

Über polarimetrische und titrimetrische Stärkebestimmungen in Lebensmitteln

Autor(en): **Hadorn, H. / Biefer, K.W.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **44 (1953)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982853>

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.

Über polarimetrische und titrimetrische Stärkebestimmungen in Lebensmitteln

Von *H. Hadorn* und *K. W. Biefer*

(Laboratorium VSK, Basel)

Einleitung

Da Stärke ein Hauptbestandteil zahlreicher pflanzlicher Nahrungsmittel darstellt, kommt der genauen analytischen Bestimmung grosse Bedeutung zu. In der Literatur finden sich zahlreiche Analysenvorschriften vor, wobei die Mehrzahl derselben auf polarimetrischen Messungen beruht. Daneben werden aber auch gravimetrische und titrimetrische Verfahren empfohlen, bei welchen die gelöste Stärke mit Jodlösung ausgefällt wird. Diese letzteren Methoden eignen sich besonders für stärkearme Produkte oder für Bestimmungen mit geringen Substanzmengen.

In das Schweiz. Lebensmittelbuch ¹⁾ ist neben der bewährten polarimetrischen Methode von *Baumann* und *Grossfeld* ²⁾ auch die sehr empfindliche titrimetrische Methode von *von Fellenberg* ³⁾ aufgenommen worden. Beide Methoden liefern jedoch stark verschiedene Resultate, so dass sich vor der Neuauflage des Lebensmittelbuches eine Überprüfung aufdrängte.

Wir haben daher die zwei genannten Methoden an verschiedenen Mahlprodukten und Gebäcken ausprobiert und miteinander verglichen. Zum Vergleich wurde noch eine weitere polarimetrische Methode, diejenige nach *Mannich* und *Lenz* ⁴⁾ herangezogen, bei welcher die Stärke nicht (wie gewöhnlich) in verdünnter Salzsäure, sondern in konz. Calciumchloridlösung gelöst und polarimetriert wird.

Die polarimetrische Methode nach *Baumann* und *Grossfeld* hat sich im allgemeinen gut bewährt; durch eine kleine Modifikation bei der Klärung konnte sie noch verbessert werden.

Die Methode von *Mannich* und *Lenz* liefert bei Mehlen praktisch die gleichen Resultate wie die nach *Baumann* und *Grossfeld*. Sie ist jedoch weniger zu empfehlen, da die Lösungen gelegentlich schwer zu filtrieren sind oder Störungen anderer Art auftreten können. Bei Brot und anderen Lebensmitteln, welche verkleisterte Stärke enthalten, versagt sie. Der Methode *von Fellenberg*, wie sie im Lebensmittelbuch angegeben wird, haften einige systematische Fehler an, so dass sie modifiziert werden musste.

I. Methode von Fellenberg

Die Methode *von Fellenberg* ³⁾ beruht, wie einige ähnliche Methoden, auf dem Umstand, dass Stärke von heisser konz. CaCl_2 -Lösung quantitativ gelöst und durch Jodlösung wiederum als Jodstärke gefällt wird. *Von Fellenberg* hat ur-

sprünglich ⁵⁾⁶⁾ die Jodstärke abfiltriert, das Jod mit Alkohol vollständig ausgewaschen, die reine Stärke getrocknet und gewogen. Auch *Lepik* ⁷⁾ arbeitete nach dem gleichen Prinzip. Später hat dann *von Fellenberg* ⁸⁾⁹⁾³⁾ die über die Jodstärke gereinigte Stärke nicht mehr gravimetrisch bestimmt, sondern er oxydierte sie mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und führte die Bestimmung titrimetrisch durch. *Rankoff* ¹⁰⁾ fällt die Stärke aus wässriger Na₂SO₄-haltiger Lösung als Jodstärke aus und oxydiert sie mit KMnO₄ zu CO₂ und bestimmt das letztere gravimetrisch.

Kürzlich ¹¹⁾ wurde von amerikanischen Forschern eine Methode beschrieben, bei welcher die Stärke zunächst in CaCl₂-Lösung gelöst, dann als Jodstärke gefällt und schliesslich kolorimetrisch bestimmt wird.

Bei all diesen Methoden wird stillschweigend vorausgesetzt, dass die Stärke durch Jodlösung quantitativ als Jodstärke gefällt wird. Bei der experimentellen Überprüfung der Methode haben wir festgestellt, dass dies nicht der Fall ist. Ein beträchtlicher Anteil der Stärke bleibt in Lösung und entzieht sich so der Bestimmung. Auch *von Fellenberg* hat bei späteren, unveröffentlichten Untersuchungen die gleiche Beobachtung gemacht und uns gebeten, die Sache zu überprüfen. Die als Jodstärke fällbaren Anteile bewegen sich je nach Stärkeart zwischen 88 und 94,5 %. Die Werte sind gut reproduzierbar und für jede Stärkeart ziemlich konstant. Als Erklärung für diesen Umstand könnte man annehmen, dass die Stärke beim Kochen mit konz. CaCl₂-Lösung teilweise zu niedermolekularen Bruchstücken abgebaut würde, welche dann mit Jod nicht mehr fällbar sind. Gegen diese Vermutung spricht jedoch die Tatsache, dass auch nach der Methode *Rankoff*, bei welcher die Stärke nur in destilliertem Wasser gelöst wird, nicht die gesamte Stärke als Jodstärke ausfällt. Die von der Jodstärke befreite, klare Lösung wurde abgegossen und auf dem Wasserbad eingengt. Nachdem das Jod restlos entfernt und die Hauptmenge des zugesetzten Na₂SO₄ auskristallisiert war, blieb eine farblose Lösung zurück. Diese gab mit einer Spur Jodlösung eine intensive Braunfärbung. Die Anwesenheit einer dextrinartigen, mit Jod nicht fällbaren Substanz war somit in reiner Kartoffelstärke nachgewiesen.

Die Stärke ist bekanntlich keine chemisch einheitliche Verbindung ¹²⁾. Man hat darin mindestens zwei verschiedene Bausteine nachgewiesen: Amylose und Amylopektin. Diese lassen sich wiederum in Fraktionen von verschiedener Löslichkeit wechselnder Kettenlänge und Verzweigung aufteilen. Auch phosphorsäurehaltige Verbindungen sind in der Stärke enthalten. Es ist daher leicht verständlich, wenn bei der erwähnten Fällung mit Jod die Stärke nicht quantitativ ausfällt und wenn Unterschiede zwischen den verschiedenen Stärkesorten beobachtet werden. Wir haben aus diesem Grunde die zur Berechnung nötigen Faktoren für verschiedene Stärken bestimmt.

Bei der Methode *von Fellenberg*, wie sie im Lebensmittelbuch beschrieben ist, können leicht noch andere Fehler unterlaufen, welche auf folgende Ursachen zurückzuführen sind:

1. Das Untersuchungsmaterial muss staubfein gemahlen sein, weil Stärke, welche noch in Pflanzenzellen eingeschlossen ist, nicht quantitativ gelöst wird.
2. Bei verschiedenen Lebensmitteln ist eine Vorreinigung des Untersuchungsmaterials notwendig. Stark fetthaltige Produkte müssen mit Äther entfettet werden. Bei Mahlprodukten und Broten ist eine Vorbehandlung der abgewogenen Probe mit 60%igem Alkohol erforderlich, um Eiweisstoffe, welche sonst störend wirken, herauszulösen.
3. Die Fällung und das Auszentrifugieren der Jodstärke erfolgt meistens ohne Schwierigkeiten. Dagegen muss dem Auswaschen der Jodstärke mit 60%igem Alkohol grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Der Niederschlag bildet Klümpchen und hält hartnäckig CaCl_2 und KJ zurück, welche später bei der Oxydation mit Bichromat stören (Chlorentwicklung). Der Jodstärkeniederschlag muss daher mit einem Glasstab fein verrieben und gleichmässig im Alkohol verteilt werden. Dreimaliges Auswaschen ist notwendig.
4. Das Wegkochen des anhaftenden Alkohols aus der Jodstärke, wie es *von Fellenberg* in der Vorschrift des Lebensmittelbuches angibt, kann leicht zu Fehlern Anlass geben. Kocht man zu wenig lange und bleibt etwas Alkohol zurück, so findet man zu hohe Werte. Andererseits trocknet leicht etwas von der Stärkelösung an der Wand des Reagensglases ein und löst sich später beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr vollständig, wodurch Verluste entstehen. Wir haben die Methode so abgeändert, dass wir den Jodstärkerückstand mit 2—3 cm^3 Wasser kochten, bis sich eben alles gelöst hatte. Dann spülten wir die Lösung quantitativ in ein Glasschälchen und dampften auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Auf diese Weise wird der Alkohol sicher vertrieben, ohne dass Stärkeverluste zu befürchten sind. Die Bichromat-Oxydation wird anschliessend im Glasschälchen mit dem Abdampfrückstand vorgenommen. Diese Modifikation hat den Vorteil, dass auch das umständliche Tarieren des Reagensglases und das Abmessen eines aliquoten Teils der Stärkelösung umgangen werden kann. Zudem wird eine grössere Menge Stärke oxydiert, wodurch die Methode genauer wird.

Die endgültige Vorschrift, wie wir sie mit Erfolg bei der Untersuchung diverser Mehle und Gebäcke (Tabelle 1) angewendet haben, folgt am Schluss dieser Arbeit im Abschnitt Methodik. Die Faktoren für die Berechnung der verschiedenen Stärkesorten sind mit reinen Stärkepräparaten ebenfalls nach der gleichen Methode bestimmt worden.

Tabelle 1
Stärkebestimmungen nach von Fellenberg (modifiziert)
(Faktor für Weizenstärke = 0,720)

Substanz	Trockensubstanz %	Einwaage mg	Verbrauch $\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Stärke in der Trockensubstanz %
<i>Mehle:</i>				
Weissmehl	88,5	49,41	9,55	78,6
	88,5	54,21	10,55	79,3
Halbweissmehl	87,8	43,08	7,85	74,7
	87,8	53,51	9,80	75,2
Ruchmehl	84,4	89,24	14,75	70,6
	84,4	62,80	10,60	72,0
	84,4	44,28	7,50	72,3
Grahammehl	85,6	58,76	9,05	64,8
	85,6	71,29	10,90	64,4
Novapannmehl	87,6	64,22	9,40	60,3
	87,6	66,70	9,90	61,0
	87,6	93,01	13,85	61,5
<i>Gebäck:</i>				
Pariserbrot	84,2	92,10	13,74	63,8
	84,2	93,25	14,00	64,2
	84,2	69,41	10,20	62,8
	84,2	92,10	13,65	63,0
Halbweissbrot	93,7	100,57	16,15	62,0
	93,7	53,44	9,05	65,3
	93,7	92,58	15,38	63,8
Ruchbrot	94,7	101,86	15,94	59,5
	94,7	71,16	10,70	56,9
	94,7	66,09	10,15	58,1
Grahambrot	93,0	56,40	8,90	61,1
Zwieback	97,2	91,25	13,33	54,1
	97,2	101,60	14,98	54,6
	97,2	90,24	13,10	55,0

*Bestimmung der Faktoren für Kartoffelstärke
verschiedener Sorten*

Wie bereits erwähnt, wechseln die Faktoren für jede Stärkesorte. Es wäre denkbar, dass nicht nur artbedingte Unterschiede vorkommen, sondern dass sich z.B. auch die Stärke verschiedener Kartoffelsorten nicht immer gleich verhält.

Wir haben daher aus einer Anzahl Kartoffelsorten durch vorsichtiges Schlämmen die Stärke isoliert und dieselbe für die Bestimmung der Faktoren verwendet. Aus den Resultaten der Tabelle 2 geht deutlich hervor, dass die Stärkefaktoren der untersuchten Kartoffelsorten praktisch überall gleich sind. Unterschiede im Verhalten von Kartoffelstärken verschiedener Herkunft wurden somit nicht beobachtet.

Tabelle 2

Bestimmung der Faktoren von selbst hergestellten Kartoffelstärken

Sorte	Trockensubstanz %	Einwaage mg	Verbrauch cm ³ 0,1n K ₂ Cr ₂ O ₇	Faktor 1 cm ³ 0,1 n K ₂ Cr ₂ O ₇ = mg Stärke
Bintje	86,91	55,02	12,72	0,752
	86,91	51,95	12,68	0,712
	86,91	53,70	12,20	0,765
	86,91	48,28	11,10	0,756
				Mittel 0,746
Frühbote	86,54	54,50	12,79	0,738
	86,54	53,05	12,33	0,745
				Mittel 0,742
Erstlinge	85,47	52,85	12,08	0,748
	85,47	47,35	11,12	0,728
	85,47	46,55	10,37	0,767
	85,47	42,17	9,75	0,739
				Mittel 0,746
Ideal	85,97	54,88	12,63	0,748
	85,97	49,47	11,85	0,718
	85,97	49,47	11,12	0,765
	85,97	47,31	10,95	0,743
				Mittel 0,743
Saskia	86,75	49,23	11,65	0,733
	86,75	40,47	9,25	0,761
	86,75	52,22	12,20	0,743
				Mittel 0,743

II. Methode Baumann und Grossfeld

Diese Methode, bei welcher die Stärke in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst wird, ist von den Autoren gut durchgearbeitet und ins Lebensmittelbuch 4. Auflage aufgenommen worden. Sie ist praktisch bei allen stärkereichen Lebensmitteln anwendbar, gleichgültig ob diese noch grössere Mengen Zucker, Dextrine oder verkleisterte Stärke enthalten.

In einem Blindversuch, bei welchem das Untersuchungsmaterial in der Kälte mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und eventuell vorhandene, wasserlösliche Stärke durch eine Tannin-Bleiessig-Fällung entfernt wird, bestimmt man in analoger Weise das Drehvermögen der andern optisch aktiven Stoffe.

Die Klärung der Lösungen nach der Salzsäurebehandlung erfolgt nach den genannten Autoren mit Natrium-Phosphat-Wolframat in stark salzsaurer Lösung. Diese Art der Klärung befriedigt gelegentlich nicht ganz, weil die Lösungen sehr langsam filtrieren und oft trüb durch das Filter fließen. Wir haben anstatt mit Natrium-Phosphat-Wolframat die Flüssigkeit mit *Carrez*-Lösung geklärt und dabei in allen Fällen gute Resultate erhalten. Stärke wird vom *Carrez*-Niederschlag nicht in nachweisbaren Mengen adsorptiv zurückgehalten. Bei dieser Art der Klärung braucht man keine hohe Salzsäurekonzentration, was beim Arbeiten im Polarimeter von Vorteil ist (Korrosion der Metallteile).

Tabelle 3
Modellversuche zur Methode Baumann und Grossfeld

Nr.	Stärkeart	Erhit- zungs- zeit Min.	Art der Klärung	Temp. bei der Ab- lesung	Zeit der Ablesung	Abge- lesener Dreh- winkel	Stärke i. d. Tr. %
1	Kartoffelstärke (84,71 % Tr.)	15	Phosphat-Wolframat + HCl-Zusatz	20°	sofort	15,46°	99,4
2	do.	15	do.	25°	sofort	15,46°	99,4
3	do.	15	do.	30°	sofort	15,48°	99,5
4	do.	15	do.	20°	nach 2 Std.	15,46°	99,4
5	do.	15	do.	20°	nach 20 Std.	15,46°	99,4
6	do.	15	Phosphat-Wolframat ohne HCl-Zusatz	20°	sofort	15,45°	99,3
7	do.	30	do.	20°	sofort	15,46°	99,4
8	do.	15	je 1 cm ³ Carrez-Lsg. I und II	20°	sofort	15,60°	100,3
9	Maisstärke (88,72 % Tr.)	15	Phosphat-Wolframat + HCl-Zusatz	20°	sofort	15,70°	96,3
10	do.	15	je 1 cm ³ Carrez-Lsg. I und II	20°	sofort	15,98°	98,1
11	do.	30	je 1 cm ³ Carrez-Lsg. I und II	20°	sofort	16,02°	98,2
12	do.	15	je 2 cm ³ Carrez-Lsg. I und II	20°	sofort	15,96°	97,9
13	do.	15	je 5 cm ³ Carrez-Lsg. I und II	20°	sofort	15,89°	97,4

In der Tabelle 3 sind einige Modellversuche mit reiner Kartoffel- und Maisstärke wiedergegeben. Sie bestätigen die Brauchbarkeit der Methode von *Baumann* und *Grossfeld* und führen zu nachstehenden Schlussfolgerungen:

1. Man findet die gleichen Drehwerte, gleichgültig ob man in verdünnter, ca. 0,1%iger, oder ziemlich stark salzsaurer, ca. 5%iger Lösung polarimetriert.
2. Die Klärung mit *Carrez*-Lösung ist derjenigen mit Phosphat-Wolframat überlegen. Man findet sogar etwas höhere Werte, was darauf hindeutet, dass bei der Phosphat-Wolframatklärung geringe Mengen Stärke vom Niederschlag adsorptiv zurückgehalten werden. Erst bei sehr grossen Zusätzen von *Carrez*-Lösung findet man etwas niedrigere Werte, weil in diesem Fall auch der Zinkferrocyanidniederschlag etwas Stärke adsorbiert.
3. Die Lösungen können sofort oder nach längerem Stehen polarimetriert werden, ohne dass man Unterschiede beobachtet.
4. Die vorgeschriebene Temperatur von 20° muss nicht peinlich genau eingehalten werden.
5. Man findet nicht bei allen Stärkearten die theoretischen Werte, weil die spez. Drehung der verschiedenen Stärken etwas variiert, was schon *Ewers* ¹³⁾ beobachtet hat.

Bei Lebensmitteln, welche keine lösliche oder verkleisterte Stärke enthalten, wie beispielsweise Mahlprodukte, kann die Methode von *Baumann* und *Grossfeld* noch etwas abgekürzt werden. Beim Blindversuch ersetzen wir in diesem Fall die Klärung mit Tannin-Bleiessig-Natriumsulfat, bei welcher die Filtration oft ausserordentlich lange dauert, durch diejenige mit *Carrez*-Lösung. Die Lösung filtriert schnell, das Filtrat ist klar und erfordert nach der HCl-Behandlung in der Regel keine weitere Reinigung mehr.

Nach dieser vereinfachten Methode (ohne Tannin-Bleiessigklärung) haben wir die in Tabelle 4 angegebenen Stärkegehalte der verschiedenen Mehle bestimmt. Die Stärke in den Broten und im Zwieback haben wir nach der im Abschnitt Methodik beschriebenen, etwas modifizierten Vorschrift von *Baumann* und *Grossfeld* durchgeführt.

Da alle abgelesenen Drehwerte ohne Ausnahme positiv sind, haben wir in den Tabellen 3 bis 7 das Vorzeichen (+) nicht angegeben.

Tabelle 4
Stärkebestimmungen nach Baumann und Grossfeld

Substanz	Trocken- substanz	Haupt- versuch α	Blind- versuch α	Differenz α	Stärke in der Trocken- substanz %
<i>Mehle:</i>					
Weissmehl	89,6	13,18	0,08	13,10	79,7
Halbweissmehl	87,8	12,60	0,18	12,42	77,0
Ruchmehl	84,4	11,44	0,02	11,42	73,7
	84,4	11,45	0,13	11,32	73,0
	84,4	11,46	0,08	11,38	73,4
Grahammehl	85,6	10,26	0,06	10,20	64,8
Novapanmehl	87,55	10,36	0,08	10,28	63,8
<i>Gebäck:</i>					
Pariserbrot	96,6	13,44	2,11	11,33	63,9
	96,6	13,44	2,16	11,28	63,5
	96,6	13,38	2,20	11,18	62,9
Halbweissbrot	93,7	12,30	0,83	11,47	66,5
	93,3	12,01	0,90	11,11	64,9
	94,3	12,13	0,60	11,53	66,5
Ruchbrot	95,2	11,40	0,70	10,70	61,1
	95,2	11,38	0,76	10,62	60,7
	94,5	11,33	0,51	10,82	62,5
Grahambrot	93,0	11,50	0,66	10,84	63,5
	93,0	11,40	0,83	10,47	61,6
Zwieback	97,2	10,60	0,80	9,80	54,8
	97,2	10,28	0,57	9,71	54,4
	97,2	10,58	0,96	9,62	53,8

Bei Produkten, welche viel verkleisterte oder lösliche Stärke enthalten, ist eine weitere, kleine Modifikation notwendig. Es hat sich gezeigt, dass das Filtrat der Blindprobe nach der Reinigung mit Tannin und Bleiessig in gewissen Fällen, wie beispielsweise beim Pariserbrot, noch Stärke enthält (Jodreaktion). Folglich ist der Drehwert der Blindprobe zu hoch, und der berechnete Stärkegehalt des Brotes fällt zu niedrig aus. Da offenbar die zugesetzten Mengen Tannin und Bleiessig nicht ausreichen, um die gesamte lösliche Stärke auszufällen, haben wir sie in diesem Fall erhöht, wodurch gute Resultate erzielt wurden. Das Filtrieren bereitet allerdings Schwierigkeiten; man kommt rascher zum Ziel, wenn man den Niederschlag abzentrifugiert.

Nachstehendes Beispiel in Tabelle 5, bei welchem der Blindversuch mit verschiedenen Mengen Tannin und Bleiessig geklärt wurde, veranschaulicht diese Verhältnisse.

Tabelle 5
Pariserbrot

(Trockensubstanz der gemahlten Probe = 96,6 %)o)

	Reinigung nach <i>Baumann und Grossfeld</i> 0,5 g Tannin 5 cm ³ Bleiessig	Reinigung mit 1 g Tannin 8 cm ³ Bleiessig
Hauptversuch α	13,44 °	13,44 °
Blindversuch α	2,85 °	2,16 °
Differenz	10,59 °	11,28 °
Stärke in der Tr.	59,5 %	63,5 %

Nach der Reinigung der Blindprobe mit erhöhten Tannin- und Bleiessigmengen findet man höhere Stärkegehalte (63,5 %), welche gut mit den nach der Methode von *Fellenberg* ermittelten (63,4 %) übereinstimmen.

III. Methode von Mannich und Lenz

Bei dieser Methode wird die Stärke in siedender konz. Calciumchloridlösung gelöst, nach dem Erkalten filtriert und polarimetriert. Das Verfahren hat den Vorteil, dass die spezifische Drehung der Stärke in Calciumchloridlösung besonders hoch ist ($\alpha_{20}^D = 200$). Die Methode, welche von *Mannich* und *Lenz* hauptsächlich für die Untersuchung von Mehlen vorgeschlagen wird, hat gegenüber derjenigen von *Baumann* und *Grossfeld* einige Nachteile. Verfäht man genau nach den Angaben der Autoren, so erhält man gelegentlich sehr schwer filtrierbare oder trübe Lösungen, welche nicht polarimetriert werden können. Wir haben daher die Lösung mit Erfolg nach *Carrez* geklärt. Wie die Modellversuche Nr. 4 und 5 in Tabelle 6 zeigen, wird der Drehwert durch diese Klärung nicht merklich verändert. *Mannich* und *Lenz* schlagen zur Entfernung von störenden Eiweisstoffen eine Klärung vor mit einer 10%igen Lösung von Zinnchlorür in Calciumchlorid. Bei unseren Modellversuchen mit reiner Stärke haben wir festgestellt, dass vom entstehenden Zinn-Niederschlag beträchtliche Mengen Stärke zurückgehalten werden, so dass man um ca. 4 % zu niedrige Werte findet (Tabelle 6, Versuche Nr. 2, 3 und 6).

Bei Substanzen, welche neben Stärke noch Zuckerarten oder Dextrine enthalten, muss in einem Blindversuch der Drehwert dieser Stoffe bestimmt werden. *Mannich* und *Lenz* empfehlen, beim Blindversuch das Untersuchungsmaterial

Tabelle 6

Modellversuche zur Methode Mannich und Lenz
(Einwaage 2,50 g Stärke pro 100 cm³ CaCl₂-Lösung)

Versuch Nr.	Stärkesorte	Art der Klärung pro 100 cm ³ Lösung	Drehwinkel	Stärke in der Trockensubstanz %
1	Kartoffelstärke (84,71 % Tr.)	keine	8,48	100,1
2	do.	5 cm ³ SnCl ₂ 20%ig	8,18	96,8
3	do.	5 cm ³ SnCl ₂ 20%ig	8,12	95,9
4	Selbst hergestellte Kartoffelstärke, Sorte «Erstlinge» (85,44 % Tr.)	keine	8,47	99,1
5	do.	je 1 cm ³ Carrez I und II	8,44	98,8
6	do.	5 cm ³ SnCl ₂ 20%ig	8,31	97,3
7	Maisstärke (88,72 % Tr.)	keine	8,75	98,6
8	do.	5 cm ³ SnCl ₂ 20%ig	8,57	96,7
9	do.	5 cm ³ SnCl ₂ 20%ig	8,46	95,4

lediglich mit kalter Calciumchloridlösung zu behandeln und dann zu filtrieren. Dabei sollen Zuckerarten, Dextrine und Eiweisstoffe in Lösung gehen, während die Stärke ungelöst bleibt. Wie aus den Resultaten der Tabelle 7 ersichtlich ist, geht die Methode gut bei Weizenmehlen; sie versagt aber bei allen Substanzen, welche verkleisterte oder lösliche Stärke enthalten, beispielsweise Brot oder Zwieback. Man findet, weil auch die Blindprobe wechselnde Menge löslicher Stärke enthält, viel zu hohe Blindwerte, und folglich einen zu niedrigen Stärkegehalt im Brot.

Es hat sich ferner gezeigt, dass gewisse Stärkesorten, z.B. Kastanienstärke¹⁴⁾, bereits von kalter Calciumchloridlösung verkleistert werden und beträchtliche Mengen davon in Lösung gehen. Auch in diesen Fällen versagt natürlich die Methode *Mannich* und *Lenz*. Nach unseren Erfahrungen ist sie ausschliesslich bei Mehlen anwendbar. Sie bietet aber gegenüber derjenigen von *Baumann* und *Grossfeld* keine Vorteile. Aus diesem Grunde kann die Aufnahme dieser Methode ins Lebensmittelbuch nicht empfohlen werden.

Tabelle 7
Stärkebestimmungen nach Mannich und Lenz

Substanz	Trocken- substanz	Haupt- versuch α	Blind- versuch α	Differenz α	Stärke in der Trocken- substanz o/o
<i>Mehle:</i>					
Halbweissmehl	87,8	6,74	0,0	6,74	76,8
Ruchmehl	84,4	6,32	+0,12	6,20	73,5
	84,4	6,24	0,10	6,14	72,8
	84,4	6,34	0,10	6,24	73,9
Grahammehl	85,60	5,62	0,12	5,50	64,2
Novapanmehl	87,55	5,68	0,14	5,54	63,3
<i>Gebäck:</i>					
Pariserbrot	96,6	6,38	0,67	5,71	59,2
Halbweissbrot	93,3	6,12	0,56	5,56	59,7
Ruchbrot	95,2	5,75	0,66	5,09	53,5
Grahambrot	93,0	6,08	0,66	5,42	58,5
Zwieback	97,2	4,82	1,67	3,15	32,4

*Diskussion der nach verschiedenen Methoden
erhaltenen Resultate*

Nachdem die 3 genannten Methoden an einigen Modellversuchen nachgeprüft worden waren, haben wir sie an Mehlen von verschiedenem Ausmahlungsgrad und an einigen Gebäcken ausprobiert. Die Resultate sind im allgemeinen gut reproduzierbar. Auf Schwierigkeiten, welche in gewissen Fällen auftreten können, ist bereits bei der Besprechung der einzelnen Methoden hingewiesen worden.

Um die nach den 3 Methoden gefundenen Resultate besser miteinander vergleichen zu können, sind diese in Tabelle 8 zusammengestellt. Es wurden sowohl die von verschiedenen Analytikern gefundenen Schwankungen, als auch die Mittelwerte angegeben. Bei den Mehlen liefern alle 3 Methoden befriedigend übereinstimmende Werte. Bei Brot und Zwieback liegen die Verhältnisse etwas komplizierter, weil darin beträchtliche Mengen löslicher Stärke und Dextrine vorkommen. Die Methode *Baumann* und *Grossfeld*, sowie die modifizierte *von Fellenberg*-Methode liefern auch hier befriedigend übereinstimmende Werte. Unterschiede bis zu 3 % kommen allerdings vor und lassen sich kaum vermeiden. Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn man die verschiedenen Fehlermöglichkeiten berücksichtigt. Bei der Methode *von Fellenberg* wird nie die gesamte Stärke als Jodstärke ausgefällt. Die Reaktion gehorcht nicht den stöchiometri-

schen Gesetzen, man ist deshalb auf empirisch ermittelte Faktoren angewiesen, welche gewissen Schwankungen unterworfen sind. Bei der polarimetrischen Methode muss man sich vergegenwärtigen, dass die spezifische Drehung der Stärke ebenfalls keinen konstanten Wert darstellt. Bei Backwaren ist während der Teigführung und während des Backprozesses ein beträchtlicher Teil der Stärke verquollen und dextriniert worden. Man findet daher in solchen Produkten alle Übergänge von einfachen Zuckerarten, wie Glucose, Maltose, über niedriger und höher molekulare Dextrine bis zur unabgebauten Stärke. Alle diese Verbindungen sind optisch aktiv. Der aus der Differenz der Drehwerte von Hauptversuch und Blindversuch berechnete Stärkegehalt ist weitgehend von der Art der Reinigung des Blindversuches abhängig. Durch die Tannin-Bleieisigfällung wird nach *Baumann* und *Grossfeld* die Stärke quantitativ ausgefällt, während die Dextrine in Lösung bleiben. Da die Unterschiede zwischen schwach abgebauter löslicher Stärke und hochmolekularen Dextrinen gering und nicht genau definiert sind, ist es verständlich, dass man je nach Versuchsbedingungen etwas schwankende Stärkegehalte finden kann.

Da die Methode von *Fellenberg* und diejenige von *Baumann* und *Grossfeld* auf zwei ganz verschiedenen Eigenschaften der Stärke beruhen — Fällung als Jodstärke einerseits, optische Aktivität andererseits —, muss die Übereinstimmung der Resultate als recht gut bezeichnet werden.

Die Methode von *Mannich* und *Lenz* dagegen versagt aus den früher geschilderten Gründen bei Backwaren vollständig. Man findet durchwegs viel zu niedrige Stärkegehalte. Bei Zwieback beträgt der Fehler 12 %. Diese unrichtigen Werte sind daher in der Tabelle 8 eingeklammert.

Tabelle 8
Stärkebestimmungen nach 3 verschiedenen Methoden

Substanz	<i>von Fellenberg</i> modifiziert		<i>Baumann</i> und <i>Grossfeld</i> modifiziert		<i>Mannich</i> und <i>Lenz</i>
	Schwankungen	Mittel	Schwankungen	Mittel	
	%	%	%	%	%
<i>Mehle:</i>					
Weissmehl	78,6 — 79,3	79,0	—	79,7	—
Halbweissmehl	74,7 — 75,2	75,0	—	77,0	76,8
Ruchmehl	70,6 — 72,3	71,5	73,0 — 73,7	73,4	73,4
Grahammehl	64,4 — 64,8	64,6	—	64,8	64,2
Novapanmehl	60,3 — 61,5	60,9	—	63,8	63,3
<i>Gebäck:</i>					
Pariserbrot	62,8 — 64,2	63,4	62,9 — 63,9	63,4	(59,2)
Halbweissbrot	62,0 — 65,3	63,6	64,9 — 66,5	65,8	(59,7)
Ruchbrot	56,9 — 59,5	58,2	60,7 — 62,5	61,4	(53,5)
Grahambrot	—	61,1	61,6 — 63,5	62,6	(58,5)
Zwieback	54,1 — 55,0	54,6	53,8 — 54,8	54,3	(32,4)

Methodik

1. Stärkebestimmung nach von Fellenberg (modifiziert)

Prinzip

Die Stärke wird mittels heisser Calciumchloridlösung aus dem Untersuchungsmaterial herausgelöst, die Lösung verdünnt und filtriert. In einem aliquoten Teil wird die Stärke als Jodstärke gefällt. Die daraus isolierte, gereinigte Stärke wird mit $K_2Cr_2O_7$ und konz. H_2SO_4 oxydiert und der Stärkegehalt aus dem Bichromatverbrauch berechnet.

Reagenzien

Calciumchloridlösung, hergestellt durch Lösen von geschmolzenem Calciumchlorid in der gleichen Menge Wasser. Die Lösung soll gegen Azolithminpapier neutral, keinesfalls alkalisch reagieren; sonst müsste sie mit Salzsäure neutralisiert werden.

0,1 n-Jodlösung

0,2 n-Kaliumbichromatlösung

0,1 n-Natriumthiosulfatlösung.

Arbeitsvorschrift

0,06—0,12 g des staubfein gemahlene(n) Produktes (entspr. 30—60 mg Stärke) werden in ein dickwandiges Reagensglas (20×16 mm) abgewogen. Fettreiche Produkte werden zunächst mit 10 cm^3 Äther geschüttelt, abzentrifugiert und die ätherische Lösung vorsichtig abgegossen. Nun setzt man eine Messerspitze voll Calciumkarbonat zu, um eventuell vorhandene Säure zu neutralisieren, schüttelt mit 10 cm^3 60 vol.-%igem Alkohol und zentrifugiert. Der überstehende Alkohol wird abgegossen. Das von Zucker und störenden Eiweisstoffen weitgehend befreite Material wird nun mit 5 cm^3 Calciumchloridlösung versetzt. Mit einem Glasstab rührt man gut durch und kocht vorsichtig während 10 Minuten unter ständigem Rühren über freier Flamme. Das Reagensglas stellt man hierauf während 5—10 Minuten in ein siedendes Wasserbad. Dann wird die Lösung mit Wasser verdünnt, in ein 50-cm^3 -Messkölbchen übergeführt und bei Normaltemperatur zur Marke aufgefüllt. Man filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Die Stärkelösung soll leicht filtrierbar sein. Falls sie die Poren des Filters verstopft und nur sehr langsam durchtropft, ist sie unvollständig gelöst worden. In diesem Falle müsste der Versuch wiederholt und die Substanz länger mit Calciumchloridlösung gekocht werden. Die ersten $5\text{—}10\text{ cm}^3$ des Filtrates werden verworfen. Vom klaren oder höchstens schwach opalisierenden Filtrat pipettiert man 10 cm^3 in ein dickwandiges Reagensglas und versetzt tropfenweise mit 0,1n-Jodlösung, bis die Jodstärke ausflockt und die überstehende Flüssigkeit braun gefärbt ist ($0,5\text{—}1\text{ cm}^3$ Jodlösung genügen in der Regel). Die Jodstärke wird hierauf ausgeschleudert und die überstehende Lösung abgegossen. Der Niederschlag muss nun dreimal nacheinander mit je 10 cm^3 60 vol.-%igem Alkohol gründlich ausgewaschen werden. Man versetzt die Jodstärke zunächst mit einigen Tropfen Alkohol und verreibt sie mit einem Glasstab zu einer feinen homogenen Masse.

Erst nachdem keine Klümpchen mehr vorhanden sind, gibt man aus einem Messzylinder, welcher 10 cm³ Alkohol enthält, mehr Alkohol (5—6 cm³) zu und mischt gut durch. Den Glasstab spült man hierauf mit dem Rest des Alkohols ab, wirbelt den Niederschlag durch rasches Rotieren des Reagensglases auf und zentrifugiert. Die Waschflüssigkeit wird weggegossen und der Niederschlag noch zweimal in gleicher Weise mit 60%igem Alkohol ausgewaschen. Die dritte Waschflüssigkeit soll auf Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung höchstens eine schwache Opaleszenz ergeben.

Die Jodstärke wird mit 2—3 cm³ Wasser versetzt und über kleiner Flamme vorsichtig gekocht, bis sich alles gelöst und das Jod verflüchtigt hat. Die farblose Stärkelösung spült man mit heissem Wasser quantitativ in ein mit Chromschwefelsäure gereinigtes Glasschälchen von 100 cm³ Inhalt. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Zu der eingetrockneten Stärke pipettiert man 10 cm³ 0,2n-K₂Cr₂O₇-Lösung und gibt langsam, unter ständigem Rühren, mittels eines Glasstabes 20 cm³ konz. Schwefelsäure zu. Das Schälchen wird mit einem Uhrglas bedeckt und während ca. 15 Minuten auf ein siedendes Wasserbad gestellt. In gleicher Weise wird ein Blindversuch mit 10 cm³ 0,2n-K₂Cr₂O₇ und 20 cm³ konz. Schwefelsäure angesetzt.

Dann lässt man erkalten, giesst die Lösung in einen 1-Liter-Stehkolben, welcher ca. 200 cm³ kaltes Leitungswasser enthält, spült das Schälchen gut aus und verdünnt mit Leitungswasser auf ca. 500 cm³. Nach dem Abkühlen gibt man 0,5—1 g Kaliumjodid zu, bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas, lässt 30 Minuten im Dunkeln stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1n-Thiosulfatlösung. Die Differenz des Thiosulfatverbrauchs zwischen Blindversuch und Hauptversuch entspricht der vorhandenen Stärke.

Zur Berechnung dienen folgende Faktoren:

1 cm ³ 0,1n-K ₂ Cr ₂ O ₇ entspricht:	0,720 mg Weizenstärke
	0,715 mg Reisstärke
	0,753 mg Maisstärke
	0,744 mg Kartoffelstärke
	0,767 mg Kastanienstärke
theoretischer Wert	0,675 mg Stärke.

Die obigen Faktoren wurden nach der gleichen Vorschrift mit selbst gereinigten Stärkepräparaten bestimmt.

2. Stärkebestimmung nach Baumann und Grossfeld (modifiziert)

Prinzip

Die Stärke wird in heisser verdünnter HCl gelöst und polarimetrisch bestimmt. In einer mit Tannin und Bleiessig von löslicher Stärke befreiten Blindprobe wird die Drehung der übrigen optisch aktiven Stoffe ermittelt und in Abzug gebracht.

Reagenzien

0,31n-HCl (40 cm³ 25⁰/oige HCl auf 1 Liter verdünnt)
Carrez-Lösung I 150 g/l K₄[Fe(CN)₆]
Carrez-Lösung II 300 g/l Zinkacetat
Tanninlösung 10⁰/oig
Na₂SO₄-Lösung 10⁰/oig.

Ausführung des Hauptversuches

5 g feinstgemahlene Substanz werden im Mörser mit wenig 0,31n-HCl angerührt und fein verrieben. Die Masse wird mit insgesamt 50 cm³ 0,31n-HCl quantitativ in ein 100-cm³-Messkölbchen übergeführt und dieses unter öfterem Umschwenken während 15 Minuten in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt ab, klärt mit je 1 cm³ Carrez-Lösung I und II, füllt zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. Das klare Filtrat wird im 200-mm-Rohr polarimetriert.

Ausführung des Blindversuches (bei Gebäck)

10 g Mehl, bzw. staubfein gemahlene Substanz werden in einem 100-cm³-Messkolben mit 70—75 cm³ Wasser 15 Minuten, bei Gegenwart von Dextrin bis zu einer Stunde, unter häufigem Schütteln ausgelaugt, dann mit 5 cm³ Tanninlösung und unter weiterem Umschütteln mit 5 cm³ Bleiessig versetzt, mit Natriumsulfatlösung zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

Falls die Flüssigkeit sehr schlecht filtriert, wird der Niederschlag abzentrifugiert und die überstehende, meistens schwach opalisierende Lösung weiter verarbeitet. Diese Lösung soll stärkefrei sein (Jodreaktion rotbraun, nicht tief blau!). Bei gewissen Gebäcken, welche grosse Mengen löslicher Stärke enthalten, wird durch obige Reinigung noch nicht die gesamte Stärke entfernt. In diesem Fall wiederholt man den Blindversuch, setzt aber, statt 5 cm³, 10 cm³ Tanninlösung zu und anschliessend 8 cm³ Bleiessig.

50 cm³ des stärkefreien Filtrates (entspr. 5 g Substanz) werden in einem 100-cm³-Messkolben mit 3 cm³ 25⁰/oiger HCl im kochenden Wasserbad während 15 Minuten erhitzt. Man kühlt ab, klärt mit je 1 cm³ Carrez-Lösung I und II, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter und polarimetriert das klare Filtrat im 200-mm-Rohr.

Berechnung

Die Differenz beider Drehungswinkel, mit 5,444 multipliziert, ergibt den Stärkegehalt des Ausgangsmaterials in Prozenten.

Uvereinfachung bei Abwesenheit von löslicher Stärke

Bei Mehlen sowie Präparaten, welche keine verkleisterte oder lösliche Stärke enthalten, wird der Blindversuch wie folgt angesetzt:

10 g Substanz werden in einem 100-cm³-Messkolben mit 80 cm³ Wasser während 15 Minuten unter häufigem Schütteln ausgelaugt. Man klärt mit je 2 cm³ *Carrez*-Lösung I und II, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter. 50 cm³ dieses stärkefreien Filtrates (entspr. 5 g Substanz) werden in einem 100-cm³-Messkolben mit 2 cm³ 25%iger HCl während 15 Minuten in einem kochenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt ab, füllt zur Marke auf und polarimetriert die vollständig klare Lösung im 200-mm-Rohr.

Zusammenfassung

1. Verschiedene Stärkebestimmungsmethoden wurden einerseits an Modellversuchen überprüft und andererseits die Resultate von vergleichenden Analysen an Mehlen und Gebäcken einander gegenübergestellt.
2. Bei der titrimetrischen Methode von *von Fellenberg* wird auf verschiedene Fehlerquellen hingewiesen. Speziell muss berücksichtigt werden, dass bei der Fällung mit Jodlösung nicht die gesamte Stärke erfasst wird. Es dürfen daher nicht die stöchiometrisch berechneten Faktoren verwendet werden, sondern man muss für jede Stärkeart einen solchen empirisch bestimmen. Die so ermittelten Faktoren werden für die gebräuchlichsten Stärkearten mitgeteilt.
3. Die Methode von *Baumann* und *Grossfeld* (polarimetrisch in HCl-Lösung) hat sich im allgemeinen gut bewährt. Die von den Autoren vorgeschriebene Klärung mit Phosphat-Wolframat wird besser durch eine solche nach *Carrez* ersetzt.
4. Die Methode von *Mannich* und *Lenz* (polarimetrisch in CaCl₂-Lösung) liefert bei Mehlen brauchbare Resultate; sie versagt aber bei Gebäcken, welche verkleisterte oder lösliche Stärke enthalten, und kann daher nicht empfohlen werden.

Résumé

1. On a contrôlé différentes méthodes de dosage de l'amidon d'une part en analysant divers mélanges-type et d'autre part en comparant les valeurs obtenues sur des farines et produits de boulangerie.
2. On attire l'attention sur diverses causes d'erreurs de la méthode titrimétrique de *von Fellenberg*, en particulier sur le fait que l'amidon n'est pas précipitée dans sa totalité par la solution d'iode. On ne peut donc pas utiliser les facteurs stoechiométriques, mais il faut déterminer pour chaque sorte d'amidon un facteur empirique. On donne la valeur de ces facteurs pour les sortes d'amidon les plus courantes.
3. La méthode de *Baumann* et *Grossfeld* (par polarimétrie en solution chlorhydrique) s'est avérée en général bonne. Il est cependant préférable de déféquer avec les solutions de *Carrez* plutôt qu'avec le mélange de phosphate et de tungstate prescrit par les auteurs.
4. La méthode de *Mannich* et *Lenz* (par polarimétrie en solution de CaCl₂) donne des résultats convenables pour les farines. Par contre, elle ne convient pas pour les produits de boulangerie, qui contiennent de l'amidon soluble ou aggloméré, et ne peut par conséquent pas être recommandée.

Summary

1. Various methods for the analyzing of starch products have been tested on the one hand by analyzing standard mixtures and on the other hand by comparing the results obtained on flours and baking products.
2. We would point out that there are various possibilities of error when applying the titrimetrical method by *von Fellenberg*. In particular one should remember that the starch is not all precipitated when using iodine. Therefore the stoichiometrically calculated factors cannot be used, but the value for each type of starch must be ascertained empirically.
The resulting factors will be given for the most common types of starch.
3. The method discovered by *Baumann* and *Grossfeld* (polarimetrical in hydrochloric solution) has been proved generally satisfactory. It is nevertheless preferable to clarify with *Carrez'* solution, instead of the phosphate-tungstate clarifier indicated by the said authors.
4. *Mannich-Lenz'* method (polarimetrical in conc. CaCl_2 solution) shows useful results in regard to flours, but is no good and cannot therefore be recommended in regard to baking products which contain soluble and agglomerated starch.

Literatur

- 1) Schweiz. Lebensmittelbuch 4. Auflage S. 114—117, Verlag Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern (1937).
- 2) *C. Baumann* und *J. Grossfeld*, Z.U.L. **33**, 97 (1917).
- 3) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **28**, 111 (1937).
- 4) *C. Mannich* und *Käthe Lenz*, Z.U.L. **40**, 1 (1920).
- 5) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **7**, 369 (1916).
- 6) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **8**, 55 (1917).
- 7) *E. Lepik*, diese Mitt. **20**, 79 (1929).
- 8) *Th. von Fellenberg*, Z.U.L. **55**, 473 (1928); diese Mitt. **19**, 51 (1928).
- 9) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **21**, 78 (1930).
- 10) *G. Rankoff*, Z.U.L. **53**, 138 (1927).
- 11) *C. L. Hoffpauir*, Journ. of. assoc. offic. agricult. Chemists (AOAC) **35**, 398 (1952).
- 12) *Kurt Heyns*, «Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung» (Die Wissenschaft Bd. 103), Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1949).
- 13) *E. Ewers*, Ztschr. öffentl. Chem. **14**, 8 und 150 (1908), Referat in Z.U.L. **18**, 224 (1909).
- 14) *H. Hadorn* und *R. Jungkunz*, Z.U.L. **95**, 418 (1952).