

Bleiessig, ein mangelhaftes Klärungsmittel bei gravimetrischen Zuckerbestimmungen

Autor(en): **Hadorn, H. / Jungkunz, R.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **41 (1950)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **26.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983756>

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.

Bleiessig, ein mangelhaftes Klärungsmittel bei gravimetrischen Zuckerbestimmungen

Von *H. Hadorn* und *R. Jungkuntz*

(Laboratorium V. S. K. Basel)

Zur Klärung wässriger Extrakte aus Lebensmitteln oder von Pflanzensäften vor der Zuckerbestimmung wird meistens Bleiessig verwendet. Das schweiz. Lebensmittelbuch schreibt diese Art der Klärung für Fruchtsäfte, Obstsäfte, Konfitüren, Traubensäfte, sowie für Weine, Süssweine und Essig vor. Doch wurde schon vor mehr als 40 Jahren wiederholt darauf hingewiesen, dass Bleiessig kein ideales Klärungsmittel ist, weil der ausfallende Bleiniederschlag wechselnde Mengen Zucker zurückhält. Im folgenden sollen einige dieser Arbeiten zitiert werden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben.

Bereits 1899 hat *Pellet*¹⁾ beobachtet, dass beim Klären von zuckerhaltigem Urin mit basischem Bleiacetat in gewissen Fällen ein Teil der Glucose in den Bleiniederschlag gelangt.

*Prinsen-Geerligs*²⁾ gibt bekannt, dass bei der Klärung invertzuckerhaltiger Lösungen mit Bleiessig in neutraler Lösung ein Teil der Fructose vom Bleiniederschlag mit niedergerissen wird.

*Hugh-Bryan*³⁾ bestätigt diese Ergebnisse und bringt weitere Untersuchungsergebnisse zur Kenntnis, die zeigen, dass basisches Bleiacetat sehr grosse Mengen von Glucose und Fructose mitfällt. Durch neutrales Bleiacetat werde dagegen praktisch kein reduzierender Zucker ausgefällt.

*Lelsy*⁴⁾ ist jedoch der Ansicht, dass sich die Klärung mit Bleiessig trotz ihrer grossen Mängel und Fehlermöglichkeiten derart eingebürgert habe, dass sie schwerlich wieder aufgegeben werden kann. Bei sorgfältigem Einhalten einheitlicher (rein empirischer) Arbeitsvorschriften, werden die Unterschiede in den Ergebnissen so gering, dass sie für die Praxis nicht in Betracht kommen. Durch Zusatz von Essigsäure sollen sich Zuckerverluste weitgehend vermeiden lassen.

Nach *Prinsen-Geerligs*⁵⁾ ist möglichst darauf zu achten, dass ein Überschuss an Bleiessig vermieden wird.

Englis und *Chuk Yee Tsang*⁶⁾ befassen sich ebenfalls mit den Verlusten an Zucker, welche beim Klären mit Bleiessig auftreten. Bei der oft empfohlenen Entbleiung des geklärten Filtrates mit Kaliumbichromat, Dinatriumphosphat, Kaliumsulfat, Kaliumnatriumtartrat, Natriumcarbonat und Gerbsäure treten ebenfalls beträchtliche Verluste an Zucker auf (1—35 %). Am kleinsten sind die Verluste bei Verwendung von Dinatriumphosphat als Entbleiungsmittel.

*Iyengar*⁷⁾ klärte alkoholische Extrakte aus Blättern vor der Zuckerbestimmung mit basischem oder neutralem Bleiacetat und fand je nach Klärungsart schwankende Zuckergehalte.

Eigene Untersuchungen

Für die Zuckerbestimmung in Konfitüren⁸⁾ haben wir zunächst die vom Lebensmittelbuch vorgeschlagene Methode, bei welcher mit Bleiessig geklärt wird, angewandt. Bei hausgemachten Konfitüren war sie gut brauchbar. Die Methode versagte jedoch bei denjenigen Handelskonfitüren, welche ziemliche Mengen

Tabelle 1
Zuckerbestimmungen nach verschiedenen Klärverfahren

Klärung der Lösung	mit 1 cm ³ Bleiessig pro 100 cm ³ Lösung	mit 2 cm ³ Bleiessig pro 100 cm ³ Lösung	nach Halphen 0,5 g CaCO ₃ 0,25 g Bleiacetat pro 100 cm ³	nach Carrez je 0,5 cm ³ Lösg. I u. II pro 100 cm ³
<i>Untersuchungsmaterial:</i>				
Erdbeer-Konfitüre Zucker nach Inversion ‰	69,5	—	71,9	71,8
Kirschen-Konfitüre Zucker nach Inversion ‰	67,8	—	68,5	69,1
Aprikosen-Konfitüre Zucker nach Inversion ‰	71,6	—	72,8	—
Erdbeer-Konfitüre Zucker vor Inversion ‰	28,9	—	29,4	—
Zucker nach Inversion ‰	69,5	—	71,9	—
Kirschen-Konfitüre Zucker vor Inversion ‰	23,2	—	24,1	—
Zucker nach Inversion ‰	67,8	—	68,5	—
Himbeer-Konfitüre mit 27 ‰ Stärkesirup Zucker vor Inversion ‰			40,4	40,2
Zucker nach Inversion ‰	nicht filtrierbar	nicht filtrierbar	59,4	58,9
Modellmischung mit 72 ‰ Saccharose Zucker nach Inversion ‰	70,7	70,5	72,2 71,9	72,1
Orangensaft selbst gepresst Zucker nach Inversion g/l	85,9	84,8	—	86,0
Italienischer Mistella direkt reduzierender Zucker g/l	188,0 188,2	186,6	188,0	189,5

Stärkezucker enthielten. Man bekam wohl nach der Klärung mit Bleiessig ein mehr oder weniger klares Filtrat, aber das ausfallende Kupfer(I)oxyd liess sich nur schwer, in einzelnen Fällen überhaupt nicht durch das *Allihn'sche* Röhrchen abfiltrieren. Der Niederschlag war sehr feinkörnig und schleimig und enthielt vermutlich Dextrine oder Spuren von nicht ganz abgebauter Stärke. Wir waren daher gezwungen, nach einem anderen Klärungsverfahren zu suchen. Gut bewährt haben sich bei dextrinhaltigen Zuckerwaren das Klärverfahren nach *Carrez* ⁹⁾ (Kaliumferrocyanid und Zinkacetat), sowie dasjenige von *Halphen* ¹⁰⁾ (Calciumcarbonat und Bleiacetat). Beide Methoden waren bei allen Konfitüren anwendbar, ergaben aber regelmässig um 1—2 % höhere Zuckergehalte als die Bleiessigklärung.

In der Tabelle 1 sind einige solcher Beispiele aufgeführt. Aus diesen Zahlen geht auch hervor, dass die Verluste an Zucker um so grösser sind, je mehr Bleiessig zur Klärung verwendet wird, wodurch die Angaben der Literatur bestätigt werden.

Der Beweis, dass man in den nach *Carrez* oder *Halphen* geklärten Lösungen richtige Werte findet, wurde an einer konfitüreähnlichen Modellmischung erbracht. Diese hatte folgende Zusammensetzung:

Saccharose	=	72,0 %	prim. Kaliumphosphat	=	0,4 %
Äpfelsäure	=	0,8 %	Tannin	=	0,4 %
Zitronensäure	=	0,8 %	Wasser	=	25,6 %

25 g dieser Mischung wurden in einem Messkolben auf 500 cm³ verdünnt. Je 20 cm³ dieser Lösung wurden in 100 cm³ Messkölbchen abpipettiert, mit n-Salzsäure invertiert, dann nach verschiedenen Verfahren geklärt und in je 25 cm³ des Filtrates der Zucker bestimmt.

Wir fanden dabei folgende Werte, berechnet als Saccharose:

	%	Differenz %	Abs. Fehler in %
Theoretischer Wert	72,00	—	—
Klärung mit 1 cm ³ Bleiessig Filtrat nicht entbleit	70,72	— 1,28	— 1,8
Klärung mit 2 cm ³ Bleiessig Filtrat nicht entbleit	70,48	— 1,52	— 2,1
Klärung mit 2 cm ³ Bleiessig Filtrat mit Na ₂ SO ₄ entbleit	70,20	— 1,80	— 2,5
Klärung nach <i>Halphen</i>	72,16	+ 0,16	+ 0,2
(0,4 g CaCO ₃ + 0,25 g Bleiacetat)	71,92	— 0,08	— 0,1
Klärung nach <i>Carrez</i>			
(je 0,5 cm ³ Lösung I und II)	72,12	+ 0,12	+ 0,2

In den mit Bleiessig geklärten Lösungen werden zu niedrige Werte, in den nach *Carrez* oder *Halphen* geklärten dagegen nahezu die theoretischen Resultate gefunden. Die Klärung nach *Halphen* hat sich besonders bei Konfitürenuntersuchungen⁸⁾ bewährt.

Die Klärung nach *Carrez* lässt sich auch in allen anderen Fällen, wo das Lebensmittelbuch Bleiessig vorschreibt, erfolgreich anwenden. Gefärbte Lösungen werden zwar durch *Carrez*-Lösung nicht immer vollständig entfärbt, was aber bei der gravimetrischen Zuckerbestimmung nicht stört, da diese Spuren von Farbstoffen *Fehling'sche* Lösung nicht reduzieren. Wir haben nach dieser Methode ausser bei Konfitüren, auch bei Fruchtsäften, Sirup, Süssweinen, Essig und Wein gute Resultate erhalten. Bei Wein und Essig, welche in der Regel nur wenig Zucker enthalten, findet man nach der Klärung mit Bleiessig in einigen Fällen beträchtlich niedrigere Resultate, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist.

	Klärung mit Bleiessig nach Lebensmittelbuch	Klärung nach <i>Carrez</i>
Italienischer Rotwein, Invertzucker g/l	14,0	14,7
	13,9	14,6
Weinessig rot A, Invertzucker g/l	0,93	1,62
		1,63
Weinessig rot B, Invertzucker g/l	0,78	0,86

Die Klärung nach *Carrez* ist einfach und zuverlässig und sollte daher in der neuen Auflage des Lebensmittelbuches an Stelle der Bleiessigklärung vorgeschrieben werden. Bleiessig hat neben dem Nachteil, dass er wechselnde Mengen von Zucker ausfällt, auch die unangenehme Eigenschaft, alle Glaswaren, vor allem die Pipetten, mit einem fest anhaftendem, schwer löslichen Niederschlag von basischen Bleisalzen zu verschmutzen.

Zum Experimentellen

Von Konfitüren wurde zunächst eine 5 %ige Stammlösung bereitet und 20 cm³ davon (entsprechend 1 g Konfitüre) in einen 100-cm³-Messkolben abpipettiert. Von Fruchtsäften wurden je 10 cm³, von Süssweinen eine genau abgewogene Menge (4—5 g) verwendet^{*)}. Die Zuckermenge pro Ansatz im 100 cm³ Messkölbchen soll höchstens 0,8 g betragen. Die Lösung wurde nun mit Wasser auf 50 cm³ verdünnt.

Die Inversion der Saccharose erfolgte in bekannter Weise durch Zusatz von 1 cm³ n-HCl pro 50 cm³ Lösung und 30 Minuten langes Erhitzen im siedenden Wasserbad.

^{*)} Bei Wein und Essig wurde nach den Vorschriften des Lebensmittelbuches verfahren, mit der Abänderung, dass statt Bleiessig mit einer entsprechenden Menge *Carrez*-Lösung geklärt wurde. Wir versetzten beispielsweise 50 cm³ Wein nach dem Neutralisieren und Abdampfen des Alkohols statt mit 5 cm³ Bleiessig mit je 2,5 cm³ *Carrez*-Lösung und verdünnten auf 100 cm³.

Klärung mit Bleiessig

Die Lösung wurde zunächst mit Natronlauge genau neutralisiert (Azolithmin oder Bromthymolblau) und hierauf mit 1 cm³ bzw. 2 cm³ Bleiessig versetzt. Nach dem Auffüllen bis zur Marke wurde filtriert.

Klärung nach Halphen

Es wurde nur die zur Saccharose-Inversion zugefügte HCl durch Zusatz von 1 cm³ n-NaOH abgestumpft, die freie organische Säure dagegen nicht neutralisiert. Hierauf wurden 0,4—0,5 g Calciumkarbonat zugegeben, gelegentlich geschüttelt und nach 10 Minuten 0,2—0,25 g kristallisiertes Bleiacetat zugesetzt, zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und filtriert.

Klärung nach Carrez

Carrez-Lösung I 150 g Kaliumferrocyanid krist. im Liter
Carrez-Lösung II 300 g Zinkacetat krist. im Liter

Die genau neutralisierte Lösung wurde mit 0,5 cm³ Lösung I versetzt, gut gemischt, dann 0,5 cm³ Lösung II zugefügt, bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Durchmischen filtriert.

Die Zuckerbestimmungen wurden mit je 25 cm³ obiger Filtrate nach der Vorschrift des Lebensmittelbuches S. 166 durchgeführt. Zum Abfiltrieren des Kupfer(I)oxyd-Niederschlags sind unbedingt Asbestfilter (*Allihn'sche* Röhrchen) und nicht Glassintertiegel zu verwenden, weil die stark alkalische Flüssigkeit wechselnde Mengen Glas aus der Sintermasse herauslöst.

Zusammenfassung

1. Die in der Literatur längst bekannte Tatsache, dass Bleiessig beim Klären von zuckerhaltigen Lösungen Zucker ausfällt, wird durch Versuche erneut bestätigt.
2. Die Bleiessigklärung lässt sich in allen Fällen durch die Klärung mit *Carrez*-Lösung ersetzen. Bei diesem Verfahren werden gut filtrierbare Lösungen erhalten, keine Verluste an Zucker beobachtet, und bei Modellversuchen werden nahezu theoretische Werte gefunden.
3. Es wird vorgeschlagen, das seit 50 Jahren eingeführte, mit Fehlern behaftete Klärverfahren mit Bleiessig in der neuen Auflage des Lebensmittelbuches bei allen gravimetrischen Zuckerbestimmungen durch das bessere nach *Carrez* zu ersetzen.

Résumé

1. On confirme par des essais le fait, relevé depuis longtemps dans la littérature, que, lors de la défécation de solution sucrées par l'acétate de plomb, du sucre est entraîné dans le précipité.
2. On peut remplacer dans tous les cas, pour la défécation, l'acétate de plomb par la solution de *Carrez*. En travaillant ainsi, on obtient des solutions qui filtrent bien et l'on n'observe aucune perte en sucre; des essais effectués sur des échantillons-modèles donnent des résultats presque théoriques.

3. On propose de remplacer pour tous les dosages gravimétriques de sucre, dans la nouvelle édition du Manuel des denrées alimentaires, la défécation par l'acétate de plomb, introduite il y a 50 ans et entachée d'erreurs, par celle de *Carrez*, qui lui est supérieure.

Literatur

- 1) *Pellet*, Annales de chimie analytique 1899, S. 256.
- 2) *H. C. Prinsen-Geerligs*, Zeitsch. Ver. Deutsch. Zuckerind. **45**, 932 (1908), Referat in in Z.U.L. **17**, 537 (1909).
- 3) *A. Hugh-Bryan*. Referat Z.U.L. **19**, 107 (1910).
- 4) *L. A. Lelsy*, Referat Z.U.L. **19**, 107 (1910).
- 5) *H. C. Prinsen-Geerligs*, Referat Z.U.L. **19**, 107 (1910).
- 6) *D. T. Englis* und *Chuk Yee Tsang*, Journ. Americ. Soc. **44**, 865 (1922).
- 7) *A. U. Iyengar*, J. Indian Inst. Sci. **21A**, 9 (1938), Referat Z.U.L. **80**, 124 (1940).
- 8) *H. Hadorn*, *R. Jungkunz* und *K. W. Biefer*, diese Mitt. **41**, 340 (1950).
- 9) *C. Carrez*, Annales de chimie analytique **13**, 21 et 97 (1908), ebenda **14**, 187 (1909).
- 10) *G. Halphen*, Annales de chimie analyt. **5**, 370 (1900).

Weitere Untersuchungen über die Squalenzahl

4. Mitteilung

von *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*

(Laboratorium VSK, Basel)

An der 60. Jahresversammlung der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, welche am 10. und 11. September 1948 in Sitten stattgefunden hat, berichtete der eine von uns (*Hadorn*) über Versuche zur Bestimmung einer neuen Kennzahl für Olivenöl. Bald darauf sind von uns 3 diesbezügliche Arbeiten erschienen, und zwar: Charakterisierung des Olivenöls mittels der Squalenzahl¹⁾, ihre Anwendung zur Beurteilung der Einbettungsöle von Fischkonserven²⁾ und über olivenöhlhaltige Seifen³⁾. Einige Zeit später wurden wir von Herrn *J. Fitelson*, Food and Drug Administration, New York, darauf aufmerksam gemacht, dass er früher ganz ähnliche Bestimmungen durchgeführt und seine Ergebnisse 1943 im Journal of the Association of Official Agricultural Chemists⁴⁾ publiziert habe. Diese amerikanische Zeitschrift war uns während der Kriegs- und Nachkriegszeit nicht zugänglich. Auch sind wir auf kein Referat gestossen, welches uns auf diese Arbeit aufmerksam gemacht hätte.

Die Arbeitsweise von *Fitelson* ist im Prinzip die gleiche wie die unsere. Das Unverseifbare des Öles wird ebenfalls durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in 2 Fraktionen getrennt. In der Kohlenwasserstoff-Fraktion (Eluat) wird das Squalen durch Jodzählbestimmung ermittelt. Im Gegensatz zu unserer Methode arbeitet *Fitelson* in einer CO₂-Atmosphäre, ferner umgeht er die zweite