

# Versuche zur Bestimmung der Milchsäure durch Oxydation

Autor(en): **Schuppli, O. / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **10 (1919)**

Heft 1

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984188>

## **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.

de deux; de même dans le cas d'un zwieback<sup>1)</sup> avec une forte teneur en graisse nous avons également pu obtenir des résultats utilisables en ne partant que d'un demi-gramme et en maintenant trois minutes à l'ébullition.

Nous indiquons d'autre part quelques-uns des résultats que nous avons obtenu avec cette méthode (p. 43).

Nous croyons donc que les résultats obtenus sont encore suffisamment exacts, spécialement pour les farines et les pains de composition ordinaire, pour une méthode qui, dans certaines cas spéciaux, est peut-être un peu moins exacte que les méthodes couramment employées jusqu'ici, mais qui présente le grand avantage d'être beaucoup plus rapide et d'être également applicable aux farines comme au pain. Dans la pratique l'on pourra se contenter d'indiquer les résultats arrondis à une seule décimale, ce qui correspondra du reste beaucoup mieux à la vraie limite d'exactitude que l'on peut attendre de cette méthode.

*Résumé:* 1 gramme de farine ou de pain séché et finement pulvérisé est chauffé avec de l'acide chlorhydrique de 1 : 1 pendant deux minutes à l'ébullition, dans un tube de *Bondzynski* modifié (pour des produits ayant une grande teneur en graisse ou en cellulose, ne prendre que 0,5 g. et chauffer 3 minutes); on ajoute un mélange de parties égales d'éther de pétrole et d'éther éthylique; on agite 5 minutes puis centrifuge pendant 10 minutes. On prélève 20 ou 25 cm<sup>3</sup> du liquide clair, les évapore dans un ballon taré, pèse le résidu et en calcule la teneur en graisse.

### **Versuche zur Bestimmung der Milchsäure durch Oxydation.**

Von O. SCHUPPLI.

(Aus dem chem. Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes,  
Vorstand: F. Schaffer.)

Zur Bestimmung der Milchsäure in Gegenwart anderer organischer Säuren hat *P. Szeberenyi*<sup>2)</sup> eine Methode veröffentlicht, nach welcher die Milchsäure durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Essigsäure, CO<sub>2</sub>, und H<sub>2</sub>O oxydiert wird, die andern organischen Säuren, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure etc. dagegen vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Die gebildete Essigsäure wird durch Destillation mit Wasserdampf isoliert, mit  $\frac{N}{10}$ -Lauge titriert und auf Milchsäure umgerechnet. Nach obigem Autor werden auf diese Weise 97 % der vorhandenen Milchsäure zu Essigsäure, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxydiert, 3 % dagegen vollständig zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> Voir tablelle.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem., 1917, 56, 505.

Es wurden zuerst diese Versuche mit wässrigen Lösungen der Säuren nachgeprüft. An Stelle des teuren Chromtrioxyds verwendete man eine äquivalente Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure. In einer wässrigen Lösung käuflicher Milchsäure, in der durch längeres Kochen am Rückflusskühler das Anhydrid verseift worden war, ermittelte man den Gehalt durch Titration mit NaOH zu 11,24 ‰. Zur Bestimmung der Milchsäure durch Oxydation zu Essigsäure wurden je 25 cm<sup>3</sup> Lösung mit 5 g Kaliumbichromat und 20 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (1:1) ca. ¼ Stunde am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert und titriert. Man fand in 2 Bestimmungen:

Milchsäure: 10,89 ‰ d. h. 96,9 % wiedergefunden.  
 10,96 ‰ d. h. 97,5 % »

In einigen weiteren Versuchen setzte man zu je 25 cm<sup>3</sup> der obigen Milchsäurelösung noch 25 cm<sup>3</sup> einer wässrigen Lösung von:

2 ‰ Weinsäure  
 2 ‰ Aepfelsäure  
 0,5 ‰ Bernsteinsäure  
 0,5 ‰ Zitronensäure.

Nach der Oxydation wurde gefunden:

Milchsäure: 10,76 ‰ d. h. 95,8 % wiedergefunden  
 11,34 ‰ d. h. 100,9 % »  
 11,29 ‰ d. h. 100,5 % »

Wie die Resultate zeigen, entsteht also aus den vier zuletzt genannten Säuren durch Oxydation mit Chromsäure so gut wie keine Essigsäure, denn die Erhöhung der Resultate liegt im Durchschnitt innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungen.

Im folgenden wurde nun versucht, auf gleiche Weise die Milchsäure in Wein, eventuell auch in Obstwein zu bestimmen.

Pro Bestimmung verwendete man 50 cm<sup>3</sup> des Getränkes, destillierte die schon vorhandene Essigsäure und damit auch den Alkohol nach der Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches ab, und behandelte den Rückstand wie oben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. In einem Weisswein (Spanier) erhielt man folgende Werte für Milchsäure bei Anwendung von 6 g Kaliumbichromat und 18 g konzentrierter Schwefelsäure:

2,46 ‰, 2,11 ‰, 2,39 ‰ und 2,48 ‰.

Bei der Bestimmung nach Möslinger:

1,64 ‰ und 1,74 ‰.

Die durch die Oxydationsmethode erhaltenen Zahlen sind bedeutend höher als die nach Möslinger gefundenen, stimmen aber (mit Ausnahme der zweiten) ziemlich gut unter sich überein. Dass zur Oxydation genügend Bichromat zugegen war, zeigte die braunrote Farbe des Rückstandes.

Gar nicht übereinstimmende Werte erhält man aber bei Versuchen mit verschiedenen Mengen Oxydationsmittel, wie nachfolgende Zahlen an einem Waadtländer Weisswein zeigen:

| Vers.<br>Nr. | Angewandte Mengen in g von |                 | Gefunden<br>‰ Milchsäure |
|--------------|----------------------------|-----------------|--------------------------|
|              | Kaliumbichromat            | Schwefelsäure   |                          |
| 1            | 6                          | 9 <sup>1)</sup> | 5,36                     |
| 2            | 6                          | 18              | 4,98                     |
| 3            | 8                          | 15              | 4,20                     |
| 4            | 10                         | 15              | 2,99                     |
| 5            | 10                         | 15              | 2,54                     |
| 6            | 10                         | 15              | 2,81                     |
| 7            | Nach Möslinger bestimmt:   |                 | 1,85                     |

Auch für diese Versuche sei zum vorneherein bemerkt, dass schon bei Anwendung der kleinsten Menge Bichromat, nämlich 6 g auf 50 cm<sup>3</sup> Wein, die Flüssigkeit nach der Oxydation einen Ueberschuss an Oxydationsmittel aufwies. Steigert man nun die Menge desselben, so erhält man immer kleinere Werte für die nachher titrierte Essigsäure und somit auch für die vorhandene Milchsäure. Dies kann wohl nur darin liegen, dass gewisse Extraktbestandteile des Weines durch die Chromsäure zu Säuren oxydiert werden, die nachher mit Wasserdampf flüchtig sind, und dann bei der Titration Milchsäure vortäuschen. Erst durch sehr grossen Ueberschuss an Bichromat werden diese flüchtigen Säuren mehr oder weniger vollständig zu Kohlensäure oxydiert. Aus diesem Grunde wird man auch nie zu guten Uebereinstimmungen der Resultate gelangen. Diese Vermutung wurde bestätigt durch das Verhalten einer Rohrzuckerlösung bei der Oxydation mit Bichromat, wie folgender Versuch zeigt:

50 cm<sup>3</sup> 1%ige Saccharoselösung wurden mit der zur Oxydation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O nötigen theoretischen Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert. (Auf 1 Mol Rohrzucker 8 Mole K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 32 Mole H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.) Die Titration der gebildeten flüchtigen Säure erforderte 26,1 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$ -NaOH, was 4,70‰ scheinbar vorhandener Milchsäure entspricht! In einem Parallelversuch wurde dieselbe Zuckermenge mit der doppelten Menge Bichromat und Schwefelsäure oxydiert, also auf 1 Mol Zucker 16 Mole K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 64 Mole H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genommen. Die hier entstehende flüchtige Säure war sehr gering, sie betrug nur 0,09‰.

Um das Verhältnis von Oxydationsmittel zu Wein noch zu vergrössern, wurden noch einige Versuche gemacht, wo nur 10 cm<sup>3</sup> Wein zur Anwendung kamen; diese wurden mit 3 bzw. 6 g Kaliumbichromat behandelt. In einem Walliserwein fand man:

|   |                   |
|---|-------------------|
| Nach Möslinger . . . .  | 2,83 ‰ Milchsäure |
| Mit 3 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . | 4,50 ‰ »          |
| » 6 » » . . . .   | 3,74 ‰ »          |

<sup>1)</sup> 1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mehr als theoretisch erforderlich für 6 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Also auch hier, wo bereits mit 3 g Bichromat auf 10 cm<sup>3</sup> Wein ein sehr grosser Ueberschuss an ersterm vorhanden war, erreichte man das Ende der Oxydation nicht; denn mit 6 g Bichromat sank der Wert für Milchsäure noch um fast 0,8 ‰.

Schliesslich wurde noch versucht, durch Zusätze von kleinen Mengen Kupfer- und Mangansalzen die Wirkung des Oxydationsmittels zu erhöhen; doch war auch dies leider ohne Erfolg.

So befriedigende Resultate die Methode liefert zur Bestimmung der Milchsäure neben Aepfelsäure, Weinsäure etc. in wässrigen Lösungen, so sind dieselben ganz unzuverlässig bei Anwendung der Methode für Wein, denn das Verfahren gibt hier, je nach der Menge des angewandten Oxydationsmittels und der Art der Extraktbestandteile, ganz unsichere Werte.

### **Das Vollmehl-Typmuster vom Dezember 1918.**

(Aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes,  
Vorstand: F. Schaffer.)

Auf Wunsch des eidgenössischen Brotamtes wurde auch ein Typmuster analysiert, das für die Beurteilung des Mehles aus Inlandgetreide bis auf weiteres massgebend ist. Zuhanden der Untersuchungsanstalten veröffentlichen wir das Ergebnis auch dieser Untersuchung.

|  |          |
|--|----------|
| Wasser (Feuchtigkeit) . . . . .            | 14,70 ‰  |
| Rohprotein . . . . .                       | 11,62 »  |
| Fett (Aetherextrakt) . . . . .             | 1,64 »   |
| Kohlenhydrate (Stärke, Dextrin etc.) . . . | 69,55 »  |
| Rohfaser . . . . .                         | 1,18 »   |
| Mineralstoffe . . . . .                    | 1,31 »   |
|  | <hr/>    |
|  | 100,00 ‰ |
| Säuregrad . . . . .                        | 4,3      |

Trotz der dunklen Farbe wird das Brot aus diesem Mehle meistens als recht schmackhaft bezeichnet und weisseren Brotsorten eher vorgezogen. Es wäre zu wünschen, dass das infolge des Krieges notwendig gewordene Mahlverfahren wenigstens teilweise beibehalten würde.