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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 43 (1952)

Heft: 5

Artikel: Zur Aldosenbestimmung mit Jod in alkalischer Lösung

Autor: Streuli, H. / Fasler, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982660

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: 22.08.2025

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

[26]) *Sémichon, Flanzy* et *Lamazou-Betbeder:* Loc. cit.
[27]) *Ch. Blarez:* Vins et spiritueux, 1936, p. 229.
[28]) *Bertin* et *Gilles:* Bull. Inst. œnol. Algérie, **1**, 1 (1928).
[29]) *Bertin:* Bull. Inst. œnol. Algérie, **2**, 57 (1929).
[30]) *Delord:* Bull. Inst. œnol. Algérie, **7**, 205 (1933).
[31]) *Slizewicz:* Thèse de Pharmacie, Montpellier, 1938.
[32]) *Taboury* et *Mimault:* Ann. Falsif., **29**, 458 (1936).
[33]) *Kniphorst* et *Kruisheer:* Z.U.L. **73**, 1 (1937).
[34]) *A. Gautier:* La sophistication des vins, 3ème éd.
[35]) *Ch. Blarez:* Ann. Chim. analyt. 1908, 174. Vins et spiritueux, 2ème éd. 1916.

Zur Aldosenbestimmung mit Jod in alkalischer Lösung

Von *H. Streuli* und *A. Fasler*
(Laboratorium Lindt & Sprüngli AG, Kilchberg)

Nachdem wir die durch Einfachheit und sehr gute Reproduzierbarkeit gekennzeichnete *von Fellenberg*'sche Modifikation [1]) der Aldosenbestimmung nach *Willstätter-Schudel* während längerer Zeit mit scheinbar bestem Erfolg zur Untersuchung reduzierender Substanzen des Kakaos angewandt hatten, zeitigten Lactosebestimmungen in Schokolade Resultate, welche die Genauigkeit der Methode in Frage stellten.

Die Vorschrift *von Fellenbergs* basiere auf Untersuchungen *Kolthoffs;* bei genauerm Studium der Originalarbeit [2]) erhält man allerdings vorerst den Eindruck, dass deren Ergebnisse etwas summarisch verarbeitet worden sind. Beispielsweise wird bei *von Fellenberg* nirgends der Tatsache Erwähnung getan, dass auch Saccharose und Fructose von Jod in geringem Masse angegriffen werden — was gerade beim Versuch einer Trennung der Zuckerarten nicht ohne Interesse ist — und dies *Kolthoff* sogar zur Bemerkung veranlasst, es sei bei Anwesenheit von viel Saccharose neben Lactose dem Sodaverfahren *(Bougault)* gegenüber dem NaOH-Verfahren den Vorzug zu geben.

Insbesondere muss es aber erstaunen, dass der wiederholte, ausdrückliche Vermerk *Kolthoffs* unbeachtet geblieben ist: «Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Lactose und Hypojodit geringer ist als zwischen Glucose und dem Reagens. Bei Anwendung derselben Vorschrift, wie sie bei Glucose angegeben ist, soll man bei Lactose erst nach 10 Minuten Stehen den Jodüberschuss zurücktitrieren.»

Nun arbeitet *von Fellenberg* ja in verdünnterer Lösung als *Kolthoff*, wodurch natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit noch vermindert wird. Es erscheint deshalb nicht ohne weiteres als selbstverständlich, dass Lactose in der von *von Fellenberg* vorgeschriebenen Reaktionszeit von 3—5 Minuten wirklich quantitativ

oxydiert wird. Überraschenderweise ergab aber ein Versuch mit reinen Zuckerlösungen eine im Rahmen der Fehlergrenzen quantitative Erfassung der Lactose und der Glucose:

Tabelle 1

Methode	Zucker	Vorlage	Jodverbrauch berechnet		Jodverbrauch gefunden	Jodverbrauch in % der Theorie
von Fellenberg	Lactose	5 ml	5,01	ml $\frac{n}{50}$	4,97	99,2 %
	Glucose	5 ml	4,98	»	4,90	98,4 %
	Saccharose	5 ml	0	»	0,09	∞
Myrbäck	Lactose	25 ml	5,01	ml $\frac{n}{10}$	5,02	100,2 %
	Glucose	25 ml	4,98	»	5,03	101,0 %
	Saccharose	25 ml	0	»	0,31	∞
	Lactose	5 ml	1,002	»	1,00	99,8 %
Blom-Rosted	Lactose	10 ml	2,004	ml $\frac{n}{10}$	1,97	98,3 %
	Glucose	10 ml	1,992	»	1,95	97,9 %
	Saccharose	10 ml	0	»	0,06	∞
Auerbach-Bodländer	Lactose	25 ml	5,01	ml $\frac{n}{10}$	4,95	98,8 %
	Glucose	25 ml	4,98	»	4,99	100,2 %
	Saccharose	25 ml	0	»	0,06	∞
	Lactose	5 ml	1,002	»	1,03	102,8 %
	Glucose	5 ml	0,996	»	1,03	103,4 %

Lactose-Lösung: 0,360 g Lactosehydrat in 100 ml Lösung
Glucose-Lösung: 0,180 g Glucose in 100 ml Lösung
Saccharose-Lösung: 1,600 g Saccharose II in 100 ml Lösung
(Reinheit der verwendeten Zucker: siehe spätere Arbeit [3]).

Bestimmung nach *von Fellenberg:* Loc. cit. Es sei ausdrücklich vermerkt, dass wir aber hier in Erweiterung der Originalvorschrift die Natronlauge tropfenweise, im Zeitraum von etwa 1—2 Minuten zugesetzt haben; anschliessend 4 Minuten Stehen (*Goebel!* vgl. *Green* [9]).

Bestimmung nach *Myrbäck* [4][5]: 25 ml der Zuckerlösung in 300-ml-Erlenmeyer mit Schliffstopfen mit zirka 75 ml Wasser auf 100 ml verdünnt, 10 ml $\frac{n}{10}$ Jod zupipettiert, dann unter Umschwenken aus einer Bürette sehr langsam 6 ml $\frac{n}{4}$ Natronlauge zugetropft. Es ist besonders wichtig, dass die Lauge sehr langsam zugesetzt wird; die hier benötigte

Menge wurde gleichmässig über mindestens 10 Minuten verteilt. Nach Zusatz der Lauge 15 Minuten Stehen im Dunkel. Ansäuern mit 2 ml n HCl und sofortige Rücktitration mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.

Bestimmung nach *Blom* und *Rosted* [6]): 10 ml Zuckerlösung + 10 ml $\frac{n}{10}$ Jodlösung + 10 ml *Blom*-Puffer. 30 Minuten Stehen. Vorsichtiges Ansäuern mit 10 ml 2 n H_2SO_4, Rücktitration mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat. *Blom*-Puffer: 4,24 g Na_2CO_3 + 8,4 g $NaHCO_3$ ad 100 ml.

Blom-Puffer: 4,24 g Na_2CO_3 + 8,4 g $NaHCO_3$ ad 100 ml.

Bestimmung nach *Auerbach* und *Bodländer* [7])[8]): 25 ml Zuckerlösung + 15 ml $\frac{n}{10}$ Jod + 100 ml *Auerbach-Puffer*. 75 Minuten Stehen. Vorsichtiges Ansäuern mit 12 ml 25 % — H_2SO_4, Rücktitration mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat. *Auerbach*-Puffer: Mischung gleicher Volumina einer 0,2 m Natriumcarbonat- und einer 0,2 m Natriumbicarbonatlösung.

Die Reproduzierbarkeit der Messresultate beträgt rund ± 0,02 ml (entsprechend ± 2 σ).

Ist also die zur Diskussion stehende Methode trotz der ungünstigen Prognose vorläufig kaum zu beanstanden, so muss eine andere Beobachtung bedenklich stimmen: die Vorschrift *von Fellenbergs* ist nicht «puffer-echt»; auch wenn die Methode bei reinen Zuckerlösungen befriedigende Resultate liefert, so ist bei gepufferten Lösungen ihre Genauigkeit fragwürdig. Hier ein Beispiel:

Versuch: Aldosenbestimmung in Kakaomasse und Lactose. Einwaage nach Auflösen mit je 10 ml *Carrez* I und II geklärt, Klär-pH 5,9*, aufgefüllt zu 100 ml, filtriert. Aldosenbestimmung nach *von Fellenberg* in 10 ml des Filtrates, wobei bei den verschiedenen Versuchen variable Mengen n-NaOH im Verlauf von 2—4 Sekunden zufliessen gelassen wurden. 4 Minuten Stehen im Dunkel. Ergebnis:

Tabelle 2

Einwaage	pH der geklärten und filtrierten Lösung	Zusatz n-NaOH	Jodverbrauch $\frac{n}{50}$-Lsg.	Differenz 2—1, berechnet als Lactosehydrat	Sollwert Lactosehydrat	Oxydations-pH
1. Kakaomasse I: 900 mg	6,5	0,5 ml	0,65 ml	—	—	—
		1,0 ml	0,96 ml	—	—	—
		1,5 ml	1,06 ml	—	—	—
2. Kakaomasse I: 900 mg Lactosehydrat: 300 mg	6,5	0,5 ml	1,42 ml	2,77 mg	30,3 mg	7,1
		1,0 ml	6,32 ml	19,30 mg	30,3 mg	9,6
		1,5 ml	8,98 ml	28,52 mg	30,3 mg	11,5

(Unter dem Oxydations-pH verstehen wir das pH des Reaktionsgemisches unmittelbar nach Zusatz der Natronlauge. Es wurde nicht bei der eigentlichen Aldosenbestimmung, sondern an genau gleich durchgeführten Parallelversuchen ermittelt. — Zur Definition des pH-Wertes vgl. [3])!)

Wir geben zu, dass wir damit ein ganz krasses Beispiel gewählt haben, liegt doch die Fehlerquelle, das Fällen des überschüssigen Zinks durch die Lauge, offen auf der Hand und wird sie beim Versuch auch sofort bemerkt.

Unserer Feststellung, dass offenbar ein gewisses Oxydations-pH erreicht werden muss, ansonst die Reaktion nicht quantitativ erfolgt, tut dieses Zugeständnis prinzipiell keinen Abbruch; wir können auch mit Ergebnissen weiterer Versuche aufwarten, wo die Fehler zwar sehr viel kleiner, aber nichtsdestoweniger vorhanden sind.

von Fellenberg selbst hat implizite diese Fehlermöglichkeit erkennen lassen, weist er doch darauf hin, dass ein optimales Verhältnis zwischen Zucker und Lauge sehr wichtig ist: «Ein zu geringer Überschuss genügt nicht . . .».

Bei Zuckerbestimmungen in Lebensmitteln dürften Lösungen, welche Puffersubstanzen (z. B. Phosphate) enthalten, nicht allzu selten sein. Um allen Eventualitäten vorzubeugen, halten wir uns berechtigt, zu fordern, dass bei Anwendung der Aldosenbestimmung nach *von Fellenberg* stets verifiziert werde, ob ein genügendes Oxydations-pH erreicht wird.

Einfacher und sicherer wäre es allerdings, eine Arbeitsvorschrift zu wählen, wonach die Oxydation in einer Pufferlösung vorgenommen wird, also z. B. die Methode nach *Auerbach-Bodländer-Borries.*

Zusammenfassung

1. Der *von Fellenberg*'schen Modifikation der Aldosenbestimmung nach *Willstätter-Schudel* kann in Ermangelung jeglicher experimenteller Unterlagen vorläufig nicht das Vertrauen entgegengebracht werden, das sie verdienen mag.
2. Bei Zuckerlösungen, welche Puffersubstanzen enthalten, ist die Vorschrift *von Fellenbergs* nur bedingt anwendbar, da die Gefahr besteht, dass nach Alkalisieren mit Natronlauge ein genügend hohes Oxydations-pH nicht erreicht wird und (vermutlich infolge verminderter Reaktionsgeschwindigkeit, vgl. [10]) gewisse Zucker nur unvollständig oxydiert werden.
3. Zweckmässiger erscheint eine Arbeitsvorschrift, wonach die Oxydation mit Jod in einer Puffermischung vorgenommen wird, also z. B. die Methode nach *Auerbach-Bodländer-Borries.*

Résumé

1. Il est impossible, pour le moment d'accorder à la modification, due à *von Fellenberg,* du dosage des aldoses d'après *Willstätter-Schudel,* la confiance qu'elle pourrait mériter, faute de toute donnée expérimentale.
2. Dans le cas de solutions sucrées renfermant des substances-tampon le mode opératoire de *von Fellenberg* n'est applicable que sous réserve car, après l'alcalinisation au moyen de soude caustique, le danger existe qu'un pH d'oxydation suffisamment élevé ne soit pas atteint et que — peut-être par suite d'un abaissement de la vitesse de réaction, voir [10]) — certains sucres ne soient qu'incomplètement oxydés.
3. Un mode opératoire plus approprié semble être celui d'après lequel l'oxydation est effectuée, en milieu tamponné, au moyen d'iode, comme c'est par exemple le cas de la méthode de *Auerbach-Bodländer-Borries.*

Literatur

[1]) *Th. von Fellenberg:* Trennung der Zuckerarten. Diese Mitt. **38**, 265 (1947).
[2]) *J. M. Kolthoff:* Die jodometrische Aldosenbestimmung Z.U.N.G. **45**, 131 (1923).
[3]) *H. Streuli* und *M. Stesel:* Über das Klären bei Zuckerbestimmungen in Schokolade. Siehe nachfolgende Arbeit.
[4]) *K. Myrbäck* und *B. Örtenblad:* Über die Bestimmung von Mono- und Disacchariden mit Hypojodit. Svensk Kem. Tidskr. **50**, 72 (1938).
[5]) *K. Myrbäck:* Die Oxydation der Aldosen durch Hypojodit. Svensk Kem. Tidskr. **51**, 7, 74, 149, 179, 206, 225 (1939); Svensk Kem. Tidskr. **52**, 21, 200, 293 (1940).
[6]) *J. Blom* und *C. O. Rosted:* On the Determination of Reducing Sugars. Acta Chem. Scand. **1**, 32 (1947).
[7]) *F. Auerbach* und *E. Bodländer:* Zur Bestimmung von Glucose durch Oxydation mit Jod. Z. angew. Chemie. **36**, 602 (1923).
[8]) *F. Auerbach* und *G. Borries:* Der Einfluss des Rohrzuckers auf die Bestimmung des Milchzuckers mit Jod. Z.U.L. **54**, 318 (1927). (Ref.)
[9]) *J. W. Green:* The Halogen Oxidation of Simple Carbohydrates. Advances of Carbohydrate Chemistry (*W. W. Sigman* und *M. L. Wolfrom*), Vol. 3, p. 129. Academic Press Inc. New York 1948.
[10]) *O. G. Ingles* und *G. C. Israel:* The Oxidation of Aldoses by Hypojodous Acid. J. Chem. Soc. L. (1948), p. 810 und (1949), p. 1213.

Über das Klären bei Zuckerbestimmungen in Schokolade

Von *Hans Streuli* und *Marianne Stesel*
(Laboratorium Lindt & Sprüngli AG, Kilchberg ZH)

Vorliegende Arbeit gibt eine vergleichende Übersicht über verschiedene für Schokolade gebräuchliche Klärmethoden unter besonderer Berücksichtigung des Klärmittels nach *Somogyi*. Dabei ist es uns vor allem um die Diskussion einiger theoretischer Fragen, namentlich des pH-Einflusses, zu tun; die Nutzanwendung, die sich für die Analyse von Schokolade ergibt, werden wir an anderer Stelle [30]) darlegen.

Die hier an Schokolade gewonnenen Ergebnisse dürften auch auf andere Lebensmittel übertragen werden können.

1. Einleitung

Bei allen Zuckerbestimmungen können drei getrennte Schritte unterschieden werden:

1. Das Lösen: Falls die Zucker nicht schon in gelöster Form vorliegen, werden sie durch Anrühren der Analysensubstanz mit einem Lösungsmittel oder durch Extraktion in Lösung gebracht.