

Milchzucker- und Rohrzuckerbestimmung auf titrimetrischem Wege in Milkschokolade

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **22 (1931)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983884>

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.

Milchzucker- und Rohrzuckerbestimmung auf titrimetrischem Wege in Milkschokolade.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Bereits im Jahre 1915 habe ich eine Methode der Milchzucker- und Rohrzuckerbestimmung in Milkschokolade¹⁾ angegeben, welche sich hauptsächlich auf ein einige Jahre zuvor²⁾ ausgearbeitetes Verfahren, diese beiden Zuckerarten in kondensierter Milch neben einander zu bestimmen, gründete.

Da Rohrzucker, falls er in beträchtlicher Menge zugegen ist, bereits vor der Inversion deutlich Fehling'sche Lösung reduziert, war es notwendig, eine entsprechende Korrektur bei der Berechnung des Milchzuckers anzubringen. Bei der ziemlich konstanten Zusammensetzung der kondensierten Milch — sie enthält in der Regel 40 % Rohrzucker — bot dies keine besondern Schwierigkeiten. Bei der Milkschokolade komplizierten sich die Verhältnisse insofern, als im Kakao kleine Mengen Invertzucker und auch Spuren von Rohrzucker bzw. erst nach der Inversion reduzierender Bestandteile zugegen sind. Man musste also zuerst die ungefähre Zusammensetzung kennen, um je nach dem Gehalt an Kakao die Korrektur für den Invertzucker und je nach dem Rohrzuckergehalt diejenige für diese Zuckerart am Milchzucker anbringen zu können. Da auch noch eine Korrektur für das Volumen des unlöslichen Anteils notwendig war, fiel die Berechnung recht kompliziert aus. Ich habe sie nur für eine einzige, wie mir schien, mittlere Zusammensetzung der Milkschokolade berechnet, um die Komplikation nicht allzuweit zu treiben. Dies hat kürzlich eine Kritik durch Herrn *Sjöstedt*³⁾ heraufbeschworen, auf deren Berechtigung oder Nichtberechtigung ich hier nicht näher eintreten will.

Vor 11 Jahren⁴⁾ habe ich eine titrimetrische Zuckerbestimmungsmethode ausgearbeitet, welche sich darauf gründet, dass das ausgefallene Kupferoxydul nicht abfiltriert, sondern nach Auflösung in einer mit Salzsäure versetzten Kochsalzlösung in bicarbonat-alkalischer Lösung durch Jod titriert wird.

Prinzipiell lässt sich diese Titration auch unter Verwendung der gewöhnlichen Fehling'schen Lösung bei den verschiedenen Zuckerarten

1) Diese Mitt., **6**, 45, 1915.

2) Diese Mitt., **3**, 317, 1912.

3) Diese Mitt., **20**, 262, 1929.

4) Diese Mitt., **11**, 129, 1920.

anwenden. man braucht nur die verbrauchte Jodmenge in Kupferoxydul oder Kupfer umzurechnen und kann dann den Zuckergehalt in den gebräuchlichen Tabellen ablesen. Ich bin aber weiter gegangen, da es mir daran gelegen war, die Titration auch bei Gegenwart mehrerer Zuckerarten anwenden zu können. Um den erwähnten Einfluss des Rohrzuckers vor der Inversion auf die Fehling'sche Lösung auszuschalten, habe ich diese Lösung in der Richtung modifiziert, dass ich sie bedeutend weniger alkalisch gemacht habe. Mit dieser Lösung lassen sich die direkt reduzierenden Zuckerarten auch bei Gegenwart grosser Rohrzuckermengen ohne die geringste Störung analysieren. Sodann habe ich für alle Zuckerarten dieselbe Erhitzungsdauer angenommen, und zwar mit Rücksicht auf die langsamer reagierenden Kohlenhydrate Maltose und Lactose die Dauer von 5 Minuten. Ferner habe ich die Erhitzung in Erlenmeyerkolben und nicht in Bechergläsern oder Schalen vorgenommen, um die Oberfläche der Flüssigkeit möglichst zu verringern, da ich früher⁵⁾ gezeigt hatte, dass durch die Luftoxydation eine kleine Menge des ausgeschiedenen Kupferoxyduls wieder in Lösung geht.

Als ich nun aufgefordert worden bin, mich erneut mit der Bestimmung des Milchzuckers und Rohrzuckers in Milkschokolade zu befassen, um die Berechnung möglichst zu vereinfachen, habe ich auf mein titrimetrisches Verfahren gegriffen, da es mir aus den angeführten Gründen wesentliche Vorteile vor dem bisher gebräuchlichen Verfahren zu haben scheint. Was die Ausführung der Bestimmung betrifft, sei auf die zitierte Arbeit⁴⁾, Seite 148, verwiesen.

Vorerst wurde eine Kakaomasse analysiert und der Einfluss des wasserunlöslichen Anteils dieser Kakaomasse auf das Volumen der Lösung untersucht und zwar in seinen beiden Komponenten Fett und fettfreie Masse. Sodann wurde eine Milch analysiert und auch hier das Volumen der wasserunlöslichen Anteile Fett und ausgefälltes Eiweiss bestimmt. Dann wurden zwei Milkschokoladen durch Abwägen von Kakaomasse und Rohrzucker und Abmessen bestimmter Mengen der analysierten Milch zusammengesetzt und darin die Reduktion vor und nach der Inversion bestimmt. Man hatte nun alle nötigen Daten zur Berechnung. Invertzucker- und Rohrzuckergehalt der Kakaomasse, Milchzuckergehalt der verwendeten Milch, Volumen des unlöslichen Anteils der Kakaomasse und der Milch.

Bei der Mischung der Einzelbestandteile der beiden Proben wurden ziemlich extreme Fälle bezüglich des Gehaltes an Milch, Rohrzucker und Kakaomasse gewählt, um die maximalen Abweichungen bei Verwendung mittlerer, konstanter Korrekturen zu berechnen.

⁵⁾ Diese Mitt., 4, 248, 1913.

Kakaomasse.

Die Versuche wurden mit einem Produkt vorgenommen, welches unserm Laboratorium vor einer Reihe von Jahren von der Firma *Suchard* zur Verfügung gestellt worden war. Die Analyse ergab:

	Kakaomasse %	Fettfreie Kakaomasse %
Fett	54,3	—
Invertzucker	0,60	1,32
Rohrzucker	0,22	0,48

Zur Zuckerbestimmung wurden 4 g Kakaomasse mit ungefähr 60 cm³ warmem Wasser geschüttelt, mit 10 cm³ 5 %iger Kupfervitriollösung und 1,6 cm³ n-NaOH versetzt und nach dem Auffüllen auf 100 cm³ bei 15° filtriert. Bei den angegebenen Zahlen ist das Volumen des unlöslichen Anteils berücksichtigt.

Zur Bestimmung des unlöslichen Anteils der Kakaomasse und ihres Volumens wurde folgendermassen verfahren.

5 g Kakaomasse und 5 g Kaolin wurden mit warmem Wasser geschüttelt, bei Normaltemperatur auf 250 cm³ aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat war leicht opaleszierend und hellgelblich braun gefärbt.

50 cm³ Filtrat = 1 g Kakaomasse ergaben 0,1028 g Trockenrückstand. Dieser Wert ist etwas höher als der wasserlösliche Anteil, welcher bei der Bestimmung in Betracht kommt, da noch durch Kupfersalz fällbare Stoffe darin enthalten sind. Es wurden daher weitere 50 cm³ Filtrat mit Kupfersulfatlösung versetzt, bis Flockung eintrat. Es waren dazu 6 cm³ notwendig. Die Fällung wurde auszentrifugiert, mit etwas Wasser gewaschen, in ein Schälchen gespült und getrocknet. Man erhielt 0,0194 g eines Rückstandes, der aus etwas Kakaorot, Eiweiss und aus Kupferphosphat bestand. Nach dem Glühen hinterblieben 0,0090 g eines blassgrünen Rückstandes von Cu₃(PO₄)₂, einer Verbindung, die nahezu genau 50 % Kupfer enthält. Um den Anteil der Kakaomasse zu finden, welcher nach dem Fällen mit CuSO₄ in Lösung bleibt, müssen wir vom gesamten Löslichen das durch Kupfersulfat Fällbare abzüglich seines Kupfergehaltes in Abzug bringen. Dies ergibt: 0,1028—(0,0194—0,0045) = 0,0879. Die Kakaomasse enthält somit 8,79 % Lösliches und 91,21 % Unlösliches, die fettfreie Kakaomasse 16,80 % Lösliches und 83,2 % Unlösliches.

Das spezifische Gewicht der Kakaomasse wurde bestimmt durch Einwägen einer bestimmten Menge Kakaomasse in ein genau kalibriertes Kölbchen. Schmelzen der Masse. Auffüllen bis zur Marke bei 15° und Wägen. 2,1707 g Kakaomasse verdrängen 1,9576 g Wasser; somit ist das spezifische Gewicht der Kakaomasse 1,109.

Das spezifische Gewicht des Kakaofettes ist bei 15° ca. 0,950. Daraus berechnet sich das spezifische Gewicht der fettfreien Kakaomasse zu

1,315 und ihr spezifisches Volumen, also der Raum, den 1 g fettfreie Kakaomasse einnimmt, zu $\frac{1}{1,315} = 0,760 \text{ cm}^3$.

Das spezifische Gewicht des unlöslichen Anteils der fettfreien Kakaomasse haben wir nicht direkt bestimmt; wir können es aber gleich setzen dem spezifischen Gewicht der gesamten fettfreien Kakaomasse, also 1,315. Der Raum, den das Unlösliche von 1 g fettfreier Kakaomasse einnimmt, macht dann aus $\frac{0,912}{1,315} = 0,693$.

Milch.

Die verwendete Milch enthielt in 100 cm^3 :

Fett	3,60 = 3,85 cm^3
Milchzucker	5,00
Asche	0,66
Eiweiss (aus der Differenz) . . .	<u>3,54 = 2,62 cm^3</u>
Trockenrückstand	12,80 6,47 cm^3

Der Milchzucker wurde in der im Lebensmittelbuch vorgeschriebenen Verdünnung 1:20 im Filtrat der Kupferfällung bestimmt.

Als unlöslich kommt bei der Milch in Betracht das Fett und das durch das Kupfersalz ausfällbare Eiweiss. Das spezifische Gewicht des MilCHFettes beträgt bei 15° 0,933. Die 3,60 g Fett nehmen somit den Raum von 3,85 cm^3 ein. Nach dem Chemiker-Kalender ergibt sich durch Interpolation für eine 3,54%ige Eiweisslösung das spezifische Gewicht 1,0092. Für unser Milcheiweiss nehmen wir dieselbe Zahl an. Die Berechnung ergibt, dass die 3,54 g Eiweiss einen Raum von 2,62 cm^3 verdrängen und dass das spezifische Gewicht des Eiweisses 1,342, sein spezifisches Volumen 0,745 ist.

Vas Volumen von Fett und Eiweiss in 100 cm^3 Milch macht somit zusammen 6,47 cm^3 aus. Bei der Verdünnung: 1:20 lösen wir also 1 Teil Milch nicht zu 20, sondern zu 19,935 cm^3 Flüssigkeit. Der gefundene Milchzucker muss mit $\frac{19,935}{20}$ multipliziert werden. Statt 5,00 % Milchzucker erhalten wir dann 4,98 %. Der Fehler, welcher bei der Milchzuckerbestimmung nach dem schweizerischen Lebensmittelbuch durch Nichtberücksichtigung des Volumens des Unlöslichen gemacht wird, beträgt somit + 0,02 %.

Milchschokolade.

Man wählte für die Analyse folgende Zusammensetzung der Milchschokoladen:

	I	II
Rohrzucker	70	40
Kakaomasse	20	40
Trockenmilch	10	20

Es wurden je 5 g dieser theoretischen Milkschokoladen zusammengesetzt durch Abwägen bzw. Abmessen von:

	I		II
Rohrzucker	3,5 g		2,0 g
Kakaomasse	1,0 g		2,0 g
Frischmilch 4,01 cm ³ =	$\frac{0,525}{5,025}$ g	Trockenmilch 8,02 cm ³ =	$\frac{1,05}{5,05}$ g
	5,025 g		5,05 g

Von der Milch wurde etwas mehr genommen als ursprünglich beabsichtigt war, weil die Analyse der Milkschokoladen in Angriff genommen werden musste, bevor noch die Trockensubstanzbestimmung der Milch ganz beendet war; denn selbstverständlich musste die Analyse der Frischmilch und der Milkschokoladen am gleichen Tage vorgenommen werden, um einer Abnahme des Milchzuckers durch Bakterientätigkeit vorzubeugen. Für unsere weitere Untersuchung ist es aber belanglos, ob die Mischungen genau 5 g oder etwas mehr ausmachen. Für die Berechnungen werden wir die abgerundeten Zahlen verwenden, also so rechnen, als ob die Summe je 5,0 g betragen würde.

Die Einzelbestandteile wurden in einem 200 cm³-Messkolben mit warmem Wasser geschüttelt, bis die völlige Auflösung des Rohrzuckers erfolgt war. Dann wurde mit 20 cm³ der bei der titrimetrischen Bestimmung verwendeten Kupfervitriollösung (50 g im Liter) und mit 2,5 cm³ n-NaOH versetzt, bei 15° zur Marke abgekühlt und filtriert. Für die Milchzuckerbestimmungen wurden je 20 cm³ dieser Lösung = 0,5 g Milkschokolade verwendet.

Für die Rohrzuckerbestimmung wurden 25 cm³ der Lösung in einem 100 cm³-Kölbchen mit 0,5 cm³ n-HCl versetzt. Das Kölbchen wird in ein Gefäß mit siedendem Wasser getaucht und 30 Minuten lang erhitzt, nach dem Abkühlen mit 0,45 cm³ n-NaOH nahezu neutralisiert und bei Normaltemperatur zur Marke aufgefüllt. Pro Bestimmung werden 20 cm³ = 0,125 g Schokolade verwendet.

I. Milkschokolade. Bestimmung vor der Inversion.

Der Jodverbrauch beträgt nach Abzug des blinden Versuchs, welcher 0,3 cm³ $\frac{n}{20}$ ausmacht, bei 2 Bestimmungen 8,36 und 8,38 cm³ $\frac{n}{20}$, im Mittel 8,37 cm³.

Davon ist zu subtrahieren der Jodverbrauch des in der Kakaomasse vorhandenen Invertzuckers. In 0,1 g Kakaomasse sind 0,60 mg Invertzucker, entsprechend 0,36 cm³ Jodlösung enthalten. Wir subtrahieren diesen Betrag vom gefundenen Wert und finden 8,01 cm³. Nach der Tabelle entspricht dies 21,42 mg Milchzucker.

Nun müssen wir noch das Volumen des Unlöslichen in Rechnung ziehen. Wir haben 1 g Kakaomasse mit 91,2 % Unlöslichem, also 0,912 g unlösliche Kakaomasse vom spezifischen Gewicht 1,109 zu 200 cm³ ge-

löst. Das Volumen, welches diese unlösliche Kakaomasse einnimmt, ist somit $\frac{0,912}{1,109} = 0,822 \text{ cm}^3$. Ferner haben wir $4,01 \text{ cm}^3$ Milch verwendet, deren Unlösliches $4,01 \cdot 0,0647 = 0,26 \text{ cm}^3$ Raum einnehmen. Zusammen ergibt sich eine Wasserverdrängung von $1,08 \text{ cm}^3$ durch das Unlösliche von 5 g Schokolade. Die Schokolade ist somit zu $200 - 1,08 = 198,92 \text{ cm}^3$ Flüssigkeit gelöst. Das Resultat muss mit $\frac{198,92}{200} = 0,995$ multipliziert werden.

Wir finden demnach $21,42 \times 0,995 = 21,31 \text{ mg}$ Milchzucker.

Bei Ausarbeitung meiner titrimetrischen Zuckerbestimmungsmethode hatte ich den Milchzucker als Hydrat berechnet. Ist dies nun zweckmässig, oder sollte der wasserfreie Zucker angenommen werden? Die Tabelle der 2. Auflage des schweiz. Lebensmittelbuches gibt die Tabelle von *Soxhlet* nach *A. Wein*, Tabellen zur Zuckerbestimmung, Stuttgart 1888, wieder, ohne genauere Präzisierung, ob es sich dabei um Milchzucker mit 1 Mol. H_2O oder um wasserfreien Zucker handelt. Nun findet sich aber im Handbuch von *Beilstein* die Angabe, dass 1 Mol. wasserfreier Milchzucker bei 6 Minuten langem Kochen nach *Soxhlet* 7,4 Mol. Kupferoxyd reduziert. Die Rechnung zeigt, dass die Tabelle der 2. Auflage des Lebensmittelbuches genau dieses Verhältnis zwischen Milchzucker und Kupfer wiedergibt; somit bezieht sich die Tabelle auf wasserfreien Milchzucker. Dasselbe gilt auch für die Tabelle der 3. Auflage unseres Lebensmittelbuches. Hier ist die Tabelle nur nach gewissen praktischen Gesichtspunkten umgerechnet, ohne dass materiell etwas daran geändert wäre. Ich sehe mich daher veranlasst, meine Zahlen ebenfalls auf wasserfreien Milchzucker umzurechnen, was durch Multiplikation mit 0,95 geschieht. Wir finden dann 20,24 mg Milchzucker in 0,5 g Milchsokolade oder **4,04 %**.

Die Berechnung des Milchzuckers aus der zugesetzten Milch ergibt für 5 g Schokolade $4,01 \times 0,0498 \text{ g}$ oder **3,99 %**. Der Fehler beträgt 0,05 %.

Bestimmung nach der Inversion.

20 cm^3 der Lösung, entsprechend 0,125 Schokolade, ergeben einen Jodverbrauch von 61,29 und 61,46, im Mittel $61,38 \text{ cm}^3 \frac{n}{20}$. Nach der Tabelle entspricht dies 94,87 mg Invertzucker.

Von diesem Wert sind nun abzuziehen der Milchzucker, als Invertzucker berechnet und der Invertzucker der Kakaomasse, also der Reduktionswert vor der Inversion, berechnet als Invertzucker, wobei noch in Betracht zu ziehen ist, dass der Milchzucker seinen Wirkungswert gegenüber der Kupferlösung durch die Inversion um 1,02 vermehrt hat⁶⁾. Da die Lösung für die Rohrzuckerbestimmung um das 4-fache verdünnt worden ist, kommt nur $\frac{1}{4}$ des Reduktionswertes vor der Inversion für diese

⁶⁾ Diese Mitt., 11, 134, 1920.

Korrektur in Betracht. Die zu subtrahierende Menge berechnet sich also folgendermassen:

8,37 cm³ Jodlösung entsprechen nach der Tabelle 13,96 mg Invertzucker. Mit 1,02 multipliziert erhält man 14,24 und durch 4 dividiert 3,56 mg. Wenn wir dies von dem nach der Inversion gefundenen Invertzucker abziehen, erhalten wir 91,31 mg. Dieser Wert ist wieder mit 0,995 zu multiplizieren, um den Fehler wegen des Volumens des Unlöslichen zu korrigieren. Man erhält so 90,85 mg Invertzucker oder 86,31 mg Rohrzucker. Durch Multiplikation mit 0,8 erhält man % Rohrzucker. Man findet **69,05** %.

Die Berechnung aus der Zusammensetzung ergibt 0,04 % Rohrzucker aus der Kakaomasse und 70,0 % zugesetzten Rohrzucker, zusammen also **70,04** %. Der Fehler beträgt 1,0 %.

II. Milkschokolade. *Bestimmung vor der Inversion.*

Der Jodverbrauch beträgt 16,39 und 16,12, im Mittel 16,26 cm³ $\frac{n}{20}$. Für 0,2 g vorhandene Kakaomasse = 1,2 mg Invertzucker sind 0,72 cm³ abzuziehen. Es bleiben 15,54 cm³, entsprechend 41,45 mg Milchzucker. Zur Korrektur wegen des Volumens des Unlöslichen ist hier bei gleicher Rechnung wie vorhin eine Multiplikation mit 0,988 notwendig. Wir finden 40,95 mg wasserhaltigen Milchzucker oder 38,90 mg wasserfreien. Durch Multiplikation mit 0,2 ergeben sich **7,78** % Milchzucker.

Die Berechnung ergibt hier für 0,5 g Schokolade $8,02 \times 0,0498 = 39,46$ mg oder **7,89** % Milchzucker. Der Fehler beträgt -0,11 %.

Bestimmung nach der Inversion.

Der Jodverbrauch beträgt 37,72 und 37,57, im Mittel 37,65 mg = 59,07 mg Invertzucker. Der Jodverbrauch vor der Inversion, 16,26 cm³, entspricht 26,49 mg Invertzucker. Dies mit 1,02 multipliziert und durch 4 dividiert, ergibt 6,76 mg Invertzucker, welche abzuziehen sind. Es bleiben 52,31 mg. Die Korrektur wegen des Unlöslichen ergibt 0,988 mal diesen Betrag = 51,68 mg Invertzucker oder 49,10 mg Rohrzucker = **39,28** %.

Die Berechnung an der Zusammensetzung ergibt 0,08 % Rohrzucker aus der Kakaomasse und 40 % zugesetzten Rohrzucker, zusammen **40,08** %. Der Fehler beträgt -0,80 %.

* * *

Wir haben bei diesen Berechnungen Korrektionsfaktoren benutzt, welche wir zuvor bestimmt hatten, welche aber im einzelnen Fall nicht von vorneherein bekannt sind. Wir wissen vorerst noch nicht, wieviel Kakaomasse und wieviel Fett und Milcheiweiss zugegen ist, welche Korrektur wir also für den Invertzucker der Kakaomasse und für das Volumen des Unlöslichen anwenden sollen. Versuchen wir dies aus der

Analyse zu berechnen und untersuchen wir dann, welche mittleren Korrekturfaktoren zur Vereinfachung der Berechnung zulässig sind.

Wir berechnen die fettfreie Kakaomasse, indem wir die Summe von Fett, fettfreier Trockenmilch und Rohrzucker von 100 abziehen. Wir nehmen dabei an, wir hätten den Rohrzucker ohne Berücksichtigung des Volumens des Unlöslichen bestimmt. Die fettfreie Trockenmilch berechnen wir aus dem Milchzuckergehalt. Bei dem ziemlich konstanten Milchzuckergehalt der Mischmilchen erscheint uns dies Verfahren zulässig. Die fettfreie Trockenmilch ergibt sich durch Multiplikation des Milchzuckers mit 1,9. Auch hier ist natürlich der unkorrigierte Milchzuckerwert gemeint. Wir finden:

	I	II	
Fett: aus Kakao	10,86	21,72	
aus Milch	<u>2,82</u>	<u>5,64</u>	
	13,68	27,36	27,36
Fettfreie Trockenmilch	7,71		14,97
Rohrzucker	<u>69,40</u>	<u>39,76</u>	
Summe	90,79		82,09
Fettfreie Kakaomasse (aus Diff.)	9,21		17,91

Wenn wir daraus die fetthaltige Kakaomasse mit einem Fettgehalt von 54,3 % berechnen, so finden wir 20,1 statt 20 % und 39,0 statt 40 %. Die Berechnung ist somit genügend genau.

Berechnen wir nun aus diesen Daten das Volumen des Unlöslichen. Das spezifische Gewicht des Fettes können wir, da es sich um eine Mischung von Kakaofett (0,95) und Milchfett (0,933) handelt, als 0,94 annehmen, das spezifische Volumen, der reziproke Wert, beträgt dann 1,06. Der Raum, den das Unlösliche von 1 g fettfreier Kakaomasse beansprucht, wurde weiter oben zu 0,693 cm³ bestimmt. Aus der Analyse der Milch ergab sich, dass das Unlösliche von 12,8 g Trockensubstanz mit 3,6 g Fettgehalt 6,47 cm³ einnimmt. Von der fettfreien Trockenmilch, 9,20 g, würde das Unlösliche, nämlich das koagulierte Eiweiss 2,62 cm³ beanspruchen. Somit nimmt das Unlösliche von 1 g fettfreier Trockenmilch 0,285 cm³ ein.

Aus diesen Daten berechnet sich das Unlösliche von 100 g Milchsokolade wie folgt:

	I	II
	cm ³	cm ³
Fett	14,4	28,7
Fettfreie Kakaomasse	6,38	12,41
Milcheiweiss	<u>2,20</u>	<u>4,27</u>
Summe	22,98	45,38

Bei der Analyse haben wir 5 g Milchsokolade zu 200 cm³ aufgefüllt. Die Wasserverdrängung durch das Unlösliche beträgt somit 1,15 bzw. 2,27 cm³. Die Umrechnungsfaktoren sind $\frac{200 - 1,15}{200} = 0,994$ und

$\frac{200 - 2,27}{200} = 0,989$, also bis auf 0,001 dieselben Werte, die wir bereits bei der Analyse der Milkschokoladen aufgestellt hatten.

Eine mittlere Korrektur würden wir erhalten durch den Umrechnungsfaktor 0,9915 oder auf 3 Dezimalien abgerundet 0,992. Wie gross wäre nun der theoretische Fehler in den beiden extremen Fällen bei Anwendung dieses Faktors? Die Rechnung ergibt folgende Zahlen:

	I	II
	‰	‰
Fehler für Milchzucker . . .	-0,01	+0,04
Fehler für Rohrzucker . . .	-0,11	+0,12

Die Anwendung dieses mittleren Korrekturfaktors rechtfertigt sich somit durchaus. Die Fehler, welche durch abweichende Zusammensetzung der Milkschokoladen auftreten, liegen weit unter den sonstigen experimentellen Fehlern.

Suchen wir nun eine mittlere Korrektur für den Invertzuckergehalt der Kakaomasse aufzustellen. Ich halte mich dabei an die mir vorliegende Kakaomasse der Firma *Suchard*. Da ja die Schokoladen des Handels aus einer Mischung mehrerer Sorten hergestellt zu werden pflegen, liegt eine gewisse Wahrscheinlichkeit vor, dass wir es hier einigermaßen mit einem mittleren Typ zu tun haben. Es liegt aber auch Möglichkeit vor, dass andere gebräuchliche Zusammensetzungen im Invertzuckergehalt einigermaßen von der vorliegenden abweichen könnten.

100 g unserer fettfreien Kakaomasse enthält 1,32 ‰ Invertzucker. Für die Milchzuckerbestimmung kommen 0,5 g Schokolade, d. i. 0,1—0,2 g Kakaomasse oder ca. 0,05—0,1 g fettfreie Kakaomasse zur Verarbeitung. Sie enthalten 0,66—1,32 mg Invertzucker, entsprechend 0,40 bis 0,80 cm³ $\frac{n}{20}$ -Jodlösung. Bei einer mittleren Korrektur von 0,60 cm³ Jod beträgt der Fehler für den Milchzucker bei der Schokolade I mit 20 ‰ Kakaomasse -0,1 ‰, bei der Schokolade II mit 40 ‰ Kakaomasse +0,1 ‰. Da nun der mittlere Gehalt der Milkschokoladen ungefähr 30 ‰ beträgt, fällt der Fehler bei Verwendung der mittleren Korrektur weg unter der Voraussetzung, dass das Ausgangsmaterial einen ähnlichen Invertzuckergehalt besitzt, wie das uns vorliegende.

Der durch das Volumen des Unlöslichen verursachte Fehler lässt sich umsomehr herabsetzen, eine je verdünntere Lösung verwendet wird. Wir haben bei unsern bisherigen Versuchen die Verdünnung 1:40 gewählt. Gehen wir noch weiter, z. B. zur Verdünnung 1:100, so wird die in Reaktion tretende Milchzuckermenge etwas klein. Wenn wir hingegen die Flüssigkeitsmenge vermehren, so kommen wir mit dieser Verdünnung gut aus. Bei einer Vermehrung der Flüssigkeitsmenge ist jedoch unsere Milchzuckertabelle nicht mehr anwendbar. Ich habe deshalb das Verhältnis von $\frac{n}{20}$ -Jodlösung zu Milchzucker, und zwar diesmal zu wasserfreiem Milchzucker, neu festgestellt unter der Voraussetzung, dass

50 cm³ Zuckerlösung mit 40 cm³ unverdünnter Kupfer-Seignettelösung in Reaktion gebracht werden, so dass 90 statt 80 cm³ in Reaktion traten.

Käuflicher Milchzucker wurde aus verdünnter wässrig-alkoholischer Lösung umkristallisiert und bei 35° getrocknet. Man erhielt so den gewöhnlichen Milchzucker mit 1 Mol. Kristallwasser. Damit wurden die Bestimmungen ausgeführt, indem man die Resultate aber auf wasserfreien Milchzucker umrechnete. Man erhielt folgende mittlere Jodgehalte:

mg wasserfreier Milchzucker	10	20	40	100
cm ³ $\frac{n}{20}$ -Jodlösung	4,08	8,17	16,42	41,83

Daraus lassen sich Umrechnungsfaktoren berechnen, mit welchen die Anzahl cm³ Jodlösung multipliziert werden muss, um mg Milchzucker zu erhalten. Diese Faktoren sind:

Für cm ³ $\frac{n}{20}$ Jodlösung	4—8	14	20	27	33	39	45
Faktor	2,45	2,44	2,43	2,42	2,41	2,40	2,39

Die Faktoren liegen sehr nahe beieinander, da bekanntlich die Reduktion des Milchzuckers sehr wenig von der Konzentration und dem Ueberschuss an Fehling'scher Lösung abhängig ist, viel weniger als bei den übrigen Zuckerarten.

Man führte nun noch eine letzte Analyse einer in gleicher Weise wie oben angegeben hergestellten Milkschokolade her, welche als Musterbeispiel gelten soll. Dabei wurde die Schokolade für die Milchzuckerbestimmung auf das 100-fache verdünnt, für die Rohrzuckerbestimmung auf das 200-fache. Der Umrechnungsfaktor wegen des Volumens des Unlöslichen beträgt dann, wie leicht nachzurechnen ist, im Durchschnitt 0,997. Der Abzug, welcher am Jodverbrauch vor der Inversion für den Invertzuckergehalt der Kakaomasse zu machen ist, beträgt auch hier 0,6 cm³ $\frac{n}{20}$, da auch hier die 0,5 g Schokolade entsprechende Menge verwendet wird. Der in Invertzucker umgerechnete Milchzucker wird hier durch 5 dividiert, um ihn vom Gesamtinvertzucker abzuziehen, da die Bestimmung nach der Inversion mit einer 5-fach kleinern Menge ausgeführt wird, als vor der Inversion. Die Multiplikation dieses Wertes mit 1,02 lasse ich weg, um die Berechnung möglichst zu vereinfachen, da diese Umrechnung am Endresultat kaum etwas ändert und da die Rohrzuckerwerte, wie wir gesehen haben, doch eher etwas zu niedrig ausfallen.

Die verwendete Milch enthielt 4,0 % Fett, 13,39 g Trockensubstanz und 0,727 g Asche in 100 cm³. Man verdünnte auf 250 cm³: 1,25 g Rohrzucker, 0,75 g Kakaomasse und 3,75 cm³ Milch = 0,5 g Trockenmilch. Dies entspricht 2,5 g einer Milkschokolade von folgender Zusammensetzung:

50 % Zucker,
30 % Kakaomasse,
20 % Trockenmilch.

Die Milch, für sich untersucht, ergab folgendes Resultat: $3,75 \text{ cm}^3$ Milch werden mit CuSO_4 und NaOH versetzt, auf 250 cm^3 verdünnt, filtriert und 50 cm^3 pro Bestimmung verwendet. Jodverbrauch = $14,55$ und $14,53$, im Mittel $14,54 \text{ cm}^3 \frac{n}{20}$. Dies mit dem Faktor $2,44$ multipliziert = $35,48 \text{ mg}$, oder unter Berücksichtigung des Volumens des Unlöslichen **$35,45 \text{ mg}$ wasserfreier Milchzucker.**

Milchschokolade. Vor der Inversion.

50 cm^3 Lösung = $0,5 \text{ g}$ Schokolade verbrauchen $15,35$ und $15,03$ im Mittel $15,19 \text{ cm}^3 \frac{n}{20}$ -Jodlösung. Nach Abzug von $0,6 \text{ cm}^3$ für den Invertzucker der Kakaomasse erhält man $14,59 \text{ cm}^3$. Dies mit $2,44$ multipliziert, gibt $35,60 \text{ mg}$ und wegen des Volumens des Unlöslichen weiter mit $0,997$ multipliziert, **$35,5 \text{ mg}$ Milchzucker** oder auf Schokolade bezogen **$7,10 \%$ Milchzucker.**

Nach der Inversion.

50 cm^3 Stammlösung werden auf 100 cm^3 gebracht und davon $20 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ g}$ Milchschokolade verwendet. Jodverbrauch = $36,50$ und $36,35$, im Mittel $36,43 \text{ cm}^3$. Dies entspricht nach der Tabelle $57,25 \text{ mg}$ Invertzucker.

Der Jodverbrauch vor der Inversion, $15,19 \text{ cm}^3$, entspricht $24,78 \text{ mg}$ Invertzucker. Ziehen wir $\frac{1}{5}$ davon, $4,96 \text{ cm}^3$ vom Gesamtinvertzucker ab, so bleiben $52,29 \text{ cm}^3$ Invertzucker oder $49,68 \text{ mg}$ Rohrzucker. Mit $0,997$ multipliziert, erhält man $49,53 \text{ mg}$ oder ebensoviel $\%$ Rohrzucker.

Die Korrektur wegen des Volumens des Unlöslichen macht bei dieser starken Verdünnung so wenig aus, bei Milchzucker $0,02$, bei Rohrzucker $0,15 \%$ des Endresultats, dass wir sie ruhig weglassen können. Die Methode lautet dann wie folgt:

Methode der Milchzucker- und Rohrzuckerbestimmung in Milchschokolade.

Reagentien:

$\frac{n}{20}$ -Jodlösung,

$\frac{n}{20}$ -Thiosulfatlösung.

Kupferlösung: 50 g Kupfervitriol im Liter.

Seignettelösung, 175 g Seignettesalz, 25 g Na_2CO_3 , 15 g NaOH im Liter.

Saure Kochsalzlösung: 800 cm^3 gesättigte Kochsalzlösung werden mit 200 cm^3 10% iger Salzsäure gemischt.

$2,5 \text{ g}$ geraspelte Milchschokolade werden mit ungefähr 50 cm^3 warmem Wasser geschüttelt, bis keine kompakten Teile mehr sichtbar sind. Die Lösung wird abgekühlt, in einen 250 cm^3 -Messkolben übergeführt, mit 10 cm^3 Kupfersulfatlösung und $1,25 \text{ cm}^3$ n - NaOH versetzt, bei Normaltemperatur zur Marke aufgefüllt und filtriert.

a) Zur Milchzuckerbestimmung werden 20 cm³ Kupferlösung und 20 cm³ Seignettelösung in einem enghalsigen Erlenmeyerkolben von 200 cm³ Inhalt unter Zusatz einiger Siedesteinchen zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung lässt man 50 cm³ der Zuckerlösung einfließen. Sobald die Lösung wieder siedet, mässigt man die Flamme und kocht genau 5 Minuten lang ziemlich lebhaft. Nun wird sofort unter leichtem Umschwenken im fliessenden Wasser abgekühlt. Man setzt 20—25 cm³ saure Kochsalzlösung zu, wobei sich das Kupferoxydul innert einer Minute glatt auflöst. Nun wird sorgfältig festes Natriumbicarbonat zugesetzt, bis eine wenig davon ungelöst bleibt. Man schreitet nun zur Titration mit $\frac{n}{20}$ -Jodlösung. Dies wird in raschem Strahl im Ueberschuss zugesetzt, bis die Lösung sich grün färbt. Bei höhern Zuckergehalten scheidet sich beim Jodzusatz anfänglich weisses Cuprojodid aus, welches bei weiterem Jodzusatz wieder in Lösung geht. Zu der grünen Lösung wird etwas Stärkelösung zugefügt. Man titriert nun mit $\frac{n}{20}$ -Thiosulfatlösung zurück, bis die Farbe der Lösung von dunkelblau nach hellblau umgeschlagen ist und titriert schliesslich mit Jod wieder bis zum Umschlag nach Dunkelblau.

Ein blinder Versuch, bei welchem statt der Zuckerlösung Wasser genommen wird, zeigt die Selbstreduktion der Kupfer-Seignettelösung an; sie beträgt in der Regel 0,3—0,5 cm³ Jodlösung und wird ein für allemal festgestellt und vom Resultat abgezogen.

Von dem Jodverbrauch werden 0,6 cm³ abgezogen, welche dem mittleren Invertzuckergehalt der Kakaomasse entsprechen und der Rest durch Multiplikation mit dem Milchzuckerfaktor (siehe oben) in mg Milchzucker umgerechnet. Durch Multiplikation mit 0,2 erhält man daraus % wasserfreien Milchzucker.

b) Für die Rohrzuckerbestimmung werden 50 cm³ des Filtrats mit 1 cm³ n-HCl versetzt, in ein Gefäss mit siedendem Wasser gebracht und genau 30 Minuten bei Siedetemperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung durch Zusatz von 0,95 cm³ n-NaOH nahezu neutralisiert und bei Normaltemperatur auf 100 cm³ gebracht.

20 cm³ der Lösung = 0,1 g Milkschokolade lässt man in eine zum Sieden erhitzte Mischung von 20 cm³ Kupferlösung, 20 cm³ Seignettelösung und 20 cm³ Wasser einfließen und verfährt im übrigen wie bei Milchzucker angegeben.

Die verbrauchten cm³ Jodlösung werden (nach Abzug des blinden Versuchs) nach der Tabelle⁷⁾ in mg Invertzucker umgerechnet. Andererseits rechnet man auch den Jodverbrauch vor der Inversion in Invertzucker um und subtrahiert $\frac{1}{5}$ davon von dem nach der Inversion gefundenen Invertzucker. Nach Multiplikation mit 0,95 erhält man direkt % Rohrzucker.

⁷⁾ Diese Mitt., 11, 150, 1920.