

# Potentiometrische Titration von Antioxydantien mit Cer(IV)-sulfat

Autor(en): **Wenger, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **45 (1954)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984022>

## **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.

## Zusammenfassung

Es wird eine Fettbestimmungsmethode in stärkehaltigen Produkten beschrieben, bei welcher die Stärke zuerst enzymatisch abgebaut und dann das Fett aus dem ammoniakalischen Substrat unter Zusatz von Alkohol, Äther und Petroläther ausgeschüttelt wird.

## Summary

Description of a method for the determination of the fat content in starch-containing products, consisting in submitting the starch to the action of an enzyme (diastase) and then extracting the fat according to *Roese-Gottlieb*, in alkaline medium (ammonia).

# Potentiometrische Titration von Antioxydantien mit Cer(IV)-sulfat

Von *F. Wenger*

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Beim Grossteil der vorgeschlagenen und in den verschiedenen Ländern bewilligten Antioxydantien (AO) handelt es sich um substituierte Phenole oder Polyphenole. Diese Verbindungen sind meistens gut oxydierbar, und es schien aussichtsreich, die Möglichkeit ihrer potentiometrischen Titration zu prüfen.

*Lundberg* und *Halvorson* (1945) extrahierten verschiedene AO mit 80 % Alkohol quantitativ aus Fett-Petrolätherlösungen. Tocopherol wird hierbei teilweise mitextrahiert.

*Mahon* und *Chapman* (1951) fanden für Schmalz und «Shortening», dass mit 72 % Alkohol Butylhydroxyanisol (BHA), Nordihydroguajaretsäure (NDGA) und Propylgallat (PG) quantitativ entfernt werden, 98,5 % des Tocopherols aber in der Fett-Petrolätherlösung bleiben.

Die Verwendung von 72 % Alkohol erwies sich auch bei anderen Fetten und Ölen als günstig. Tocopherole, die in allen Fetten mehr oder weniger zugegen sind, gelangen nicht oder in nicht störendem Umfang in den Auszug, während die untersuchten AO gut extrahierbar sind.

*Karrer* und *Keller* (1938) sowie später *Sachs* (1949) titrierten Tocopherole potentiometrisch bei 50° mit Gold(III)-chlorid in 80 % alkoholischer Lösung. Die Potentialeinstellung erfolgt langsam, so dass eine Titration 3—4 Stunden in Anspruch nimmt.

Eine potentiometrische Bestimmung von AO in Fetten und Ölen wurde unseres Wissens bisher nicht ausgeführt.

Zur potentiometrischen Titration organischer Substanzen wird häufig Cer(IV)-sulfat verwendet. So haben *Furman* und *Wallace* (1930) Hydrochinon in wässriger Lösung titriert.

Cer(IV)-sulfat n/250 erwies sich bei unseren Versuchen für die Bestimmung verschiedener AO in 72 % alkoholischer Lösung als gut verwendbar. Die Oxydation erfolgt schon bei Zimmertemperatur rasch. Einzig in der Nähe des Äquivalenzpunktes macht sich der Widerstand gegen Oxydation bemerkbar. Nach raschem Anstieg des Potentials, bei Zugabe des Oxydationsmittels, sinkt es langsam wieder ab.

Um beim raschen Durchführen der Bestimmung eine gleichmässige Titrationskurve zu erhalten, ist die im experimentellen Teil beschriebene Ablesevorschrift zu beachten.

Wird die Reaktionstemperatur auf 50° erhöht, so erfolgt Oxydation des Alkohols.

### I. Titration einiger Antioxydantien in 72 % Alkohol (Testlösungen)

Bei der Extraktion, wie sie zur qualitativen Prüfung vorgeschlagen wird, darf man bei einem mittleren AO-Gehalt von 0,01 % im Fett damit rechnen, dass bei der Titration etwa 0,5 mg AO zugegen sind.

Die in der Tabelle 1 näher bezeichneten Produkte (Handelsqualität) sind unter Bedingungen, wie sie bei der Extraktion aus Fetten zur qualitativen Untersuchung vorliegen — entsprechende Mengen und Lösungsmittel — titriert.

*Tabelle 1 \*)*

Bezeichnung	Hersteller oder Lieferant
2-t-Butyl-4-hydroxyanisol	Universal Oil Products Company, Riverside, Illinois
3-t-Butyl-4-hydroxyanisol	
Propylgallat	Bender & Hobein, Zürich
Oktylgallat	Chemische Fabrik Naarden, Holland
Dodécylgallat	
Tetraäthylthiuramdisulfid	Du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware
Thiodipropionsäure	Nordigard Corp., Chicago
Nordihydroguajaretsäure	
Guajakharz	Apotheke Gräub, Bern
Hydrochinon	Merck

\*) Die Firmen Universal Oil Products Company, Riverside, Illinois, Du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware, Chemische Fabrik Naarden, Holland, haben uns in verdankenswerter Weise die von ihnen hergestellten Antioxydantien unentgeltlich zur Verfügung gestellt. Wir möchten ihnen bei dieser Gelegenheit unsern besten Dank aussprechen.

Die Titrationskurven sind in den Abbildungen 1—5 dargestellt.

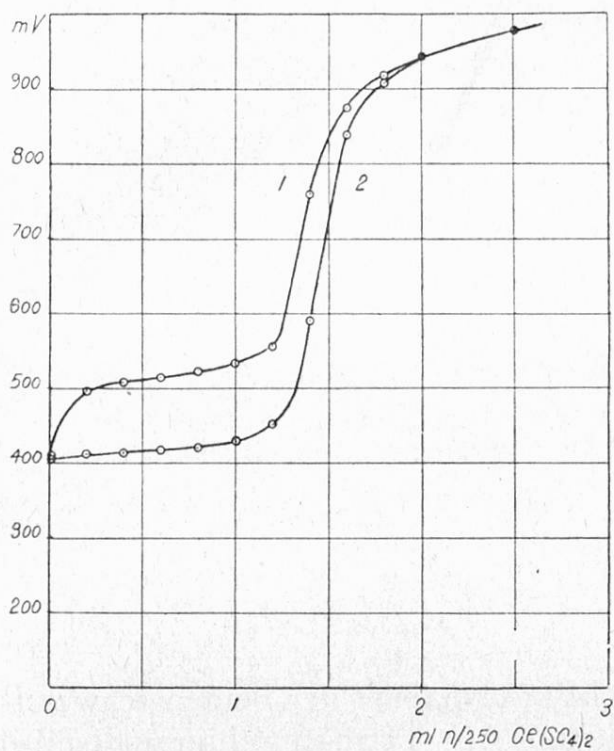


Abb. 1

- (1) Titration von 0,49 mg 3-t-Butylhydroxyanisol  
Mittelwert des Potentialsprungs: 1,38
- (2) Titration von 0,5 mg 2-t-Butylhydroxyanisol  
Mittelwert des Potentialsprungs: 1,45

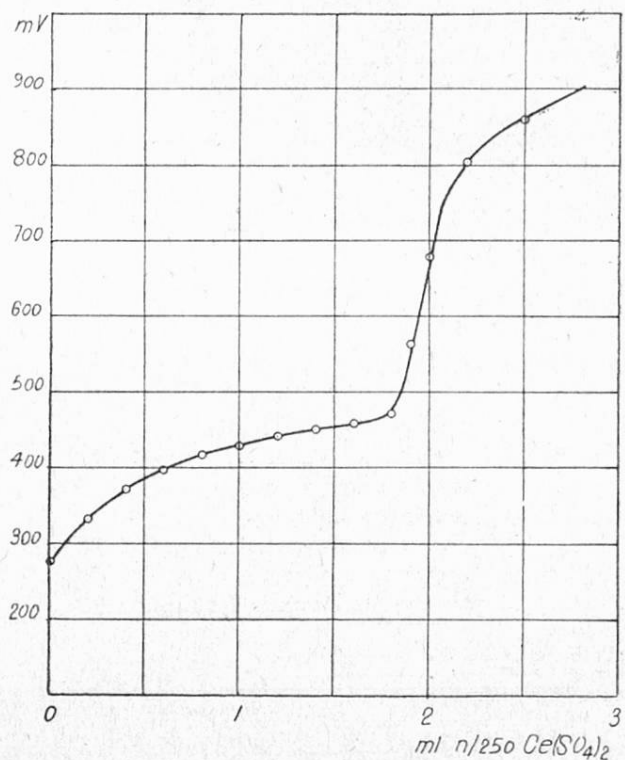


Abb. 2

Titration von 0,5 mg Nordihydroguajaretsäure  
Mittelwert des Potentialsprungs: 1,95

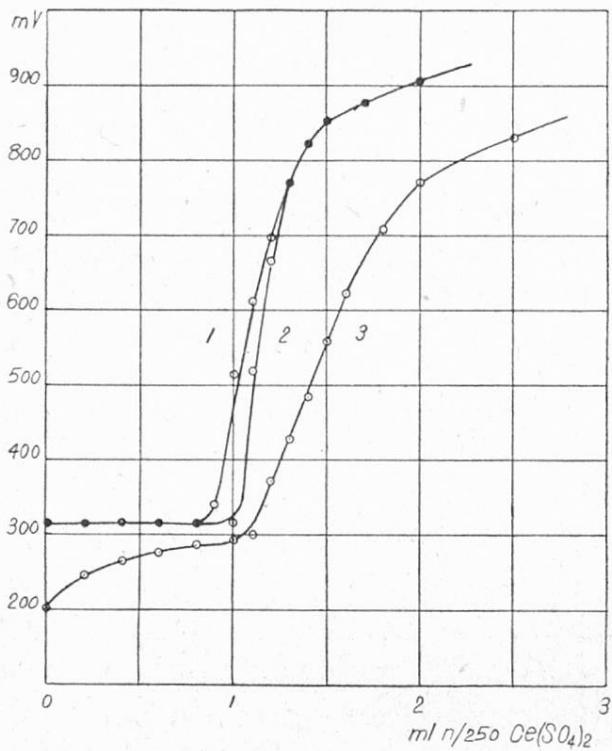


Abb. 3

Titration von Alkylgallaten

- (1) 0,5 mg Dodecylgallat  
Mittelwert des Potentialsprungs: 1,12
- (2) 0,5 mg Oktylgallat  
Mittelwert des Potentialsprungs: 1,16
- (3) 0,5 mg Propylgallat  
Mittelwert des Potentialsprungs: 1,58

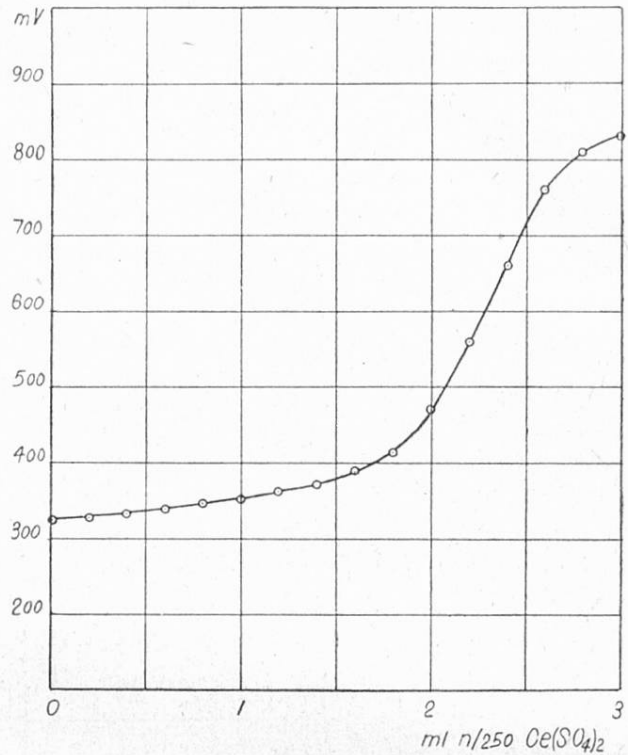


Abb. 4

Titration von 0,5 mg Guajakharz  
Mittelwert des Potentialsprungs: 2,34

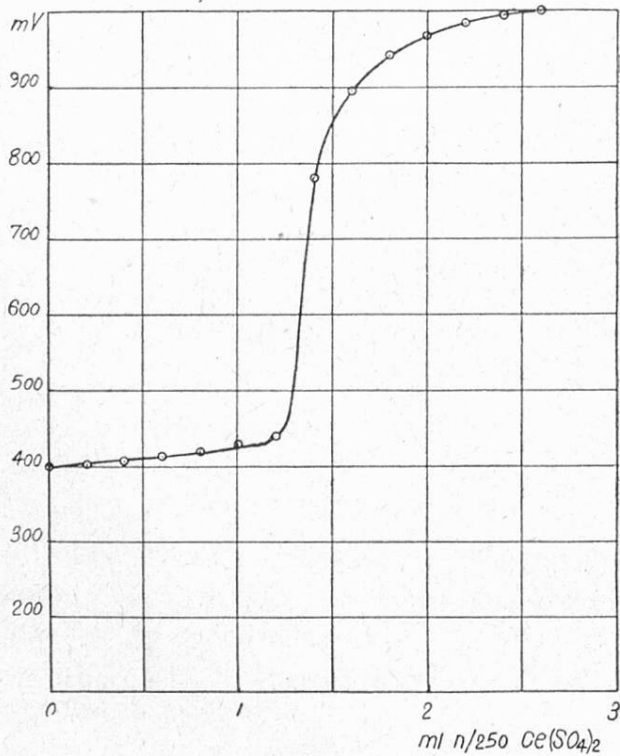


Abb. 5

Titration von 0,51 mg Hydrochinon  
Mittelwert des Potentialsprungs: 1,36

Mit Ausnahme der beiden schwefelhaltigen AO Tetraäthylthiuramdisulfid und Thiodipropionsäure werden alle Stoffe oxydiert und liefern saubere Titrationskurven. Wie beim Guajakharz aus der Kurvenform zu schliessen ist, liegen darin mehrere oxydierbare Komponenten vor.

Tocopherole sind mit Cer(IV)-Sulfat ebenfalls glatt titrierbar.

## II. Untersuchung von Fettauszügen

### 1. Auszüge aus reinen Fetten und Ölen

(einfache qualitative Ansätze)

Um die Anwendbarkeit der potentiometrischen Bestimmungsmethode von AO in alkoholischen Fettauszügen zu prüfen, war zunächst abzuklären, inwieweit oxydierbare Fettbegleitstoffe natürlicherweise vorhanden sind und in den Auszug gelangen.

Bei den untersuchten animalischen und vegetabilischen Fetten (z.T. hydriert) sind die Auszüge durchaus für die potentiometrische Bestimmung der AO geeignet (Abb. 6).

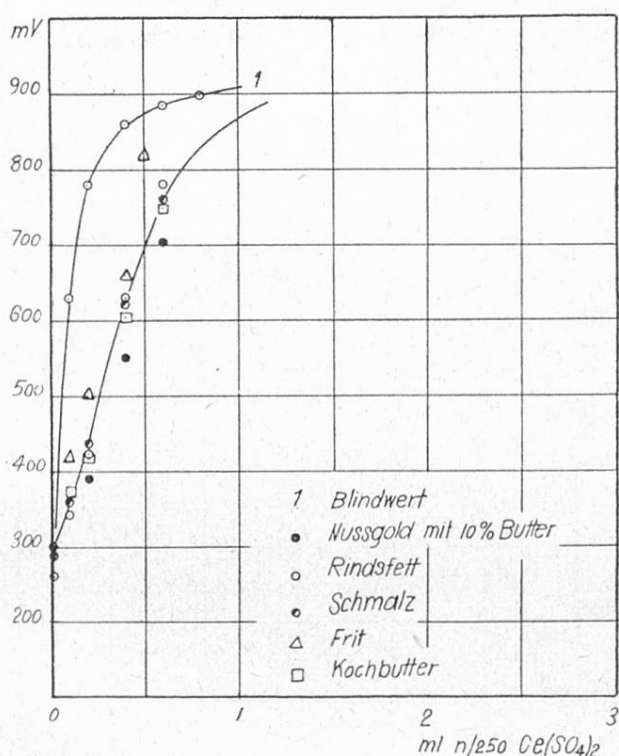


Abb. 6

Blankwerte verschiedener Fette

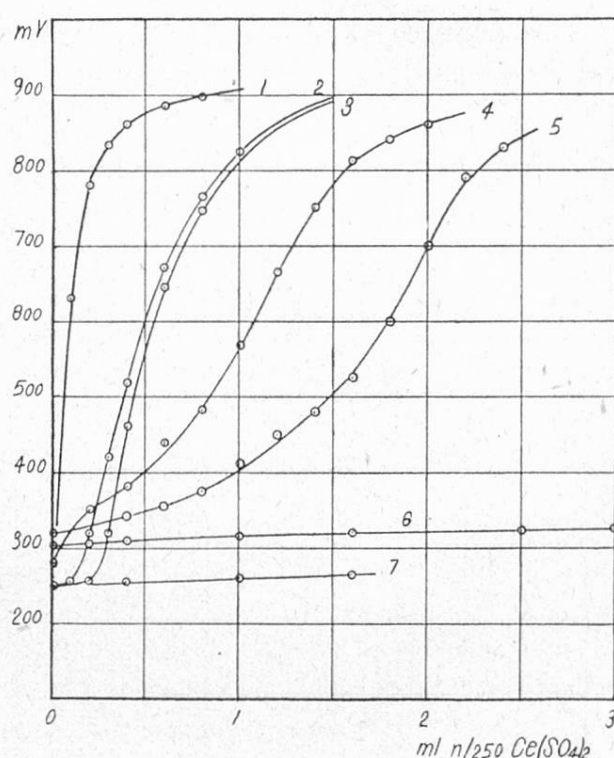


Abb. 7

Blankwerte verschiedener Öle

- |               |                         |
|---------------|-------------------------|
| (1) Blindwert | (4) Olivenöl, frisch    |
| (2) Erdnussöl | (5) Olivenöl, einjährig |
| (3) Sojaöl    | (6) Sesamöl             |
|               | (7) Baumwollsaamenöl    |

Auszüge aus Ölen verhalten sich nicht einheitlich. Für Erdnuss- und Sojaöl ist die Methode ohne weiteres anwendbar, während sie bei Olivenöl vorsichtig zu bewerten ist und für Sesam- und Baumwollsaamenöl nicht in Frage kommt (Abb. 7).

Das untersuchte Sesam- und Baumwollsaamenöl war frisch und wies eine kleine Peroxydzahl auf. In diesen Ölen sind oxydierbare, alkohollösliche Stoffe zugegen.

Vor jeder Bestimmung muss man sich über den Zustand des Fettes Rechenschaft geben. Von verdorbenen Fetten, unabhängig davon, wie der Verderb eingetreten ist, gelangen immer oxydierbare Substanzen in den Auszug.

Im folgenden wird nur auf das Verhalten von Fetten eingetreten, die sich in verschiedenen Stadien des oxydativen Verderbs befinden.

Während der Induktionsperiode werden relativ stabile Primärperoxyde gebildet. Bei weiterer Oxydation treten sekundäre Reaktionen in Erscheinung, wobei dann Zerfallsprodukte wie Aldehyde, Ketone und Säuren entstehen.

In Übereinstimmung damit findet man für Fette, die sich innerhalb der Induktionsperiode befinden, normales Verhalten des alkoholischen Auszuges, während bei Fetten, die die Induktionsperiode überschritten haben, die Oxydierbarkeit des Auszuges rasch ansteigt.

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen die Oxydierbarkeit der Auszüge aus Schmalz und Erdnussöl in Abhängigkeit von der Peroxydzahl.

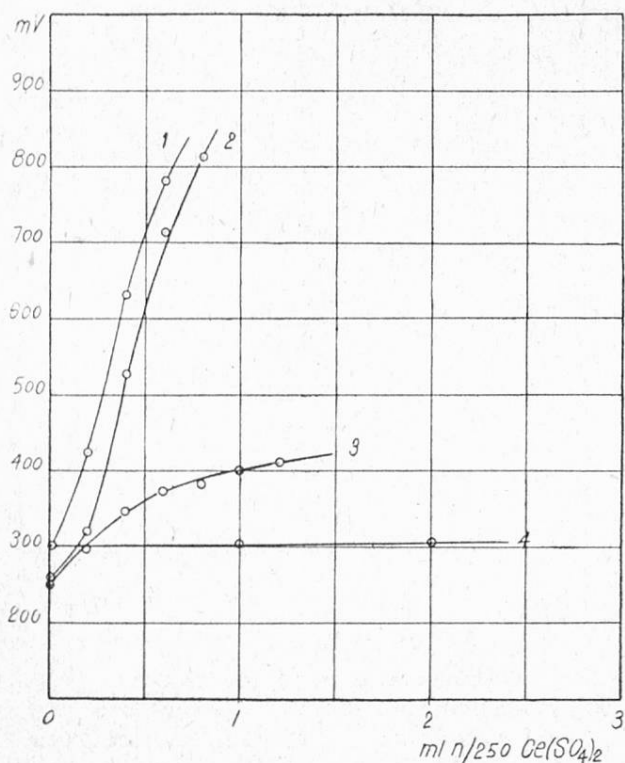


Abb. 8

Blankwerte für Schmalz als Funktion der Peroxydzahl

- (1) Schmalz, frisch
- (2) Schmalz mit Peroxydzahl 8
- (3) Schmalz mit Peroxydzahl 20
- (4) Schmalz mit Peroxydzahl 50

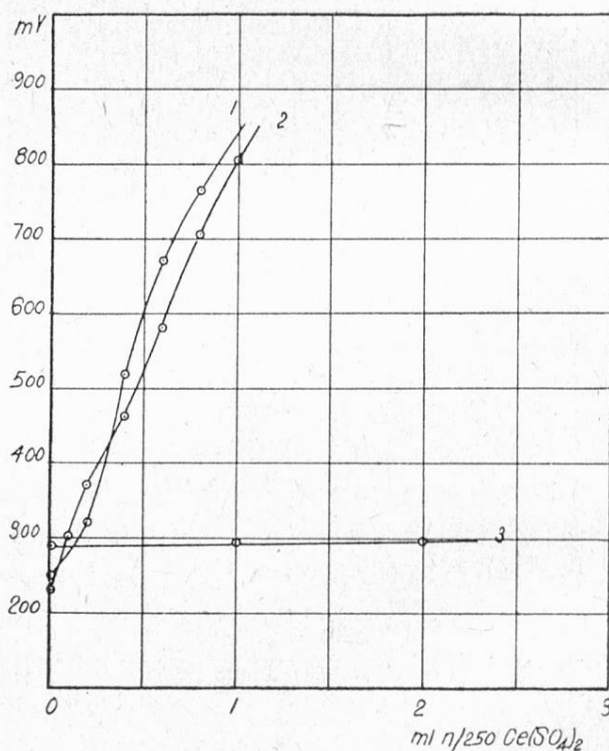


Abb. 9

Blankwerte für Erdnussöl als Funktion der Peroxydzahl

- (1) Erdnussöl, frisch
- (2) Erdnussöl mit Peroxydzahl 30,4
- (3) Erdnussöl mit Peroxydzahl 200

Da die zur Prüfung verwendeten Fette künstlich gealtert sind — Sekundärreaktionen, die oxydierbare Stoffe liefern, setzen bei niedriger Peroxydzahl ein — liegen die Verhältnisse bei normal gelagertem Fett vermutlich noch günstiger.

Bei einer Peroxydzahl von 6 bis 10, wie sie als Mass für die sinnesphysiologisch begründete Genussuntauglichkeit von Fetten vorgeschlagen wird (*Iselin* [1944], *Purr* [1953]), ist die Oxydierbarkeit des Auszuges noch nicht erhöht.

Für die Lebensmittelkontrolle besteht wenig Interesse, ranzige Fette auf einen eventuellen Gehalt an AO zu untersuchen, da diese ohnehin aus anderen Erwägungen abzulehnen sind.

Somit werden die Voraussetzungen, aus der Prüfung alkoholischer Fettauszüge auf die Anwesenheit von AO im Fett zu schliessen, in der Regel erfüllt sein.

## 2. Qualitative Prüfung auf Antioxydantien

Die potentiometrische Titration, wie sie in dieser Arbeit beschrieben wird, gestattet keine Identifikation der AO. Es ist dies auch nicht erforderlich, weil die in Frage kommenden Stoffe grossenteils durch einfache Reaktionen charakterisierbar sind.

Beim Prüfen auf AO wird man etwa so vorgehen, dass mit einem allgemeinen Nachweis — z.B. potentiometrisch — der Zusatz an AO bestimmt wird, der dann in der entsprechenden Menge durch die charakteristische Reaktion identifizierbar sein muss.

Schmalz und Erdnussöl sind als typische Vertreter von Fett und Öl für die nachfolgende Untersuchung gewählt worden.

### a) Untersuchung der einfachen Fettauszüge

Wie die Abbildungen 10 und 11 zeigen, ist es möglich, durch potentiometrische Titration eines einfachen alkoholischen Auszuges Antioxydantien bis hinab zu kleinen Konzentrationen nachzuweisen. Eine Konzentration von 0,003 ‰ ist noch gut erkennbar. Diese Konzentration liegt weit unter den im Mittel zur Fettstabilisierung vorgeschlagenen Werten (0,01—0,02 ‰).



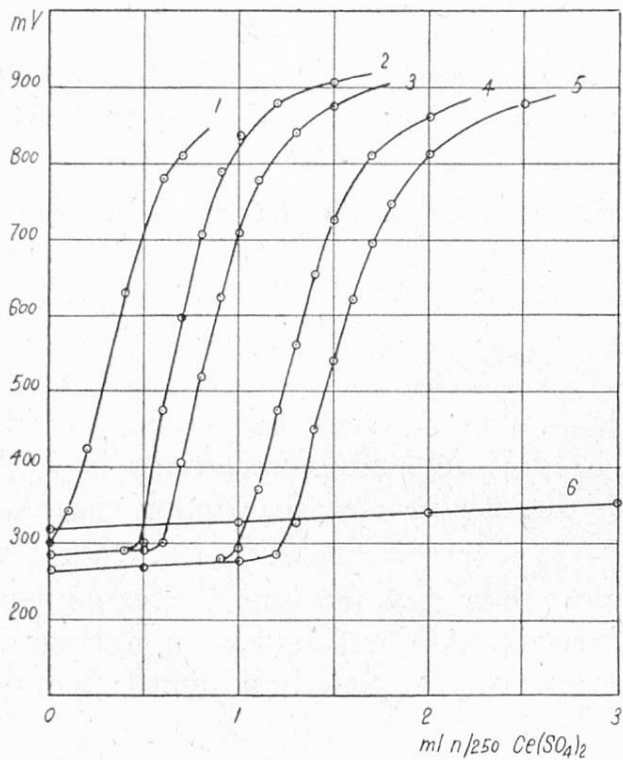


Abb. 10

Titration einfacher Auszüge aus Schmalz mit Antioxydantien

- (1) Schmalz, rein
- (2) Schmalz mit 0,005 0/0 Dodecylgallat
- (3) Schmalz mit 0,005 0/0 Oktylgallat
- (4) Schmalz mit 0,01 0/0 Dodecylgallat
- (5) Schmalz mit 0,01 0/0 Oktylgallat
- (6) Schmalz mit 0,05 0/0 Guajakharz

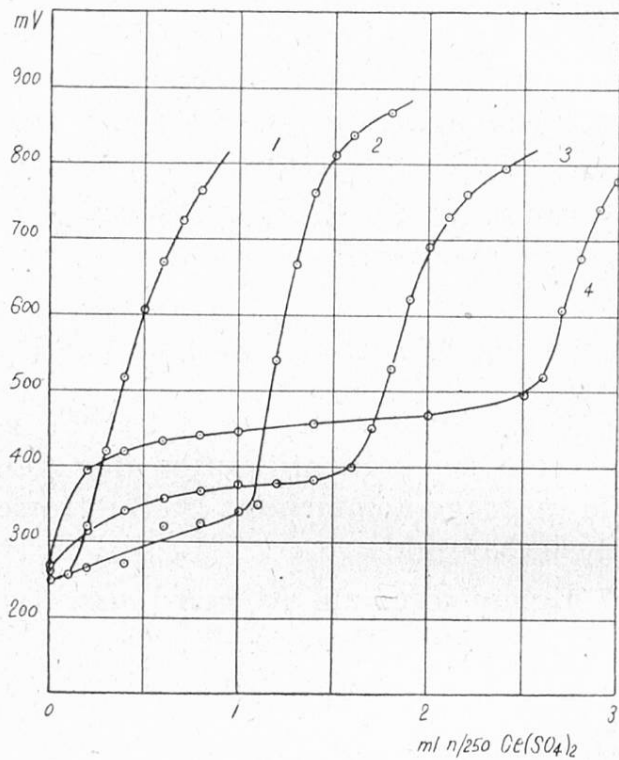


Abb. 11

Titration einfacher Auszüge aus Erdnussöl mit Antioxydantien

- (1) Erdnussöl, rein
- (2) Erdnussöl mit 0,01 0/0 3-t-Butylhydroxyanisol
- (3) Erdnussöl mit 0,01 0/0 Propylgallat
- (4) Erdnussöl mit 0,01 0/0 Nordihydroguajaret-säure

## b) Untersuchung von konzentrierten Fettauszügen

Bei konzentrierten Auszügen aus reinen Fetten weichen die Titrationswerte für die vorwiegend wässrigen Destillationsrückstände nicht wesentlich von denen für normale Auszüge ab (Abb. 12).

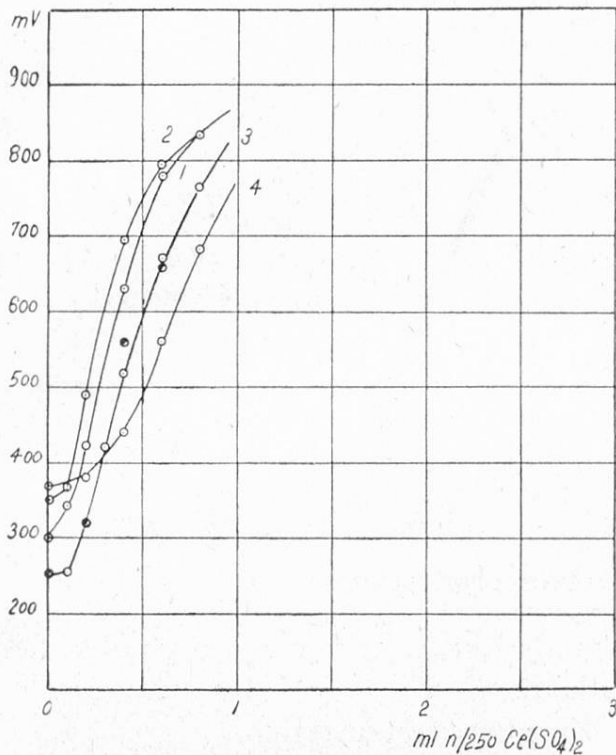


Abb. 12

Blankwerte einfacher und konzentrierter Auszüge aus Schmalz und Erdnussöl

- (1) Schmalz, einfacher Auszug
- (2) Schmalz, konzentrierter Auszug
- (3) Erdnussöl, einfacher und konzentrierter Auszug
- (4) Erdnussöl mit Peroxydzahl 30,4, konz. Auszug

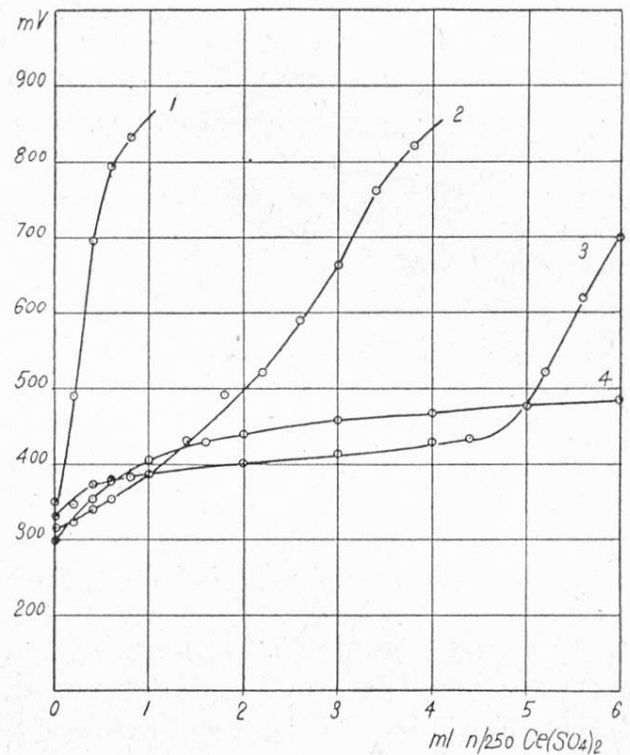


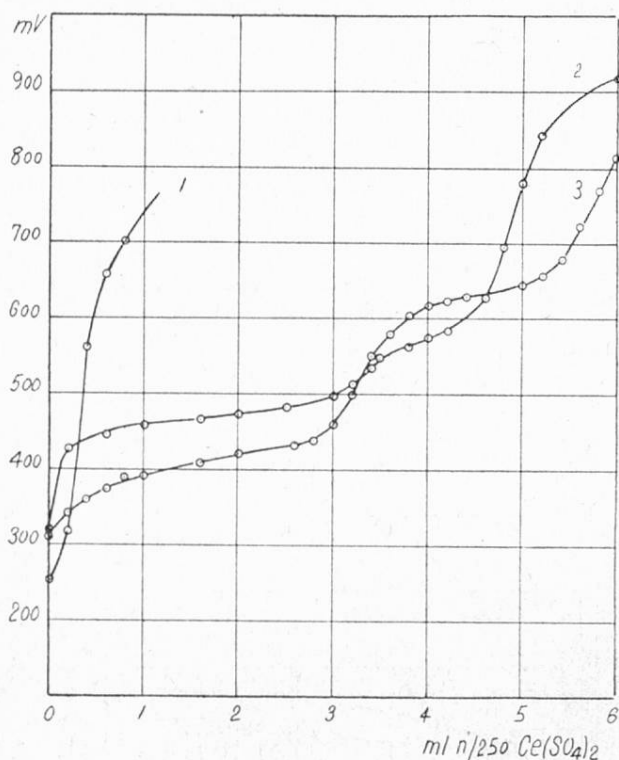
Abb. 13

Titration konzentrierter Auszüge aus Schmalz mit Antioxydantien

- (1) Schmalz, rein
- (2) Schmalz mit 0,005 0/0 Dodecylgallat
- (3) Schmalz mit 0,01 0/0 Oktylgallat
- (4) Schmalz mit 0,05 0/0 Guajakharz

Die AO werden durch die beschriebene Anreicherung nicht zerstört und sind im Konzentrat bei einer ursprünglich viermal kleineren Konzentration nachweisbar.

In den Abbildungen 13 und 14 sind Titrationskurven für Konzentrate aus Schmalz und Erdnussöl mit verschiedenen AO dargestellt.



AO sind mit dieser Methode noch nachweisbar, wenn sie im Fett in Mengen von 0,001 0/0 vorliegen.

Die Nachweisempfindlichkeit erfasst die untere Grenze eines im Fett wirksamen Zusatzes von AO.

Abb. 14

Titration konzentrierter Auszüge aus Erdnussöl mit Antioxydantien

- (1) Erdnussöl, rein
- (2) Erdnussöl mit 0,005 0/0 Nordihydroguajarsäure
- (3) Erdnussöl mit 0,01 0/0 Propylgallat

### 3. Quantitative Bestimmung von Antioxydantien

Die vorgeschlagene Methode ist vor allem als Kontrolle für das Einhalten der maximal bewilligten Chemikalienzusätze gedacht. Es wird sich also ausnahmslos darum handeln, die Grössenordnung eines Zusatzes festzustellen.

Es ist wichtig, sich vor jeder Bestimmung über den oxydativen Zustand des Fettes, wie er durch die Peroxyzahl charakterisiert wird, zu orientieren.

So wird bei einem frisch bereiteten Fett der volle AO-Gehalt nachweisbar sein, während er am Ende der Induktionsperiode — das Fett kann immer noch genusstauglich sein — auf Null absinkt (*Lundberg, Dockstader und Halvorson* [1947], *Budowski* [1944], *Mahon und Chapman* [1953]).

Auch eine genaue Bestimmung besitzt nur relativen Wert, wenn nicht gleichzeitig mit dem oxydativen Zustand des Fettes auch die Abnahme des AO längs der Induktionsperiode bekannt ist. Über die Kinetik der Zerstörung von AO im Verlaufe der Fettoxydation gibt es verhältnismässig wenige und nur unvollständige Angaben (*Lundberg, Dockstader und Halvorson* [1947], *Golumbic und Matill* [1941], *Golumbic* [1942 und 1943], *Calkins und Matill* [1944], *Filer, Matill, Longenecker* [1944], *Mahon und Chapman* [1953]).

In der Regel dürfte Annahme eines linearen Abfalles und Extrapolation auf den Anfangswert den praktischen Anforderungen genügen.

Bei Butylhydroxyanisol und Mischungen, die Butylhydroxyanisol enthalten, trifft obige Annahme nicht zu.

*Mahon und Chapman* (1953) untersuchten die Abnahme von BHA in Schmalz bei einer Lagertemperatur von 61°. Nach anfänglich schwacher Abnahme sinkt der Gehalt an AO rasch auf Null.

Lineare Extrapolation einer AO-Bestimmung innerhalb der Induktionsperiode auf den Anfangsgehalt würde viel zu hohe Werte ergeben.

Gleich verhalten sich Mischungen mit BHA.

*Mahon und Chapman* (1953) untersuchten das häufig gebrauchte «AMIF-72» (*Kraybill, Dugan, Beadle, Vibrans, Swartz und Rezabeh* [1949]), welches aus 20 % BHA, 6 % Propylgallat und 4 % Zitronensäure in 70 % Propylenglykol besteht.

Die Abnahme von Propylgallat erfolgt linear mit der Zeit, während sie für BHA in zwei Stufen zu verlaufen scheint: eine langsame lineare Abnahme, solange noch Propylgallat zugegen ist (teilweise bedingt durch das Verdampfen von BHA von der Oberfläche), gefolgt von einer raschen Zerstörung, die mit dem Verschwinden des Propylgallates einsetzt.

*a) Berechnung mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten der AO in Fett-Petrol-ätherlösung und 72 % Alkohol*

Bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten für die AO in den verschiedenen Fetten kann die Titration eines einfachen qualitativen Auszuges quantitativ gedeutet werden durch Vergleich mit der Titrationskurve des Auszuges für die quantitative Bestimmung.

*b) Quantitative Extraktion der AO*

Die Bestimmung ist allgemein anwendbar. Ihre Durchführung sei am Beispiel von Schmalz, das 0,005 % 2-t-Butylhydroxyanisol enthält, gezeigt (Abb. 15).

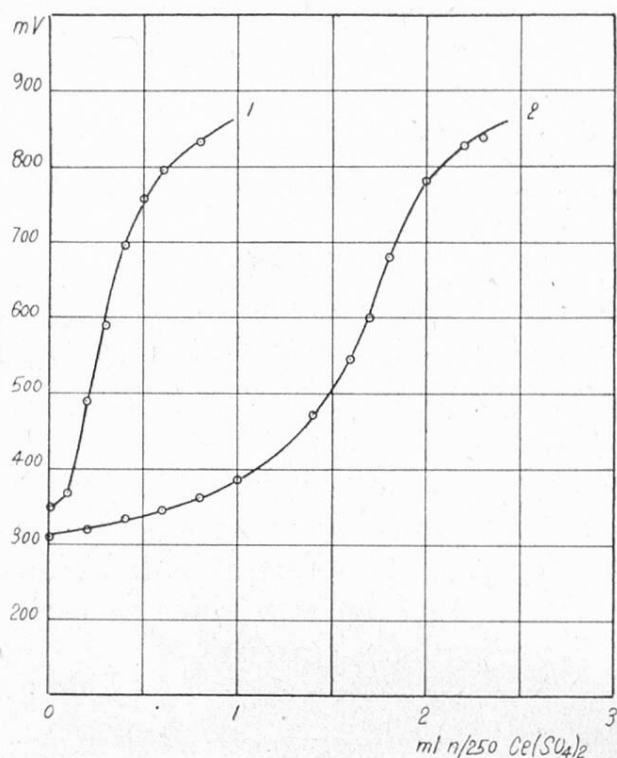


Abb. 15

Quantitative Bestimmung von 0,005 0/0 2-t-Butylhydroxyanisol in Schmalz  
 (1) Blankwert für konzentrierten Schmalzauszug  
 (2) Titrationskurve des quantitativen Auszuges

Berechnung:

$$\begin{aligned} \text{Verbrauch an Oxydationsmittel} &= \text{Gesamtverbrauch} - \text{Blankwert} \\ &= 1,75 \text{ ml} - 0,35 \text{ ml} = 1,40 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$1,45 \text{ ml n/250 Ce(SO}_4)_2 \text{ entsprechen } 0,5 \text{ mg 2-t-BHA}$$

$$1,40 \text{ ml n/250 Ce(SO}_4)_2 \text{ entsprechen } 0,482 \text{ mg 2-t-BHA}$$

$$\text{Fehler in } \% = \frac{0,018 \cdot 100}{0,5} = \underline{3,6}$$

### III. Vereinfachte Titration mit Cer(IV)-sulfat

Die Titration lässt sich durch eines der vielen in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren zur potentiometrischen Endpunktsbestimmung (Böttger [1939]) oder durch Anwenden eines Redoxindikators vereinfachen.

In unseren Versuchen fand Tri-o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat (Ferrouin) 1/40 molar als Indikator für die massanalytische Bestimmung Verwendung.

## IV. Diskussion der Ergebnisse

Ursprünglich war beabsichtigt, AO potentiometrisch nebeneinander zu bestimmen. Doch zeigte es sich bald, dass bei der Vielzahl von AO, die in einem relativ eng begrenzten Potentialintervall oxydiert werden, dadurch keine hinreichende Charakterisierung möglich ist. Solche Titrations sind zudem infolge der langsamen Einstellung eines genau definierten Potentials und weil unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden muss, zeitraubend und umständlich.

Die qualitative Prüfung eines Fettes auf Anwesenheit eines AO, sowie die Ermittlung der Grössenordnung des Zusatzes gestalten sich dagegen mit der hier beschriebenen Methode einfach. Eine solche Titration beansprucht durchschnittlich 5—10 Minuten.

Unter Verwendung eines Redoxindikators (z.B. Ferroin) ist der Nachweis und die Bestimmung der Antioxydantien im Sinne der gewöhnlichen Massanalyse ausführbar.

Die Bedeutung der potentiometrischen Titration alkoholischer Fettauszüge liegt in ihrer Unspezifität sowohl in Bezug auf AO wie Fett.

Von den AO, die in irgend einem Land bewilligt sind, werden mit Ausnahme von Thiodipropionsäure alle erfasst.

Daneben ist die Mehrzahl der äusserst zahlreich vorgeschlagenen, aber nicht bewilligten AO nachweisbar. Auch das voraussichtlich in nächster Zeit in den USA bewilligte 2,6 tert-di-Butyl-p-Kresol (*Kraybill* und *Dugan* [1954]) dürfte der Titration ebenfalls zugänglich sein.

Bei den Substraten sind die Fette, bei denen die AO vorzugsweise Verwendung finden, für diese Untersuchung besonders geeignet.

Die Nachweisempfindlichkeit mit etwa 0,003 % bei Verwendung eines einfachen, mit 0,001 % bei Verwendung eines konzentrierten Fettauszuges, dürfte vollständig genügen.

### *Experimentelles*

#### I. Reagenzien

*Petroläther Ph. V.* wird einige Minuten mit konzentrierter Schwefelsäure ( $\frac{1}{10}$  des Volumens) geschüttelt. Nach Ablassen der Säure wird mit Wasser und zuletzt mit 1 % Kalilauge säurefrei gewaschen (*Mahon* und *Chapman* [1951]). Destillation in Ganzglasapparatur. Der Petroläther geht bei 45—55° über.

*Äthylalkohol.* Absoluter Alkohol wird nach Zusatz von 0,1 % Kaliumpermanganat und 0,1 % Kaliumhydroxyd in Ganzglasapparatur destilliert (*Mahon* und *Chapman* [1951]). Verdünnen mit Wasser auf 72 %.

*Schwefelsäure 7,5n.* 1 Teil 96 % Säure und 4 Teile Wasser.

*Cer(IV)-sulfatlösung*  $n/250$  in 1*n*-Schwefelsäure. Einstellen der Lösung mit Arsentrioxyd bei Gegenwart von Jodmonochlorid als Katalysator (*Brennecke* [1951]). Endpunktsbestimmung potentiometrisch.

Für die vereinfachte Titration mit Redox-Indikator:

*Tri-o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat* (Ferroin)  $m/40$  (*Merck*).

## II. Apparatur

Titriskop E 166 mit magnetischem Rührwerk der Firma Metrohm AG, Herisau. Titriergefäß EA 615, 5-ml-Mikrobürette.

Durchfluss-Kalomelektrode mit kapillarem Ausflusshaken, KCl-Vorratsgefäß und Hahn. Platinelektrode.

Selbstverständlich können auch andere zur potentiometrischen Titration geeignete Instrumente verwendet werden.

## III. Messlösungen

1. *Testlösungen*. Titration der Antioxydantien in 20 ml 72%igem Alkohol.
2. *Einfacher Fettauszug zur qualitativen Prüfung*. 10 g Fett werden in 50 ml Petroläther gelöst und mit 30 ml 72%igem Alkohol durch Schütteln im Scheidetrichter während 3 Minuten ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird durch einen Filter abgelassen und davon 20 ml titriert.
3. *Konzentrierter Fettauszug zur qualitativen Prüfung*. 80 ml alkoholischer Auszug wie unter 2. werden auf dem Wasserbad auf 20 ml abdestilliert.
4. *Fettauszüge zur quantitativen Bestimmung*. 10 g Fett, in 50 ml Petroläther gelöst, werden dreimal mit je 25 ml 72%igem Alkohol im Scheidetrichter durch Schütteln während 3 Minuten ausgezogen. Eine vierte Extraktion erfolgt mit 60 ml 72%igem Alkohol. Die vier Auszüge werden vereinigt und auf dem Wasserbad bis auf 20 ml abdestilliert.

## IV. Arbeitsweise

Alle Titrationsen sind mit einer Platinelektrode gegen Kalomelektroden durchgeführt worden.

Wo nichts anderes bemerkt ist, handelt es sich immer um die Normal-Kalomelektrode.

Messwerte mit der gesättigten Kalomelektrode sind speziell bezeichnet.

Messungen mit der gesättigten Kalomelektrode sind ungünstig, weil in der stark alkoholhaltigen Lösung am Kapillarende leicht Kaliumchlorid auskristallisiert.

Während der Titration wird mit dem magnetischen Rührwerk für lebhaftere Durchmischung der Flüssigkeit gesorgt.

Die Messungen erfolgen bei Zimmertemperatur.

Als Potential wird derjenige Wert eingetragen, der sich 30 Sekunden nach Zugabe des Oxydationsmittels einstellt.

Das Oxydationsmittel ist in gleichen Mengen alle 30 Sekunden zuzugeben. Eine Titration dauert durchschnittlich 5—10 Minuten.

Bei der Endpunktsbestimmung mit einem Redoxindikator — wir benutzten erfolgreich Tri-o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat 1/40 molar — ist die Indikator-korrektur zu berücksichtigen. Sie wird in der Weise vorgenommen, dass man eine 72%ige alkoholische Lösung, besser noch einen alkoholischen Auszug aus reinem, entsprechendem Fett, mit dem Indikator auf Farbumschlag titriert.

Dieser Verbrauch an Oxydationsmittel ist bei der Prüfung eines Auszuges in Rechnung zu stellen.

### *Zusammenfassung*

Phenolische Antioxydantien sind in alkoholischer Lösung mit Cer(IV)-sulfat potentiometrisch, oder mit Hilfe eines Redoxindikators, titrierbar.

Bei der Prüfung von Fetten und Ölen auf Antioxydantien werden die letzteren mit 72%igem Alkohol aus der Fett-Petrolätherlösung extrahiert. Der Auszug wird direkt oder nach einfacher Konzentration titriert.

### *Résumé*

Les antioxydants phénoliques peuvent être titrés en milieu alcoolique avec une solution de sulfate de cerium (IV) soit par potentiométrie soit en utilisant un indicateur rédox.

Pour la recherche des antioxydants dans les graisses et les huiles, on les extrait avec de l'alcool à 72 % de la solution de la matière grasse dans l'éther de pétrole. L'extrait peut être titré directement ou après simple concentration.

### *Summary*

Phenolic antioxidants can be titrated in alcohol with a solution of cerium (IV) sulfate either by potentiometry or by using a redox indicator.

For the detection and the determination of the antioxidant content, the fats and oils are dissolved in petrol ether and these solutions are then extracted with 72 % alcohol. The alcoholic extracts may be titrated either directly or after concentration.

### *Literatur*

- Böttger*: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Leipzig 1939.  
*Brennecke*: Neuere massanalytische Methoden, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1951.  
*Budowski*: J. Am. Oil Chem. Soc. **27**, 264 (1950).  
*Calkins und Matill*: J. Am. Oil Chem. Soc. **66**, 239 (1944).  
*Filer, Matill, Longenecker*: Oil and Soap **21**, 289 (1944).  
*Furman und Wallace*: Am. Soc. **52**, 1443 (1930).  
*Golumbic und Matill*: J. Am. Oil Chem. Soc. **63**, 1279 (1941).  
*Golumbic*: Oil and Soap **19**, 181 (1942).  
*Golumbic*: Oil and Soap **20**, 105 (1943).  
*Iselin*: Mitt. **35**, 113 (1944).



- Karrer und Keller*: Helv. **21**, 1161 (1938).  
*Kraybill, Dugan, Beadle, Vibrans, Swartz und Rezabeh*: J. Am. Oil Chem. Soc. **26**, 449 (1949).  
*Kraybill und Dugan*: Agricultural and Food Chem. **2**, 81 (1954).  
*Lundberg und Halvorson*: Proc. Inst. Food Technol. 115 (1945).  
*Lundberg, Dockstader und Halvorson*: J. Am. Oil Chem. Soc. **24**, 89 (1947).  
*Mahon und Chapman*: J. Am. Oil Chem. Soc. **30**, 34 (1953).  
*Mahon und Chapman*: Analyt. Chem. **23**, 1116 (1951).  
*Purr*: Fette und Seifen **55**, 239 (1953).  
*Sachs*: Biochem. Z. **319**, 561 (1949).

## Über eine neue Methode zur Bestimmung der ätherischen Öle in Gewürzen und Drogen

Von *H. Hadorn, R. Jungkunz* und *K. W. Bießer*  
(Laboratorium VSK, Basel)

### I. Einleitung

Der Gehalt an ätherischen Ölen ist ein wichtiges Kriterium für die Qualitätsbeurteilung von Gewürzen und Drogen. In der Literatur werden einige Methoden in verschiedenen Variationen zur Bestimmung der ätherischen Öle beschrieben, es sind jedoch alle mit gewissen Mängeln behaftet. Dies rührt daher, weil sich das als «ätherische Öle» bezeichnete Stoffgemisch aus sehr verschiedenartigen Verbindungen (Terpene, Terpenalkohole, Ester, Aldehyde, Ketone) zusammensetzt, welche sich nicht verlustlos aus den verschiedenen Pflanzenteilen austreiben oder isolieren lassen. Zudem ist bei der üblichen Destillation mit Wasserdampf stets mit einer Verharzung eines Teiles der ätherischen Öle zu rechnen.

Die in der Literatur beschriebenen Methoden lassen sich in folgende drei Gruppen einteilen:

#### 1. Gravimetrische Methoden

Es werden die ätherischen Öle durch Destillation gewonnen und gewogen. Gut durchgearbeitet ist die Methode von *Griebel*<sup>1)</sup>, welche in das Deutsche Arzneibuch<sup>2)</sup> aufgenommen worden ist. Die Gewürzprobe wird in einer einfachen Apparatur mit Wasser destilliert, das Destillat im Scheidetrichter mit Pentan ausgeschüttelt, das Lösungsmittel vorsichtig abgedunstet und der Rückstand gewogen. Bei Drogen mit sehr leicht flüchtigen ätherischen Ölen, wie etwa Zitronenrinde, erhält man nach dieser Methode keine brauchbaren Resultate, weil beim Abdunsten des Pentans grosse Verluste an ätherischen Ölen entstehen.

*Arragon*<sup>3)</sup> extrahiert die Gewürzprobe mit Äther und wägt den Ätherextrakt, welcher aus Fett und ätherischen Ölen besteht. Hierauf werden die ätherischen