

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 8 (1917)
Heft: 2

Artikel: Ueber quantitative Bestimmung der Oxalsäure in Nahrungs- und Genussmitteln
Autor: Arbenz, E. / Schaffer, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984299>

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: 27.01.2026

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

Sormani, da *Sawitzki*, mentre *De Toma* constatò la virulenza dopo un periodo ancora più lungo.

Da notare come una periodica dissecazione alternata con umidità può, secondo *Malassez* e *Vignal*, accelerare la perdita della virulenza. Se si pensa poi all'azione della luce sul bacillo, di cui già s'era occupato *Koch* stesso, che aveva dimostrato che sotto l'azione della luce i suoi bacilli morivano dopo 5 a 7 giorni, azione che fu poi confermata recentemente dagli studi completi in materia di *A. Treskinskaja*¹⁾, si può ammettere che la durata di virulenza del bacillo di Koch esposto alla azioni atmosferiche e disseccato non può essere molto lunga, ma certamente sufficiente a rappresentare un pericolo per l'aria ambiente.

Data la insufficiente azione della fermentazione nella fossa di chiarificazione, occorrerà aver ricorso ad ogni modo a qualche sostanza disinfettante, ed il pensiero corre qui subito a disinfettanti a buon mercato e che possono esercitare un'azione benefica sul terreno irrigato, quali i sali di calcio e la calce stessa. Si deve naturalmente per conservare il sistema di utilizzazione dei rifiuti far astrazione non solo da disinfettanti costosi, ma altresì da tutti i prodotti che possono essere nocivi ai campi. Quantunque non abbiamo notizie precise sull'azione della calce sul bacillo di Koch, ci sembra che prima di rinunciare completamente all'utilizzazione dei rifiuti, sarebbe da sperimentare se questo alcalino non potrebbe togliere gli inconvenienti segnalati. D'estate si potrebbe completare l'azione della calce, con l'aggiunta di quantità più o meno grandi di cloruro di calce, il quale oltre ad intensificare l'azione della calce stessa, come distruttrice dei bacilli, avrebbe anche un'azione desodorizzante. Le esperienze ulteriori che dovremo eseguire più tardi ci permetteranno di giudicare dell'efficacia delle misure proposte e dell'azione disinfettante della calce sul bacillo di Koch nelle condizioni previste.

Ueber quantitative Bestimmung der Oxalsäure in Nahrungs- und Genussmitteln.

Von E. ARBENZ.

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

Während der natürliche Gehalt an Oxalsäure in Nahrungs- und Genussmitteln für den Lebensmittelchemiker nur geringes praktisches Interesse besitzt, spielt diese Säure für die medizinische Wissenschaft in allen denjenigen Fällen eine Rolle, in denen ihre Anwesenheit die Entstehung und den Verlauf von Krankheiten beeinflussen kann. Als eine solche Krankheit

¹⁾ Loco citato.

erwähnt *O. Minkowski*¹⁾ die Oxalurie. Er bezeichnet diese Erkrankung als eine besondere Stoffwechselanomalie, die sich nach früheren Ansichten neben andern Merkmalen durch das Auftreten eines abnorm reichlichen Sediments von oxalsaurem Kalk im Harn charakterisiere. Wenn auch die Vorstellungen von den Vorgängen der Oxalurie noch nicht völlig abgeklärt seien, so könne doch als erwiesen gelten, dass der Oxalsäuregehalt der Nahrung eine wichtige Rolle spiele, da ein grosser Teil der im Harn ausgeschiedenen Oxalsäure der mit den Nahrungsmitteln eingeführten präformierten Oxalsäure entstamme. Dabei erwähnt derselbe Verfasser, dass aus bestimmten Atomkomplexen in den Lebensmitteln im Körper Oxalsäure entsteht und dass auch zerfallende Körperbestandteile Oxalsäure bilden können.

Aus der Tatsache, dass der Oxalsäuregehalt der Lebensmittel für die Oxalurie in Betracht fällt, ergibt sich für die Therapie dieser Krankheit in erster Linie die Forderung, die Oxalsäurezufuhr in der Nahrung möglichst zu vermindern. Um für die Ernährung bei Oxalurie Anhaltspunkte zu besitzen, dient die von *Esbach*²⁾ aufgestellte Tabelle über den Gehalt verschiedener Nahrungsmittel an Oxalsäure. Da *Minkowski* diese Tabelle nur zur Orientierung empfiehlt und die Zuverlässigkeit einiger Angaben bezweifelt, haben wir die Bestimmungen wiederholt und die Tabelle gleichzeitig erweitert. Andererseits sind einige in der Tabelle von *Esbach* enthaltenen Lebensmittel mit Absicht weggelassen worden.

Nach einigen in der Literatur beschriebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure in Nahrungs- und Genussmitteln wird diese Säure direkt in den wässerigen oder schwach salzsauren Auszügen als Calciumoxalat gefällt und als Calciumoxyd bestimmt oder durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt. Andere Methoden benutzen die leichte Löslichkeit der Säure in Aether, um sie auf diesem Wege zu isolieren und gravimetrisch oder titrimetrisch zu bestimmen.

Während *Albahary*³⁾ die getrockneten und pulverisierten Vegetabilien nacheinander mit Chloroform, Alkohol und Aether extrahiert, in den Alkohol- und Aetherextrakten die organischen Säuren mit Bleiacetat fällt, die Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und hernach die Oxalsäure abscheidet, ziehen *Grégoire* und *Carpiaux*⁴⁾ die Oxalsäure mit Alkohol aus, fällen sie mit Calciumacetat und extrahieren die salzsaure Lösung mit Aether, um im ätherischen Auszug die Säure zu bestimmen. *Vaubel*⁵⁾ fällt direkt in den wässerigen oder salzsauren Auszügen in Gegenwart von Boraxlösung und bestimmt im Niederschlag die Säure gravimetrisch oder titrimetrisch. Unter Anwendung der Extraktion mit Aether bestimmen auch *Salkowski*⁶⁾ und seine Mitarbeiter die Oxalsäure im Harn.

¹⁾ *E. von Leyden*, Handb. d. Ernährungstherapie u. Diätetik, II. Aufl. 2, S. 307.

²⁾ Ebendasselbst, S. 317.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1907, 3, 427.

⁴⁾ Ebendasselbst 1912, 2, 1989.

⁵⁾ *Beythien*, Handb. d. Nahrungsunters. 1914, 1, 464.

⁶⁾ Ztschr. physiolog. Chem. 1900, 437.

Da die Methode von *Albahary* einerseits und diejenige von *Grégoire* und *Carpiaux* andererseits ziemlich umständlich sind, war es nach der Methode *Vaubel* wenig wahrscheinlich, einzig nach der von diesem Autor vorgeschlagenen Reinigungsmethode die Oxalsäure rein zu erhalten. Bei allen drei Methoden machten sich die Schwierigkeiten besonders in denjenigen Fällen geltend, in denen Vegetabilien mit wenig Oxalsäure vorlagen.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die schwach salzsauren Auszüge aus frischen oder getrockneten Vegetabilien schwierig zu filtrieren sind und damit auch die quantitative Ausbeute herabgemindert wird, versuchten wir Auszüge mit Salzsäure stärkerer Konzentration herzustellen. Wir wählten 15 %ige Salzsäure, da durch diese nach *Beilstein*¹⁾ und nach eigenen Versuchen Oxalsäure auch in der Hitze nicht angegriffen wird. Dabei zeigte sich, dass die mit 15 %iger Salzsäure am Rückflusskühler und auf dem Wasserbade behandelten Vegetabilien nach 2—3 Stunden verkohlt waren und die erhaltene Reaktionsmasse sich sehr rasch und leicht abfiltrieren liess. In dem durch Eindampfen bis fast zur Trockne von der Hauptmenge der Salzsäure befreiten Auszug kann die Oxalsäure direkt oder nach Ausziehen mit Aether bestimmt werden. Nachdem in diesen Auszügen Doppelbestimmungen durch direkte Fällung bei Materialien mit wenig Oxalsäure keine befriedigenden Resultate ergaben, haben wir es vorgezogen, die Oxalsäure in allen Fällen zunächst mit Aether auszuziehen.

Zur Extraktion benutzen wir den Apparat von Soxhlet, wobei sich für unsere Zwecke die von *O. Allemann*²⁾ für Fettbestimmung in Käse vorgeschlagene Extraktionshülse aus Glas als vorteilhaft erwies. Die nach der Extraktion mit Aether erhaltenen Calciumoxalatfällungen sind bedeutend reiner als die in den salzsauren Auszügen direkt vorgenommenen. Immerhin ist es noch nötig, die Niederschläge in Salzsäure zu lösen, mit Ammoniak wieder zu fällen und mit Essigsäure anzusäuern und diese Operation 2 oder 3 mal zu wiederholen, worauf sich die Fällungen unter dem Mikroskop als genügend rein erweisen. Zur Identifizierung wurden einige Niederschläge bei 105° getrocknet, gewogen, geglüht und wieder gewogen. Die aus den Versuchen und durch Berechnen erhaltenen Zahlen stimmten gut mit einander überein. Wird nach der unten angegebenen Methode gearbeitet, so fällt das Calciumoxalat immer in Stäbchen und Durchkreuzungen von solchen aus. Ist viel Oxalsäure anwesend, so dass schon während der Fällung die Hauptmenge des Oxalates ausfällt, so erscheinen die Ränder der Kristalle gezähnt; entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit und in der Ruhe, so zeigen die Kristalle glatte Ränder.

Sofern es sich nur um den Nachweis von Spuren handelte, wurde die von *Kreis* und *Baragiola*³⁾ zum qualitativen Nachweis geringerer Mengen Oxalsäure in Wein ausgearbeitete Methode angewendet. In Anlehnung an

¹⁾ *Beilstein*, Handb. d. org. Chemie, III. Aufl., 1, 639.

²⁾ Diese Mitt. 1913, 4, 255.

³⁾ Schweiz. Apothekerztg. 1915, 29, 397.

die von uns beschriebene Arbeitsweise benutzten wir die ursprüngliche Methode der genannten Autoren, indem wir die Fällung ohne Zusatz von Natriumacetat vornahmen. Dies hat sich nachträglich als vorteilhaft erwiesen, nachdem von *Besson*¹⁾ auch im reinsten Natriumacetat (D. A. B. V.) ganz geringe Mengen Oxalsäure gefunden worden sind.

Versuche, die salzsauren Auszüge mit Tierkohle zu reinigen, mussten aufgegeben werden, da Bestimmungen mit reiner Oxalsäure ergaben, dass die Tierkohle auch bei längerem Auswaschen mit heissem Wasser noch Oxalsäure zurückzuhalten vermag. Auch musste darauf verzichtet werden, die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zu titrieren, da selbst die letzten Fällungen nie mit Sicherheit ganz frei von organischen Beimengungen waren.

Da die Oxalsäure sublimiert werden kann, lag der Gedanke nahe, sie wie Salicylsäure in dem von *Philippe*²⁾ beschriebenen Apparat der Sublimation zu unterwerfen und dann gravimetrisch oder titrimetrisch zu bestimmen. In dieser Richtung ausgeführte Bestimmungen mit reiner Oxalsäure zeigten aber, dass die Sublimation auch bei sorgfältigem Erhitzen nicht quantitativ verläuft, sondern durch teilweise Zersetzung zu Verlusten Anlass gibt.

Aus diesen Ausführungen ergibt sich folgende Methode, die bei sämtlichen Bestimmungen angewendet wurde:

10—20 g getrocknete und zerkleinerte Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben mit 150 cm³ Salzsäure von 15 % (Spez. Gew. 1,074) 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt und gelegentlich umgeschwenkt. Nach dieser Zeit wird der Inhalt abgekühlt, in einen Messzylinder von 150 cm³ filtriert und der Rückstand leicht ausgepresst. Man erhält je nach dem Volumen des angewendeten Materials 120—140 cm³ dunkelbraunes, klares Filtrat, dessen genaue Menge für die spätere Berechnung notiert wird. Das Filtrat wird quantitativ in eine Porzellanschale gespült und unter gut ziehender Kapelle bis fast zur Trockne eingedampft. Den Rückstand spült man mit etwa 20 cm³ Wasser in das *Allemann'sche* Glasgefäß und zieht mit Aether im Soxhlet während 24 Stunden aus. Nach der Extraktion wird der Aether abdestilliert und der Rückstand mit heissem Wasser in ein Becherglas gespült, kalt mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion versetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalciumlösung im Ueberschuss heiss gefällt. Nach mindestens 12 Stunden wird filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit 6 cm³ 15 % iger Salzsäure in der Wärme gelöst, filtriert und das Filter bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, wozu ca. 80 cm³ Wasser genügen. Zum Filtrat gibt man etwas Chlorcalciumlösung und einige Tropfen Phenolphthaläin, fällt heiss mit 10 % iger Ammoniaklösung und säuert sofort mit 10 % iger Essigsäure an. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Niederschlag unter dem Mikroskop rein erscheint. Dann wird im Platintiegel geglüht und gewogen.

¹⁾ Schweiz. Apothekerztg. 1917, 7, 81.

²⁾ Diese Mitt. 1913, 6, 351.

Ueber die mit dieser Methode ausgeführten vergleichenden Bestimmungen gibt folgende Tabelle Auskunft:

| | | |
|-------------------|--------|--------|
| Tee I | 15,2 ‰ | 15,3 ‰ |
| Tee II | 13,5 » | 13,2 » |
| Kakao | 4,9 » | 4,7 » |
| Pfeffer | 4,3 » | 4,6 » |
| Feigen | 1,3 » | 1,1 » |

Zur Identifizierung der Calciumoxalatniederschläge wurden einige derselben bei 105° getrocknet, gewogen, geglüht und wieder gewogen.

| Material | C ₂ O ₄ Ca(+ aq.) | CaO gefunden | CaO berechnet |
|-------------------------|---|--------------|---------------|
| Reine Oxalsäure | 0,1142 g | 0,0450 g | 0,0438 g |
| Tee 1. Bestimmung . . . | 0,0920 » | 0,0357 » | 0,0353 » |
| Tee 2. Bestimmung . . . | 0,0950 » | 0,0372 » | 0,0364 » |
| Teeaufguss | 0,0558 » | 0,0220 » | 0,0240 » |
| Sauerampfer | 0,1412 » | 0,0622 » | 0,0617 » |

Versuche mit reiner Oxalsäure.

| | Angewendet | Gefunden |
|-----------------------------------|------------|--------------------|
| Erhitzen mit 15 % Salzsäure . . . | 0,1 g | 0,099 und 0,0985 g |
| Extraktion mit Aether | 0,1 g | 0,096 und 0,097 g |

Die Resultate sämtlicher von uns vorgenommenen Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Gleichzeitig sind die in der Tabelle von *Esbach* angegebenen Werte angeführt.

Während von Schwarztee, Kakao, Pfeffer, getrockneten Feigen, Kaffee, Cichorie, Mehl, Erbsen, Maismehl und Reis die gewöhnliche Handelsware in lufttrockenem Zustand in Untersuchung genommen wurde, haben wir die Gemüse, Früchte etc. frisch küchengemäss zubereitet und gewogene Mengen im Trockenraum bei 36° oder bei sehr wasserreichen Materialien im Wassertrockenschrank getrocknet und die gewonnenen Werte auf frisches, küchenfertiges Material umgerechnet. Sämtliche von uns gemachten Angaben beziehen sich auf wasserfreie Oxalsäure.

Von Schwarztee wurde auch ein 1%iger, von Kaffee ein 5%iger wässriger Aufguss küchengemäss hergestellt und darin die Oxalsäure bestimmt. Da zur Herstellung von 1 Liter Teeaufguss 10 g Tee verwendet worden sind und, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, 1 Liter Teeaufguss 0,044 g Oxalsäure enthält, so ergibt sich, dass 1000 g Tee bei der küchengemässen Herstellung von Teeaufguss 4,4 g Oxalsäure an das Wasser abgeben. Da ferner zur Herstellung von 1 Liter Kaffeeaufguss 50 g Kaffee verwendet wurden und 1 Liter Kaffeeaufguss 0,02 g Oxalsäure enthält, so ergibt sich, dass 1000 g Kaffee bei der küchengemässen Herstellung von Kaffeeaufguss 0,4 g Oxalsäure an das Wasser abgeben.

Nach unserer Ueberzeugung kann die Zusammenstellung unserer Zahlen Anspruch auf genügende Genauigkeit und Zuverlässigkeit machen. Im allgemeinen stimmen diese Resultate mit *Esbach* nicht schlecht überein; wo

grössere Differenzen vorkommen, muss dies mit der Methode und der Berechnungsweise zusammenhängen. Am auffälligsten ist der Unterschied bei Schwarztee; wir haben uns daher veranlasst gesehen, Bestimmungen sowohl in lufttrockenem Tee wie auch in Teeaufguss vorzunehmen und die Calciumoxalatniederschläge (siehe S. 102) zu identifizieren.

1000 g Substanz enthalten g Oxalsäure:

| | Eigene Versuche | Tabelle Esbach |
|--------------------------|-----------------|-----------------|
| Schwarztee | 14,3 | 3,7 |
| Kakao | 4,8 | 4,5 |
| Pfeffer | 4,5 | 3,2 |
| Rhabarber | 3,2 | 2,4 |
| Spinat | 2,9 | 3,2 |
| Sauerampfer | 2,7 | 3,6 |
| Feigen, getrocknet . . | 1,2 | 1,0 |
| Kaffee, gebrannt . . | 0,8 | 0,1 |
| Cichorie, gebrannt . . | 0,7 | 0,7 |
| Walderdbeeren | 0,6 | — ¹⁾ |
| Himbeeren | 0,5 | — |
| Bohnen | 0,45 | 0,3 |
| Kartoffeln | 0,4 | 0,4 |
| Rote Rüben | 0,3 | 0,4 |
| Johannisbeeren | 0,3 | — |
| Birnen | 0,2 | zweifelhaft |
| Heibelbeeren | 0,2 | — |
| Gartenerdbeeren | 0,1 | 0,06 |
| Orangen | 0,1 | — |
| Spargeln | 0,09 | zweifelhaft |
| Kirschen (mit Stein) . . | 0,08 | — |
| Tomaten | 0,08 | 0,05 |
| Weintrauben | 0,08 | zweifelhaft |
| Kohlraben | 0,07 | — |
| Blumenkohl | 0,06 | zweifelhaft |
| Zwiebeln | 0,05 | » |
| Schwarzwurzeln | 0,04 | — |
| Rosenkohl | 0,04 | 0,02 |
| Endivien | 0,03 | 0,1 |
| Melonen | 0,03 | zweifelhaft |
| Pilze | Spuren | » |
| Pfirsiche | » | » |
| Mehl | » | 0—0,17 |
| Citronen | » | — |
| Selleriewurzel | » | 0,02 |

¹⁾ Nicht erwähnt.

| | Eigene Versuche | Tabelle Esbach |
|------------------------|-------------------|----------------|
| Zwetschgen | Spuren | — |
| Äpfel | » | Spuren |
| Erbsen, getrocknet . | nicht nachweisbar | zweifelhaft |
| Maismehl | » | — |
| Reis | » | — |
| Kastanien | » | — |
| In 1 L Teeaufguss . | 0,044 | — |
| In 1 L Kaffeeaufguss . | 0,02 | — |

Versuche zum Nachweis und zur Bestimmung von freier Schwefelsäure in Wolltuch.

Von E. PHILIPPE.

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

Die Beantwortung der im Zusammenhange mit einem Streitfalle vom schweizerischen Militärdepartement gestellten Frage, ob für Bekleidungs- zwecke bestimmte Wolltüche infolge von offenbar unzulässiger Behandlung freie Schwefelsäure enthalten und in welchen Mengen, ist weniger einfach, als es auf den ersten Blick erscheinen mag. Es liegt nahe, in einem solchen Falle ein genau abgewogenes oder abgemessenes Stück Tuch mit der Schere zu zerkleinern, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auszuziehen und in den vereinigten und eingeeengten Auszügen titrimetrisch oder gravimetrisch die Schwefelsäure zu bestimmen. Verfährt man hierbei massanalytisch, so hat man, abgesehen von verschiedenen anderen Möglichkeiten, zu bedenken, dass neben Schwefelsäure auch andere freie Säuren anwesend sein können. So z. B. Ameisensäure, die allem Anscheine nach in der Textilindustrie gleichfalls zuweilen verwendet wird und bei der Titration der wässerigen Tuchauszüge eine Fehlerquelle im Sinne zu hoher Werte für Schwefelsäure mit sich bringen müsste. Hiervon ganz abgesehen liegt aber die Hauptschwierigkeit, in der genannten Weise zuverlässige Resultate zu erhalten, darin, dass bei solchem Vorgehen die Schwefelsäure gar nicht quantitativ ausgezogen werden kann. Es ist bekannt und hat auch diesmal durch den Versuch bestätigt werden können, dass Wollgewebe, das mit Schwefelsäure behandelt worden ist, diese sehr hartnäckig festhält, so dass sie sich auf dem für die Praxis einfachsten Wege, durch Auswaschen mit Wasser, nicht mehr vollständig entfernen lässt. Bei zwei in dieser Richtung angestellten Versuchen wurde je ein Stück Tuch von 100 cm² Grösse in kleine Teile zerschnitten und 10 mal nacheinander mit je 50 cm³ Wasser in der Wärme extrahiert. In den ohne Nachwaschen durch das