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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 33 (1942)

Heft: 5-6

Artikel: Blausäurebestimmung in Wicken

Autor: Fellenberg, Th. von / Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983218

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: 01.07.2025

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

BLAUSÄUREBESTIMMUNG IN WICKEN

Von Dr. *Th. von Fellenberg*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Dr. O. Högl)

Die Blausäurebestimmung in Leguminosen nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch eignet sich gut für höhere Blausäuregehalte, wie sie etwa in Mondbohnen vorkommen. Bei den Wicken handelt es sich aber um bedeutend geringere Werte. Je niedriger der Gehalt ist, desto schwieriger wird die Titration im allgemeinen. Wird eine Grenzzahl für Blausäure festgesetzt, so ist eine grosse Präzision unerlässlich, keinesfalls dürfen die Werte zu hoch ausfallen.

In Frankreich werden Bohnen zum Konsum zugelassen, die nicht über 200 mg HCN im kg enthalten[1]). Im Schweiz. Lebensmittelbuch ist für Mahlprodukte, die begast worden sind, nur ein Zwanzigstel dieser Menge, 10 mg im kg, als Höchstgrenze festgelegt.

Die Bestimmungsmethode des Lebensmittelbuchs besteht nun darin, dass das zu untersuchende Material mit Wasser während 24 Stunden mazeriert wird, wobei das Phaseolunatin, das blausäurehaltige Glycosid, durch Emulsin in Aceton, Blausäure und Glucose gespalten wird nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_{12}O_6 + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + HCN.$$

Emulsin ist in allen unveränderten blausäurehaltigen Pflanzensamen enthalten, so dass die Abspaltung keine Schwierigkeiten bereitet. Es ist vermutlich auch stets in solcher Menge vorhanden, dass die Abspaltung längst nicht 24 Stunden benötigt. So stellte ich seinerzeit[2]) fest, dass bei Mondbohnen nach 1 Stunde bereits 81 %, nach 3 Stunden 95 % der Blausäure abgespalten waren.

Anders verhält es sich nun bei gekochten, gerösteten, vielleicht auch bei sonstwie veränderten Materialien. Hier ist das Emulsin zerstört, und es bildet sich bei der Mazeration keine Blausäure. Das Phaseolunatin ist aber nicht verschwunden; im Darm wird daraus glatt Blausäure abgespalten, wie *Robertson* und *Wynne*[3]) gezeigt haben. Zur Blausäurebestimmung in gekochten Mond-

bohnen setzten sie zerriebene süsse Mandeln als Emulsinlieferant zu und konnten danach die Blausäure auffinden, während diese bei der Mazeration ohne süsse Mandeln nicht abgespalten wurde.

Wenn die Blausäure durch Mazeration frei gesetzt ist, wird sie mit Wasserdampf in verdünnte Natronlauge überdestilliert. Man setzt nun einige Tropfen 10 %ige Kaliumjodidlösung und etwas Ammoniak zu und titriert sofort mit einer Silbernitratlösung, von welcher jeder cm^3 1 mg Blausäure entspricht. Es bildet sich eine in Ammoniak lösliche Doppelverbindung von Silbercyanid und Kaliumcyanid nach der Gleichung:

$$2\,KCN + AgNO_3 = (AgCN, KCN) + KNO_3.$$

Wenn die Blausäure vollständig gebunden ist, erzeugt der nächste Tropfen Silbernitratlösung eine Trübung von Silberjodid.

Da sich die erwähnte Doppelverbindung bildet, entspricht 1 Molekül Silbernitrat nicht einem, sondern zwei Molekülen Blausäure. In der 4. Auflage des Lebensmittelbuches ist irrtümlicherweise 1 cm^3 Silbernitratlösung 0,5 mg HCN gleichgesetzt statt 1 mg. Dieser Fehler, auf den uns seinerzeit Prof. Viollier aufmerksam machte, muss natürlich korrigiert werden.

Der Umschlag bei der Titration ist bei guter Beleuchtung bei grössern Blausäuremengen, also etwa bei Mondbohnen, befriedigend genau zu sehen, bei den sehr kleinen Mengen, die in Wicken vorkommen, bieten sich hingegen Schwierigkeiten. Die Gefahr ist vorhanden, dass man übertitriert. Ich möchte sogar behaupten, dass man regelmässig übertitriert.

Werden 20 g Material in Arbeit genommen, eine Menge, welche in einem 1 Literkolben bequem ohne Gefahr des Schäumens destilliert werden kann, so werden, falls die oben genannte Menge Blausäure von 10 mg im kg vorhanden ist, nur 0,2 cm^3 Silbernitratlösung benötigt, und zwar auf eine Flüssigkeitsmenge von 100 cm^3.

Setzt man bis zur beginnenden Trübung Silbernitrat zu, so hat man bereits soviel im Ueberschuss zugesetzt, wie der Trübung, also dem entstandenen Silberjodid entspricht. Um in einem Blindversuch in 100 cm^3 Flüssigkeit eine deutliche Trübung zu erhalten, musste ich bereits 0,25 cm^3 zufügen. Allerdings waren die Beleuchtungsverhältnisse wegen Bauarbeiten in unserm Laboratorium sehr ungünstige; bei guter Beleuchtung wäre weniger benötigt worden. Ich zog nun den Wert des Blindversuchs jeweilen von der verbrauchten Menge ab. Es ist aber klar, dass ein Verfahren nicht genau sein kann, bei welchem der Blindversuch schon soviel ausmachen kann wie die erwartete Menge, besonders noch, wenn, wie es hier der Fall ist, die Schärfe des Umschlags mit der Beleuchtung schwankt. Ich verzichte daher auf die Wiedergabe aller durch direkte Titration erhaltenen Resultate.

Eine absolut scharfe Titration lässt sich nun aber erreichen durch Verwendung eines Nephelometers. Ich benützte den Zeiss'schen Trübungsmesser. Man

misst zunächst die relative Trübung des mit Kaliumjodid und Ammoniak versetzten Destillates. Dann gibt man sukzessive kleine Mengen Silbernitratlösung zu und misst jedesmal den Trübungswert. So lange noch Blausäure da ist, erhält man ungefähr den Anfangswert mit kleinen Abweichungen nach oben und unten, die daher rühren, dass die allerkleinsten Trübungen, um die es sich hier handelt, überhaupt etwas schwierig zu messen sind. Sobald die Blausäure gebunden ist und unlösliches Silberjodid sich gebildet hat, steigt der Trübungswert ruckweise an. Man setzt nun noch 2—3 mal je 0,1 cm^3 Silbernitratlösung zu und misst die relative Trübung. Die Messung soll sofort nach Zusatz des Silbernitrats gemacht werden; denn das Silberjodid verändert seine Korngrösse rasch und die Trübung nimmt zu. So wurde in einem Fall die relative Trübung 65 gefunden. Als die Messung nach 10 Minuten wiederholt wurde, fand man schon den Wert 84. Bei normalem Arbeiten sind nun aber Fehler, die durch Aenderung der Korngrösse des Silberjodids entstehen, nicht zu befürchten.

Man trägt die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem ein und erhält zwei gerade oder nahezu gerade Linien, eine horizontale im Bereich des Blausäureüberschusses und eine stark geneigte im Bereich des Silberüberschusses. Der Schnittpunkt der beiden Geraden zeigt die Anzahl cm^3 Silbernitratlösung an, welche der vorhandenen Blausäure entspricht. Die Titration ist auf 0,01 cm^3, also auf 0,01 mg HCN in der angewendeten Probe scharf, bei Verwendung von 20 g Ausgangsmaterial also auf 0,5 mg pro kg, während bei der direkten Titration bedeutend grössere Fehler unterlaufen.

So genau nun aber auch die Titration an und für sich ist, so bietet die ganze Methode doch noch weitere Fehlermöglichkeiten, auf die wir nun kommen.

Es wird in der Literatur angegeben, die Destillate müssten sofort titriert werden. Um dies nachzuprüfen, wurden zwei Titrationen derselben Lösung im Abstand von 25 Minuten ausgeführt. Die Titrationen wurden diesmal mit Kirschlorbeerwasser statt mit dem Destillat von Wicken ausgeführt, und zwar verdünnte man 1 cm^3 Kirschlorbeerwasser mit 10 cm^3 0,1 n-Natronlauge und 90 cm^3 Wasser und setzte die gebräuchliche Menge Kaliumjodid und Ammoniak zu. Man fand bei sofortiger Titration im Nephelometer 1,05, nach 25 Minuten langem Stehen 0,96 mg HCN. Ein gewisser Verlust ist also eingetreten. Es ist somit richtig, dass die Titration unmittelbar nach der Destillation gemacht werden muss. Es empfiehlt sich auch, möglichst rasch zu destillieren. Trotzdem wird sich ein kleiner Verlust nicht vermeiden lassen. Er lässt sich aber herabsetzen durch Verwendung von nur 10 g Material statt 20 g, weil dadurch die Destillationszeit entsprechend abgekürzt wird. Um nicht weniger Silbernitratlösung verwenden zu müssen, machte man sie nur halb so stark wie vorher. Die Genauigkeit wird adurch nicht beeinträchtigt. Die Destillationszeit konnte bei Verwendung von nur 10 g und Abdestillieren von 50 statt 100 cm^3 Flüssigkeit auf etwas unter 6 Minuten heruntergedrückt werden. Wenn die Titration 4 Minuten dauert, ist die überdestillierende Blausäure nur etwa 10 Minuten mit dem alkalischen Milieu in Berührung gewesen.

Wenn nun gehofft wurde, durch diese rasche Destillation zu gleichartigen Resultaten zu gelangen, so wurde man leider enttäuscht. Es musste noch eine andere, schwerer wiegende Fehlerquelle vorhanden sein.

Bei den allerersten Bestimmungen pflegte man bei der Destillation eine kleine Flamme unter den Kolben zu stellen, damit sich nicht allzuviel Wasserdampf kondensiere. Da es aber allzuleicht geschah, dass der Kolbeninhalt anbrannte, verzichtete man bald auf die äussere Erhitzung. Man kam nun allmählich zu der Ueberzeugung, dass beim Einleiten des Dampfes nicht alle Teile des Breis gleichmässig erhitzt werden, da der entstehende Kleister die Wärmeübertragung hindert und den Dampf nicht überall durchlässt. Der Dampf streicht hauptsächlich durch die mittleren Teile des Kolbens und erhitzt die Randpartien nicht überall genügend, um alle Blausäure überzudestillieren. Das muss natürlich zu erheblichen Verlusten führen. Es schien daher doch notwendig, den Kolben während der Destillation von aussen zu erhitzen. Da dies mit direkter Flamme nicht geschehen kann, muss es im siedenden Wasserbad erfolgen. So erhielt man nun endlich doch bessere Resultate, obgleich auch bei dieser Arbeitsweise Fehler nicht ganz ausgeschlossen sind. Deshalb sind die Bestimmungen stets doppelt auszuführen.

Die Resultate, die im Folgenden wiedergegeben werden, sind also auf folgende drei Arten erhalten worden:

1. durch Destillation von 20 g Material ohne direktes Erhitzen des Kolbens,
2. durch Destillation von 10 g Material auf gleiche Weise,
3. durch Destillation von 10 g unter gleichzeitigem Erhitzen des Kolbens.

Vorwegnehmen möchte ich eine Serie von Versuchen, die alle mit ein und demselben Wickenmehl ausgeführt wurden, um folgende Spezialfragen zu prüfen:

1. Ist es möglich, wie dies von gewissen Autoren behauptet wird, die Blausäure durch sofortige Destillation, also ohne zu mazerieren, mit 1%iger Weinsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure abzuspalten und wird diese Abspaltung etwa begünstigt durch Katalysatoren, wie Kupfer? Lässt sich die Abspaltung durch Lauge bewerkstelligen?

2. Wenn über Nacht mazeriert wird, um das vorhandene Emulsin wirken zu lassen, ist es dann zweckmässig, das Wasser durch 1%ige Weinsäure zu ersetzen?

3. Wie verhält es sich mit der Abspaltung der Blausäure nach vorhergehendem Aufkochen oder nach vorhergehendem Rösten des Wickenmehls, wenn entweder nur in wässriger Suspension mazeriert oder wenn mit Zusatz von süssen Mandeln (Emulsin) mazeriert wird?

Diese Bestimmungen wurden mit 10 g Wickenmehl ausgeführt. Es wurde mit 60 cm^3 Wasser behandelt. Abdestilliert wurden 50 cm^3 Flüssigkeit unter Vorlage von 5 cm^3 0,1 n-Natronlauge, wobei der Kolbeninhalt nicht direkt erhitzt wurde. Die Titration geschah im Trübungsmesser von Zeiss.

		mg HCN im kg
1 a)	Das Mehl wird 28 Stunden mazeriert	88,8
1 b)	Uebergiessen mit 1%iger Weinsäure und sofortige Destillation	14,7
1 c)	Uebergiessen mit 0,2 n-H_2SO_4 und sofortige Destillation	5,1
1 d)	Uebergiessen mit 0,2 n-H_2SO_4, Zusatz von 5 mg krist. $CuSO_4$, sofortige Destillation	3,7
1 e)	15 Minuten lange Behandlung mit 0,2 n-NaOH, Ansäuern, mit H_2SO_4, Destillation	5,5
2	Mazerieren über Nacht mit 1%iger Weinsäure	49,5
3 a)	Uebergiessen mit siedendem Wasser, Aufkochen, über Nacht mazeriert	0
3 b)	Gleiche Behandlung, aber mit 2,5 g gerasp. Mandeln mazeriert	75,3
3 c)	Mehl trocken rösten, dann mazerieren	0
3 d)	Dasselbe geröstete Mehl mit 2,5 g Mandeln mazeriert	17,5
3 e)	Mehl mit Wasser Anteigen, wobei Geruch nach HCN auftritt, Trocknen, bei 200° hellbraun Rösten, dann mazerieren	0
3 f)	Dasselbe geröstete Mehl mit Zusatz von Mandeln mazeriert	0,5

Daraus ergeben sich folgende Resultate:

1. Die Blausäure lässt sich weder durch Erhitzen mit 1%iger Weinsäure, noch mit 0,2 n-Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Kupfersulfat, noch durch Stehenlassen mit 0,2 n-Natronlauge abgespalten. Wenn dabei kleine Blausäuremengen gefunden werden, dann deshalb, weil das Emulsin zu Beginn des Erhitzens noch bis zu einem gewissen Grade einwirken konnte.

2. Mazerieren mit 1%iger Weinsäure statt mit Wasser führt zu grossen Verlusten; das Emulsin arbeitet besser in wässriger Lösung.

3. Beim Uebergiessen des Mehls mit siedendem Wasser und sofortigem Aufkochen, ebenso beim Rösten des trockenen oder des mit Wasser angeteigten Mehls wird das Emulsin zerstört, so dass beim nachherigen Mazerieren mit Wasser keine Blausäure abgespalten wird. Setzt man aber nach *Robertson* und *Wynne* (l. c.) Emulsin zu, so erhält man bei dem mit Wasser aufgekochten Mehl nahezu den ganzen Betrag an Blausäure wieder. Im trocken gerösteten Mehl findet man ca. 20 % der Blausäure wieder, im vorher befeuchteten höchstens eine Spur, da die Blausäure hier bereits beim Anteigen in Freiheit gesetzt worden ist.

Im Folgenden mögen nun die nach den erwähnten Modifikationen des Verfahrens erhaltenen Werte wiedergegeben werden. Ich werde alle Zahlen anführen, auch die ganz schlechten, da gerade sie unsere frühern Ausführungen erläutern.

Die römischen Zahlen bedeuten:

I. Durch Verarbeitung von 20 g Material ohne äusseres Erhitzen des Kolbens,
II. Durch Verarbeitung von 10 g Material auf gleiche Weise,
III. Durch Verarbeitung von 10 g Material unter Erhitzen des Kolbens im Wasserbad erhaltene Resultate.

Die Zahlen bedeuten wieder mg HCN im kg.

	I	II	III
1. Wickenmehl K	66,0, 66,5	88,8	84,7, 88,0
Dasselbe Mehl mit 25 mg HCN			99,5 (ber. 113)
2. Wickenmehl B	46,5, 18,0	15,0, 17,0	26,0, 37,0, 38,5
3. Wickenmehl L		46,0	55,6
4. Wicken aus Getreideunkrautsamen	25,0	35,0	33,7
5. Vicivan, präpariertes Wickenmehl	9,5	14,0	21,0, 20,0
6. Vicivan, geröstet	19,5	10,8	18,0, 16,3

Bei dem Mehl Nr. 1 stimmen die Werte II und III gut überein, während I zwei unter sich übereinstimmende, aber um 24 % zu niedrige Werte liefert. Der Zusatz von HCN, der in Form von Kirschlorbeerwasser geschah, ergab bei Verfahren III einen Fehlbetrag von 11 %.

Bei Mehl Nr. 2 stimmen zwei von drei Werten nach III gut überein, nach I erhält man einen höher liegenden Wert, der etwas unsicher erscheint; nach II sind die Werte um mehr als die Hälfte zu niedrig.

Bei Mehl Nr. 4 stimmen die Werte nach II und III befriedigend. Beim präparierten Wickenmehl Nr. 5 sind die Werte nach III am höchsten, bei Nr. 6 stimmen I und ein Wert von III befriedigend, ein weiterer Wert nach III ist etwas niedriger.

Im ganzen sind die nach III erhaltenen Werte am höchsten und am vertrauenerweckendsten. Das Erhitzen des Kolbens im Wasserbad während der Destillation ist somit notwendig.

Die angewendete Methodik möge nun noch im Zusammenhang folgen.

Methodik der Blausäurebestimmung in Wickenmehl

Reagentien: 85 %ige Phosphorsäure, 0,25 n-Natronlauge, 25 %iges Ammoniak, 10%ige Kaliumjodidlösung, Silbernitratlösung von 1,565 g im kg.

10 g Wickenmehl werden in einem 500 cm³ Stehkolben mit 60 cm³ Wasser übergossen, der Kolben luftdicht verkorkt und bis am nächsten Tag stehen gelassen. Falls es sich um erhitztes, geröstetes oder sonstwie fabrikatorisch verändertes Material handelt oder handeln kann, werden 2,5 g geraspelte süsse Mandeln als Emulsinquelle zugesetzt.

Am nächsten Tag werden einige Tropfen Phosphorsäure zugesetzt, der Kolben wird in ein siedendes Wasserbad gestellt und die Blausäure mit Wasserdampf in eine Vorlage überdestilliert, die 5 cm^3 0,25 n-Natronlauge enthält. Die Dampfentwicklung hat mit möglichst grosser Flamme, also möglichst rasch zu erfolgen. Man destilliert 50 cm^3 über und schreitet dann sofort zur Titration. Das Destillat wird mit einigen Tropfen Kaliumjodidlösung und 0,25 cm^3 Ammoniak versetzt und in ein 75 cm^3 fassendes Becherglas gegossen, worauf im Zeiss'schen Trübungsmesser die relative Trübung festgesellt wird. Man lässt nun aus einer in $^1/_{100}$ cm^3 eingeteilten Mikrobürette Silbernitratlösung in Anteilen von 0,1 cm^3 zufliessen, rührt jedesmal mit einem Glasstab um und misst die relative Trübung. Solange noch Blausäure im Ueberschuss vorhanden ist, bleibt die relative Trübung mit kleinen Schwankungen gleich. Sobald die Blausäure verbraucht ist, steigt die Trübung durch Bildung unlöslichen Silberjodids stark an. Man macht dann noch 2—3 weitere Zusätze.

Die Messungen sollen vom Moment der Trübungssteigerung an ziemlich rasch erfolgen, da das Silberjodid seine Korngrösse verändert und die Trübung beim Stehenlassen zunimmt.

Die erhaltenen Trübungswerte trägt man in ein Koordinatensystem ein und erhält so zwei Grade, eine horizontale im Bereich des Blausäureüberschusses und eine geneigte im Bereich des Silberüberschusses. Der Schnittpunkt der beiden Geraden zeigt die Anzahl cm^3 Silbernitratlösung an, welche der vorhandenen Blausäure entsprechen. Jeder cm^3 entspricht 0,5 mg HCN in den angewendeten 10 g Ausgangsmaterial oder 50 mg HCN pro kg Ausgangsmaterial.

Falls kein Trübungsmesser vorhanden ist, verwendet man 25 g Ausgangsmaterial, destilliert die entsprechende Menge aus einem 1-Literkolben ab und achtet bei der Titration auf gute seitliche Beleuchtung (Verwendung einer Sammellinse). Darauf führt man einen Blindversuch mit derselben Menge Wasser, Natronlauge, Ammoniak und Kaliumjodid aus, titriert ihn auf dieselbe Trübung wie den Hauptversuch und zieht den Silbernitratverbrauch ab. Die Genauigkeit erreicht aber nicht diejenige im Trübungsmesser.

Zusammenfassung

Bei Anwendung der Methode der Blausäurebestimmung in Leguminosen des Lebensmittelbuchs zeigt es sich, dass diese Methode auf Wickenmehl wegen der geringen, hier in Betracht fallenden Blausäuremengen nicht ohne weiteres anwendbar ist.

Es wird empfohlen, die Titration im Zeiss'schen Trübungsmesser vorzunehmen, wobei der Endpunkt mit aller erforderlichen Schärfe zu erfassen ist.

Das Abdestillieren der Blausäure hat möglichst rasch zu erfolgen, weil die Resultate durch längere Einwirkungsdauer der Reagentien erniedrigt werden.

Die Destillation hat im siedenden Wasserbad zu erfolgen.

Résumé

Il a été reconnu que le dosage de l'acide cyanhydrique dans les légumineuses, indiqué dans le Manuel suisse des denrées alimentaires, ne pouvait pas être appliqué sans autre à la farine de vesces à cause des très petites quantités d'acide cyanhydrique entrant en ligne de compte. Il est recommandé par conséquent de procéder au titrage dans le néphélomètre de Zeiss, ce qui permet de saisir le point final de la réaction avec toute la précision désirable.

La distillation de l'acide cyanhydrique doit se faire dans un bain-marie bouillant et le plus rapidement possible, car une action prolongée des réactifs donne des résultats trop faibles.

Literatur

[1]) Abderhalden, Handb. d. biochem. Arb. Nahr. u. Gen. S. 133.
[2]) Th. v. Fellenberg, diese Mitt. *11*, 170, 1920.
[3]) A. Robertson und A. J. Wynne, Z. anal. Ch. *44*, 735, 1905.