

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 18 (1927)
Heft: 5

Artikel: Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation
Autor: Fellenberg, Th. von / Werder, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984152>

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: 17.04.2026

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

Bestimmung organischer Stoffe durch Chromsäureoxydation.

Von Dr. Th. von FELLENERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

In der vorhergehenden Arbeit habe ich eine Anwendung der ursprünglich von *J. Bang*¹⁾ zur Mikrobestimmung von Fett empfohlenen Oxydationsmethode beschrieben. Es handelte sich dort um die Trockensubstanzbestimmung von Schilddrüsen bzw. um die Bestimmung des Schilddrüseneiweisses. Ich versuchte nun, zu berechnen, ob die Verbrennung von Eiweiss unter den gewählten Versuchsbedingungen quantitativ bis zu CO₂ erfolge. Es zeigte sich, dass dies längst nicht der Fall ist, dass bedeutend weniger Chromsäure verbraucht wird, als der vollständigen Verbrennung entsprechen würde. Ich suchte mir nun Rechenschaft zu geben, wie sich andere chemische Verbindungen dem Chromsäurereagens gegenüber verhalten in der Hoffnung, dass sich daraus da und dort Anwendungen für die Lebensmittelanalyse und die Biochemie ergeben würden.

Obschon ja bei den meisten organischen Verbindungen bekannt ist, ob und in welcher Weise sie durch Chromsäure angegriffen werden, ist diese Eigenschaft doch noch verhältnismässig selten zur analytischen Bestimmung herangezogen worden.

Bedeutend älter als das Bang'sche Fettbestimmungsverfahren ist die Methode der Glycerinbestimmung von *Legler*. Eine Vorschrift dafür, von *Hegner* stammend, findet sich bei *Benedikt-Ulzer*²⁾. Danach wird 2 Stunden mit Bichromat und Schwefelsäure gekocht und schliesslich mit Ferroammoniumsulfat zurückeritriert. Ferner ist eine Alkoholbestimmungsmethode von *E. Martin*³⁾ zu erwähnen, welche auf der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure und ebenfalls Rücktitration des überschüssigen Bichromats mit Ferroammoniumsulfat unter Tüpfeln mit Ferricyankalium beruht, nachdem bereits frühere Autoren⁴⁾ kolorimetrisch vorgegangen sind, indem sie aus der Farbänderung der Chromsäure auf den Alkoholgehalt geschlossen haben. *M. Martini* und *A. Nourrisson*⁵⁾ haben die Methode von *E. Martin* insofern modifiziert, als sie zur jodometrischen Rücktitration übergegangen sind. Sie empfehlen die Methode speziell zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Essig. In Amerika soll laut Tageszeitungen die Methode in ihrer kolorimetrischen Form neuerdings dazu dienen, den Alkoholnachweis in der Ausatemungsluft von Personen zu erbringen, die eines Rausches verdächtig sind.

¹⁾ *Ivar Bang*, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, 4. u. 5. Aufl., 1922, J. F. Bergmann, München und Wiesbaden, S. 38.

²⁾ Analyse der Fette und Wachse.

³⁾ *E. Martin*, Chimie et Industrie. Quatrième Congrès de Chimie Industrielle, p. 589, 1925.

⁴⁾ Vergl. *L. Roos*, Annales des Falsifications, 17, 410, 1924.

⁵⁾ Annales des Falsifications, 18, 235, 1925.

Ich hielt mich bei meinen Untersuchungen stets an einen bestimmten Arbeitsgang. Wasserlösliche Stoffe werden in wässriger Lösung, unlösliche Säuren als Alkalisalze, basische Stoffe eventuell in schwefelsaurer Lösung angewendet. Bei in Wasser schwer löslichen, in starker Schwefelsäure aber löslichen Stoffen, wie gewissen höhern Alkoholen kann die Substanz als solche mit einer Mikropipette abgemessen werden. Fette werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, die gewünschte Menge wird abgemessen und zur Vertreibung des Alkohols im Reaktionsgefäß selbst abgedampft. Aehnlich lässt sich bei unlöslichen Proteinstoffen vorgehen.

Die Konzentration der Lösungen wird am besten so gewählt, dass im cm^3 einige Centigramme der Substanz enthalten sind. Für jede Bestimmung misst man mit einer genauen, in Hundertstel cm^3 eingeteilten Pipette so viel Flüssigkeit ab, wie etwa 3—6 mg Substanz entspricht. Man gibt die Flüssigkeit in einen 50 cm^3 -Erlenmeyerkolben. Falls ein organisches Lösungsmittel, wie Alkohol, entfernt werden muss, kocht man über freier Flamme genau bis zur Trockne ab. Dann gibt man 10 cm^3 $n/10$ -Bichromatlösung hinzu und giesst vorsichtig unter Umschwenken aus einem Messzylinder 20 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Betrug die zu untersuchende Flüssigkeitsmenge mehr als 1 cm^3 , so vermehrt man die Schwefelsäuremenge entsprechend, indem man für jeden cm^3 wässriger Lösung 2 cm^3 Schwefelsäure nimmt.

Die Flüssigkeit nimmt einen bräunlichgrünen bis olivegrünen Ton an; ist sie rein grün, so hat die Bichromatmenge nicht genügt. Man setzt entweder noch einige cm^3 Bichromatlösung und die doppelte Menge Schwefelsäure hinzu oder wiederholt den Versuch mit weniger Substanz.

Nach $\frac{1}{4}$ Stunde oder auch beliebig später wird die Flüssigkeit in einen geräumigen Kolben gegossen und mit Wasser gut nachgespült. Man verdünnt auf $300\text{—}350 \text{ cm}^3$, wobei man Brunnenwasser verwenden kann. Man lässt einige Minuten stehen, bis keine Luftblasen mehr sichtbar sind und setzt dann ca. $0,2 \text{ g}$ Kaliumjodid hinzu. Falls zur Rücktitration weniger als 2 cm^3 Thiosulfatlösung verbraucht worden sind, ist Gefahr vorhanden, dass der Chromsäureüberschuss zu gering war. Ein blinder Versuch gibt den Titer der Thiosulfatlösung an.

Wie bekannt ist, verhalten sich die organischen Verbindungen verschieden gegenüber Chromsäure. Einige wenige Verbindungen, wie Essigsäure und Oxalsäure werden nicht angegriffen, andere werden quantitativ zu CO_2 verbrannt, wieder andere werden partiell verbrannt unter Bildung von Essigsäure. Bei manchen Verbindungen stellt sich unter unsern Verbedingungen kein genaues stöchiometrisches Verhältnis ein. Es scheint, dass hier die Verbrennung etwas rascher vor sich geht, als die Bildung der Essigsäure aus den zerfallenden Molekülen, so dass eine Anzahl Moleküle verbrannt werden, bevor sie Gelegenheit zur Bildung der resistenten Essigsäure finden. Das Verhältnis bleibt dabei dasselbe, ob viel oder wenig

Material verbrannt wird. So fand man bei Propionsäure für 2 mg 1,19, 4 mg 1,16 und 6 mg 1,06 cm³ ⁿ/₁₀-Chromsäure pro mg. Bei Isovaleriansäure fand man für 1 mg 1,95, 2 mg 1,99, 3 mg 1,96 und 4 mg 1,89 ⁿ/₁₀ pro mg. Die etwas niedrigeren Werte am Schluss der Reihen rühren davon her, dass die Substanzmenge bereits etwas zu gross ist im Verhältnis zur Chromsäure.

Auch die Schwefelsäuremenge ändert, falls sie innert nicht allzu weiten Grenzen variiert wird, wenig am Resultat. So ergab Valeriansäure bei Verwendung von 12 cm³ konzentrierter H₂SO₄ 1,63, mit 16 cm³ H₂SO₄ 1,91, mit 20 cm³ 1,96 und mit 24 cm³ 1,98 cm³ ⁿ/₁₀ Chromsäureverbrauch. Das Abweichen von 20% nach oben und unten von der vorgeschriebenen Säuremenge ändert beinahe nichts am Resultat.

Tab. 1. *Chromsäureoxydation einiger Verbindungen.*

	gefunden ⁿ / ₁₀ - K ₂ Cr ₂ O ₇ pro mg	entspricht :	berechnet ⁿ / ₁₀ - K ₂ Cr ₂ O ₇ pro mg	Atome O verbraucht
Ameisensäure	0,47	vollständige Verbrennung	0,434	
Essigsäure	0,0017	—	—	
Propionsäure	1,08	1 Molekül Essigsäure	0,81	4 statt 3
n-Buttersäure	1,68	»	1,68	7,5 » 7
Isovaleriansäure	1,96	»	1,96	
Aepfelsäure	0,896	vollständige Verbrennung	0,895	
Weinsäure	0,650	»	0,667	
Zitronensäure	0,845	»	0,857	
Oxalsäure	0	—	—	
Bernsteinsäure	0,15	vollständige Verbrennung	1,19	
Traubenzucker	1,29	»	1,34	
Rohrzucker	1,39	»	1,40	
Milchzucker	1,29	»	1,34	
Glyzerin	1,48	»	1,52	
Mannit	1,36	»	1,39	
Methylalkohol	1,85	»	1,87	
Aethylalkohol	0,87	1 Molekül Essigsäure	0,87	
Propylalkohol	1,54	»	1,67	
Isobutylalkohol	2,44	»	2,16	9 statt 8
Isoamylalk. (Gährungsamylalk.)	1,51	»	2,50	
Dimethyläthylen carbinol	1,94	2 Moleküle Essigsäure	1,59	8,5 statt 7
Benzoessäure	2,59	vollständige Verbrennung	2,46	
Salizylsäure	1,80	annähernd vollständige Verbrennung	2,03	
Glycocoll	0,027	kaum angegriffen	0,80	
Alanin	0,026	»	1,35	
Tyrosin	1,94	annähernd vollständige Verbrennung	2,1	
Eieralbumin	1,12	—	—	
Gelatine	0,99	—	—	
Kasein, rechn.	1,08	—	—	
Gluten, Kleber, techn. . .	1,19	—	—	

Von den Fettsäuren wird die Ameisensäure quantitativ zu CO_2 verbrannt; die Essigsäure wird, wie bereits erwähnt, nicht angegriffen. Bei der Propionsäure und Buttersäure wird mehr Sauerstoff verbraucht, als der Bildung von Essigsäure entsprechen würde und zwar bei der Propionsäure genau 1 Atom, bei der Buttersäure genau 0,5 Atome mehr. Ob dieser stöchiometrisch genaue Ueberschuss, dem wir auch beim Isobutylalkohol wieder begegnen werden, eine theoretische Bedeutung hat oder zufällig ist, habe ich vorläufig nicht weiter untersucht.

Bei den höhern Fettsäuren werden die Verhältnisse bereits recht kompliziert. Ich möchte bei anderer Gelegenheit näher darauf eingehen.

Die Oxysäuren, Aepfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure verbrennen alle quantitativ zu CO_2 . Oxalsäure wird nicht angegriffen, Bernsteinsäure nur sehr wenig.

Die löslichen Kohlehydrate und die mehrwertigen Alkohole werden alle quantitativ verbrannt. Von den einwertigen Alkoholen wird einzig der Methylalkohol vollständig verbrannt. Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol bilden je 1 Molekül Essigsäure. Bei Isobutylalkohol wird indes genau 1 Molekül Sauerstoff mehr verbraucht, als dieser Berechnung entspricht. Dimethyläthylencarbinol scheint 2 Moleküle Essigsäure zu bilden, wobei aber auch wieder etwas mehr Sauerstoff verbraucht wird, als sich berechnet.

Die aromatischen Säuren verbrennen gut, Benzoesäure quantitativ, Salicylsäure nahezu quantitativ.

Die Aminosäuren Glycocoll und Alanin sind nahezu vollständig resistent gegen Chromsäure; erstere verbraucht 3%, letztere 2% der theoretischen Menge. Man muss sich natürlich fragen, ob dieser kleine Verbrauch nicht etwa durch eine Verunreinigung vorgetäuscht worden ist, ob die genannten Aminosäuren nicht vollständig unverbrennlich durch unser Reagens sind. Bei Tyrosin ist die Verbrennung sehr weitgehend, aber nicht ganz quantitativ.

Die Eiweisskörper geben etwas verschiedene Werte. Den niedrigsten Wert finden wir bei der glycocollreichen Gelatine.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Oxydationsmethode sind zahlreich. Vor allem eignet sie sich da, wo ein in kleiner Menge vorhandener Stoff bestimmt werden soll oder wo wenig Material vorliegt. Ich möchte dies am Beispiel der Alkoholbestimmung in Essig zeigen.

Von den Essigen wurden je 10 cm^3 destilliert, bis genau 6 cm^3 übergegangen waren. Die Oxydation wurde mit je 1 cm^3 Destillat = $\frac{5}{3} \text{ cm}^3$ Essig vorgenommen. 1 mg Aethylalkohol entspricht $0,87 \text{ cm}^3$ $\frac{n}{10}$ -Bichromat. Man fand folgende Werte:

	$\frac{n}{10} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Dest.	g Alkohol in 100 cm^3	Vol. % Alkohol
Essig, weiss	2,75	0,316	0,397
Weinessig, weiss	2,10	0,241	0,304
Weinessig, rot	4,55	0,522	0,645
Essigsprit, unverdünnt	0,36	0,041	0,052

Die Doppelbestimmungen gaben in allen 4 Fällen auf den Tropfen dasselbe Resultat. Da wir bei der Bestimmung dreiziffrige Zahlen haben, kann die zweite Dezimale des Resultats als sicher angesehen werden. Die Genauigkeit ist somit grösser, als bei der Berechnung der Alkohole aus dem spezifischen Gewicht. Das gilt natürlich nur bei den niedrigen Gehalten; bei den höhern ist der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Vorzug zu geben. Der Alkoholgehalt der Weine mag etwa die Grenze sein, wo sich die Oxydationsmethode noch bequem eignet¹⁾.

Vorzüglich geeignet ist die Methode natürlich auch zur Alkoholbestimmung in alkoholfreien Weinen und andern Flüssigkeiten, die auf geringen Gehalt an Alkohol zu prüfen sind.

Bei unsern Essigen haben wir auch die Reduktionswirkung direkt, d. h. vor der Destillation, bestimmt. Nach Feststellung des geeigneten Faktors liesse sich daraus nach Abzug der für den Alkohol verbrauchten Chromsäure der Extraktgehalt berechnen. Es wurde gefunden pro cm³ Essig:

	Gesamtverbrauch an K ₂ Cr ₂ O ₇	abzüglich Destillat n/10 K ₂ Cr ₂ O ₇
Essig, weiss	14,7	11,95
Weinessig, weiss	17,9	15,8
Weinessig, rot	11,3	6,75
Essigsprit, unverdünnt	3,62	3,62
Essig-Essenz, unverdünnt	14,8	—

Ueber die Echtheit der vorliegenden Produkte geben wir kein Urteil ab.

Unsere Oxydationsmethode eignet sich ferner zur Analyse von Mischungen von Methyl- und Aethylalkohol überall da, wo der Methylalkohol in relativ grosser Menge vorkommt. Bei kleinen Methylalkoholgehalten wird man eher zu einer kolorimetrischen Methode greifen.

Methylalkohol wird, wie unsere Tabelle zeigt, durch unsere Chromsäuremischung quantitativ zu CO₂ verbrannt und braucht dabei pro mg 1,87 cm³ n/10-Bichromat, während Aethylalkohol nur zu Essigsäure oxydiert wird und dabei 0,87 cm³ verbraucht.

Das spezifische Gewicht der beiden Alkohole ist sehr ähnlich. Wenn der Gesamtalkohol aus dem spezifischen Gewicht nach der Aethylalkoholtabelle ermittelt ist, und man den Chromsäureverbrauch pro mg des Alkoholgemisches bestimmt, so lässt sich der Methylalkoholgehalt leicht berechnen. Man kann dafür die allgemeine Formel aufstellen:

$$M = \frac{100}{D} (n-a), \text{ wobei}$$

D = Differenz zwischen dem Chromsäureverbrauch der beiden vorhandenen Stoffe, in n/10 cm³ pro mg ausgedrückt, in unserm Falle also 1,87 — 0,87 = 1,00.

¹⁾ Vergl. *E. Martin*, l. c.

n = Gefundener Chromsäureverbrauch pro mg.

a = Chromsäureverbrauch pro mg Aethylalkohol = 0,87.

Vereinfacht lautet die Formel in unserm Fall: $M = 100 (n - 0,87)$.

Es wurden Mischungen von Methyl- und Aethylalkohol geprüft, um die ungefähre Fehlergrösse zu ermitteln. Man stellte sich Mischungen bestimmter Gewichtsmengen beider Alkohole her und fand folgende Werte:

Gewichtsteile Methylalkohol . . .	40	60	80
» Aethylalkohol . . .	60	40	20
cm ³ $n/10$ -K ₂ Cr ₂ O ₇ pro mg Mischung	1,28	1,47	1,675
abzüglich 0,87	0,87	0,87	0,87
	=	0,41	0,60
0,805			
somit ist der Methylalkoholgehalt .	41 %	60 %	80,5 %
Fehler	1 %	0	0,5 %

Der Fehler würde sich bei unbekanntem Mischungen etwas vergrössern, da der Gesamtalkoholgehalt aus der Aethylalkoholtabelle entnommen werden müsste, was nicht absolut richtig ist. Jedenfalls ist die Methode brauchbar, um den ungefähren Methylalkoholgehalt zu ermitteln.

Genau in gleicher Weise kann man nun überall da vorgehen, wo zwei bekannte Verbindungen, deren Summe bekannt ist, neben einander bestimmt werden sollen, falls ihr Chromsäureverbrauch stark differiert. Die Berechnung erfolgt dann nach der oben gegebenen allgemeinen Formel.

Die Möglichkeit, die Oxydationsmethode zur Extraktbestimmung zu verwenden, wurde bereits erwähnt. Ich bestimmte den Extrakt in einigen Proben Tee nach diesem Verfahren.

Je 2 g Tee wurden nach der Vorschrift des schweizerischen Lebensmittelbuches mit 200 cm³ siedendem Wasser übergossen und nach 3 Minuten langem Ziehen abgossen. Die Oxydation erfolgte mit je 2,5 cm³ Flüssigkeit, entsprechend 25 mg Tee. Die Berechnung geschah unter der aus den Analysen selbst sich ergebenden Annahme, dass 1 mg aschenfreies Teeextrakt 1,37 cm³ $n/10$ -Bichromat verbraucht. Unsere Werte sind:

Bezeichnung	Aschenfreies Extrakt direkt bestimmt	$n/10$ cm ³ K ₂ Cr ₂ O ₇ für 25 mg Tee	Aschenfreies Extrakt daraus berechnet
Tee Ceylon Pekoe	17,90	6,15	18,0
Tee Souchong pur China . . .	11,32	3,75	10,95
Tee verfälscht, Ziegeltee und extrahiert	9,82	3,38	9,87
Tee verfälscht, Teeabfälle . .	8,54	2,93	8,55

Die Teeproben stammen alle aus der Sammlung des eidgenössischen Gesundheitsamtes. Für die Richtigkeit der Bezeichnung kann keine Gewähr gegeben werden. Die Uebereinstimmung der Bichromatmethode mit der direkten Bestimmung ist in drei von vier Fällen eine durchaus befriedigende.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode könnten sich in der Serologie und Immunitätsforschung finden lassen, wo es sich darum handelt, den Eiweissgehalt einer Lösung kennen zu lernen und nur wenig Material vorhanden ist oder wo der Gehalt einer Bakterienaufschwemmung bestimmt werden soll. Ich habe mich überzeugt, dass Presshefe mit Leichtigkeit durch unser Chromsäurereagens verbrannt wird und dasselbe wird auch für Bakterien der Fall sein. Man kann sich also mit wenigen mg Material und in kürzester Zeit Rechenschaft über den Gehalt geben, vorausgesetzt, dass der Nährboden quantitativ entfernt ist. Solche Aufschwemmungen sollte man aber nicht etwa eintrocknen lassen, da sonst die Verbrennung weniger leicht erfolgen dürfte.

Da Essigsäure nicht angegriffen wird, können alle möglichen mit Bleiacetaten fällbare Körper bestimmt werden, sei es, dass man den Chromsäureverbrauch vor und nach der Ausfällung bestimmt oder dass man die Bleisalze mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung in Reaktion bringt.

Ferner liesse sich etwa bei auf biologischem Wege entstandenen flüchtigen Säuren rasch feststellen, ob Essigsäure vorliegt bzw. ob sie einen wesentlichen Teil der Säuren ausmacht.

Nächstens hoffe ich über Anwendungen der Methode in der Fettanalyse berichten zu können.

Zusammenfassung. Die Verbrennungsmethode organischer Verbindungen mit Bichromat und Schwefelsäure, welche der *Bang'schen* Mikrofettbestimmung zu Grunde liegt, wurde auf eine Reihe von Verbindungen angewendet. Es werden Vorschläge gemacht, die Methode in der Lebensmittelchemie und Biochemie da und dort anzuwenden.

Zuckerbestimmung in Schokolade.

Von Dr. WILHELM MÜLLER.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Dr. J. Werder.)

Im Schweiz. Lebensmittelbuch ¹⁾ sind zur Bestimmung des Zuckers in Schokolade 3 Methoden angegeben, eine *gravimetrische* und zwei *polarimetrische*. Das *gewichtsanalytische* Verfahren ist ziemlich umständlich und zeitraubend, da die Schokolade entfettet, mit Alkohol extrahiert und der Auszug destilliert werden muss, ehe man an die Inversion und die eigentliche Zuckerbestimmung gehen kann. Die *polarimetrische* Methode von *Welmans*, die im Lebensmittelbuch an 2. Stelle steht, ist ebenfalls langwierig und gibt — wie man mir mitteilte — unsichere Werte. Ich selbst habe sie

¹⁾ Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., 207 (1917).