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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 10 (1919)

Heft: 1

Artikel: Versuche zur Bestimmung der Milchsäure durch Oxydation

Autor: Schuppli, O. / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984188

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: 11.07.2025

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

de deux; de même dans le cas d'un zwieback[1]) 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 appliquable 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 aujoute 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^3 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 andrer organischer Säuren hat *P. Szeberenyi*[2]) eine Methode veröffentlicht, nach welcher die Milchsäure durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu Essigsäure, CO_2, und H_2O oxydiert wird, die andern organischen Säuren, Aepfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure etc. dagegen vollständig zu CO_2 und H_2O. 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_2 und H_2O oxydiert, 3 % dagegen vollständig zu CO_2 und H_2O.

[1]) Voir tabelle.

[2]) 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 cm³ Lösung mit 5 g Kaliumbichromat und 20 cm³ 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 cm³ der obigen Milchsäurelösung noch 25 cm³ 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 cm³ 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. Nr.	Angewandte Mengen in g von Kaliumbichromat	Angewandte Mengen in g von Schwefelsäure	Gefunden ‰ Milchsäure
1	6	9 [1])	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 cm³ 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 cm³ 1%ige Saccharoselösung wurden mit der zur Oxydation zu CO_2 und H_2O nötigen theoretischen Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert. (Auf 1 Mol Rohrzucker 8 Mole $K_2Cr_2O_7$ und 32 Mole H_2SO_4.) Die Titration der gebildeten flüchtigen Säure erforderte 26,1 cm³ $\frac{n}{10}$-NaOH, was 4,70 ‰ scheinbar vorhandener Milchsäure entspricht! In einem Parallelversuch wurde dieselbe Zuckermenge mit der doppelten Menge Bichromat uud Schwefelsäure oxydiert, also auf 1 Mol Zucker 16 Mole $K_2Cr_2O_7$ und 64 Mole H_2SO_4 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 cm³ Wein zur Anwendung kamen; diese wurden mit 3 bezw. 6 g Kaliumbichromat behandelt. In einem Walliserwein fand man:

Nach Möslinger	2,83 ‰	Milchsäure
Mit 3 g $K_2Cr_2O_7$ . . .	4,50 ‰	»
» 6 » » . . .	3,74 ‰	»

[1]) 1 g H_2SO_4 mehr als theoretisch erforderlich für 6 g $K_2Cr_2O_7$.

Also auch hier, wo bereits mit 3 g Bichromat auf 10 cm³ 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 wässerigen 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 »
	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.