natürlich nicht möglich, da der genaue Gehalt ja von vorne herein nicht bekannt ist. Deshalb wurde je 30 g Milch mit 4 g Rohrzucker versetzt, nach dem Fällen mit Kupfersulfat und Natronlauge auf 500 cm³ gebracht und analysiert. Bei der Berechnung wurde so verfahren, als ob Milch und Zucker zusammen auf 10 g kondensiert worden wären, als ob also 10 g einer kondensierten Milch mit 40 % Rohrzucker verwendet worden wären.

Milch I.

- a) Milchzucker. Je 100 cm³ des Filtrates = 2 g kondensierte Milch, werden verwendet. Man erhält folgende Zahlen:
- 1. 0,4399 g Cu₂O = 0,3906 g Cu = 0,2982 g Milchzucker = 14,91 % Milchzucker Nach Abzug von 0,4 % = $\underline{14,51}$ %
- 2. 0,4404 g Cu₂O = 0,3911 g Cu = 0,2985 g Milchzucker = 14,92% Milchzucker Nach Abzug von 0,4% = 14,52%

14,52 % Milchzucker entsprechen $\frac{14,52}{1,34} = 10,84 \%$ Invertzucker.

- b) Rohrzucker. 50 cm³ der Lösung werden invertiert, nach dem Neutralisieren auf 200 cm³ gebracht und davon je 50 cm³ = 0,25 g kondensierte Milch verwendet.
- 1. 0,2753 g Cu₂O = 0,2446 g Cu = 0,1315 g Invertzucker = 52,61 % Invertzucker

2. 0,2753 Milchzucker, als Invertzucker ausgedrückt = 10,84 %

3. 0,2754 = $\overline{41,77} \times 0,95$

4. 0,2754 = 39,68 % Rohrzucker

Nach Addition von 0.3 % = 39.98 %

Milch II.

- a) Milchzucker. Bei 1. und 2. werden je 100, bei 3. und 4. je 50 cm³ der vorbereiteten Lösung verwendet.
- 1. 0,4378 g Cu₂O = 0,3888 g Cu = 0,2966 g 2 Milchzucker = 14,82 % Milchzucker Nach Abzug von 0,4 % = 14,42 %

3.
$$0,2293$$
 g $Cu_2O = 0,2036$ g $Cu = 0,1497$ g $4. 0,2284$ g $Cu_2O = 0,2028$ g $Cu = 0,1491$ g $4. 0,2284$ g $Cu_2O = 0,2028$ g $Cu = 0,1491$ g $4. 0,2284$ g $4. 0,22$

b) Rohrzucker.

1. 0,2753 g Cu₂O = 0,2445 g Cu = 0,1315 g Invertzucker = 52,59 % Invertzucker 2. 0,2753 g

Nach Abzug des Milchzuckers als Invertzucker

Bei Verwendung von nur 50 cm³ der Lösung wurde eine um 0,1 % höhere Zahl für Milchzucker erhalten, weil hier mehr unverbrauchte Fehling'sche Lösung vorhanden ist und somit die Wirkung des Rohrzuckers darauf etwas grösser ist, als bei Verwendung von 100 cm³.

Die beiden Korrekturen finden also ihre Bestätigung durch die Analysen der gezuckerten Milch.

- 1. Substraktion von 0,4 % vom Milchzucker (wegen der Reduktion des Rohrzuckers),
- 2. Addition von 0,3 % zum Rohrzucker (wegen der schädlichen Wirkung der starken Salzsäure bei der Inversion auf den Invertzucker, bezw. auf die Laevulose).

Bis zu diesem Punkte war die vorliegende Arbeit gediehen, als ich anlässlich einer Besprechung mit Herrn Dr. Backe, Chemiker der Fabrik H. Nestlé in Vevey, von ihm angeregt wurde, die Bestimmung des Rohrzuckers noch weiter auszuarbeiten durch Versuche mit schwacher Inversion. Es war vorauszusehen, dass dadurch die Korrektur von 0,3 % in Wegfall komme, jedoch musste ein neuer Umrechnungsfaktor für den Milchzucker empyrisch festgestellt werden.

In der Vorschrift des schweizerischen Lebensmittelbuches (siehe oben) heisst es irrtümlicherweise: «Da dabei (bei der Inversion) auch der Milchzucker in Invertzucker übergeführt worden ist, . . . ». Um eine wirkliche Umwandlung in Invertzucker, d. h. in ein Gemisch von gleichen Teilen Dextrose und Laevulose, kann es sich selbstverständlich nicht handeln; man könnte aber glauben, der Milchzucker werde durch die vorgeschriebene Erhitzung mit Salzsäure quantitativ in Dextrose und Galaktose übergeführt. Prüfen wir diese Annahme an Hand der Rechnung nach.

100 Teile Milchzucker zerfallen durch Hydrolyse in 50 Teile Dextrose und 50 Teile Galaktose nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_{11}.$$

Nach Kjeldahl's Tabellen liefern:

100 mg Dextrose = 212,5 mg Cu 100 mg Galaktose = 194,6 mg Cu, 100 mg der Mischung = 203,6 mg Cu 100 mg Laktose = 138,7 mg Cu.

Durch vollständige Hydrolyse würde folglich der Wirkungswert des Milchzuckers von 138,7 in 203,6 übergehen, d. h. 100 mg Milchzucker würden nun 203,6 mg Kupfer liefern. Wenn wir nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches die dieser Kupfermenge entsprechende Menge Invertzucker aufsuchen und mit 1,34 multiplizieren, so erhalten wir 108,2 mg Invertzucker = 145,0 mg Milchzucker statt der 100 mg, von welchen wir ausgegangen sind. Folglich kann die Vorschrift des Lebensmittelbuches für eine vollständige Hydrolyse des Milchzuckers keine Anwendung finden.

Die Rechnung zeigt uns, dass die vorgeschriebene Säurekonzentration und Zeit noch längst nicht genügt, um den Milchzucker quantitativ zu hydrolysieren. Wie viel davon umgewandelt wird, zeigt uns folgende Ueberlegung:

Wenn der Milchzucker bei der Inversion nicht verändert würde, so würden 134 Teile Milchzucker, wie unmittelbar durch Vergleichung der Milchzucker- mit der Invertzuckertabelle hervorgeht, 96,85 Teilen Invertzucker entsprechen. Nun finden aber zwei entgegengesetzte Wirkungen statt, von denen die eine die Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls verringert, die andere vermehrt. Nach der Inversion erhitzen wir nur zwei Minuten lang mit Fehling'scher Lösung, während die normale Kochdauer für Milchzucker — und unveränderter Milchzucker ist ja noch vorhanden — 6 Minuten beträgt; dadurch wird die Reduktion vermindert. Andernseits wurde durch die Inversion ein Teil des Milchzuckers gespalten, wodurch das Reduktionsvermögen vermehrt wird. Die Verminderung durch die geringere Kochdauer beträgt, wie ich durch Versuche festgestellt habe, 8 %. Im ganzen findet aber eine Vermehrung um 3,15 % statt, denn statt der berechneten 96,85 Invertzucker auf 134 Milchzucker findet man 100 Teile. Folglich kommt auf Rechnung der Inversion die Vermehrung von $8+3{,}15$ = 11,15 %. Die theoretische Vermehrung bei vollständiger Hydrolyse ergibt sich aus Folgendem:

100 mg Milchzucker entsprechen 138,2 Cu = 72,8 mg Invertzucker 100 mg Mischung v. Dextrose u. Galaktose 203,6 Cu = 108,4 mg »

Die Vermehrung von 72,8 auf 108,4 beträgt 48.9 %.

Die wirkliche Vermehrung durch die Hydrolyse um 11,15 % macht nur 23 % der theoretischen aus.

Unsere Versuche mit der schwachen Inversion wurden folgendermassen ausgeführt: 50 cm³ der Zuckerlösung wurden in einem 200 cm³ Masskolben mit 1 cm³ n-HCl versetzt und in ein Gefäss mit siedendem Wasser gestellt (unsere bisherigen Versuche waren *auf* und nicht *in* dem Wasserbade vor-

genommen worden). Nach 30 Minuten wurde abgekühlt, mit 1 cm³ n-NaOH neutralisiert, zur Marke aufgefüllt und zu jeder Bestimmung 50 cm³ der Lösung verwendet. Die Bestimmungen wurden nicht wie bisher in Bechergläsern, sondern in Porzellanschalen mit Stielhülsen von 300 cm³ Inhalt vorgenommen, welche während der Operation mit einer Glasplatte bedeckt gehalten wurden. Ferner wurde von nun an die Zuckerlösung zu der siedenden Fehling'schen Lösung gegeben, während bisher die Mischung von beidem zusammen erhitzt worden war.

Es wurde zuerst Rohrzucker und Milchzucker für sich und darauf eine Mischung beider Zuckerarten analysiert.

- 1. Rohrzucker. 0,4 g Rohrzucker wurden wie angegeben invertiert; auf jede Bestimmung kamen somit 0,1 g. Es wurden erhalten:
- 1. $0,2240 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0,1989 \text{ g Cu} = 0,10564 \text{ g Invertzucker} = 0,10036 \text{ g Rohrzucker}$

2.
$$0,2232 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0,1987 \text{ g Cu} = 0,10555 \text{ g}$$
 » = $0,10027 \text{ g}$ » Auf 40% berechnet im Mittel = $40,12 \%$.

Das Resultat fällt also nicht mehr zu tief, sondern eher eine Spur zu hoch aus.

- 2. Milchzucker. 0,12 g werden invertiert; auf jede Bestimmung werden somit 0,03 g verwendet. Die Kochdauer beträgt 2 Minuten. Man erhält:
- 1. $0,0426 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0,0378 \text{ g Cu}$
- 2. $0.0424 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0.0377 \text{ g Cu}$
- 3. Mischung von Rohrzucker und Milchzucker. 0,4 g Rohrzucker und 0,12 g Milchzucker werden zusammen invertiert; auf jede Bestimmung fallen 0,1 g Rohrzucker und 0,03 g Milchzucker.
- 1. $0,2658 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0,2360 \text{ g Cu}$
- 2. 0,2657 g Cu₂O

Wenn wir davon das dem Milchzucker entsprechende Kupfer subtrahieren, so erhalten wir:

0,2360—0,0378 = 0,1982 g Cu = 0,10522 g Invertzucker = 0,9996 g Rohrzucker Auf 40 % berechnet =
$$39.98 \%$$
.

Die Resultate der Versuche 2 und 3 bestätigen sich gegenseitig. Wir können nun unsern Umrechnungsfaktor für den Milchzucker folgendermassen berechnen. Bei Versuch 3 rechnen wir das Kupfer in % Invertzucker um; davon subtrahieren wir die den verwendeten 40 % Rohrzucker entsprechende Menge Invertzucker = 42,11 %. Die Differenz gibt uns den Milchzucker, als Invertzucker ausgedrückt.

0,2360 g Cu = 0,1266 g Invertzucker =
$$50,64 \%$$

40 % Rohrzucker = $42,11 \%$ Invertzucker
Es bleiben für den Milchzucker = $8,53 \%$ »

 $12\ \%$ Milchzucker entsprechen somit nach der Inversion mit 1 cm³ n-HCl auf 50 cm³ bei 2 Minuten Kochdauer und bei Verwendung der Invertzuckertabelle 8,53 % Invertzucker.

Der Umrechnungsfaktor ist somit $\frac{12}{8,53} = \underline{1,40}$

Wenn wir nun zur Kontrolle mit dem Faktor dieselbe Rechnung rückwärts ausführen, erhalten wir:

 $0,2360 \,\mathrm{g}$ Cu = $0,1266 \,\mathrm{g}$ Invertzucker = $50,64 \,\mathrm{\%}$ Invertzucker

12 % Milchzucker entsprechen $\frac{12}{1,4} = \frac{8,57\%}{42,07\%}$ » *** Normalisticker** Normal

Zur weitern Kontrolle wurde nun noch eine gezuckerte Milch untersucht. Gezuckerte Milch.

- 24 g Milch und 4 g Rohrzucker werden mit 15 cm³ Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 2,5 cm³ n-Natronlauge gefällt, auf 500 cm³ gebracht und filtriert. Bei der Berechnung wird wieder so verfahren, als ob Milch und Rohrzucker zusammen auf 10 g kondensiert worden wären.
- a) Milchzuckerbestimmung. Je 100 cm³ der Lösung = 2 g kondensierte Milch werden verwendet.
- 1. 0,3713 g Cu₂O = 0,3297 g Cu = 0,2475 g Milchzucker = 12,38 % Milchzucker 2. $0.3704 \text{ g Cu}_2\text{O} = 0.3289 \text{ g Cu} = 0.2469 \text{ g}$ » = 12.35 %Nach Abzug von 0.4 % = 11.97 % Milchzucker.
- b) Rohrzuckerbestimmung. 50 cm³ der Lösung werden invertiert, nach dem Neutralisieren auf 200 cm³ gebracht und davon 50 cm³ = 0,25 g kondensierte Milch verwendet.
- 1. $0,2664 \,\mathrm{g}$ Cu₂O = $0,23656 \,\mathrm{g}$ Cu = $0,12694 \,\mathrm{g}$ Invertzucker = $50,78 \,\%$ Invertzucker
- 1. 0,2665 g Cu₂O Der Milchzucker entspricht $\frac{11,97}{1,4} = \frac{8,55\%}{42,23\%}$ \times 0,95 = 40,12 $\frac{\%}{2}$ Rohrzucker

Auch hier kann das Resultat als ein befriedigendes betrachtet werden. Durch die schwache Inversion und die Verwendung des neuen Umrechnungsfaktors fällt die Korrektur für den Rohrzucker dahin und nur diejenige für den Milchzucker bleibt bestehen.

Die Vorschrift der Zuckerbestimmung in kondensierter Milch kann folgendermassen formuliert werden:

- 10 g kondensierte Milch werden in ungefähr 50 cm³ Wasser gelöst, in einen 500 cm³ Messkolben gespült, mit 15 cm³ Fehling'scher Kupfersulfatlösung und 2,5 cm³ n-Natronlauge versetzt, bei 15° bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und filtriert.
- a) Zur Milchzuckerbestimmung werden 50 cm³ Fehling'scher Lösung in einer mit einer Glasscheibe bedeckten Porzellanschale von 300 cm³ Inhalt mit Stielhülse und Ausguss zum Sieden erhitzt, mit 100 cm³ des Filtrats = 2 g kondensierter Milch versetzt, nach dem Bedecken wieder zum Sieden erhitzt, 6 Minuten im Sieden erhalten, sofort durch ein Asbeströhrchen filtriert, mehrmals mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluss mit Aether nachgewaschen, während 25 Minuten in einem Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen. Das Kupferoxydul wird durch Multiplikation mit

0,888 in Kupfer umgerechnet und daraus in der Milchzuckertabelle der Milchzucker bestimmt. Durch Multiplikation mit 50 erhält man % Milchzucker. Davon werden noch 0,4 subtrahiert, um den durch die Gegenwart des Rohrzuckers bedingten Fehler zu korrigieren.

b) Für die Rohrzuckerbestimmung werden 50 cm³ des Filtrats mit 1 cm³ n-Salzsäure versetzt, in ein Gefäss mit siedendem Wasser gebracht und genau 30 Minuten bei Siedehitze gehalten. Hierauf wird die Lösung abgekühlt, durch Zusatz von 1 cm³ n-Natronlauge neutralisiert, bei 15° auf 200 cm³ gebracht und 50 cm³ davon = 0,25 g kondensierte Milch mit 50 cm³ Fehling'scher Lösung in gleicher Weise wie bei Milchzucker in Reaktion gebracht. Die Kochdauer beträgt hier 2 Minuten. Das gefundene Kupfer wird in der Invertzuckertabelle abgelesen und durch Multiplikation mit 400 in % Invertzucker umgerechnet. Nun wird der gefundene Milchzucker durch Division durch 1,4 in Invertzucker umgerechnet und von dem Gesamtinvertzucker subtrahiert. Die Differenz gibt nach Multiplikation mit 0,95 den Rohrzucker in % an.

Die Bestimmung der löslichen Kohlehydrate und des Rohrzuckers in Kindermehlen, Back- und Konditoreiwaren.

von Dr. Th. v. FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

Bei den Vorarbeiten für die Herausgabe der dritten Auflage des schweizerischen Lebensmittelbuches stellte sich das Bedürfnis nach einer Methode zur Bestimmung des Rohrzuckers in Kindermehl ein.

Unter den löslichen Kohlehydraten der Kindermehle und verwandter Produkte können eine Reihe verschiedener Körper vorkommen, wie lösliche Stärke, Dextrine, Dextrose, Laevulose, Laktose, Maltose und schliesslich Rohrzucker. Nach A. Jolles 1) lassen sich verschiedene Zuckerarten, wie Arabinose, Rhamnose, Dextrose, Laevulose, Galaktose, Mannose, Maltose und Lactose durch Behandeln mit verdünntem Alkali in der Wärme in Körper umwandeln, welche die Polarisationsebene nicht mehr drehen. Die Einwirkung geschieht durch $\frac{n}{10}$ Natronlauge entweder bei 37° während 24 Stunden, oder aber im Lintner'schen Druckfläschchen oder am Rückflusskühler durch $\frac{3}{4}$ -stündiges Einstellen in siedendes Wasser. Es entstehen dabei unter anderm Säuren, welche durch Bleiessig fällbar sind. Beim Arbeiten im siedenden Wasserbad entstehen mehr dunkel gefärbte Produkte, als bei 37°. Jolles fällt die Lösungen nach der Laugenbehandlung mit Bleiessig und polarisiert sie.

¹⁾ Zeitschr. Unt. Nahr. u. Gen. 1910, 20, 631.