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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 36 (1945)

Heft: 6

Artikel: Überprüfung einer jodometrischen Zuckerbestimmungsmethode

Autor: Hadorn, H. / Fellenberg, Th. von

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982833

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

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

Résumé

Des échantillons d'huile de colza non raffinée pressée et extraite ainsi que d'huile raffinée ont été analysées au point de vue de leur contenance en substances insaponifiables, en phosphore, en soufre, en azote et en carotène. Le soufre provient totalement, l'azote partiellement de corps en suspension.

Le raffinage diminue excessivement la teneur en substances insaponifiables, en phosphore et en carotène.

Les méthodes d'analyse sont brièvement indiquées en décrivant plus exactement le dosage microchimique de l'azote par la méthode de Nessler.

Literatur

[1]) *C. Dusserre* und *P. Chavan*, diese Mitt. **4**, 261 (1913).

Überprüfung einer jodometrischen Zuckerbestimmungsmethode

Von *H. Hadorn* und *Th. von Fellenberg*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

Bereits vor 25 Jahren hat der eine von uns[1]) eine titrimetrische Zuckerbestimmung ausgearbeitet, welche darauf beruht, dass das mittelst einer modifizierten Fehlinglösung ausgeschiedene Cuprooxyd direkt in der Entstehungsflüssigkeit mit kochsalzhaltiger Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Bicarbonat mit Jodlösung titriert wird. Ein Vorteil der Methode gegenüber der gebräuchlichen gravimetrischen Bestimmung besteht darin, dass für alle Zuckerarten dieselbe Erhitzungsdauer gewählt und dadurch die Bestimmung mehrerer Zucker nebeneinander erheblich erleichtert wird.

Später[2]) wurde das Verfahren in dem Sinn modifiziert, dass mit kleinern Flüssigkeitsmengen gearbeitet, das entstandene Cuprooxyd durch Auszentrifugieren abgetrennt und dann erst gelöst und titriert wurde. Diese Modifikation wurde bei Anlass der Bestimmung von Saccharose und Melezitose in Honig ausgearbeitet, sie lässt sich aber selbstverständlich auch in andern Fällen anwenden und wird seit Jahren in unserm Laboratorium ganz allgemein als Zuckerbesimmungsmethode benützt, wenn nicht sehr hohe Zuckergehalte vorliegen, welche etwa die gravimetrische Methode als ratsamer erscheinen lassen.

Das Verfahren ist schon bei sehr kleinen Zuckermengen, also bei niedrigen Konzentrationen anwendbar. Ein heutzutage nicht zu unterschätzender Vorteil ist die Einsparung an Reagentien, sind doch Seignettesalz und Cuprisulfat nur noch schwer erhältlich.

Man benötigt für eine Bestimmung 5 oder auch nur 2 cm^3 Fehlinglösung, also 10—25 mal weniger als bei der gravimetrischen Bestimmung. Man arbeitet in Reagensgläsern. Bei Serienanalysen spart man Zeit und Heizmaterial, da sich mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen lassen. Bei allfälligen Inversionen lassen sich ebenfalls mehrere Proben bequem gleichzeitig im Wasserbad erhitzen.

Der eine von uns (H.) hat sich nun die Mühe genommen, das Verfahren nach verschiedenen Richtungen gründlich zu überarbeiten und auch das Verhältnis von Jod zu Zucker für die verschiedenen Zuckerarten neu zu bestimmen. Bisher war nur eine Tabelle für die Saccharosebestimmung gegeben worden.

Einfluss der Luftoxydation

Cuprooxyd ist in alkalischem und in saurem Milieu oxydierbar. Lässt man das Reagensglas, in welchem die Reduktion durch die Zuckerlösung vor sich gegangen ist, nach dem Auszentrifugieren, aber vor dem Abgiessen der überstehenden Lösung längere Zeit stehen und titriert dann, so lässt sich eine nur kleine Abnahme im Jodverbrauch feststellen. Man fand:

	cm^3 0,02n-Jod
sofort gelöst und titriert	10,27
nach $3^1/_2$ Stunden	9,91
nach 24 Stunden	9,75

Da die Bestimmung ja stets in einem Zuge ausgeführt wird, kommen diese kleinen Verluste gar nicht zur Geltung.

Etwas mehr fällt die Luftoxydation nach dem Auflösen des Cuprooxyds in NaCl-haltiger Salzsäure in Betracht. Bei dem folgenden Versuch wurde die Luft in dem einen Fall vor dem Auflösen durch CO_2 verdrängt, im andern Fall nicht. Man fand bei sofortiger Titration:

	cm^3 0,02n-Jod	
in CO_2-Atmosphäre aufgelöst	10,08	10,13
ohne CO_2 aufgelöst	9,90	9,93

Ohne Vermeidung der Luftoxydation ist in diesem Falle ein Fehler von 1,9 % aufgetreten. Der Fehler wird natürlich nicht in allen Fällen gleich sein. Die frühere Vorschrift erweitern wir nun dahin, dass die Verdrängung der Luft durch CO_2 vorgeschrieben wird.

Einfluss der Erhitzungsdauer auf die Reduktion

Die Reduktion von Fehlinglösung durch Zucker ist bekanntlich keine wohldefinierte Reaktion. Sie verläuft nicht stöchiometrisch und geht unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht quantitativ vor sich. Das Resultat hängt u. a. auch von der Art und Dauer der Erhitzung ab. So hat der eine von uns[3]) in

einem bestimmten Falle gefunden, dass bei der gravimetrischen Invertzuckerbestimmung eine Herabsetzung der Kochzeit von 2 auf 1 Minute einen Verlust von 1,4 %, eine Erhöhung der Kochzeit um 1 Minute ein Plus von 3,3 % zur Folge hatte.

Bei dem vorliegenden Verfahren geht nun aber die Reaktion tatsächlich zu Ende. Es wird vorgeschrieben, dass die Proben in ein siedendes Wasserbad gestellt und nach dem Wiederbeginn des Siedens genau 5 Minuten erhitzt werden sollen. Früher wurden jeweilen als Wasserbäder Emailtöpfe von 3/4 Liter Inhalt verwendet, in denen das Wasser etwas höher stand als die Flüssigkeit im Reagensglas. Die Anheizdauer nach Einstellen der Reagensgläser betrug bei einer Einzelprobe etwa 3 Minuten. Wenn gleichzeitig 3—4 Proben erhitzt wurden, etwa 5—6 Minuten. Als nun einmal ein sehr geräumiges elektrisches Wasserbad mit starker Heizvorrichtung verwendet wurde, so dass das Sieden durch das Einstellen der Probe überhaupt nicht unterbrochen wurde, zeigte es sich, dass das Resultat etwas zu niedrig ausfiel. Der gesamte Heizeffekt war kleiner als in «normalen» Fällen und genügte nicht, um dasselbe Resultat zu erzielen.

Man ging nun der Sache nach und bestimmte bei den verschiedenen Zuckerarten den Jodverbrauch nach verschieden langem Erhitzen in dem stark wirkenden Wasserbad und verglich die Zahlen mit den vorschriftsgemäss, also bei 3 Minuten Anheizdauer und 5 Minuten Sieden erhaltenen Werten. Die Zahlen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Es ist jeweilen auch der Faktor berechnet worden, mit welchem die cm^3 Jod multipliziert werden müssen, um mg Zucker zu liefern.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Anheizdauer tatsächlich berücksichtigt werden muss. Ist sie auf Null reduziert, indem das Wasser beim Einstellen des Reagensglases im Sieden bleibt, so genügen 5, ja auch 6 Minuten Kochzeit nicht, um die maximale Menge Cuprooxyd zu bilden, wohl aber genügen 7 Minuten. Eine Erhöhung der Erhitzungsdauer auf 10 Minuten macht dann nichts mehr aus, da die Reduktion jetzt zu Ende ist. Die frühere Arbeitsweise, 3 Minuten langes Anheizen und 5 Minuten langes Sieden des Wassers, gibt genau dieselben Werte.

Die beiden Ausführungsformen der Reaktion

Es zeigte sich, dass der Jodverbrauch bis zu einer gewissen untern Grenze dem Zuckergehalt der Lösung direkt proportional ist. Geht man darunter, so streuen die Werte etwas. Der Fehler kommt daher, dass Fehlinglösung, im Blindversuch ohne Zucker erhitzt, stets etwas reduziert wird und bei der anschliessenden Titration Jod verbraucht. Dieser Blindwert, der vom Resultat abgezogen werden muss, schwankt etwas. Bei Verwendung von 5 cm^3 Fehlinglösung in 25 cm^3 Gesamtflüssigkeit fanden wir Blindwerte von 0,11 bis 0,18 cm^3. Bei niedrigen Zuckergehalten lässt sich die Genauigkeit erhöhen, wenn bei sonst gleicher Arbeitsweise die verwendete Fehlinglösung von 5 auf 2 cm^3 herabgesetzt wird

Tabelle 1

Variation der Erhitzungszeit bei verschiedenen Zuckerarten

Zuckerart	Erhitzungszeit in Minuten	cm³ 0,02 n Jod	Faktor 1 cm³ = mg Zucker
Invertzucker	5	4,90	0,752
3,685 mg	6	4,91	0,751
	7	5,05	0,730
	10	5,04	0,731
«normal»	3 + 5	5,05	0,730
Glucose	5	4,98	0,703
3,50 mg	6	5,14	0,681
	7	5,12	0,684
	10	5,13	0,682
«normal»	3 + 5	5,10	0,686
Lactosehydrat	5	5,69	1,010
5,75 mg	6	5,71	1,006
	7	5,89	0,977
	10	5,86	0,981
«normal»	3 + 5	5,83	0,987
Maltosehydrat	5	5,14	1,258
6,47 mg	6	5,28	1,225
	7	5,37	1,205
	10	5,40	1,198
«normal»	3 + 5	5,35	1,209

und das Gesamtflüssigkeitsvolumen statt 25 nur 10 cm³ beträgt. In diesem Fall fanden wir einen Blindwert von 0,04 cm³ 0,02n-Jod. Je nach dem Zuckergehalt wird man mit Vorteil die eine oder die andere Ausführungsform anwenden.

Die beiden folgenden Tabellen geben die Werte wieder, welche wir bei den beiden Ausführungsformen erhalten haben.

Tabelle 2

Zuckerbestimmung in grossen Reagensgläsern (20/160 mm) mit 25 cm³ Fehlinglösung

Die Zuckerlösung wird mit 5 cm³ Fehlinglösung versetzt und mit Wasser auf 25 cm³ verdünnt.

Zuckerart	mg Zucker	cm³ $\frac{n}{50}$ Jod	Faktor 1 cm³ = mg Z	Mittelwert
Invertzucker	14,74	20,10	0,733	0,731
	11,05	15,10	0,732	
	7,37	10,11	0,729	
	3,685	5,05	0,730	
	1,474	2,05	0,719	
	0,743	1,02	0,73	
	0,368	0,51	0,72	
Glucose	14,00	20,28	0,691	0,687
	7,00	10,18	0,687	
	3,50	5,10	0,686	
	2,80	4,10	0,683	
	2,10	3,12	0,673	
	1,40	2,08	0,673	
	0,707	1,01	0,70	
Lactosehydrat	22,10	22,40	0 987	0,986
	11,05	11,26	0,982	
	5,525	5,59	0,989	
	3,315	3,36	0,987	
	2,21	2,29	0,966	
	1,105	1,14	0,970	
Maltosehydrat	24,00	20,03	1,198	1,200
	12,00	10,03	1,196	
	6,00	4,97	1,207	
	3,60	3,00	1,200	
	2,40	2,04	1,197	
	1,20	1,00	1,20	

Tabelle 3

Zuckerbestimmung in kleinen Reagensgläsern (16/160 mm) mit 2 cm³ Fehlinglösung

Die Zuckerlösung wird mit 2 cm³ Fehlinglösung versetzt und mit Wasser auf 10 cm³ verdünnt.

Zuckerart	mg Zucker	cm³ $\frac{n}{50}$ Jod	Faktor 1 cm³ = mg Z	Mittelwert
Invertzucker	5,892	7,97	0,740	0,741
	3,684	4,97	0,742	
	2,946	3,97	0,742	
	2,210	2,98	0,742	
	1,474	2,01	0,734	
	0,737	1,02	0,72	
	0,589	0,83	0,71	
	0,442	0,62	0,71	
	0,295	0,42	0,70	
Glucose	5,60	8,03	0,698	0,697
	4,90	7,01	0,699	
	3,50	5,02	0,697	
	2,10	3,02	0,696	
	1,40	2,02	0,693	
	0,70	1,02	0,69	
	0,42	0,59	0,71	
	0,28	0,40	0,70	
Lactosehydrat	8,840	8,87	0,997	0,994
	5,525	5,56	0,994	
	4,420	4,44	0,996	
	3,315	3,35	0,990	
	2,21	2,20	1,00	
	1,105	1,09	1,01	
	0,884	0,89	0,99	
	0,663	0,65	1,02	
	0,442	0,45	0,98	
Maltosehydrat	9,60	8,00	1,200	1,211
	6,00	4,96	1,210	
	4,80	3,95	1,215	
	2,40	1,97	1,218	
	1,20	0,96	1,25	
	0,96	0,75	1,28	
	0,72	0,56	1,29	
	0,48	0,39	1,23	

Aus unsern Zahlen ergibt sich folgendes: Bei Anwendung von 5 cm³ Fehlinglösung in einem Gesamtflüssigkeitsvolumen von 25 cm³ sind die Faktoren von einem Jodverbrauch von etwa 20 cm³ bis zu einer unteren Grenze von etwa 3 cm³ für die verschiedenen Zuckerarten recht konstant.

Arbeiten wir mit 2 cm³ Fehlinglösung und einem Gesamtflüssigkeitsvolumen von 10 cm³ in gewöhnlichen Reagensgläsern, so sind die Faktoren von etwa 8 cm³ bis zu einer untern Grenze von 1 bis 2 cm³ konstant. Bei kleineren Zuckergehalten erhält man immerhin noch brauchbare Annäherungswerte.

Methodik der titrimetrischen Zuckerbestimmung

Reagentien: Fehlinglösung I nach Lebensmittelbuch, 70 g kristallisiertes Cuprisulfat im Liter.

Fehlinglösung II nach Lebensmittelbuch. Wo Weinsäure besser erhältlich ist als Seignettesalz, verwendet man 186 g Weinsäure, 70 g KOH und 150 g NaOH zum Liter (Vorsicht bei der Neutralisation).

HCl-NaCl-Lösung, bereitet durch Versetzen von 800 cm³ gesättigter Kochsalzlösung in einem 1000 cm³-Messzylinder mit 57 cm³ konz. HCl und Verdünnen mit Wasser zum Liter.

Bicarbonat-Seignettesalzlösung, durch kaltes Auflösen von 8 g Natriumbicarbonat und 5 g Seignettesalz zu 100 cm³. Die Lösung ist meist nur wenige Wochen haltbar und schimmelt dann. Es schadet nichts, wenn das Bicarbonat anfänglich nicht vollständig gelöst ist.

0,02n-Jodlösung, 0,02n-Thiosulfatlösung.

a) Ausführungsform in grossen Reagensgläsern (20/160 mm).

Die Zuckerlösung, die am besten so bemessen ist, dass sie einem Jodverbrauch von 5—20 cm³ 0,02n-Jod entspricht, wird in das Reagensglas einpipettiert und mit Wasser auf 20 cm³ ergänzt. Man setzt 5 cm³ Fehlinglösung (frische Mischung von I und II) zu, stellt das Reagensglas in ein siedendes Wasserbad und erhitzt, falls das Sieden nicht unterbrochen wird, 7 Minuten. Falls bis zum Wiederbeginn des Siedens 3—5 Minuten verstreichen, genügen 5 Minuten. Ein etwas längeres Erhitzen ist ohne Einfluss.

b) Ausführungsform in kleinen Reagensgläsern (16/160 mm).

Die Zuckerlösung, die voraussichtlich nicht mehr als 5 cm³ Jodlösung entspricht, wird in das Reagensglas einpipettiert, mit Wasser auf 8 cm³ ergänzt und mit 2 cm³ Fehlinglösung versetzt. Man erhitzt in gleicher Weise wie nach a).

Im übrigen wird nach beiden Ausführungsformen gleich verfahren. Man kühlt das Reagensglas unter fliessendem Wasser ab und zentrifugiert 5 Minuten in einer Gerberzentrifuge. Eine Kautschukplatte am Boden der Trägerhülse verhindert den Bruch des Reagensglases. Nach dem Zentrifugieren giesst man die

überstehende Flüssigkeit sorgfältig, aber in einem Guss ab, indem man Sorge trägt, dass kein Cuprooxyd mitgerissen wird. Eher lässt man einige Tropfen Flüssigkeit im Glas. Man verdrängt nun die Luft durch CO_2, fügt je nach der Menge des Niederschlags 1—2 cm³ NaCl-HCl-Lösung zu und schüttelt kurz um, wobei sich das Cu_2O auflöst. Man setzt nun sofort die doppelte Menge Bicarbonat-Seignettelösung zu und beginnt mit der Jodtitration. Es wird Jod unter Umschwenken zugesetzt, bis sich die bei grössern Zuckermengen anfangs entstehende weissliche Fällung von Cuprojodid wieder vollständig gelöst hat und bis eine grüne Färbung aufgetreten ist. Das Jod muss also in deutlichem Überschuss zugesetzt werden. Die grüne Färbung soll der einer Fehlingschen Kupferlösung entsprechen, welcher man auf 20 cm³ die Menge von 0,5 cm³ 0,02n-Jod zugesetzt hat.

Man fügt nun einen Tropfen Stärkelösung zu und nimmt den Überschuss an Jod durch wenig Thiosulfat wieder weg. Nun titriert man mit der Jodlösung wieder auf Dunkelblau.

Bei grössern Mengen ist das Titrieren in den Reagensgläsern nicht mehr bequem. Man giesst dann die Flüssigkeit nach Zusatz der Hauptmenge der Jodlösung in einen Erlenmeyerkolben und titriert darin zu Ende.

Berechnung. Vom Jodverbrauch wird der Betrag eines Blindversuchs abgezogen, der mit Wasser und Fehlinglösung allein erhalten wird. Der verbleibende Rest wird durch Multiplikation mit dem geeigneten Faktor in Zucker umgerechnet. Die Faktoren sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Zuckerart	a) in grossen Reagensgläsern 5 cm³ Fehlingmischung 25 cm³ Gesamtflüssigkeit	b) in kleinen Reagensgläsern 2 cm³ Fehlingmischung 10 cm³ Gesamtflüssigkeit
Invertzucker	0,731	0,741
Saccharose	0,694	0,702
Glucose	0,687	0,697
Lactosehydrat	0,986	0,994
Maltosehydrat	1,200	1,211

Zusammenfassung

1. Die seinerzeit für die Bestimmung von Saccharose und Melezitose in Honig[2]) vorgeschlagene Methode wird auf die verschiedenen, in Lebensmitteln vorkommenden Zuckerarten ausgedehnt.

2. Die Auflösung des Cuprooxyds wird zur Vermeidung der Luftoxydation in CO_2-Atmosphäre vorgenommen.

3. Es wird gezeigt, dass die Reaktion unter den angegebenen Versuchsbedingungen quantitativ zu Ende geht.

4. Da der Jodverbrauch der Zuckermenge direkt proportional ist, werden statt Tabellen Faktoren zur Berechnung der verschiedenen Zuckerarten gegeben.

Résumé

1⁰ La méthode qui a été proposée en son temps pour la détermination du saccharose et du mélécitose dans le miel[2]) a été étendue aux différentes sortes de sucres se trouvant dans les denrées alimentaires.

2⁰ On dissout l'oxydule de cuivre (Cu_2O) dans une atmosphère de CO_2, pour éviter toute oxydation par l'air.

3⁰ On démontre que la réaction, dans les conditions de travail données, est quantitative.

4⁰ Comme la quantité de iode utilisée est directement proportionnelle à la quantité de sucre, on donne pour le calcul des différentes sortes de sucres des facteurs en lieu et place des tableaux.

Literatur

[1]) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **11**, 129 (1920).
[2]) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **28**, 139 (1937).
[3]) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **4**, 249 (1913).