

# Über das Klären bei Zuckerbestimmungen in Schokolade

Autor(en): **Streuli, Hans / Stesel, Marianne**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **43 (1952)**

Heft 5

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982661>

## **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.

## 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 <sup>30)</sup> 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.

2. Das Klären: Die noch mit Fremdstoffen verunreinigte Zuckerlösung wird von diesen befreit; sie wird geklärt.
3. Die eigentliche Zuckerbestimmung an der klaren Lösung.

Mit der ersten Stufe haben wir uns in einer frühern Arbeit <sup>29)</sup> befasst; diesmal wird uns die zweite Stufe beschäftigen.

Der Klärprozess besteht im einfachsten Fall aus einer Filtration. Um das Verstopfen der Filterporen zu verhindern und die Filtration zu beschleunigen, können Filterhilfsmittel zugegeben werden. Um aber auch gelöste Fremdstoffe, welche bei der Analyse Zucker vortäuschen oder die Bestimmung anderswie verfälschen, zu entfernen, muss man sich besonderer Klärmittel bedienen. — Filterhilfsmittel und Klärmittel lassen sich theoretisch und praktisch kaum gegeneinander abgrenzen. Bei Schokolade z. B. ermöglichen erst Klärmittel die Filtration, wogegen die üblichen Filterhilfsmittel (Kieselgur, Celluloseflocken) versagen. Andererseits gibt es Klärmittel, welche die Filtration nicht erleichtern: Kohle, Ionenaustauscher.

Ein gutes Klärmittel genügt folgenden Anforderungen:

- a) Befreiung der Lösung von Nicht-Zuckern, welche mit den Zuckerbestimmungsmethoden interferieren.
- b) Keine Adsorption oder chemische Veränderung der Zucker.
- c) Allfällig durch das Klärmittel neu hinzugebrachte Fremdstoffe dürfen die Zuckerbestimmungsmethoden nicht stören.
- d) Das Niederschlagsvolumen des Klärmittels soll klein oder exakt bestimmbar sein, um die Berücksichtigung des Volumens des Unlöslichen zu vereinfachen.
- e) Allgemeiner Anwendungsbereich.

Bei den Klärmitteln handelt es sich meist um Elektrolyte, welche mit gelösten Stoffen einen Niederschlag erzeugen, der durch seine grosse frische Oberfläche gutes Adsorptionsvermögen besitzt, seltener um unlösliche adsorptionsfähige Nicht-Elektrolyte (Kohle, Kieselgur, Aluminiumhydroxyd). Letztere besitzen wohl den Vorteil, dass das Volumen des Unlöslichen nicht berücksichtigt werden muss und sie sehr leicht zu handhaben sind, ihre Klärwirkung ist aber oft unregelmässig und recht gering; erstere besitzen durchwegs gutes Klärvermögen, bringen aber Fremdionen in die Zuckerlösung, welche in verschiedener Weise stören können: die polarimetrische Zuckerbestimmung durch Veränderung der Spezifischen Drehung der Zucker, durch Färben der Lösung oder Beeinflussung des Clerget-Faktors, die oxydativen Methoden durch verschiedenartige Beeinflussung der Redox-Vorgänge.

Eine neue Klasse von Klärmitteln bilden die in jüngster Zeit verschiedentlich angewandten Ionenaustauscher.

## 2. Klärmittel

Das Schweizerische Lebensmittelbuch <sup>23)</sup> schreibt zur Bestimmung von Rohrzucker in Schokolade für die polarimetrische und die gravimetrische Methode

verschiedene Klärmittel vor; dies führt gelegentlich zu Unannehmlichkeiten. Zum Beispiel wird man bei einer dunkeln Schokolade vorerst immer die polarimetrische Methode, Klärung mit Bleiessig, wählen. Ergibt dann die vorgeschriebene Prüfung mit *Fehling* die Anwesenheit reduzierender Zucker, so muss die Lösung verworfen und die Analyse neu begonnen werden unter Verwendung von  $\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$  als Klärmittel.

### A. Bleiessig

Die Internationale Methode <sup>19)</sup> umgeht diese unrationelle Arbeitsweise, indem sie für alle Bestimmungen Bleiessig und Entbleiung mit Dinatriumphosphat vorschreibt. Dieses Verfahren ist jedoch unzuverlässig. *Guénot* <sup>13)</sup> und *Hadorn* und *Jungkunz* <sup>15)</sup> haben unlängst erneut gezeigt, dass Bleiessig ein mangelhaftes Klärmittel ist; mit Recht verbietet denn auch die amerikanische Methode <sup>17a)</sup> ausdrücklich die Verwendung von basischem Bleiacetat bei Anwesenheit reduzierender Zucker. Nun ist bei der heutigen Rezeptur der Schokoladen auch die Anwesenheit von Glucose und Maltose, in Schokoladefüllungen sogar von Fructose nicht auszuschliessen, und auch diesen Zuckern muss beim Klären Rechnung getragen werden.

Nebenbei bemerkt: Bei künftigen Arbeiten mit und über «Bleiessig» sollte die Herstellungsmethode dieses Reagens genau angegeben werden, möglichst unter Beifügung weiterer analytischer Daten. Wir fragen uns, ob nicht gewisse Widersprüche in Literaturangaben darauf zurückzuführen seien, dass die betreffenden Autoren eben verschiedene Reagentien verwendet hatten. Beispielsweise fanden wir bei zwei Bleiessigen, von denen der eine nach *Beythien* <sup>2)</sup> hergestellt, der andere aus käuflichem basischem Bleiacetat UCB bereitet war, merklich verschiedene Alkalinität. Auch in Amerika wurde beobachtet, dass Bleiessige, selbst bei gleicher Herstellungsvorschrift, in ihrer Zusammensetzung erheblich variieren können <sup>25a)</sup>.

Die Zusammensetzung des Bleiessigs soll bestimmten Anforderungen genügen und muss analytisch kontrolliert werden. Angabe nur des Spezifischen Gewichtes ist eine ungenügende Charakterisierung. Die bisherigen Untersuchungsmethoden waren aber umständlich und langwierig; so wurde denn auf eine Kontrolle des Bleiessigs meist verzichtet. Heute erlauben uns die leider noch viel zu wenig bekannten eleganten, raschen Komplexon-Methoden nach *Schwarzenbach*, die vollständige Analyse binnen Stundenfrist durchzuführen.

Bestimmung des Bleigehaltes von Bleiessig: Mit Komplexon III nach *Schwarzenbach* <sup>22)</sup> unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Metallindikator. (Nach Abschluss vorliegender Arbeit beschreibt *Flaschka* <sup>10)</sup> eine verbesserte Methode zur direkten Titration des Bleis mit Komplexon; wir möchten auf diese Publikation angelegentlich hinweisen.)

Bestimmung des Alkaligehaltes von Bleiessig:

Prinzip: Komplexon III setzt durch Komplexbildung eine dem Metallgehalt der Lösung äquivalente Menge Säure in Freiheit. Die Differenz zwischen der Menge freigesetzter Säure und dem Laugeverbrauch bei Titration auf Phenolphthalein ist ein Mass für den Alkaligehalt.

Reagentien: Stammlösung: 10 ml Bleiessig auf 100 ml verdünnt

0,1 n NaOH

0,2 n (= 0,1 m) Komplexon-(III)-Lösung.

Ausführung: (Vorgängig der Bestimmung des Alkaligehaltes muss das Gesamtblei bestimmt worden sein.)

10 ml der Stammlösung werden mit der dem Bleigehalt genau äquivalenten Menge Komplexonlösung versetzt. Füge 2 Tr. Phenolphthalein zu und titriere mit Natronlauge bis zum Umschlag.

Berechnung: Alkaligehalt:  $10(2a - b) \text{ ml n OH}^+ / 100 \text{ ml Bleiessig}$

a: Komplexon-Zusatz in ml 0,2 n .

b: Laugen-Verbrauch in ml 0,1 n ..

## B. Neutrales Bleiacetat

In Gegenwart reduzierender Zucker schreiben die Amerikaner Klärung mittels neutralem Bleiacetat vor. (Seltsam, dass dennoch die Bestimmung von Lactose und Glucose in Schokolade nach dem Klären mit Bleiessig vorgenommen wird <sup>17b</sup>!) Bei zahlreichen orientierenden Versuchen an Schokolade erhielten wir mit neutralem Bleiacetat ein klares, helles Filtrat. Eine wesentliche Veränderung der Spezifischen Drehung von Saccharose durch überschüssiges Bleiacetat konnte nicht festgestellt werden:

	$\alpha_D^{20}$	
	vor	nach
	Entbleiung	
20 ml Saccharose-II-Lösung (c = 5) ad 25 ml, 200 mm Rohr:		5,315
20 ml Saccharose-II-Lösung + 0,125 ml Bleiacetat (20 %):	5,323	5,320
20 ml Saccharose-II-Lösung + 0,25 ml Bleiacetat (20 %):	5,325	5,321
20 ml Saccharose-II-Lösung + 0,5 ml Bleiacetat (20 %):	5,327	5,320
20 ml Saccharose-II-Lösung + 1,0 ml Bleiacetat (20 %):	5,322	
Alle ad 25 ml, 200 mm Rohr.		

Es ist noch nicht eindeutig abgeklärt, ob der Bleiacetat-Niederschlag nicht vielleicht doch reduzierende Zucker mitreisst <sup>4a</sup>); neuere Untersuchungen wären sehr erwünscht.

## C. Klärmittel nach Carrez, $K_4Fe(CN)_6/ZnSO_4$

Die Klärung nach Carrez besitzt den Nachteil, dass die polarimetrische Bestimmung erschwert oder gar verunmöglicht wird; die polarimetrische Bestimmung von Saccharose in Bitterschokolade ist aber derart einfach und genau, dass

wir sie nicht missen wollen. Unsere Aufgabe ist, ein Klärmittel zu finden, welches gleichermassen für polarimetrische wie für gravimetrische u. a. Methoden verwendet werden kann.

Beim Durchstöbern der Literatur stiessen wir auf das Klärmittel nach *Somogyi*:  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{ZnSO}_4$  <sup>24</sup>).

#### D. Klärmittel nach *Somogyi*

a) Allgemeines: Das Klärmittel nach *Somogyi* besitzt neben ausgezeichnetem Klärvermögen <sup>18</sup>) folgenden Vorzug: es liefert wenige (falls notwendig, gar keine) Fremdionen ins Filtrat. Es kann für alle bekannten Methoden der Zuckerbestimmung verwendet werden. Selbst wenn das Verhältnis der anzuwendenden Reagentien nicht auf jeden einzelnen Fall besonders abgestimmt wird — was z. B. bei gewissen kolorimetrischen und fermentativen Methoden notwendig wäre — und daher unter Umständen überschüssiges  $\text{Zn}^{++}$  ins Filtrat gelangt, stört dieses im Gegensatz zu  $\text{Pb}^{++}$  nicht, so wenig wie nach der Klärung mit *Carrez*. Bei Schokoladen ist das Filtrat fast so hell wie ein Bleiessig-Filtrat und kann ohne weiteres polarimetriert werden.

Das ausgezeichnete Klärvermögen zeigte sich auch in Fällen, wo Bleiessig versagte, z. B. bei Fett / Zucker-Mischungen. Vielleicht lässt sich diese Eigenschaft auch für Fettbestimmungen nach dem Koagulationsverfahren <sup>14</sup>) verwenden. Dagegen erreicht es nicht die entfärbende Kraft von Bleiessig (Versuche mit Wein, Kaffee-Extrakt, Rübenzucker-Melasse).

b) Reagentien: (Originalvorschrift *Somogyis* unwesentlich modifiziert)

I. Bariumhydroxyd-Lösung, zirka 0,35 n.

110 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  werden mit 2 l heissem, gekochtem, destilliertem Wasser gemischt, die Lösung wird direkt in die Vorratsflasche abgenutscht oder filtriert.

Zur Aufbewahrung wird zweckmässigerweise eine automatische Bürette benutzt.

II. Zinksulfat-Lösung, 3,48 n · 50,0 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  zu 100 ml gelöst.

(Vgl. aber Abschnitt 8!)

(An drei Präparaten von «Zinksulfat zur Analyse» fanden wir durch Titration mit Komplexon III und Bestimmung des Kristallwassers, dass der Kristallwassergehalt nicht ganz dem Sollwert entsprach und so der Gehalt an  $\text{ZnSO}_4$  rund 101 % des theoretischen Wertes erreichte. Die Präparate von *Siegfried* und *Merck* genügten den üblichen Reinheitsanforderungen, dagegen mussten im «Baker's Analyzed» entgegen dem Analysenzettel grobe Verunreinigungen festgestellt werden.)

Titerstellung: (Vorschrift von *Somogyi*)

2 ml Zinksulfat werden mit etwa 200 ml Wasser verdünnt und mit der Bariumhydroxyd-Lösung auf Phenolphthalein titriert. Das Alkali wird tropfenweise unter ständigem Umschwenken zugegeben, bis der Indikator

umschlägt und die Rosafarbe für mindestens 1 Minute bestehen bleibt. Zu rasche Titration mit frei fliessendem Alkali gibt falsche Endpunkte.

c) Anwendungsart: Bei unsern Versuchen setzten wir der zu klärenden Lösung langsam und unter Umschwenken in der Regel erst *Somogyi* II, dann *Somogyi* I zu. In einigen Fällen, wo wir diese Reihenfolge umkehrten, konnten keine Unterschiede bemerkt werden. — Alkali an erster Stelle beschleunigt die Mutarotation, birgt dagegen die bekannte Gefahr einer Veränderung der reduzierenden Zucker; diese Reihenfolge ist nur in gepufferten Systemen, wie es z. B. bei Schokolade vorliegt, zulässig.

d) Filter: Wir verwendeten meist Faltenfilter S&S 605, vergleichsweise auch S&S 560; bei letztern verläuft die Filtration sehr rasch, ohne dass etwa das Filtrat trübe wird. S&S 576<sup>1/2</sup> kann nicht verwendet werden, da es die Filtration ausserordentlich verlangsamt. — Die ersten 5—15 ml des Filtrates sind oft noch trübe; da es aber allgemein üblich ist, die ersten 20 ml zu verwerfen, ist diese Erscheinung bedeutungslos.

e) Dosierung: Angaben betreffs Dosierung sind stets auf die *Somogyi*-Lösung II zu beziehen, da hier die Konzentration definiert ist.

Dosierung bei Schokolade:

Auf 10 g Schokolade	<i>Somogyi</i> II:	3 ml
	<i>Somogyi</i> I:	$\frac{11}{10}$ des der verwendeten Menge <i>Somogyi</i> II entsprechenden «Äquivalents» (wie durch Titration bestimmt).

Dieses Verhältnis wurde rein empirisch ermittelt; bei dieser Dosierung konnte im Filtrat häufig etwas  $Zn^{..}$ , jedoch nie  $Ba^{..}$  nachgewiesen werden.

Merke: Wo immer hier ein Passus wie «Klärung mit 3 ml *Somogyi* II» steht, ist dies eine Abkürzung für «Klärung mit 3 ml *Somogyi* II plus  $\frac{11}{10}$  des der verwendeten Menge *Somogyi* II entsprechenden Äquivalents *Somogyi* I».

Aus den wenigen orientierenden Versuchen ging hervor, dass bei ähnlicher Dosierung reduzierende Zucker nur in unwesentlichem Masse mitgerissen werden (vgl. Abschnitt 7). Auch würde überschüssiges  $Zn^{..}$  die Spezifische Drehung der Saccharose nicht beeinflussen:

	$\alpha_D^{20}$
5 g Saccharose zu 100 ml gelöst, 200 mm Rohr:	6,644°
5 g Saccharose + 0,2 g $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ :	6,647°
5 g Saccharose + 1,0 g $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ :	6,646°

Ebenso ist bei Glucose und Fructose der Einfluss von  $Zn^{..}$  auf die Spezifische Drehung sehr gering<sup>20)</sup> und kann ohne weiteres vernachlässigt werden.

Auf die pH-Verhältnisse beim Klären mit *Somogyi* wird im Abschnitt 5 eingegangen.

f) Stöchiometrisches: *Somogyi* arbeitet mit einer 5,0 %igen Lösung von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und einer 0,3 n Lösung Bariumhydroxyd und schreibt: «The accuracy of these solutions is less important than the requirement that the alkali must neutralize the Zinc Sulfate precisely, volume by volume. . . . On the basis of the titration the solution that is more concentrated is diluted to match the other.» Die gegenseitig eingestellten Lösungen werden im Verhältnis 1 : 1 angewandt. *Moyer und Holgate*<sup>18)</sup> stellen jedoch fest, dass bei dieser Dosierung anlässlich der Klärung von Pflanzenextrakten im Filtrat überschüssiges  $\text{Zn}^{++}$  vorhanden ist, sie verwenden deshalb einen 5 %igen Überschuss an Bariumhydroxyd.

Bei unseren Versuchen haben wir, wie schon oben angegeben, einen Überschuss an Bariumhydroxyd von 10 % als notwendig erachtet; in allen bisher untersuchten Fällen — nicht nur bei Schokolade, sondern auch bei Wein, Melasse, Kaffee-Extrakt, Milch — war im Filtrat häufig  $\text{Zn}^{++}$  jedoch nie  $\text{Ba}^{++}$  nachzuweisen.

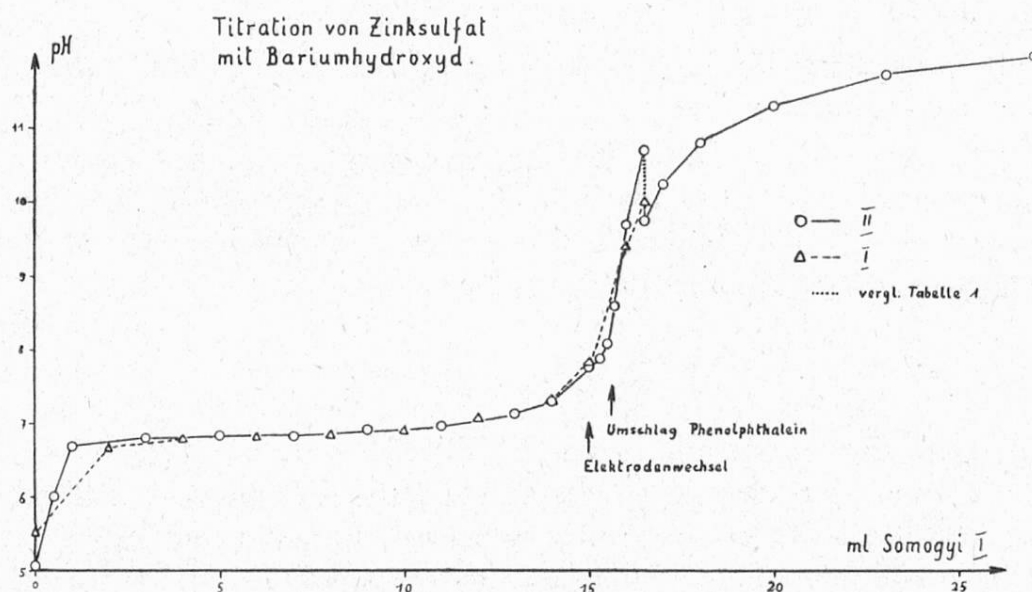
Die Neutralisation von Zinksulfat mit Bariumhydroxyd gehorcht nicht der erwarteten einfachen Gleichung  $\text{ZnSO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{BaSO}_4$ :

Vorlage Zinksulfat 3,54 n]	Verbrauch Bariumhydroxyd 0,345 n
	erwartet                      festgestellt
2,0 ml + 200 ml $\text{H}_2\text{O}$	20,5 ml                      15,77 ml

Die Titer wurden massanalytisch verifiziert.

(Diese Erscheinung haben schon *Kolthoff* und *Kameda*<sup>16)</sup> und *Feitknecht*<sup>6)</sup> bei der Titration von Zinksulfat mit Natronlauge beobachtet und gedeutet.)

Der Wendepunkt der potentiometrisch aufgenommenen Titrationskurve liegt bei pH 8,8, entsprechend der Titration auf Phenolphthalein «deutlich rosa» (Angabe von *Moyer und Holgate* dagegen: «faint pink»):



Figur 1



Obige Titrationskurve wurde unter zeitlich kontrollierten Bedingungen aufgenommen: das Alkali wurde rasch zugesetzt und das pH  $\frac{1}{2}$  Minute nach Beendigung des Zufließens abgelesen. Der Rührer blieb unausgesetzt in Betrieb. CO<sub>2</sub> - Ausschluss. Es ist nun zu beachten, dass die Zeitspanne zwischen Alkalizusatz und Messung das Messresultat erheblich beeinflussen kann: während vor Umschlag des Indikators das pH jeweils auch bei längerem Zuwarten annähernd konstant bleibt, verändert es sich im alkalischen Bereich sehr merklich.

*Tabelle 1*  
*Der Einfluss der Zeitspanne zwischen Alkalizusatz und pH-Messung auf das Messresultat*

Bürettenstand Somogyi I	Zeitspanne	pH	Bürettenstand Somogyi I	Zeitspanne	pH
5,0 ml	0,5 Min.	6,81	16,0 ml	1,5 Min.	9,72
	1 Min.	6,86		2 Min.	9,66
	1,5 Min.	6,83		2,5 Min.	9,63
	2 Min.	6,82	16,5 ml	0,5 Min.	10,71
	2,5 Min.	6,81		1 Min.	10,40
	3 Min.	6,80		1,5 Min.	10,00
15,7 ml	0,5 Min.	8,60	17,0 ml	2 Min.	9,75
1 Min.	8,61	0,5 Min.		11,95	
16,0 ml	5 Sek.	9,20	1 Min.	11,95	
	0,5 Min.	9,70	1,5 Min.	11,95	
	1 Min.	9,73			

Die Titrationskurve wurde zweimal aufgenommen, das erstemal (I) mit der normalen Glaselektrode, das zweitemal (II) verwendeten wir diese nur im sauren Bereich, im alkalischen Bereich dagegen eine Beckman Alkali-Elektrode. Beide Messreihen deckten sich völlig.

Das Reaktionsprodukt ZnSO<sub>4</sub>/Ba(OH)<sub>2</sub> ist nicht stöchiometrisch im üblichen Sinne zusammengesetzt. Über ähnliche Niederschläge vgl. *Feitknecht* <sup>6</sup> u.a.). Die «Unordnung» des Zinkhydroxyd-Gitters bietet gleichzeitig eine Erklärung für dessen ausgezeichnetes Adsorptionsvermögen.

### E. Ionen-Austauscher

Austauscher sind nicht nur imstande, die Zuckerlösung von Elektrolyten zu befreien, sie binden auch organische Nicht-Zucker, welche die Zuckerbestimmung stören. So aussichtsreich dieses neue Instrument erscheint, so stösst man bei seiner Anwendung doch gleich auf Schwierigkeiten, welche den Gebrauch von Austauschern für Routineanalysen vorläufig verunmöglichen:

Der Austauscher darf nur mit klaren Lösungen beschickt werden. Bei Schokoladen ist es uns nie gelungen, nach Anrühren der Probe mit Wasser diese Aufschlammung filtrierbar zu machen, auch nicht, wenn die Probe zuerst entfettet und die Aufschlammung mit Filterhilfsmitteln (J.M.Celite verschiedener Grade in verschiedenen Dosen, S&S Filterflocken, Aluminiumoxyd) versetzt wurde.

Wir arbeiteten mit Gemischtbettaustauschern. Es ist uns bisher nur selten gelungen, nach Beschickung der Säule mit einer mit Salzen versehenen Zuckerlösung im Ablauf die ursprüngliche Zuckerkonzentration quantitativ wiederzufinden.

Wegen Zeitmangel konnten wir uns leider diesem interessanten Gebiet nicht weiter widmen; wir zweifeln aber nicht, dass der Ionen-Austauscher in vielen Fällen das bevorzugte Klärmittel der Zukunft sein wird.

### 3. Temperatur und Dauer der Klärung

Die Probe sei unter gelindem Erwärmen aufgelöst worden. Nun kühlt man vor dem Klären die Lösung wieder auf Raumtemperatur ab; zur Vermeidung allfälliger Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerungen empfiehlt sich dies besonders beim Klärmittel nach *Somogyi*, wenn *Somogyi I* an erster Stelle zugesetzt wird.

Es mag dahingestellt bleiben, ob der Klärprozess vorwiegend chemischer oder physikalischer Natur sei; jedenfalls dürfte die Klärung in wenigen Sekunden beendet sein<sup>11a</sup>), so dass sich eine Wartefrist erübrigt. Andererseits scheint besondere Eile unnötig; immerhin hat *von Fellenberg*<sup>7)</sup> beobachtet, dass bei längerem Stehen einer mit Bleiessig versetzten Glucoselösung deren Reduktionsvermögen sich vermindert. (*Meade*<sup>25b</sup>) dagegen empfiehlt den Zusatz von Bleiessig zur Konservierung von Zuckerlösungen; eine Verminderung der optischen Drehung war selbst nach mehreren Tagen nicht festzustellen.)

### 4. Dosierung der Klärmittel

Eine gangbare Ansicht besagt, dass die kleinste Menge eines Klärmittels, welche bei einer gegebenen Probe eben noch ein klares Filtrat ergibt, auch die günstigste Menge sei.

Diese These der Minimalmenge, welche den Analysenmethoden der Zuckerindustrie entstammen dürfte und dort sicher ihre Richtigkeit besitzt, darf nicht auf die Untersuchung von Schokolade übertragen werden. Hier nimmt die polarimetrische Saccharosebestimmung keine Vorrangstellung gegenüber den chemischen Zuckerbestimmungen ein: der Klärprozess hat ein Filtrat zu liefern, welches nicht nur polarimetrischen Zwecken, sondern auch chemischen Untersuchungen genügt. Es wird aber oft nicht beachtet, dass eine Klärmittel-Menge,

welche für polarimetrische Bestimmungen hinreicht, die reduzierenden Fremdstoffe nur ungenügend entfernt.

Im vorliegenden Abschnitt untersuchen wir das Klärvermögen des *Carrez*- und des *Somogyi*-Reagens, indem wir deren Klärwirkung (gemessen durch den Gehalt an reduzierenden Substanzen im Filtrat von Kakaomasse) als Funktion der Klärmenge bestimmen.

### A. Bleiessig (Spez. Gew.: 1,24)

Zur Klärung für chemische Zuckerbestimmungen erachten wir 4 ml/10 g Bitterschokolade als günstigste Dosis. Die Menge von 2 ml/10 g, welche für polarimetrische Bestimmungen genügt, entfernt die reduzierenden Fremdstoffe nur unzulänglich. Gegenüber der Ansicht, es soll gerade so viel Bleiessig zugesetzt werden, dass im Filtrat noch kein «überschüssiges» Blei erscheint, muss auf den Hinweis von *Browne* und *Zerban* <sup>4b)</sup> aufmerksam gemacht werden, dass die Klärung in diesem Fall noch unvollständig ist.

(Das Bestehen eines Gleichgewichtes zwischen Bleiniederschlag und gelöstem Blei erklärt zwanglos die bekannte Tatsache, dass Klärung mit Bleiessig und Entbleiung der Lösung nicht in einer Operation zusammengefasst werden können, sondern erst vom Bleiniederschlag abfiltriert werden muss.)

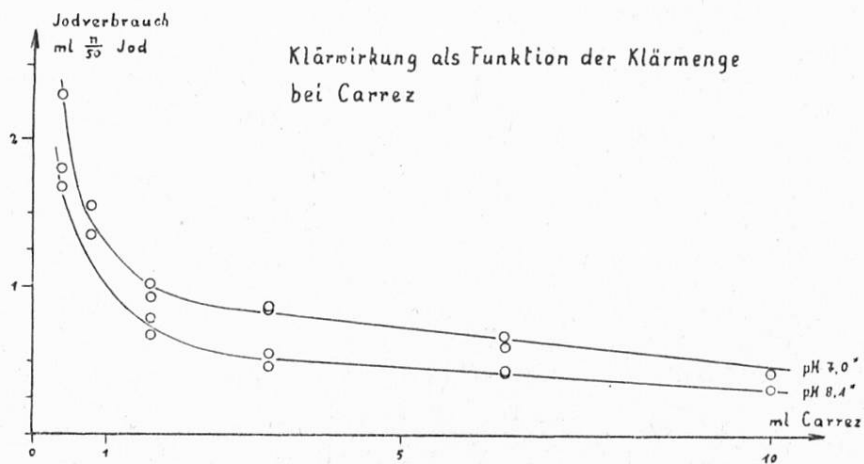
Die British Association of Research <sup>3)</sup> vergleicht die Klärwirkung von Bleiessig und neutralem Bleiacetat und stellt fest, dass basisches Bleiacetat die reduzierenden Nicht-Zucker gründlicher entferne.

Es scheint uns unerlässlich, dass bei künftigen vergleichenden Untersuchungen über die Klärwirkung von basischem und neutralem Bleiacetat Dosen verglichen werden, welche gleichen Bleigehalt besitzen.

### B. Klärmittel nach *Carrez*

Versuch: Bestimmung der reduzierenden Bestandteile der Kakaomasse in Abhängigkeit von der Klärmittel-Menge.

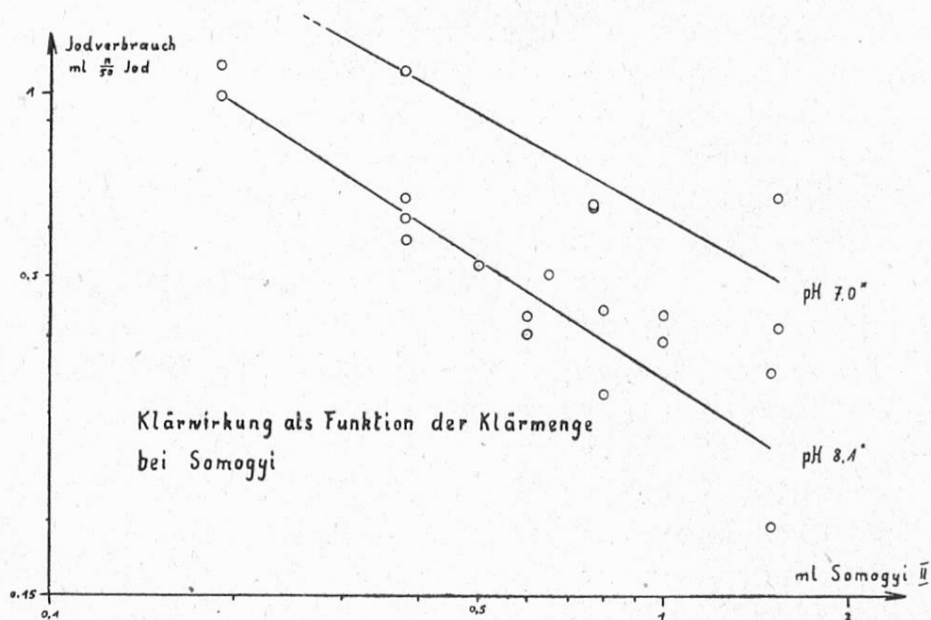
Einwaage: 900 mg Kakaomasse I (teils mit, teils ohne Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  <sup>29)</sup>), Auflösen und Klären siehe Anhang. In 10 ml des Filtrates Bestimmung der Al-dosen nach *von Fellenberg* (vgl. Anhang). Angabe als Jodverbrauch in ml  $\frac{n}{50}$  Jod/10 ml Zuckerlösung.



Figur 2

### C. Klärmittel nach Somogyi

Versuch: Analog wie unter B beschrieben, jedoch Klärung mit *Somogyi*. Trägt man in der graphischen Darstellung den Jodverbrauch als Funktion der Klärmittelmenge auf, so ergibt sich eine Kurve ähnlicher Form wie beim Klärmittel nach *Carrez*. Tragen wir jedoch den Logarithmus des Jodverbrauchs gegen den Logarithmus der Klärmittelmenge auf, so erhalten wir eine Gerade:



Figur 3

Berechnen wir die Regression des Logarithmus des Jodverbrauches ( $Y = \log y$ ) auf den Logarithmus der Klärmittel-Menge ( $X = \log x$ ) so finden wir

$$\text{bei Klär-pH } 7,0^*: Y = -0,204 - 0,554 X;$$

Korrelationskoeffizient  $r = 0,95$ ,  
 $t = 7,35^{***}$  (6 Freiheitsgrade).

$$\text{bei Klär-pH } 8,1^*: Y = -0,465 - 0,633 X;$$

Korrelationskoeffizient  $r = 0,90$ ,  
 $t = 7,45^{***}$  (13 Freiheitsgrade).

Die Regressionsgleichungen gelten im Intervall von 0,19—1,54 ml *Somogyi* II, sie sind in Figur 3 graphisch dargestellt.

Wir können also sowohl beim Klärmittel nach *Somogyi* wie beim Klärmittel nach *Carrez* die Beziehung zwischen Jodverbrauch  $y$  und Klärmittelmenge  $x$  auf die Form  $\log y = a + b \log x$  bringen. Ob dies mehr als blosser Spielerei bedeutet, können wir nicht beurteilen. Wäre der Klärprozess ein einfacher Adsorptionsvorgang, sollten wir eine Beziehung der Form  $\log y = a + bx$  erhalten <sup>11b</sup>).

#### D. Vergleich

Leider existieren noch keine objektiven Kriterien, um die optimale Dosierung eines Klärmittels für ein gegebenes Material zu bestimmen, wenn auch gewisse neue Ideen dazu vorliegen <sup>35</sup>). Wir haben versucht, die Dosen so abzuschätzen, dass ein Kompromiss zwischen den im Abschnitt 1 genannten gegensätzlichen Forderungen a) und b) erreicht wird. Bei Verwendung von Bleiessig halten wir auf Grund gleicher Versuche, wie sie schon *Vaeck* <sup>32</sup>) angestellt hat und die wir bestätigen können, eine Dosierung von 4 ml Bleiessig auf 10 g Bitterschokolade für günstiger als die geringeren Mengen der Internationalen Methode und anderer offizieller Methoden. Bleiessig klärt wesentlich besser als eine äquivalente Menge neutralen Bleiacetats; auch die Entfärbung der Lösung ist besser. Vermutlich muss dieser Unterschied dem unterschiedlichen Klär-pH, nicht aber einer unterschiedlichen spezifischen Wirkung der beiden Bleiverbindungen a.a.O. <sup>30</sup>) genannten Gründen nicht ratsam. Vergleich von *Somogyi* und *Carrez*: Bezieht man die Klärwirkung auf den Zinksulfat-Gehalt des angewandten aber einer unterschiedlichen spezifischen Wirkung der beiden Bleiverbindungen zugeschrieben werden. Die Verwendung neutralen Bleiacetats scheint uns aus weiter unten genannten Gründen nicht ratsam. Vergleich von *Somogyi* und *Carrez*: Bezieht man die Klärwirkung auf den Zinksulfat-Gehalt des angewandten Klärmittels, so erkennt man beim Vergleich der Figuren 2 und 3, dass *Somogyi* wesentlich besser klärt. Bei Verwendung des *Somogyi*-Reagens empfehlen wir 3 ml *Somogyi* II auf 10 g Schokolade. Unter diesen Verhältnissen ist der Gehalt von Kakaomasse an optisch aktiven und reduzierenden Substanzen nach Klärung mit Bleiessig oder *Somogyi* ungefähr gleich und liegt im Rahmen früherer Befunde.

## 5. Der Einfluss des pH auf die Klärung

Bei allen Adsorptionsvorgängen spielt das pH eine wichtige Rolle. Seine Bedeutung für die Klärung von Zuckersäften in der Zuckerindustrie ist schon vor langem erkannt worden <sup>25c</sup>), dagegen wurde der Einfluss des pH auf analytische Klärprozesse unseres Wissens noch nie systematisch untersucht, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass vor Einführung der Glaselektrode solche Messungen recht umständlich waren.

Wir sind diesem Problem nachgegangen und erhielten recht interessante, wenn auch teilweise uns vorläufig unerklärliche Resultate, welche wir hier kurz wiedergeben; wir sind uns bewusst, das Thema noch recht oberflächlich zu berühren.

Begriffsbestimmung: Unter dem pH-Wert verstehen wir in vorliegender Arbeit den an unserem pH-Meter unter gegebenen Bedingungen abgelesenen Messwert.

Unter dem Klär-pH verstehen wir den pH-Wert, welchen die Schokoladaufschlammung nach Zusatz des Klärmittels kurz vor der Filtration besitzt. «Eingestellt» nennen wir das Klär-pH, wenn wir es willkürlich durch Zusatz von Natronlauge oder Salzsäure auf einen gewünschten Wert gebracht haben, andernfalls gilt es als «nicht eingestellt». Ein eingestelltes Klär-pH kennzeichnen wir durch ein Sternchen: \*.

Fragestellung: Ist die Menge reduzierender Substanzen und die optische Drehung wässriger Kakaoauszüge abhängig vom Klär-pH?

Versuche: Wir bestimmen die reduzierende Wirkung und die optische Drehung von Kakaoauszügen, welche bei verschiedenem pH geklärt wurden.

Vorgehen: Wie im Abschnitt 4, B und C.

Bestimmung der reduzierenden Substanzen mit Jod in alkalischer Lösung nach *von Fellenberg*. Berechnung: Unter Vernachlässigung des Volumens des Unlöslichen: die Korrektur wäre sehr gering.

### Ergebnisse

Die Klärwirkung von *Carrez*-Lösung bei Kakaomasse (gemessen an der Menge reduzierender Substanzen im Filtrat) nimmt mit steigendem pH zu; diese Feststellung gilt im Bereich von pH 5,9—8,1 für Mengen von je 0,5—10 ml *Carrez*-Lösung I und II / g Kakaomasse (vgl. Figur 2). Dies im Gegensatz zur Angabe von *Grossfeld* <sup>12</sup>), die vielleicht auf Milchprodukte zu beschränken ist.

*Walker* und *Wild* <sup>34</sup>) stellten fest, dass es sehr wichtig ist, der *Carrez*-Lösung genau diejenige Menge NaOH zuzufügen, welche benötigt wird, um die Mischung von *Carrez* I und II auf Phenolphthalein zu neutralisieren. *Vaeck* <sup>31</sup>) bestätigt diese Angabe und vermerkt gleichzeitig, dass die benötigte Menge NaOH grösser ist, als nach der einfachen stöchiometrischen Gleichung zu erwarten wäre. (Wie bei der Neutralisation von Zinksulfat mit Bariumhydroxyd

dürften auch hier die wahren Beziehungen recht unübersichtlich sein, kompliziert noch durch die Anwesenheit von Kaliumferrocyanid.)

Beim Klärmittel nach *Somogyi* fanden wir wie beim *Carrez*-Reagens, dass die Klärwirkung im erwähnten pH-Intervall mit steigendem pH zunimmt (vgl. Figur 3).

Leider hatten wir bei *Carrez* wie bei *Somogyi* das pH nur in der Kakaoaufschlammung vor der Filtration bestimmt, wir merkten erst später, dass das pH des Filtrates wesentlich anders war. Der bei *Carrez* wie bei *Somogyi* unübersichtlichen Reaktionsverhältnisse wegen wiederholten wir die Versuche mit neutralem Bleiacetat als Klärmittel.

Versuch: Bestimmung der optischen Drehung und des Jodverbrauchs einer geklärten Lösung von Kakaomasse als Funktion der Klärmittelmenge und des Klär-pH. Gleichzeitig wird in den verschiedenen Stadien des Klärprozesses die Veränderung des pH verfolgt.

Vorgehen: Die Bestimmungen werden durchgeführt an Kakaomasse IV. Gemessen wurde das pH vor und nach Zusatz des Klärmittels, vor und nach Filtration und nach Entbleiung, die zum Einstellen des Klär-pH benötigte Menge 0,5n NaOH, die optische Drehung und der Jodverbrauch (Aldosenbestimmung nach *von Fellenberg*) des entbleiten Filtrates. Einige Bestimmungen sind nach zwei Monaten wiederholt worden, um Aufschluss über die Reproduzierbarkeit zu gewinnen. (Filtrat I: noch nicht entbleit; Filtrat II: entbleit.)

*Tabelle 2*  
*Drehung und Jodverbrauch von Kakaomasse als Funktion der Klärmittel-Menge und des Klär-pH*

Einwaage	Neutrales Bleiacetat ml	pH					$\frac{n}{2}$ NaOH ml	$\alpha_D^{20}$ nach Entbleiung	Jodverbrauch ml $\frac{n}{50}$ Jod
		vor Zusatz	nach Zusatz	Klär-pH	Filtrat I	Filtrat II			
4,000 g Kakaomasse IV	2,0	5,55	5,08	6,0 *	5,8	6,3	2,54	— 0,061 °	4,48
	2,0	5,63	5,13	7,0 *	6,7	7,0	3,66	— 0,060 °	3,48
	2,0	5,61	5,09	8,0 *	7,2	7,7	4,66	— 0,062 °	3,14
	4,0	5,57	5,11	6,0 *	5,8	6,0	3,90	— 0,055 °	3,35
	4,0	5,81	5,09	7,0 *	6,6	7,4	6,76	— 0,054 °	2,53
	4,0	5,87	5,03	8,0 *	7,0	7,5	8,22	— 0,046 °	2,26
	8,0	5,49	5,09	6,0 *	5,7	6,2	3,82	— 0,040 °	
	8,0	5,49	5,16	6,0 *	6,0	6,1	4,47	— 0,060 °	3,07
	8,0	5,57	5,13	7,0 *	6,6	7,6	8,95	— 0,048 °	
	8,0	5,49	5,10	7,0 *	6,4	7,0	7,98	— 0,053 °	2,46
	8,0	5,62	5,15	8,0 *	7,5	9,0	15,49	— 0,026 °	
	8,0	5,50	5,18	8,0 *	7,5	8,2	15,29	— 0,041 °	1,81
10,0	5,39	5,03	8,0 *	7,5	9,1	19,88	— 0,040 °	1,59	

Bei Mengen über 4 ml Bleiacetat wurde die jodometrische Bestimmung dadurch gestört, dass nach scheinbarer Beendigung der Titration die Lösung rasch und stark nachbläute, was eine genaue Bestimmung natürlich verunmöglicht; aus diesem Grunde fehlen in der Tabelle drei Werte. Wir schufen Abhilfe, indem wir bei den Doppelbestimmungen die mit Jod und Alkali versetzte Zuckerlösung mit 2 ml n HCl statt mit 1 ml ansäuerten, worauf die Titration wieder in völlig normaler Weise zu Ende geführt werden konnte.

Um die Tabelle übersichtlicher zu gestalten, haben wir einen Teil der pH-Werte nur auf eine Dezimale angegeben.

Im Lichte der statistischen Versuchstechnik stellt obige Versuchsreihe — wobei allerdings die Doppelbestimmungen und die letzte Zeile nicht berücksichtigt werden können — ein einfaches Zwei-Faktoren-Experiment dar, jeder Faktor auf drei Stufen. Wir führen eine Streuungszzerlegung (analysis of variance) durch und finden:

Aldosenbestimmung: Sowohl das Klär-pH wie auch die Klärmittel-Menge beeinflussen den Gehalt an reduzierenden Stoffen. Mit steigendem Klär-pH sinkt der Gehalt der Lösung an diesen Substanzen, ebenso mit steigender Klärmittel-Menge.

Polarimetrische Bestimmung: Der Einfluss der Klärmittel-Menge ist gesichert: Mit steigender Bleiacetatsdosis wird die Drehung positiver.

pH-Bestimmung: Die Reproduzierbarkeit der pH-Bestimmung vor Zusatz des Klärmittels ist verblüffend schlecht: Streuung  $s_v = 0,137$  (12 Freiheitsgrade); dagegen bleibt das pH nach Zusatz des Bleiacetats recht konstant, obschon ja ungleiche Mengen zugefügt wurden: Streuung  $s_n = 0,045$  (12 Freiheitsgrade). Der Unterschied zwischen den beiden Streuungen ist stark gesichert:  $F = 9^{***}$ . Die mittlere Differenz der pH-Werte vor und nach Zusatz des Klärmittels beträgt 0,45 pH-Einheiten, sie ist gesichert. Diese pH-Verschiebung, welche hier durch Zusatz 2—10 ml 20 %igen Bleiacetats, entsprechend 2,8—14 ml n Blei, hervorgerufen wird, kann auch durch Zufügen von 2,2 ml  $\frac{n}{10}$  Essigsäure erzeugt werden.

Die Streuungszzerlegung zeigt, dass das Klär-pH die Differenz zwischen Klär-pH und pH des Filtrates I beeinflusst: die Differenz steigt mit steigendem Klär-pH. Ein Einfluss der beiden Faktoren auf die Differenz zwischen den pH-Werten der Filtrate I und II kann nicht festgestellt werden. Diese Differenz beträgt im Mittel 0,6 pH-Einheiten.

Die Reproduzierbarkeit der zum Entbleien benötigten Menge Natronlauge und die der pH-Bestimmung nach Entbleien ist unbefriedigend.

### Diskussion

Wir haben festgestellt, dass bei *Carrez*, *Somogyi* und neutralem Bleiacetat die Klärwirkung bei höherem Klär-pH besser wird.



Eine der Ursachen dieser Erscheinung dürfte ganz einfach darin liegen, dass zwar nicht die angewandte, wohl aber die wirksame Klärmittel-Menge bei höherem Klär-pH grösser ist. Finden wir beispielsweise bei *Carrez*, Klär-pH 6\*, noch erhebliche Mengen überschüssigen Zinks im Filtrat, so fällt bei Klär-pH 8\* die Prüfung des Filtrates auf  $Zn^{++}$  nur schwach positiv oder negativ aus: das vorher überschüssige Zink war als Hydroxyd gefällt worden. Bei Verwendung von Bleiacetat fällt sofort auf, dass bei steigendem Klär-pH die zur Entbleiung notwendige Menge Kaliumoxalat abnimmt; auch hier ist also bei gleicher Dosierung des Klärmittels die wirksame Klärmittel-Menge erhöht.

Eine weitere Erklärung liefert die Annahme, dass bei Kakao viele der Zucker-Begleitstoffe schwach sauren Charakter haben und daher bei steigender Basizität des Klär-Niederschlags stärker adsorbiert werden.

Die pH-Verschiebung nach Bleiacetat-Zusatz und nach Entbleiung denken wir uns hervorgerufen durch Bildung, bzw. Zerfall komplexer Bleiverbindungen.

### Folgerungen

Zwei Möglichkeiten stehen uns offen, um bei gegebenem Klärmittel die Klärwirkung zu verbessern: a) Erhöhung der Klärmittel-Menge bei gleichbleibendem Klär-pH, b) Erhöhung des Klär-pH bei gleichbleibender Klärmittel-Menge. Die optimalen Bedingungen variieren nach Klärmittel und Analysesubstanz.

Ist die Einstellung eines bestimmten genauen Klär-pH notwendig? Nein. Vermutlich würde zwar die Genauigkeit der Zuckerbestimmungen besser, kaum aber deren Reproduzierbarkeit. Die Effekte, welche durch kleine Veränderungen des Klär-pH bewirkt werden, sind so klein, dass sie sicherlich vernachlässigt werden dürfen. Es genügt, durch passende Zusammensetzung des Klärmittels dafür zu sorgen, dass ein gewisser günstiger pH-Bereich erreicht wird:

Bei Bleisalzen als Klärmitteln erachten wir ein Klär-pH von 6—7 als günstig. (Es erhebt sich in diesem Zusammenhang die interessante Frage, ob die unterschiedliche Klärwirkung von basischem und neutralem Bleiacetat nur pH-bedingt ist, oder ob auch bei gleichen Klär-pH und äquivalenten Bleidosen noch ein spezifischer Unterschied festzustellen ist.)

Bei *Carrez* und *Somogyi* empfiehlt sich ein Klär-pH von 7—8.

Das von uns im Abschnitt 2 angegebene Verhältnis von *Somogyi* I und II ist schon unter diesem Gesichtspunkt aufgestellt worden.

Das Klären mit *Carrez* soll wieder in Anlehnung an die Originalvorschrift <sup>5)</sup> ausgeführt werden: der Zusatz von Natronlauge, welcher heute meist ausser acht gelassen wird, ist wiederum vorzunehmen. Wir gehen mit *Vaeck* <sup>31)</sup> einig, dass der Zusatz einer konstanten Menge NaOH dem Titrieren auf Phenolphthalein vorzuziehen ist; das Klärmittel von *Carrez* erhält nach *Vaeck* folgende Form:

<i>Carrez</i> -Lösung I:	x ml
<i>Carrez</i> -Lösung II:	x ml
n NaOH:	0,81 · x ml

Interessehalber sei noch vermerkt, dass *van Voorst*<sup>33)</sup> das *Carrez*-Reagens nicht alkalisch macht, sondern mit Essigsäure ansäuert. Der Zweck dieser Massnahme ist uns unbekannt.

## 6. Der Einfluss des Klärmittels auf die Pufferkapazität der Zuckerlösung

Alle chemischen Zuckerbestimmungsmethoden fussen auf Reaktionen, welche pH-abhängig sind; bei der Analyse müssen folglich bestimmte pH-Bedingungen eingehalten werden. Die betreffenden Vorschriften sind so angelegt, dass mit reinen Zuckern richtige Analysenergebnisse erzielt werden. In praxi liegen jedoch unreine Zuckerlösungen vor, welche häufig puffernde Substanzen enthalten; nun fragt sich, ob dadurch die ursprünglichen pH-Verhältnisse verändert, die Genauigkeit der Analysenergebnisse also beeinträchtigt werden könnte.

Wir wollen zwei Beispiele herausgreifen:

### A. Bestimmung der Saccharose aus den reduzierenden Zuckern vor und nach Inversion (Vergleiche Schweiz. Lebensmittelbuch)

Versuch 1: 2.25 g Kakaomasse I, II oder III (entsprechend 5—20 g Schokolade) wurden teils mit, teils ohne Zusatz von Calciumcarbonat gelöst und statt mit  $\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$  mit 1 ml Bleiessig (etwa entsprechend der Dosierung der Internationalen Methode) versetzt, auf 250 ml aufgefüllt und filtriert. Im Filtrat (I) Prüfung auf Blei positiv.

Entbleiung: 80 ml des Filtrates I werden in einen 100 ml Messkolben pipettiert, mit 1.4 ml Kaliumbioxalat (9 % ig) und 1.4 ml Dinatriumphosphat (4 % ig) versetzt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Im entbleiten Filtrat (II) Prüfung auf Blei negativ. Inversion nach Schweiz. Lebensmittelbuch: 50 ml Filtrat II + 1 ml n HCl. Unmittelbar nach Zusatz der Salzsäure wird das pH gemessen: «Inversions-pH».

Resultat:

*Tabelle 3a*

Kakaomasse	CaCO <sub>3</sub>	pH Filtrat II	Inversions-pH (Bleiessig)
I	—	6,22	3,05
	+	6,20	2,80
II	—	5,87	2,92
	+	5,82	2,78
III	—	6,12	2,90
	+	6,23	2,63

Versuche 2 und 3: Analog Versuch 1 mit den Kakaomassen II und III, jedoch Klärung a) mit je 10 ml *Carrez* I und II, b) mit 2 ml *Somogyi* II. In beiden Fällen Klär-pH 8,1—8,2\*.

Resultat:

*Tabelle 3b*

Kakaomasse	CaCO <sub>3</sub>	Inversions-pH	
		<i>Carrez</i>	<i>Somogyi</i>
II	—	2,1	2,0
	+	2,2	2,0
III	—	2,2	1,9
	+	2,2	1,9

Prüfung auf Zn<sup>++</sup>: *Carrez*: durchwegs positiv  
*Somogyi*: schwach positiv oder negativ.

### B. Aldosenbestimmung mit Jod in alkalischer Lösung

Versuch: Wie bei A. Kakaomasse I, Klärung mit variablen Mengen *Carrez*, Klär-pH a) 7,0\*, b) 8,1\*. Aldosenbestimmung nach *von Fellenberg*<sup>8)</sup>. Unmittelbar nach Zusatz des Jods und der Natronlauge wird das pH gemessen: «Oxydations-pH».

Resultat:

*Tabelle 4*

Menge <i>Carrez</i>	Oxydations-pH	
	Klär-pH 7,0 *	Klär-pH 8,1 *
je 2,0 ml	11,2	11,3
je 4,0 ml	11,1	11,3
je 8,0 ml	10,6	11,4
je 16,0 ml	10,3	11,3

Auch bei diesen Versuchen erfolgte das Lösen teils mit, teils ohne Zusatz von Calciumcarbonat, die Resultate sind praktisch gleich.

## Diskussion

Zu A: Beim Klären mit Bleiessig werden eine ansehnliche Menge Acetationen in die Zuckerlösung eingeschleppt, welche im sauren Gebiet puffern; ebenso wirken die überschüssigen Oxalat- und Phosphat-ionen des Entbleiungsmittels. *W. Schoch* und *Nina Alschwang*<sup>21)</sup> haben gezeigt, dass die für diese Inversions-Methode erforderliche Wasserstoffionen-Konzentration im Bereich von pH 1—2 liegt; bei höheren pH-Werten wird die Saccharose nur unvollständig invertiert.

Zu B: Bei Klär-pH 7 wird das überschüssige Zink von der zugesetzten Natronlauge als Hydroxyd gefällt, es wirkt so im alkalischen Bereich puffernd. Die Aldosenbestimmung nach *von Fellenberg* verläuft unter diesen Bedingungen nicht quantitativ; vgl. *Streuli* und *Fasler*<sup>28)</sup>. (Beim vorliegenden Versuch ist der Fehler allerdings sehr klein, weil der ungewöhnlich grosse Jodüberschuss das ungenügende Oxydations-pH teilweise kompensiert.)

## Folgerungen

Das Klärmittel sollte möglichst wenig Fremdionen in die Zuckerlösung bringen. Je weniger Fremdionen im Filtrat, desto besser. Andererseits muss bei den Analysenmethoden dem pH vermehrte Beachtung geschenkt werden, indem Methoden gewählt werden, welche wenig puffer- und pH-empfindlich sind (im vorliegenden Fall beispielsweise die Inversion nach *Clerget*, die Aldosenbestimmung nach *Auerbach-Borries*<sup>1)</sup> oder indem man sich vergewissert, dass der notwendige pH-Bereich tatsächlich erreicht wird.

## 7. Adsorption von Zuckern durch das Klärmittel

### A. Basisches und neutrales Bleiacetat

Wie schon im Abschnitt 2 bemerkt, ist es allgemein bekannt, dass basisches Bleiacetat reduzierende Zucker mitreisst. Lactose zwar wird nach Versuchen der British Association for Research<sup>3)</sup> «within the experimental limits» weder von basischem noch von neutralem Bleiacetat mitgerissen; der experimentelle Fehler betrug aber immerhin —2 bis +0,6 % (rel.). Weitere Daten über Lactose existieren leider nicht; im Hinblick auf die Ergebnisse bei andern reduzierenden Zuckern dürfte es sich empfehlen, auch bei Lactose die Verwendung von Bleiessig zu vermeiden.

Die Harmlosigkeit des neutralen Bleiacetats gegenüber reduzierenden Zuckern scheint noch nicht eindeutig gesichert<sup>9a)</sup>.

Beide Bleiacetate sollen — einer Arbeit *von Fellenberg* und *Ruffy*<sup>9)</sup> zufolge — auch Saccharose fällen. Diese Angabe fand starke Beachtung; kürzlich haben wir jedoch gezeigt<sup>26)</sup>, dass sie gänzlich unbewiesen ist.

Diesen einleitenden Bemerkungen gegenüber möchten wir jedoch festhalten, dass unseres Erachtens «Regeln» wie «Bleiessig fällt reduzierende Zucker» unzulässige Verallgemeinerungen darstellen. Neben der Natur des Klärmittels sind dessen Konzentration und diejenige der Zucker, anwesende Fremdstoffe <sup>4c)</sup> und insbesondere das pH des Milieus mitentscheidend für allfällige Komplexbildungen der Zucker. Die Ergebnisse von Versuchen mit reinen Zuckerlösungen sind daher mit Vorsicht auf unreine Lösungen zu übertragen.

## B. Carrez-Reagens

Auch das Klärmittel nach *Carrez* adsorbiert möglicherweise Zucker, wenn auch nur in sehr geringem Masse: *Vaeck* <sup>31)</sup> hat beobachtet, dass eine Lösung von 6,5 g Saccharose, welche mit je 4 ml *Carrez* I und II + 3,2 ml n NaOH versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und filtriert wurde, im Ventzkesaccharimeter eine Polarisation von genau 50,0 zeigte (es wurde also im 400 mm Rohr polarisiert?). Das Volumen des Klärniederschlages beträgt ungefähr 0,2 ml, der Verlust an Saccharose durch das Klären also rund 0,2 % des Sollwertes.

*Hadorn* und *Jungkunz* <sup>15)</sup> fanden dagegen beim Klären einer Invertzuckerlösung mit je 0,5 ml *Carrez* I und II / 100 ml Lösung keine Adsorption.

Wir haben uns mit dieser Frage nicht weiter befasst, da, wie schon bemerkt, das *Carrez*-Reagens für polarimetrische Zuckerbestimmungen kaum geeignet erscheint.

## C. Somogyi-Reagens

I. Nachweis, dass sich Extraktstoffe des Kakaos und Zucker gegenseitig in ihrem Drehvermögen nicht beeinflussen.

$\alpha_0$ : Drehung von Zucker, welcher mit geklärter Kakaolösung zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt wurde.

$\alpha_Z$ : Drehung einer wässrigen Zuckerlösung gleicher Konzentration in bezug auf Zucker.

$\alpha_K$ : Drehung einer geklärten Lösung von Kakaomasse gleicher Konzentration in bezug auf Kakao.

Wir fanden experimentell:

Tabelle 5

Einwaage		$\alpha_0$	$\alpha_K + \alpha_Z$	
1a	Saccharose II Filtrat K.-m. VI	5 000 g ad 100 ml	6,715 <sup>0</sup>	6,712 <sup>0</sup>
1b	Saccharose II Filtrat K.-m. V	4 000 g ad 100 ml	5,268 <sup>0</sup>	5,265 <sup>0</sup>
2.	Glucose Filtrat K.-m. VI	5 000 g ad 100 ml	5,330 <sup>0</sup>	5,290 <sup>0</sup>
3.	Lactose Filtrat K.-m. VI	5 000 g ad 100 ml	5,319 <sup>0</sup>	5,314 <sup>0</sup>
4.	Maltoselösung Filtrat K.-m. V	25 ml ad 100 ml	7,175 <sup>0</sup> *)	7,160 <sup>0</sup>

\*) Entspricht genau  $\frac{3}{4} \alpha_K + \alpha_Z$

Im Rahmen der Fehlergrenzen ist also

$$\alpha_0 = \alpha_K + \alpha_Z$$

(grössere Abweichung bei Glucose aus unbekanntem Gründen) — was nicht selbstverständlich ist.

## II. Bestimmung des Zuckerverlustes beim Klären nach Somogyi.

Prinzip: Wir vergleichen die Drehung einer geklärten Mischung von Kakaomasse und Zucker,  $\alpha$  gef., mit der Drehung  $\alpha$  ber., wie sie bei verlustfreiem Klären erhalten würde.

Vorgehen: Evident aus Tabelle 6. Polarisation im 200 mm Rohr.

Die theoretische Drehung  $\alpha$  ber. wurde wie folgt berechnet:

A. Bei den Versuchen mit 3 ml Somogyi II:

$$\alpha \text{ ber.} = \alpha \frac{100}{100 - V}$$

wobei V: Volumen des Unlöslichen, berechnet nach Streuli<sup>27</sup>),

$\alpha$ :  $\alpha_0$  bei Saccharose, Glucose, Lactose

$\alpha_K + \alpha_Z$  bei Maltose

B. Bei den Versuchen mit 5 ml Somogyi II:

$$\alpha \text{ ber.} = (\alpha_K + \alpha_Z) \cdot \frac{100}{100 - V}$$

Berechnung: Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Drehung ist ein Mass für den Zuckerverlust:

$$\Delta \alpha = \frac{\alpha \text{ gef.} - \alpha \text{ ber.}}{\alpha \text{ ber.}} \cdot 100: \text{Zuckerverlust in \% der Zucker-Einwaage.}$$

Tabelle 6

Einwaage	pH		$\alpha_D^{20}$		$\Delta\alpha$
	Klärung	Filtrat	berechnet	gefunden	
A. Klärmittelmenge: 3 ml <i>Somogyi II</i> / 100 ml					
1a Saccharose II            5 000 g Kakaomasse VI            4 000 g Klärmittel und Wasser ad 100 ml	8,21	7,63	7,018 <sup>0</sup>	6,990 <sup>0</sup>	—0,40 ‰
1b Saccharose II            4 000 g Kakaomasse V            4 000 g Klärmittel und Wasser ad 100 ml	7,80	7,4	5,508 <sup>0</sup>	5,481 <sup>0</sup>	—0,48 ‰
2. Glucose            5 000 g Kakaomasse VI            4 000 g Klärmittel und Wasser ad 100 ml	7,85	7,5	5,571 <sup>0</sup>	5,532 <sup>0</sup>	—0,69 ‰
3. Lactose            5 000 g Kakaomasse VI            4 000 g Klärmittel und Wasser ad 100 ml	7,98	7,09	5,560 <sup>0</sup>	5,540 <sup>0</sup>	—0,34 ‰
4. Maltoselösung            25 ml Kakaomasse V            4 000 g Klärmittel und Wasser ad 100 ml	7,83	7,01	7,486 <sup>0</sup>	7,433 <sup>0</sup>	—0,70 ‰
B. Klärmittelmenge: 5 ml <i>Somogyi II</i> / 100 ml					
1. Saccharose I            10 000 g Kakaomasse IV            4 000 g Casein            2 000 g Klärmittel und Wasser ad 200 ml	8,0*	7,2	6,905 <sup>0</sup>	6,878 <sup>0</sup>	—0,40 ‰
2a Glucose            10 000 g Kakaomasse IV            9 000 g Klärmittel und Wasser ad 200 ml	8,0*	7,3	5,488 <sup>0</sup>	5,482 <sup>0</sup>	—0,11 ‰
2b Glucose            10 000 g Kakaomasse IV            4 000 g Casein            2 000 g Klärmittel und Wasser ad 200 ml	8,0*	—	5,428 <sup>0</sup>	5,393 <sup>0</sup>	—0,65 ‰
2c Glucose            10 000 g Klärmittel und Wasser ad 200 ml	8,0*	—	5,302 <sup>0</sup>	5,286 <sup>0</sup>	—0,29 ‰

## Ergebnis

Unter den untersuchten Bedingungen treten beim Klären mit *Somogyi* Zuckerverluste von 0,1—0,7 % des Sollwertes, im Mittel 0,45 % auf.

Ein Unterschied der Verluste nach Klärung mit 5 ml *Somogyi* II gegenüber denjenigen nach 3 ml *Somogyi* II lässt sich nicht feststellen.

## Diskussion

Die genannten Zahlen weisen einen recht grossen relativen Fehler auf, da die Unterschiede zwischen der theoretischen und der gefundenen Drehung sehr klein sind und die dritte Dezimale unserer Messungen nicht mehr sicher ist. Die Reproduzierbarkeit polarimetrischer Bestimmungen ist aber ungleich besser als bei chemischen Bestimmungen, und so ist für solche Untersuchungen die polarimetrische Methode sicher am geeignetsten.

Unsere Berechnung fusst auf der Voraussetzung, dass für den  $\text{ZnSO}_4/\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Niederschlag angenommene Volumen des Unlöslichen von 0,27 ml/ml *Somogyi* II richtig ist, was wir aber nicht beweisen können.

Etwas überraschend ist die Feststellung, dass eine Erhöhung der Klärmenge den Zuckerverlust nicht vergrössert, wofür wir keine Erklärung finden.

Angesichts der merklichen Zuckerverluste drängt sich die Frage auf, ob wir nicht vielleicht bei zu hohem Klär-pH arbeiten. Dies ist wohl möglich; es müsste daher geprüft werden, ob nicht die von uns vorgeschlagene Zusammensetzung des *Somogyi*-Reagens so abzuändern sei, dass ein tieferes Klär-pH resultiert, was durch Verringerung des Bariumhydroxyd-Zusatzes leicht erreicht werden kann. Die verlustfreie Klärung müsste dann allerdings mit dem Verzicht auf ein zinkfreies Filtrat erkaufte werden.

Wir haben die Versuche A 1a und 2 (Tabelle 6) wiederholt, wobei wir zur Klärung dieselbe Menge *Somogyi* II anwandten, von *Somogyi* I aber nur die «äquivalente» Menge, ohne Überschuss, zusetzten. Das Klär-pH lag nun 0,3, das pH des Filtrates 0,7 Einheiten tiefer. Unter Berücksichtigung des um 0,075 ml kleineren Volumens des Unlöslichen betrugen die Zuckerverluste 0,33 % und 0,75 % der Sollwerte an Saccharose bzw. Glucose. Die Abweichung von den frühern Werten ist nicht gesichert.

## 8. Rückblick

In den vorstehenden Abschnitten haben wir versucht, unsere Kenntnisse über Klärmittel zu bereinigen und zu vertiefen. Zusammenfassend können wir sagen:

1. Das Klär-pH ist für die Klärwirkung von erheblicher Bedeutung. Es beeinflusst nicht nur die Entfernung von Nicht-Zuckern, sondern ist vermutlich auch für allfällige Zuckerverluste mitentscheidend. Bei Schokolade erscheint es untunlich, das Klär-pH von Fall zu Fall auf einen bestimmten pH-Wert einzu-



stellen; vielmehr soll durch geeignete Zusammensetzung des Klärmittels dafür gesorgt werden, dass ein bestimmtes günstiges pH-Gebiet erreicht wird. Dies lässt sich hier um so eher verwirklichen, als das pH von Lösungen verschiedenster Schokoladen sich in recht engen Grenzen bewegt<sup>29)</sup> und diese Lösungen ziemlich gut gepuffert sind.

2. Den Fremdionen, welche durch das Klärmittel in die Zuckerlösung verbracht werden, ist vermehrte Beachtung zu schenken.

3. Neutrales und basisches Bleiacetat. Die Frage ist offen, ob die Verschiedenheit dieser beiden Klärmittel etwa nur durch das verschiedene Klär-pH bedingt, oder ob noch ein spezifischer Unterschied vorhanden ist, was wir für unwahrscheinlich halten. Wir verweisen auf die Möglichkeit, durch Mischen der beiden Bleilösungen in passendem Verhältnis eine Klärlösung von intermediärem pH zu erhalten, welche gewisse Vorzüge des Bleiessigs (gute Klärung und Entfärbung) aufweist, ohne dessen Nachteile (Fällung reduzierender Zucker) zu besitzen.

Die Entbleiung kann mit gelöstem oder gepulvertem Entbleiungsmittel vorgenommen werden; im ersteren Fall wird stets ein Überschuss zugesetzt, im zweiten Fall die Minimalmenge. Mit Rücksicht auf die 2. genannte Forderung und auf den Wunsch, das Filtrat nicht unnötig zu verdünnen, bevorzugen wir den zweiten Weg, obschon er erheblich mehr Zeit beansprucht.

Bleiessig übertrifft alle anderen genannten Klärmittel an entfärbender Wirkung. *Williams* und Mitarbeiter<sup>35)</sup> haben jedoch gezeigt, dass Entfärbung und Klärung nicht parallel gehen müssen.

5. *Carrez*-Reagens. Bei höherem Klär-pH steigt das Klärvermögen für Schokolade, auch sinkt der Zinküberschuss im Filtrat. Aus diesen Gründen haben wir im Abschnitt 5 geraten, die Klärung nach *Carrez* wiederum unter Zusatz von Natronlauge vorzunehmen. Die von *Uaek* vorgeschlagene Alkalimenge scheint uns allerdings etwas hoch, es besteht die Gefahr, dass bei zu hohem Klär-pH Zuckerverluste eintreten. Die optimalen Bedingungen müssten erst noch abgeklärt werden.

6. *Somogyi*-Reagens. Im Abschnitt 7 haben wir festgestellt, dass beim Klären mit der bisherigen Form des *Somogyi*-Reagens Zuckerverluste entstehen, welche nach vorläufigen Versuchen durch Änderung des Mischungsverhältnisses der *Somogyi*-Lösungen I und II nicht vermieden werden konnten. Auch hier bleibt die Frage nach den optimalen Bedingungen noch offen.

7. Vergleich der Klärmittel nach *Carrez* und nach *Somogyi*.

Vorzüge des *Somogyi*-Reagens: Es liefert ein farbloses Filtrat, es bringt weniger Fremdionen in die Lösung.

Vorzüge des *Carrez*-Reagens: Einfachere Aufbewahrung und Handhabung, es kann in tieferen pH-Bereichen verwendet werden als das *Somogyi*-Reagens, da ja der Ferrocyanid-Niederschlag im sauren Gebiet stabiler ist als das Zinkhydroxyd.

Aus dieser Übersicht ziehen wir den Schluss, dass bei neutraler oder schwach alkalischer Klärung dem Klärmittel nach *Somogyi* der Vorrang gebührt; wo aber schwach saure Klärung notwendig ist, soll das Klärmittel nach *Carrez* angewandt werden.

### Zur Beachtung

In dieser Arbeit verwendeten wir bisher als *Somogyi*-Lösung II eine Lösung von 500 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , wie im Abschnitt 2 angegeben. Im Interesse einer Vereinheitlichung der Reagentien wählen wir aber inskünftig die Konzentration von 300,0 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  im Liter; *Somogyi*-Lösung II und *Carrez*-Lösung II werden damit identisch. Die *Somogyi*-Lösung I und das Mischungsverhältnis der Lösungen I und II sollen bis auf weiteres gleich bleiben. Bei der Titerstellung muss jetzt aber nur noch mit 120 ml Wasser / 2 ml *Somogyi* II verdünnt werden, damit die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse gewahrt bleiben.

## Anhang

### 1. Geräte, Reagentien, Analysensubstanzen und Analysenmethoden, die in vorliegender Arbeit verwendet wurden

Polarimeter: Halbschattenapparat nach *Lippich* mit Kreisteilung in Hundertstel-Grade. Natriumdampfampe. 200 mm Rohr.

pH-Meter: Direktzeigendes Gerät mit Glaselektrode. Alle Werte wurden bei 20° bestimmt. Reproduzierbarkeit einer Messung an derselben Probe:  $2\sigma = 0,03$ .

Bleieisig: Lösung von basischem Bleiacetat UCB vom Spezifischen Gewicht 1,25 ( $\frac{20}{4}$ ) Gesamtblei: 23 g / 100 ml · pH: 6,88 (vgl. Anhang, 2).

Bleiacetat, neutrales: Lösung vom Spezifischen Gewicht 1,166, entsprechend 20 Gew.-%; pH: 5,75. 1,55 ml neutrales Bleiacetat sind 1 ml unseres Bleieisigs in bezug auf Pb äquivalent.

*Carrez*-Reagens: Vorschrift des Schweiz. Lebensmittelbuches.

Zucker: Ihre Reinheit wurde berechnet aus der Drehung einer Zuckerlösung der Konzentration  $c = 5$  g in vacuo / 100 ml:  $R = \frac{\alpha \cdot 100 \cdot 100}{c \cdot l \cdot [\alpha]} \%$ :

Tabelle 7

Zucker	Herkunft, Bezeichnung	$[\alpha]$ für C=5 nach Literatur	Reinheit nach Angabe der Hersteller	Reinheit berechnet
Saccharose I	Nat. Bureau Standards, USA	66,4936°	99,992 %	99,95 %
Saccharose II	Analytical Standard, B.D.H.	66,4936°	—	99,96 %
Glucose	«AnalaR»	52,607°	99,7 %	99,40 %
Lactosehydrat	«AnalaR»	52,42°	99,4 %	100,19 %

Maltoselösung: 60 ml einer 50 % igen Lösung von Maltose purum CIBA wird mit 2 ml *Somogyi* II geklärt, am Filtrat diese Operation wiederholt. Die jetzt fast farblose Lösung wird mit einer Messerspitze Norit vollends entfärbt und nach zweimaliger Filtration auf das Spezifische Gewicht 1,0385 verdünnt. Drehung dieser Lösung: 28,99°.

Kakaomasse: I: Accra 49; IV: Accra 50, Fettgehalt: 55,1 %, Wassergehalt: 3,6 %  
II. Bahia 49; V: Bahia 50, Fettgehalt: 52,8 %, Wassergehalt: 4,0 %  
III. Carupano; VI: Arriba, Fettgehalt: 51,1 %, Wassergehalt: 4,3 %.

Aldosenbestimmung nach *von Fellenberg*: In Abänderung der Originalvorschrift<sup>23</sup>) haben wir, falls notwendig, mehr als 0,5 ml NaOH zugesetzt, so dass stets ein Oxydations-pH von  $11,3 \pm 0,3$  erreicht wurde. (Dies besonders im Hinblick auf die Versuche in Abschnitt 4, vgl. *Streuli* und *Fasler*<sup>29</sup>).

Berechnung: Alle aufgeführten Werte geben den Jodverbrauch in ml  $\frac{n}{50}$  Jod von 10 ml der betreffenden Lösung.

Messung des Klär-pH: Nachdem die Kakaomasse aufgelöst ist, wird die Glaselektrode eingetaucht, das Klärmittel zugesetzt und gegebenenfalls durch Zusatz von  $\frac{n}{2}$  NaOH bzw.  $\frac{n}{2}$  HCl die Aufschlammung unter Rühren auf den gewünschten pH-Wert gebracht. Abspülen der Elektrode, Überführen der Aufschlammung in den Messkolben, Auffüllen, gründliches Schütteln und Filtration. Man wird bemerken, dass die hier gegebene Vorschrift nicht ganz im Einklang steht mit der im Abschnitt 5 gegebenen Definition: pH vor Filtration. Die Schokoladelösung ist aber recht gut gepuffert und die durch das Abspülen der Elektroden und Auffüllen bedingte Verdünnung beeinflusst den Messwert nur in der zweiten Dezimale.

Entbleiung nach Klärung mit Bleisalzen: Dem Filtrat wird portionsweise fein gepulvertes Kaliumoxalat zugesetzt, bis eine weitere Portion keinen Niederschlag mehr erzeugt.

## 2. Zur pH-Messung

Das pH-Meter wurde stets mit 2 Puffern geeicht, und bei allen Messungen waren wir peinlich darauf bedacht, durch häufige Kontrolle mit dem Messwert benachbarten Puffern uns zu vergewissern, dass höchstens eine sehr geringe ( $< 0,02$  Einheiten) Nullpunktsverschiebung eingetreten war. Wir verifizierten auch häufig, dass die Messung scharf reproduzierbar war. Trotzdem lassen wir die Frage offen, ob die von uns erhaltenen Werte auch richtig sind.

Wir haben gelegentlich das pH auch mit Indikatorpapier gemessen und fanden in seltenen Fällen Abweichungen von den Glaselektrode-Werten, die uns nachdenklich stimmen:

- 1 In der Tabelle 3, letzte Zeile, fanden wir im Filtrat II mit der Glaselektrode einen pH-Wert von 9,11. Die Messung wurde am nächsten Tag wiederholt: pH 9,09. Universalindikatorpapier zeigte aber ein pH von etwa  $7 \frac{1}{2}$  an.
2. Der pH-Wert unseres Bleiessigs beträgt nach der Glaselektrode 6,88. Um allfällige durch die hohe Bleikonzentration bedingte Fehler auszuschalten, wiederholten wir die Messung nach vierzigfacher Verdünnung: pH 6,82. Ergebnis beim Zusatz von Indikatoren: Phenolphthalein: schwach rosa (Niederschlag); Kresolrot: rot.

## Zusammenfassung

1. Das Klärmittel nach *Somogyi*,  $\text{ZnSO}_4 / \text{Ba}(\text{OH})_2$ , welches sich auszeichnet durch gutes Klärvermögen und den Vorzug, keine Fremdionen ins Filtrat zu liefern, wird auf seine Verwendbarkeit in der Lebensmittelanalyse geprüft.

Wir empfehlen für lebensmittelchemische Zwecke Klärlösungen folgender Konzentrationen:

*Somogyi*-Lösung I : Bariumhydroxyd, zirka 0,35 n

*Somogyi*-Lösung II: 300,0 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  im Liter.

Einzelheiten der Zusammensetzung, Dosierung und Anwendungsart dieses Klärmittels werden besprochen.

Wie die potentiometrisch aufgenommene Titrationskurve zeigt, gehorcht die Reaktion zwischen Zinksulfat und Bariumhydroxyd nicht der erwarteten einfachen Gleichung.

2. Das Klärvermögen von basischem und neutralem Bleiacetat, *Somogyi*- und *Carrez*-Reagens wird verglichen und die Rolle des Klär-pH und der Klärmittelkonzentration untersucht. Diese Klärmittel zeigen im Bereich von pH 6—8 mit steigendem Klär-pH besseres Klärvermögen für Kakaoauszüge.

Sowohl beim Klärmittel nach *Somogyi* wie beim Klärmittel nach *Carrez* können wir die Beziehung zwischen Klärwirkung (gemessen durch den Jodverbrauch  $y$  des Filtrates) und Klärmittel-Menge  $x$  auf die Form  $\log y = a + b \log x$  bringen.

Bleieisig und *Carrez*-Reagens schleppen puffernde Fremdionen in die Zuckerlösung ein, welche die Zuckerbestimmungen verfälschen können.

3. Es wird eine neue einfache Vorschrift zur Bestimmung des Alkaligehaltes von Bleieisig gegeben, welche auf der Anwendung von Komplexon beruht.

## Résumé

1. L'application du défécant de *Somogyi*,  $\text{ZnSO}_4 / \text{Ba}(\text{OH})_2$  aux denrées alimentaires a été examinée. Ce défécant se distingue par son bon pouvoir clarifiant et présente l'avantage de ne pas introduire d'ions étrangers dans le filtrat.

On recommande les concentrations ci-après pour déféquer les solutions de denrées alimentaires:

Solution de *Somogyi* I :  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , env. 0.35 n

Solution de *Somogyi* II: 300,0 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  au litre.

On expose les détails de la composition, du dosage et du mode d'emploi de ce défécant.

Ainsi que le montre la courbe du titrage potentiométrique, la réaction entre le sulfate de zinc et l'hydroxyde de barium n'obéit pas à l'équation simple attendue.

2. On a fait un examen comparatif du pouvoir défécant de l'acétate de plomb basique et neutre et des réactifs de *Somogyi* et de *Carrez* et on a examiné le rôle joué par le pH et par la concentration en agent défécant. Pour des solutions contenant du cacao le pouvoir défécant de ces agents va en augmentant quand le pH augmente de 6 à 8. Pour le réactif de *Somogyi* comme pour celui de *Carrez* on peut appliquer l'équation:

$$\log y = a + b \cdot \log x$$

qui exprime le rapport entre le pouvoir défécant (mesuré par la consommation d'iode  $y$  du filtrat) et la quantité d'agent défécant  $x$ .

L'acétate de plomb et le réactif de *Carrez* introduisent dans la solution sucrée des ions étrangers à pouvoir tamponnant qui peuvent fausser le dosage du sucre.

3. On indique un mode opératoire nouveau et simple pour doser la teneur de l'acétate de plomb en alcali, mode opératoire qui repose sur l'emploi de «complexone».

### Literatur

- 1) *F. Auerbach* und *G. Borries*: Z.U.L. **54**, 318 (1927).
- 2) *A. Beythien*: Laboratoriumsbuch, 4. Aufl. 1944.
- 3) British Association of Research, Bull. Off. Int. Cacao et Chocolat **8**, 417 (1938).
- 4) *C. A. Browne* und *F. W. Zerban*: Sugar Analysis, 3. Aufl. 1941; a) SS. 322 und 883, b) S. 318, c) S. 321.
- 5) *C. Carrez*: Referat Z.U.N.G. **20**, 231 (1910).
- 6) *W. Feitknecht*: Helv. Chim. Acta **13**, 22 und 314 (1930).
- 7) *Th. von Fellenberg*: diese Mitt. **4**, 241 (1913).
- 8) *Th. von Fellenberg*: diese Mitt. **38**, 265 (1947).
- 9) *Th. von Fellenberg* und *J. Ruffy*: diese Mitt. **23**, 6 (1932).
- 10) *H. Flaschka*: Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta **39**, 315 (1952).
- 11) *H. Freundlich*: Die Kapillarchemie, **1922**; a) S. 229, b) S. 236.
- 12) *J. Grossfeld*: Im Handbuch der Lebensmittelchemie **II/2**, S. 882 (1935).
- 13) *S. Guénot*: Bull. Soc. Chim. Biol. **25**, 227 (1943).
- 14) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*: diese Mitt. **41**, 137 (1950).
- 15) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*: diese Mitt. **41**, 430 (1950).
- 16) *I. M. Kolthoff* und *T. Kameda*: Am. Soc. **53**, 832 (1931).
- 17) Methods of Analysis AOAC, 6. Aufl. 1945; a) 34.38 und 34.19, b) 19.40, c) 19.42.
- 18) *J. C. Moyer* und *K. C. Holgate*: Anal. Chem. **20**, 472 (1948).
- 19) Office International du Cacao et du Chocolat, Bull. Off. Int. Cacao et Chocolat **9**, 47 (1939).
- 20) *E. Rimbach* und *O. Weber*: Z. phys. Chem. **51**, 476 (1905).
- 21) *W. Schoch* und *Nina Alschwang*: diese Mitt. **42**, 242 (1951).
- 22) *G. Schwarzenbach*: Komplexon-Methoden. Broschüre der AG vorm. B. Siegfried, Zofingen.
- 23) Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Aufl. 1937.
- 24) *M. Somogyi*: J. Biol. Chem. **160**, 69 (1945).
- 25) *G. Spencer* und *G. P. Meade*: Cane Sugar Handbook, 8. Aufl. 1944; a) S. 675, b) S. 500, c) S. 80.
- 26) *H. Streuli*: Internat. Fachschr. Schok.-Industrie **7**, 14 (1952).
- 27) *H. Streuli*: Ibid. **7**, 337 (1952).
- 28) *H. Streuli* und *A. Fasler*: diese Mitt., im Druck.
- 29) *H. Streuli* und *M. Stesel*: Internat. Fachschr. Schok.-Industrie, **6**, 200 (1951).
- 30) *H. Streuli* und *M. Stesel*: Ibid., im Druck.
- 31) *S. U. Vaeck*: Mededeel. Vlaam. Chem. Ver. **8**, 179 (1946).
- 32) *S. U. Vaeck*: Ibid. **10**, 22 (1948).
- 33) *F. Th. van Voorst*: Z.U.L. **83**, 414 (1942).
- 34) *W. B. Walker* und *J. L. Wild*: Bull. Off. Int. Cacao et Chocolat **8**, 91 (1938).
- 35) *K. T. Williams* et al.: J. AOAC **32**, 698 (1949).