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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 23 (1932)

Heft: 1-2

Artikel: Zur polarimetrischen Bestimmung von Rohrzucker in Schokolade

Autor: Fellenberg, Th. von / Ruffy, J. / Werder, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983169

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: 12.07.2025

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

staatlichen sowie mit dem städtischen Gesundheitsamt von New York in neuester Zeit eingehend mit der Hochpasteurisation befasst, ausgehend von dem Gedanken, dass die seinerzeitige Ablehnung der mangelhaften Apparate keinen Grund bilden könne, neuere, bessere Konstruktionen nicht anzuerkennen. Geprüft wurden namentlich ein mit Dampf- bezw. Heisswasser arbeitender Apparat und ein anderer, bei dem die Milcherwärmung auf elektrischem Wege erfolgt, indem die zwischen Kohlenelektroden durchfliessende Milch als Widerstand benützt wird. Beide Apparate haben sinnreiche Einrichtungen, die automatisch verhindern, dass bei Störungen irgend welcher Art sich ungenügend erhitzte Milch der richtig pasteurisierten beimischen kann. Wenn z. B. die Temperatur im Erhitzungsraum nur um weniges sinkt, ohne die untere zulässige Grenze zu erreichen, wird der Milchzustrom unterbrochen, bezw. in die umgekehrte Richtung gelenkt. Die Prüfung dieser neuen Apparatetypen ist sehr befriedigend verlaufen. Das zentrale Gesundheitsamt empfiehlt nun städtischen und Staatsbehörden, geeignete Apparate für Hochpasteurisierung provisorisch zuzulassen unter der Bedingung, dass jedes Milchteilchen auf mindestens 160° F (71° C.) erhitzt wird und mindestens 15 Sekunden dieser Temperatur ausgesetzt bleibt.

Die für Europa erwähnten Bestrebungen zur Schaffung neuer Formen der Durchführung der Hochpasteurisation sowie das Interesse, welches von Industrie und Behörden in den Vereinigten Staaten der Dauerpasteurisation neuerdings entgegengebracht wird, lassen die *Entwicklungstendenz* auf diesem Gebiete deutlich erkennen. Die Zukunft wird voraussichtlich der Hoch- oder Schnellpasteurisation und nicht der gegenwärtig noch vorherrschenden Dauerpasteurisation gehören.

Zur polarimetrischen Bestimmung von Rohrzucker in Schokolade.

Von Dr. Th. von FELLENBERG und J. RUFFY.

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

Die Kommission zur Bearbeitung des Kapitels «Kakao und Schokolade» der 4. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches beschloss, die polarimetrische Rohrzuckerbestimmung nach *H. Finke*[1]) an Stelle der bisherigen Vorschrift aufzunehmen. *Ph. Sjöstedt*, Chemiker der Firma Suchard S. A. in Serrières erhob jedoch gegen diese Methode den Einwand, sie trage der Veränderlichkeit des Unlöslichen nicht Rechnung und sei daher fehlerhaft, wie jede Methode, bei welcher eine bestimmte Schokoladenmenge auf 100 cm³ aufzufüllen sei. Das heisst also mit andern Worten, dass bei einer solchen Methode nur Korrekturen ange-

[1]) Z. U. N. G., **50**, 351, 1926.

bracht werden könnten, welche sich auf bestimmte Kakaozusammensetzungen, auf ein begrenztes Mischungsverhältnis von fettfreier Kakaomasse und Fett bezögen; solche Korrekturen könnten aber nicht zugleich für extremere Verhältnisse richtig sein, da das Unlösliche bei verschiedener Zusammensetzung der Kakaomasse verschieden ins Gewicht falle.

Dieser Einwand schien uns a priori nicht berechtigt, da ja *Finke* seine Tabellen für zwei recht extreme Mischungsverhältnisse, für einen Fettgehalt der Kakaomasse von 20 und von 65%, berechnet hat. Diese Tabellen differieren nun um nur 0,4—0,5% Rohrzucker von einander und diese Differenzen lassen sich sogar noch durch Interpolation leicht ausgleichen, wenn der Fettgehalt der Schokolade genauer bekannt ist. Wenn also *Sjöstedt,* wie er dem Einen von uns durch ein privates Schreiben mitteilte, bei der *Finke*'schen Methode zu niedrige Werte erhielt, so mussten andere Umstände als die wechselnde Zusammensetzung des Unlöslichen die Ursache sein.

Als wir nun an die Aufklärung dieser Fehlerquelle gingen, liessen wir zunächst die Methode von *Finke* beiseite und führten unsere Versuche, um dem Einwand von *Sjöstedt* von vorneherein zu begegnen, so aus, dass wir die Schokolade nicht auf ein bestimmtes Volumen auffüllten, sondern dass wir sie mit einer bestimmten Wasser-, bezw. Flüssigkeitsmenge behandelten. Die Ueberlegung lehrt, dass wir so vom Volumen des Unlöslichen vollständig unabhängig werden. Dafür tritt allerdings eine kleine Abhängigkeit vom Volumen des löslichen Anteils der fettfreien Kakaomasse ein; sie ist aber, wie wir sehen werden, ganz unbedeutend. Wir hofften, so zu einer allgemein gültigen Berechnungsformel zu kommen, die für alle Mischungsverhältnisse richtig wäre, eine Hoffnung, die sich allerdings aus bestimmten Gründen nicht erfüllte. Wir gingen folgendermassen vor:

10 g Schokolade werden genau abgewogen, in ein Becherglas von 200 cm^3 Inhalt gebracht, samt einem Thermometer genau tariert, mit ca. 90 cm^3 Wasser angerührt und unter weiterem Umrühren auf 65° erwährmt. Nun kühlt man auf 20° ab, ergänzt das Gewicht des Wassers auf genau 96 cm^3, fügt 4 cm^3 Bleiessig (nach Pharmakopoe) hinzu, filtriert und polarisiert das Filtrat.

Die Volumveränderungen, welche hier zu erwarten sind, rühren von zwei Einflüssen her. Vor allem geht der Zucker in Lösung und vermehrt das Volumen ziemlich beträchtlich; sodann löst sich auch eine gewisse Menge der fettfreien Kakaomasse und bewirkt eine kleine, aber doch nicht ganz zu vernachlässigende Volumvergrösserung.

Laut Chemiker-Kalender hat eine 5%ige Rohrzuckerlösung das spez. Gewicht 1,019775. Daraus berechnet sich, dass jedes Gramm Zucker, welches in Lösung geht, eine Volumvermehrung von 0,61 cm^3 bewirkt.

Da diese Volumvermehrung also bekannt ist und in Rechnung gezogen werden kann, fällt sie als Fehlerquelle ausser Betracht.

Fettfreie Kakaomasse enthielt nach einer früheren Untersuchung des Einen von uns[2]) in einem bestimmten Falle 16,8% Wasserlösliches. Wir können diese Zahl unsern Berechnungen zu Grunde legen. Wenn wir für das Wasserlösliche dasselbe spez. Gewicht annehmen, wie für Zucker, so beträgt die Volumvermehrung, die durch je 1 g fettfreie Kakaomasse bewirkt wird, 0,102 cm^3.

Wir haben nun zwei Kakaoproben, eine unentfettete (A) und eine partiell entfettete (B) von bestimmter Zusammensetzung, die uns von Herrn *Sjöstedt* zu Untersuchungszwecken zur Verfügung gestellt worden sind, mit Zucker gemischt und untersucht. A enthielt 57,18%, B 23,31% Fett. Unsere Mischungen wurden derart zusammengestellt, dass Produkte mit stark steigendem Gehalt an fettfreier Kakaomasse resultierten. Die folgende Tabelle zeigt zunächst die Zusammensetzung unserer Kakao-Zuckermischungen und die durch den Zucker und die wasserlösliche Kakaomasse bewirkte Volumenvermehrung beim Versetzen von 10 g der Mischung mit 100 cm^3 Flüssigkeit. Ferner gibt sie die optische Drehung im 200 mm-Rohr und den daraus nach der Gleichung $q = \frac{1{,}504\,\alpha}{e} = 0{,}752\,\alpha$ berechneten Zuckergehalt in g pro 100 cm^3 Flüssigkeit. Sodann sind die Korrekturen, die durch das Volumen des Zuckers und des löslichen Anteils der fettfreien Kakaomasse nötig sind, berechnet und addiert. Die Berechnung dieser Korrekturen mögen an dem Beispiel der Mischung No. 1 gezeigt werden.

Da die Volumvermehrung durch den Zucker 3,50 und durch die lösliche Kakaomasse 0,18 cm^3 beträgt, so sind nicht nur die zugesetzten 100 cm^3 Flüssigkeit, sondern 100 + 3,50 + 0,18 cm^3 Lösung vorhanden. Wenn in 100 cm^3 Flüssigkeit 5,738 g Zucker enthalten sind, so enthält unsere Gesamtflüssigkeit 5,738 + 0,05738 (3,5 + 0,18) g Zucker; dieser Wert mit 10 multipliziert ist der Prozentgehalt an Rohrzucker. Die beiden Korrekturen für die Volumvermehrung durch den Zucker und durch die lösliche Kakaomasse machen also 0,5738 × 3,5 bezw. 0,18; das ist 2,01 und 0,10%.

Der Rohrzucker, den wir verwendeten, enthielt nach unserer polarimetrischen Messung nicht genau 100%. Statt 6,00 g in 100 cm^3 wurden nur 5,993 g gefunden. Daraus ergeben sich die Werte der vorletzten Kolonne für den zugesetzten bezw. berechneten Zucker.

Wir haben unsere Messungen mit dem Polarimeter mit Kreiseinteilung von *Zeiss* ausgeführt. Damit lassen sich noch 0,05° ablesen. Die Fehlergrenze muss also auf ± 0,05° entsprechend ca. 0,4% Rohrzucker veranschlagt werden.

---

[2]) *Th. von Fellenberg,* Mitt. **22**, 11, 1931.

Wenn wir bei unsern Versuchen überall die 2. Dezimale noch angeben, so soll damit also nicht etwa eine übertriebene Genauigkeit vorgetäuscht werden. Es geschieht dies nur, weil die verschiedenen Fehler zum Teil sehr klein sind und sich nur in der 2. Dezimale geltend machen; und doch möchten wir sie theoretisch berücksichtigen, da sie durch ihre Summation merkbar werden könnten.

Tab. 1

	1.	2.	3.	4.
% Kakao	40 A	60 A	50 B	60 B
% Zucker	60	40	50	40
% Fett	22,9	34,3	11,6	14,0
% fettfreie Kakaomasse	17,1	25,7	38,4	46,0
% wasserlösliche Kakaomasse	2,90	4,32	6,45	7,70
Vol. der wasserlösl. Kakaomasse, cm^3	1,77	2,64	3,95	4,70
Vol. Vermehrung durch den Zucker, cm^3 = (0,61 × 0,1) g Zucker in 100 cm^3	3,5	2,36	2,92	2.33
Vol. Vermehr. durch d. lösl. Kakaomasse cm^3	0,18	0,26	0,40	0,47
Optische Drehung im 200 mm-Rohr	7,63°	5,13°	6,36°	5,07°
Unkorrigierter Zuckerwert (g Zucker in 100 cm^3 Flüssigkeit × 10)	57,38	38,58	47,82	38,13
Korr. für Vol. Vermehr. durch Zucker	+ 2,01	+ 0,91	+ 1,39	+ 0,89
Korr. für Vol. Vermehr. d. lösl. Kakaomasse	0,10	0,10	0,19	0,18
% Zucker, Gefunden	59,49	39,59	49,36	39,20
Berechnet	59,93	39,95	49,94	39,95
Fehler, %	— 0,44	— 0,36	— 0,58	— 0,75

Unsere Resultate sind überall zu niedrig ausgefallen und zwar im allgemeinen umso niedriger, je höher der Gehalt an fettfreier Kakaomasse ist. Der Fehler wird also durch die fettfreie Kakaomasse bedingt und zwar sind zwei Ursachen möglich. Entweder enthält die Kakaomasse linksdrehende Stoffe oder sie bewirkt bei der Bleifällung ein Zurückhalten von Rohrzucker in irgend einer Form.

Eine ganz leichte Linksdrehung des Kakaos liess such nun tatsächlich nachweisen. Bei der Untersuchung in recht konzentrierter Lösung (20 g Kakao 100 cm^3 Flüssigkeit) erhielten wir eine Linksdrehung von 0,20°. Dadurch wird der gefundene Rohrzuckergehalt um 0,01, 0,02, 0,03 und 0,03% herabgesetzt, also um einen Betrag, der für sich allein gar nicht mehr wahrnehmbar ist. Die Fehlerdifferenz von 0,34, 0,34, 0,55 und 0,72% muss von einem Zurückhalten des Rohrzuckers durch den Bleiniederschlag oder als Bleiverbindung herrühren. *B. Tollens*[3]) macht darauf aufmerksam, dass durch basische Bleisalze von verschiedenen Zuckerarten mehr oder weniger gefällt werden kann. Er gibt nicht an, ob es sich dabei um eine Adsorption oder um eine Bildung von Bleisaccharat handelt.

Wir führten eine Parallelbestimmung mit unserer Mischung No. 4 aus, unter Verwendung von Bleizucker statt Bleiessig und fanden in beiden

[3]) *Abderhalden*, Biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 2, S. 50.

Fällen praktisch denselben Zuckerverlust. Daraus glauben wir schliessen zu können, dass es sich nicht um eine salzartige Bindung von Rohrzucker handelt — bei neutralem Bleiacetat dürfte eine solche von vornherein ausgeschlossen sein — sondern um eine reine Adsorption. Darauf deutet auch der Umstand, dass der Zuckerverlust umso grösser wird, je höher der Gehalt an fettfreier Kakaomasse ansteigt, obgleich ja dabei der Bleiüberschuss in der Lösung abnimmt. Wenn wir die adsorbierte Zuckermenge pro g fettfreie Kakaomasse berechnen, erhalten wir folgende Werte bei unsern 4 Mischungen:

	Fettfreie Kakaomasse %	Zuckeradsorption per g fettfreie Kakaomasse %
1.	17,1	0,0198
2.	25,7	0,0133
3.	38,4	0,0143
4.	46,0	0,0156
		Mittel 0,0158

Ob die Adsorption mit steigendem Gehalt an fettfreier Kakaomasse genau geradlinig verläuft, lässt sich aus unsern Zahlen nicht mit Sicherheit ersehen; die Fehlergrenze ist dazu zu weit. Sie verläuft aber geradlinig genug, dass wir mit dem mittleren Faktor von 0,0158 oder rund 0,016 auskommen können. Wenn wir ihn auf unsere 4 Analysen anwenden, berechnen sich die Korrekturen zu 0,27, 0,41, 0,61 und 0,72%. Subtrahieren wir die Korrekturen von unsern Fehlern, so bleiben als Versuchsfehler —0,07, +0,07, +0,06, +0,01% Rohrzucker.

Wir sind selbst überrascht von der Genauigkeit, die wir hier schliesslich unter Berücksichtigung aller dieser Fehlerquellen erreicht haben. Wir haben sie nicht in dem Masse erwartet; wir sind damit zufällig weit innert der berechneten Fehlergrenze geblieben. Die höchst mögliche Genauigkeit können wir nun aber nur erreichen, wenn wir wie hier den Fettgehalt und damit den Gehalt an fettfreier Kakaomasse kennen.

Die Berechnung vereinfacht sich natürlich in der Praxis. Die Korrektur, die durch die Volumvermehrung durch den Zucker nötig ist, ergibt sich, wie sich nach unsern bisherigen Ausführungen ausrechnen lässt, durch Addition von $0{,}00061\ (7{,}52\ \alpha)^2$ zum unkorrigierten Zuckerwert, also zu $7{,}52\ \alpha$. Die Summe der Korrekturen, welche durch die fettfreie Kakaomasse bedingt werden, beträgt pro g fettfreie Trockensubstanz in unsern 4 Fällen 0,0263, 0,0170, 0,0193, 0,0201%, im Durchschnitt 0,0206 oder rund 0,02% Rohrzucker.

Die Berechnungsformel ist dann bei Verwendung eines 200 mm-Rohrs:

$$\%\ \text{Rohrzucker} = 7{,}52\ \alpha + 0{,}00061\ (7{,}52\ \alpha)^2 + k,$$

$$\text{wobei } k = 0{,}02 \times \text{fettfreie Kakaomasse.}$$

Wenn wir ein 220 mm-Rohr verwenden, so haben wir statt $7{,}52\ \alpha$ in die Formel $6{,}84\ \alpha$ einzusetzen.

Nach dieser Formel berechnet ergeben unsere 4 Proben folgende Zahlen:

Berechnet:	59,93	39,95	49,94	39,95
Gefunden:	59,82	40,01	49,97	39,96
Fehler:	— 0,11	+ 0,06	+ 0,03	+ 0,01

Bei den besprochenen Analysen haben wir, wie erwähnt, den Kakao mit kaltem Wasser angerührt und auf 65° erwärmt. Man konnte sich fragen, ob dabei vielleicht schon eine leichte Verkleisterung der Stärke eingetreten und hierdurch die Adsorption von Rohrzucker an den Bleiniederschlag bewirkt oder wenigstens vermehrt worden sei. Um diese Frage abzuklären, wurde bei einer weiteren Versuchsreihe folgendermassen vorgegangen. Die 10 g Kakaomischung wurden portionenweise mit 90 cm³ 50° warmem Wasser unter gutem Verrühren übergossen, noch warm mit 4 cm³ Bleiessig versetzt und die Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Wasser auf genau 100 g verdünnt. Nach dem Filtrieren wurde wie gewohnt polarisiert.

Die Resultate fielen zunächst zu hoch aus. Wir hatten uns nicht Rechenschaft gegeben, dass das spez. Gewicht des Bleiessigs so weit von 1 abweicht, dass dadurch eine beträchtlich zu konzentrierte Lösung entsteht. Das spez. Gewicht des Bleiessigs ist nach Pharmakopoe 1,235 bis 1,24. Selbst bestimmen konnten wir es hier nicht mehr, da wir gerade den letzten Rest einer Flasche verbraucht hatten. Die Rechnung zeigt, dass wir 0,95 cm³ Flüssigkeit zu wenig, 99,05 statt 100 cm³ zugesetzt haben. Das Resultat muss daher mit 0,9905 multipliziert werden. Wir erhielten folgende Werte unter Benützung derselben Korrekturen, die wir oben benützt hatten:

Tab. 2.

	1.	2.	3.	4.
Drehung	7,73°	5,23°	6,45°	5,12°
g Rohrzucker in 100 cm³, × 10, unkorrig.	58,13	39,33	48,50	38,50
mit 0,9905 multipliziert	57,58	38,97	48,04	38,13
Zuckerkorrektur	2,10	0,91	1,39	0,89
	59,68	39,88	49,43	39,02
Korrektur für die fettfreie Kakaomasse . (Zuckeradsorption inbegriffen)	0,34	0,52	0,77	0,92
% Rohrzucker, berechnet	59,93	39,95	49,94	39,95
gefunden	60,02	40,40	50,20	39,94
Fehler	+ 0,09	+ 0,45	+ 0,26	— 0,01

Die Resultate sind bei Benützung unserer Korrekturen eher etwas höher ausgefallen, als bei der 1. Versuchsreihe, besonders bei No. 2 und 3. Sie liegen aber noch nahezu innert der Fehlergrenze. Die Zuckeradsorption ist also bei kurzem Erwärmen auf ca. 50° nicht geringer ausgefallen, als bei allmähligen Erwärmen bis auf 65°; sie wird somit nicht bedingt durch verkleisterte Stärke und hängt innert normalen Temperaturgrenzen nicht von der Temperatur ab. Ein zu starkes Erwärmen ist

indessen durchaus nicht angezeigt, weil die Filtration durch die verkleisterte Stärke stark verzögert wird.

Die hier benützte Arbeitsweise musste noch dahin abgeändert werden, dass wie bei der 1. Versuchsreihe der Bleiessig erst nach dem Wägen zugesetzt wird, damit man von seinem spez. Gewicht, welches ja gewisse Schwankungen aufweisen kann, unabhängig wird. Bei der nächsten Versuchsreihe wurde der Bleiessig erst nach dem Abkühlen zugegeben. Man ging folgender Massen vor:

10 g Kakao werden in einem 150 cm³-Becherglas mit hineingestelltem Glasstab genau tariert. Man übergiesst unter Verreiben allmählich mit 90 cm³ Wasser von 50°, kühlt ab, bringt das Gewicht des zugesetzten Wassers auf genau 96 g, fügt 4 cm³ Bleiessig hinzu, mischt, filtriert und polarisiert. Man erhielt folgende Resultate:

Tab. 3.

	1.	2.	3.	4.
Drehung	7,68°	5,12°	6,38°	5,08°
g Rohrzucker in 100 cm³, × 10	57,76	38,50	47,97	38,20
Nach Anbringung der Zuckerkorrektur .	59,86	39,41	49,36	39,09
Nach Anbr. der Korr. für fettfr. Kakaom.	60,20	39,93	50,13	40.01
Fehler	+ 0,27	— 0,02	+ 0,09	+ 0,06

Die Resultate sind durchaus befriedigend. Sie liegen überall innert der Fehlergrenze. Wir sehen daraus, dass dieselbe Zuckerabsorption eintritt, ob wir den Kakao mit Wasser auf 65° erwärmen und nach dem Abkühlen mit Bleiessig fällen, oder ob wir ihn mit 50° warmem Wasser übergiessen und gleich bei dieser Temperatur mit Bleiessig fällen oder ob wir zuerst abkühlen und dann erst Bleiessig zusetzen. Die einmal errechneten Korrekturen gelten für alle drei Arbeitsweisen in gleicher Weise; das Resultat hängt also nicht von solchen Kleinigkeiten ab. Immerhin ist die zuletzt angegebene Arbeitsweise die rationelste und einfachste.

Wir kommen nun auf die Methode von *Finke* zurück, die eine Erweiterung derjenigen von *Hasse* und *Bake*[4]) ist. Prüfen wir die Methode rechnerisch und praktisch an Hand unserer eigenen Erfahrungen.

Die Methode besteht, wie erwähnt, darin, dass 10 g Schokolade mit 4 cm³ Bleiessig und Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt werden, worauf filtriert und polarisiert wird.

Der Zucker wird also gelöst in 100 cm³ minus dem Volumen des Unlöslichen. Wir berechnen zunächst bei unsern 4 Kakao-Zuckermischungen das Volumen des Unlöslichen. Da mit den unlöslichen Kakaobestandteilen zugleich ein Teil des Bleiessigs als PbO mitausfällt, wie *Hasse* und *Bake* nachgewiesen haben, wählen wir diesmal die von diesen Autoren gefundene Zahl für das Volumen des Unlöslichen als Grundlage.

Hasse und *Bake* haben gefunden, dass 1 g Kakao mit 15,5% Fett, mit Bleiessig gefällt, den Raum von 0,75 cm³ einnimmt, wovon 0,73 cm³

[4]) Chem. Ztg. **47**, 562, 1923.

auf die Kakaosubstanz, 0,02 cm³ auf das PbO entfallen. Unter Berücksichtigung des spez. Gewichtes des Kakaofetts (0,95) lässt sich berechnen, dass 1 g fettfreie Kakaomasse den Raum von 0,692 cm³ einnimmt, während andrerseits 1 g Fett den Raum von 1,05 cm³ beansprucht. Wenn wir auf Grund hiervon das Volumen des Unlöslichen berechnen und von 100 abziehen, finden wir das Flüssigkeitsvolumen, welches wir beim Auffüllen von 10 g Schokolade auf 100 cm³ im einzelnen Fall haben. Wir können nun die gefundene Drehung durch Multiplikation mit $^1/_{100}$ dieses Volumens auf die Drehung umrechnen, welche wir beim Lösen auf genau 100 cm³ Flüssigkeit finden müssten. Durch Multiplikation dieses Wertes mit 0,752 finden wir den Prozentgehalt an Zucker, zunächst ohne Berücksichtigung des Fehlers der durch die Zuckeradsorption eintritt. Diesen Fehler korrigieren wir wie früher durch Multiplikation der fettfreien Kakaomasse mit 0,016 und erhalten so den korrigierten Zuckerwert, wir finden:

Tab. 4.

	1.	2.	3.	4.
Volumen des Unlöslichen in 10 g . . .	3,59	5,40	3,88	4,65
Flüssigkeitsvolumen	96,41	94,60	96,12	95,35
Abgelesene Drehung	8,23°	5,60°	6,79°	5,40°
Korrigierte Drehung (auf 100 cm³ ber.) .	7,93°	5,30°	6,53°	5,15°
% Rohrzucker, unkorrigiert	59,63	39,86	49,11	38,73
Korrektur für Zuckeradsorption . . .	0,23	0,41	0,61	0,74
% Zucker, korrigiert	59,86	40,27	49,71	39,47
Wirklich vorhandener Zucker	59,93	39,95	49,94	39,95
Fehler	— 0,07	+ 0,32	— 0,23	— 0,48

Diese auf Grund des Wertes von *Hasse* und *Bake* für das Volumen des Unlöslichen und auf Grund unserer Korrektion des Absorptionsfehlers errechneten Werte stimmen im ganzen befriedigend; nur bei No. 4 ist der Wert etwas niedrig.

Berechnen wir nun den Zuckergehalt aus unserer Drehung nach den Tabellen von *Hasse* und *Bake*, bezw. *Finke*. Die Tabelle von *Hasse* und *Bake* gibt nur Zuckergehalte zwischen 43 und 73%. Wir können sie somit nur für No. 1 und 3 benützen. *Finke* gibt eine Tabelle für Schokolade, berechnet auf Grund eines Fettgehaltes der Kakaomasse von 65% und eine solche für Kakao-Zuckermischungen auf Grund eines Fettgehaltes der Kakaomasse von 20%. Unsere Mischungen No. 1 und 2 mit einem Fettgehalt von 57% der Kakaomasse müssen wir nach der ersten, No. 3 und 4 mit einem Fettgehalt von 23% nach der zweiten Tabelle berechnen. Wir finden:

	1.	2.	3.	4.
Abgelesene Drehung	8,23°	5,60°	6,79°	5,40°
Rohrzucker nach *Hasse* und *Bake* . . .	59,78	—	49,02	—
Fehler	— 0,15	—	— 0,92	—
Rohrzucker nach *Finke*	59,42	39,76	49,12	38,80
Fehler	— 0,51	— 0,19	— 0,82	— 1,15

Nach *Hasse* und *Bake* ist der erste Wert richtig ausgefallen, der dritte hingegen zu niedrig. Nach *Finke* haben wir nur bei No. 2 einen brauchbaren Wert erhalten; die übrigen Werte sind alle zu niedrig. Wenn wir in unsern eigenen Werten (Tab. 4) die Korrektur wegen des adsorbierten Zuckers weglassen würden, so würden unsere Werte ziemlich übereinstimmen mit denen *Finkes*. Wir würden dann die Fehler —0,30, —0,09, —0,83 und —1,22 haben. Diese Fehler würden sich dann von denen *Finkes* hauptsächlich nur dadurch unterscheiden, dass wir in jedem einzelnen Fall das Volumen des Unlöslichen berechnet haben, während *Finke* zwei Mittelwerte wählt.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass *Hasse* und *Bake,* sowie auch *Finke* den grundlegenden Fehler begangen haben, dass sie die Adsorption von Rohrzucker durch die ausfallenden Bleiverbindungen nicht erkannt und somit weder theoretisch, noch praktisch berücksichtigt haben.

Weiter geht daraus hervor, dass die Methode von *Hasse* und *Bake,* bezw. *Finke* nicht, wie *Sjöstedt* annimmt, in erster Linie deshalb unrichtig ist, weil der Variation des Volumens des Unlöslichen nicht Rechnung getragen wäre, sondern besonders deshalb, weil sich diese Variation erst bei Nichtberücksichtigung der Zuckeradsorption besonders stark auswirkt.

Wir können uns nun fragen, welche Arbeitsweise endgültig vorzuziehen ist, die Arbeitsweise der genannten Autoren, (selbstverständlich unter Korrektur der Tabellen) wobei 10 g Schokolade mit Wasser zum Volumen von 100 cm^3 aufgefüllt wird oder die von uns oben angewandte Arbeitsmethode, wo 10 g Schokolade mit 100 cm^3 Flüssigkeit behandelt werden.

Bei möglichst genauem Arbeiten haben wir nach unserm Verfahren genauere Resultate erhalten. Die Fehlergrenze scheint doch etwas kleiner zu werden, wenn wir uns vom Volumen des Unlöslichen unabhängig machen. Wir entscheiden uns daher für dieses Verfahren. Ob vielleicht die Berechnung des Volumens des Unlöslichen nach *Hasse* und *Bake* einen gewissen Fehler aufweist, ob vielleicht das spez. Gewicht des Unlöslichen nicht ganz dem von ihnen angenommenen Wert entspricht, haben wir nicht nachgeprüft, da dies für uns von untergeordneter Bedeutung ist.

Wir fragten uns nun, ob es nicht möglich sei, durch ein kombiniertes Verfahren den Gehalt an fettfreier Kakaomasse kennen zu lernen. Die Ueberlegung war folgende: Wenn wir 10 g Schokolade in einem 100 cm^3-Kölbchen genau tarieren und unter Bleiessigzusatz wie gewohnt auf 100 cm^3 auffüllen und wieder wägen, so zeigt uns das Gewicht, wenn wir das Bleiübergewicht (das Mehrgewicht von 4 cm^3 Bleiessig gegenüber 4 cm^3 Wasser) abziehen, an, wie viel cm^3 Flüssigkeit wir zugesetzt haben, um das Volumen auf 100 cm^3 aufzufüllen. Die Differenz 100 minus dies Gewicht gibt uns das Volumen des Unlöslichen an, also praktisch das Volumen der Kakaomasse. Wenn wir nun andrerseits das Gewicht der

Kakaomasse durch Subtraktion des gefundenen Zuckers von 100 berechnen, so können wir aus diesen beiden Zahlen das spez. Gewicht des Unlöslichen berechnen. Da das spez. Gewicht des Kakaofettes und der fettfreien Kakaomasse verschieden sind, ist es theoretisch möglich, daraus das Verhältnis zwischen Fett und fettfreier Kakaomasse zu berechnen. Praktisch sind aber die gefundenen Differenzen doch zu gering, um sichere Werte zu erhalten. Wir verzichten daher auf die Wiedergabe unserer Resultate. Da wir nun aber doch, sobald wir Anspruch auf einige Genauigkeit machen, die fettfreie Kakaomasse kennen müssen, so sind wir genötigt, in allen Fällen den Fettgehalt zu bestimmen. Nun ist aber eine genaue Bestimmung durchaus nicht nötig. Wenn wir den Fettgehalt nicht auch zu andern Zwecken brauchen, dürfen wir uns mit einem approximativen Wert begnügen, den wir auf folgende Weise in einigen Minuten erhalten können:

Wir gehen ähnlich vor, wie bei der Fettbestimmung nach *Kreis.*[5]) 0,5 g Schokolade werden in einem Reagensglas mit 5 cm^3 Chloroform $^1/_2$ Minute geschüttelt und zentrifugiert. Die Lösung wird in ein gewogenes Reagensglas gegossen, das Lösungsmittel abgedampft und das Reagensglas nach Abkühlen unter der Wasserleitung und Abwischen mit einem Tuch sogleich gewogen. Statt Chloroform kann auch Aether zur Extraktion verwendet werden; Chloroform ist aber vorzuziehen, weil es über freier Flamme abgekocht werden kann und beim Kochen nicht schäumt.

Die erhaltenen Resultate pflegen um ungefähr 1% zu niedrig zu sein. Der dadurch entstehende Fehler bei der Zuckerbestimmung macht aber nur ca. 0,02% aus, liegt also längst innert der Fehlergrenze.

Im Folgenden möge die Methode nochmals beschrieben werden, so wie wir sie zur Aufnahme in das schweizerische Lebensmittelbuch empfehlen.

Beschreibung der Methode.

Die Methode ist nur anwendbar, wenn keine andern Zuckerarten, als Rohrzucker zugegen sind.

10 g Schokolade werden in einem Becherglas mit hineingestelltem Glasstab genau tariert. Man übergiesst unter gutem Umrühren allmählich mit 90 cm^3 Wasser von 50°, kühlt ab, bringt das Gewicht des zugesetzten Wassers auf genau 96 g, fügt 4 cm^3 Bleiessig (nach Pharmakopoe) hinzu, mischt und filtriert.

Die Prüfung auf direkt reduzierenden Zucker geschieht folgendermassen: 1 cm^3 Filtrat wird mit 0,2 cm^3 Fehling'scher Lösung 1 Minute lang gekocht. Ist die blaue Färbung noch wahrnehmbar, so ist weniger, als 1% direkt reduzierender Zucker (als Invertzucker berechnet) vorhanden und die polarimetrische Bestimmung kann vorgenommen werden.

[5]) Siehe Lebensmittelbuch.

Das Filtrat wird bei annähernd 20° in einem 200- oder 220 mm-Rohr unter Verwendung eines Polarisationsapparates mit Kreisteilung polarisiert und der Rohrzuckergehalt nach einer der beiden folgenden Formeln aus dem Drehwinkel α berechnet.

Bei Verwendung des 200 mm-Rohrs gilt die Formel:

$$\% \text{ Rohrzucker} = 7{,}52\,\alpha + 0{,}00061\,(7{,}52\,\alpha)^2 + k, \text{ wobei } k = 0{,}02 \times \text{fettfreie Kakaomasse.}$$

Bei Verwendung des 220 mm-Rohrs ist in die Formel statt 7,52 α der Wert 6,84 α einzusetzen.

Das Resultat wird mit einer Stelle nach dem Komma angegeben.

Statt der Formel kann bei Benützung des 200 mm-Rohrs auch die folgende Tabelle benützt werden. (Siehe Tab. 5.)

Die fettfreie Kakaomasse = 100—(Rohrzucker + Fett).

Falls der Fettgehalt nicht bekannt ist, kann man ihn genügend genau auf folgende Weise bestimmen:

0,5 g Schokolade werden in einem Reagensglas mit 5 cm³ Chloroform ½ Minute geschüttelt und zentrifugiert. Die Lösung wird in ein gewogenes Reagensglas gegossen, das Lösungsmittel abgedampft und das Reagensglas nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung und Abwischen mit einem Tuch sogleich gewogen.

Tab. 5.

Berechnung des Rohrzuckergehaltes aus der optischen Drehung bei Verwendung eines 200 mm-Rohres.

Zum abgelesenen Wert ist für jedes % fettfreier Kakaomasse 0,02% Rohrzucker zu addieren.

Drehung	% Rohrzucker	Drehung	% Rohrzucker	Drehung	% Rohrzucker	Drehung	% Rohrzucker
10,0	78,65	8,2	63,95	6,4	49,55	4,6	35,30
9,9	77,80	8,1	63,15	6,3	48,75	4,5	34,55
9,8	77,00	8,0	62,35	6,2	47,95	4,4	33,75
9,7	76,15	7,9	61,55	6,1	47,15	4,3	33,00
9,6	75,35	7,8	60,75	6,0	46,35	4,2	32,20
9,5	74,55	7,7	59,95	5,9	45,55	4,1	31,45
9,4	73,70	7,6	59,15	5,8	44,75	4,0	30,65
9,3	72,90	7,5	58,35	5,7	43,95	3,9	29,90
9,2	72,10	7,4	57,55	5,6	43,20	3,8	29,10
9,1	71,30	7,3	56,75	5,5	42,40	3,7	28,35
9,0	70,45	7,2	55,95	5,4	41,60	3,6	27,55
8,9	69,65	7,1	55,15	5,3	40,80	3,5	26,75
8,8	68,80	7,0	54,35	5,2	40,00	3,4	26,00
8,7	68,00	6,9	53,55	5,1	39,20	3,3	25,20
8,6	67,20	6,8	52,75	5,0	38,40	3,2	24,45
8,5	66,40	6,7	51,95	4,9	37,65	3,1	23,65
8,4	65,60	6,6	51,15	4,8	36,85	3,0	22,85
8,3	64,80	6,5	50,35	4,7	36,10		

Zusammenfassung.

Die polarimetrische Rohrzuckerbestimmung nach *Hasse* und *Bake* bezw. *Finke* wird nachgeprüft.

Es erweist sich als vorteilhaft, sich vom Volumen des Unlöslichen unabhängig zu machen, indem man die abgewogene Schokolade nicht auf ein bestimmtes Volumen auffüllt, sondern mit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge versetzt.

Es wird festgestellt, dass ein Zuckerverlust durch Adsorption an die ausfallenden Bleiverbindungen stattfindet.

Diese Adsorption macht eine Korrektur nötig, welche mit steigendem Gehalt an fettfreier Kakaomasse zunimmt.

Zur Berechnung der fettfreien Kakaomasse wird ein rasch ausführbares Verfahren der approximativen Fettbestimmung angegeben, welches da angebracht ist, wo der Fettgehalt nicht zu andern Zwecken genau bestimmt wird.

Ueber die physikalisch-chemischen Vorgänge beim Altern des Eiklars.

Von Dr. CH. SCHWEIZER.

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

Bechhold[1]) hat kürzlich wieder darauf hingewiesen, dass die Nahrungsmittel fast ausschliesslich aus kolloidalen Systemen bestehen, und dass ihre Zubereitung vorwiegend angewandte Kolloidchemie sei. Ausser Wasser, den anorganischen Salzen und einigen wenigen organischen kristalloiden Stoffen, wie zum Beispiel Zucker und Harnstoff, kommen im pflanzlichen wie auch im tierischen Organismus ja tatsächlich nur Kolloide vor. Wenn wir vom Wasser absehen, so überragen diese an Menge ganz ausserordentlich die Kristalloide.

Dies ist ganz besonders beim Ei der Fall, welches bekanntlich aus folgenden Hauptteilen besteht:

Schale	ca. 10 %
Eiklar	ca. 60 %
Eidotter	ca. 30 %

Während im Eidotter die ätherlöslichen Bestandteile vorherrschen, überwiegen im Eiklar die Eiweisskörper, wie aus folgender Zusammensetzung des Eiklars hervorgeht:

Wasser	ca. 87 %
Eiweiss	ca. 12 %
Stickstoffreie Extraktstoffe .	ca. 0,7 %
Aetherlösliche Bestandteile .	ca. 0,3 %

[1]) Kolloide in Biologie und Medizin, S. 190, Dresden u. Leipzig (1929).