

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 54 (1963)
Heft: 3

Artikel: Bestimmung der Trockensubstanz in Malzextrakten
Autor: Ernstberger, W. / Hirt, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982731>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

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

Bestimmung der Trockensubstanz in Malzextrakten

W. Ernstberger, Neuenegg, E. Hirt, Belp

Gemeinschaftsarbeit der Firmen Dr. A. Wander AG, Neuenegg,
und Galactina & Biomalz AG, Belp, im Auftrage der V. Subkommission zur Bearbeitung
der 5. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches

1. Zweck der Untersuchungen

Die V. Subkommission zur Bearbeitung der 5. Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches zog für den Abschnitt «Malzextrakte» folgende Trockensubstanz-Bestimmungsmethoden in Erwägung:

Refraktometer	(optische Methode)
Planwägegglas	(gravimetrische Methode)
Nickelschale	(gravimetrische Methode)
Pyknometer	(gravimetrische Methode)

Die beiden erstgenannten Methoden wurden neu vorgeschlagen, währenddem die Nickelschalen- und Pyknometer-Methode bereits im Nachtrag II («Malzextrakte») zur 4. Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches angegeben sind.

Durch Paralleluntersuchungen bei den eingangs erwähnten Firmen soll geprüft werden, welche dieser 4 Methoden am besten für die neue Lebensmittelbuch-Auflage geeignet sind.

2. Methodik

a) Trockensubstanz, refraktometrisch

Die Messungen wurden mit dem Zeiss Abbe-Refraktometer auf die übliche Weise durchgeführt. Die Meßtemperatur betrug 20 ° C.

Wir lasen einerseits den Brechungsindex ab und andererseits direkt den zugehörigen Zuckergehalt auf der Zuckerprozent-Skala des Instrumentes. Der abgelesene Zuckergehalt wurde als Trockensubstanz angenommen.

Anmerkung: Beim Stehen bildet sich auf Malzextrakt eine Haut mit erhöhter Trockensubstanz, die vor der Messung entfernt werden muß.

Bei Malzextrakten mit Eiweißtrübung ist die optische Trennlinie manchmal etwas schwierig einzustellen. Durch gutes Ausleuchten des optischen Feldes und mehrfaches Einstellen des Gerätes kann aber auch hier noch gemessen werden.

b) Trockensubstanz, gravimetrisch, mit Planwägegglas

Ca. 0,1 g Malzextrakt wurde auf ein vorgetrocknetes und tariertes Planwägegglas nach Dr. Heidbrink¹ gebracht, sofort mit der Deckscheibe des Planwägeglasses bedeckt und gewogen.

Durch leichtes Drehen der Deckscheibe wurde das Malzextrakt gleichmäßig und möglichst vollständig auf den geschliffenen Glasflächen verteilt, die Deckscheibe durch seitliches Wegschieben gelüftet und am Tragbügel des Planwägelas-Unterteiles aufgehängt.

Nun wurde das ganze Planwägelas während 30 Minuten bei 105 ° C im Trockenschrank getrocknet, die Deckscheibe wieder auf das Unterteil gelegt, im Blaugel-Exsikator erkalten gelassen und schließlich gewogen.

Anmerkung: Die Einwaage von 0,1 g soll relativ genau (0,08–0,14 g) eingehalten werden, da bei zu geringer Einwaage die konstanten Fehler zu stark ins Gewicht fallen und bei zu hoher Einwaage eine zu dicke Schicht entsteht, die nicht mehr vollständig austrocknet.

Der Trockenschrank soll bei Beginn der Trocknung voll aufgeheizt sein und darf während der Trocknung nicht geöffnet werden.

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich, daß die Genauigkeit der Resultate größer wird, wenn man die Trocknungszeit von 30 auf 60 Minuten erhöht. Währenddem die in der Tabelle 2 aufgeführten Werte noch mit 30 Minuten Trocknungszeit erhalten wurden, basieren die in den Tabellen 5–8 erwähnten Zahlen sämtliche auf 60 Minuten Trocknungszeit. Die Übereinstimmung der Resultate ist darum dort auch erheblich besser als in Tabelle 2.

Nach der Trocknung ist die auf den Planwägelas-Flächen liegende Malzextraktschicht hochhygroskopisch. Das Planwägelas darf deshalb vor dem Wägen nur im Exsikkator aufbewahrt werden.

c) Trockensubstanz, gravimetrisch, mit Nickelschalen

Diese Methode ist im Nachtrag II zur 4. Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches beschrieben.

d) Trockensubstanz, pyknometrisch

Auch diese Methode findet sich im Nachtrag II zur 4. Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches.

Für die Bestimmung des Spezifischen Gewichtes der Malzextraktlösungen verwendeten wir nebeneinander folgende 2 Pyknometer:

- a) Reischauer-Typ, wie von *Pawlowski-Schild*² beschrieben
- b) Besson-Typ

3. Untersuchungsergebnisse

Tabelle 1: Trockensubstanz, refraktometrisch

Für die Untersuchung wurden verschiedene Sorten von Malzextrakten verwendet. Die mit «G» bezeichneten Proben stammen von der Galactina, die mit «W» bezeichneten von Wander.

Muster Nr.	Analytiker	Brechungsindex n_D (20 °C)	% Trockensubstanz	
			Einzelwerte	Mittelwert
1 W	A	1,4940	81,5	81,3
	B	1,4928	81,0	
	C	1,4936	81,3	
2 W	A	1,4949	81,8	81,6
	B	1,4935	81,3	
	C	1,4946	81,7	
3 W	A	1,4909	80,3	80,2
	B	1,4900	80,0	
	C	1,4912	80,4	
4 W	A	1,4917	80,6	80,3
	B	1,4902	80,0	
	C	1,4909	80,3	
5 W	A	1,4929	81,1	81,4
	B	1,4943	81,6	
	C	1,4938	81,4	
6 W	A	1,4929	81,1	81,3
	B	1,4940	81,5	
	C	1,4936	81,3	
8 G	A	1,4942	81,6	81,7
	B	1,4942	81,6	
	C	1,4949	81,8	
9 G	A	1,4840	77,6	77,5
	B	1,4835	77,4	
	C	1,4840	77,6	
10 G	A	1,4832	77,3	77,4
	B	1,4832	77,3	
	C	1,4840	77,6	
11 G	A	1,4834	77,4	77,4
	B	1,4832	77,3	
	C	1,4840	77,6	

Muster Nr.	Analytiker	Brechungsindex n_D (20 °C)	% Trockensubstanz	
			Einzelwerte	Mittelwert
12 G	A	1,4819	76,8	76,8
	B	1,4822	76,9	
	C	1,4819	76,8	
13 G	A	1,4824	77,0	77,1
	B	1,4830	77,2	
	C	1,4830	77,2	
16 W	A	1,4909	80,3	80,0
	B	1,4890	79,6	
	C	1,4901	80,0	
20 G	A	1,4819	76,8	76,5
	B	1,4809	76,4	
	C	1,4810	76,4	
21 G	A	1,4835	77,4	77,2
	B	1,4830	77,2	
	C	1,4826	77,0	

Tabelle 2: Trockensubstanz, gravimetrisch, mit Planwägeglast

Muster Nr.	Analytiker	% Trockensubstanz		Muster Nr.	Analytiker	% Trockensubstanz	
		Einzelwert	Mittelwert			Einzelwert	Mittelwert
1 W	A	79,1/79,4	79,2	8 G	A	80,0/79,7	80,1
	B	79,0/79,4			B	80,1/80,2	
	C	79,3/78,7			C	80,2/80,2	
2 W	A	78,8/79,2	78,8	9 G	A	76,1/76,2	76,3
	B	79,0/78,8			B	76,5/76,6	
	C	78,4/78,8			C	76,2/76,2	
3 W	A	76,5/76,5	76,5	10 G	A	76,2/76,4	76,8
	B	76,4/76,4			B	76,8/76,9	
	C	76,5/76,6			C	77,3/76,9	
4 W	A	76,5/76,7	76,6	11 G	A	75,2/75,0	75,1
	B	76,8/77,1			B	75,1/75,3	
	C	76,6/76,2			C	74,9/75,2	
5 W	A	79,0/79,3	79,2	12 G	A	74,6/74,7	74,7
	B	79,0/79,4			B	75,0/75,2	
	C	79,1/79,4			C	74,2/74,4	
6 W	A	79,1/79,2	78,9	13 G	A	75,5/75,5	75,2
	B	78,5/78,8			B	75,2/75,6	
	C	78,8/79,0			C	74,6/74,7	

Tabelle 3: Trockensubstanz, gravimetrisch, mit Nickelschale

Muster Nr.	Analytiker	% Trockensubstanz	
		Einzelwerte	Mittelwert
12 G	A	74,3/74,4	74,5
	B	74,6/74,7	
13 G	A	74,4/74,7	74,6
	B	74,7/74,7	
16 W	A	69,9/70,3	72,2
	B	72,6/74,9	
	C	72,3/72,9	
	D	72,6/72,4	
20 G	A	73,9/73,6	74,3
	B	74,5/74,9	
	C	74,1/74,6	
	D	74,0/74,8	
21 G	A	73,7/74,1	76,4
	B	80,4/80,2	
	C	75,4/75,7	
	D	75,9/75,4	

Tabelle 4: Trockensubstanz, pyknometrisch

Pyknometer R: Reischauer-Typ

Pyknometer B: Besson-Typ

Muster Nr.	Analytiker	Pykno- meter	Spez. Gewicht g/ml (15 ° C)	% Trockensubstanz	
				Einzelwerte	Mittelwert
1 W	A	R	1,03254/1,03246	84,2/84,0	82,8
	B	R	1,03165/1,03130	81,9/81,0	
	C	R	1,03188/1,03214	82,5/83,1	
2 W	A	R	1,03186/1,03204	82,4/82,9	82,1
	B	R	1,03150/1,03163	81,5/81,8	
	C	R	1,03163/1,03189	81,8/82,5	
3 W	A	R	1,03170/1,03206	82,0/83,0	80,9
	B	R	1,03050/1,03086	78,9/79,8	
	C	R	1,03122/1,03136	80,7/81,2	
4 W	A	R	1,03154/1,03095	81,6/80,0	80,7
	B	R	1,03114/1,03122	80,5/80,7	
	C	R	1,03119/1,03120	80,7/80,7	
5 W	A	R	1,03213/1,03226	83,1/83,5	82,6
	B	R	1,03165/1,03163	81,9/81,8	
	C	R	1,03192/1,03213	82,5/83,1	
6 W	A	R	1,03191/1,03222	82,5/83,4	82,5
	B	R	1,03174/1,03186	82,1/82,4	
	C	R	1,03206/1,03160	83,0/81,8	
12 G	A	R	1,02920/1,02930	75,5/75,7	75,6
	B	B	1,02910/1,02930	75,3/75,7	
13 G	A	R	1,02930/1,02950	75,7/76,2	75,9
	B	B	1,02940/1,02930	76,0/75,7	
16 W	A	R	1,03140/1,03100	81,3/80,2	80,5
	B	R	1,03100/1,03110	80,2/80,4	
	C	R	1,03110/1,03122	80,4/80,7	
16 W	A	B	1,03000/1,03040	77,6/78,6	78,0
	B	B	1,03030/1,03020	78,3/78,0	
	C	B	1,03010/1,03000	77,8/77,6	
	D	B	1,03020/1,03010	78,0/77,8	
20 G	A	R	1,03000/1,03010	77,6/77,8	75,9
	A	B	1,02937/1,02930	75,9/75,7	
	B	B	1,02940/1,02940	76,0/76,1	
21 G	A	R	1,03020/1,03000	78,0/77,6	76,6
	A	B	1,02967/1,02962	76,7/76,5	
	B	B	1,02971/1,02964	76,8/76,6	

Bei Gegenüberstellung der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Trockensubstanzgehalte (Mittelwerte) ergibt sich folgendes Bild:

Muster Nr.	% Trockensubstanz			
	Refraktometer	Planwägeglas	Nickelschale	*Pyknometer
1 W	81,3	79,2	—	82,8
2 W	81,6	78,8	—	82,1
3 W	80,2	76,5	—	80,9
4 W	80,3	76,6	—	80,7
5 W	81,4	79,2	—	82,6
6 W	81,3	78,9	—	82,5
8 G	81,7	80,1	—	—
9 G	77,5	76,3	—	—
10 G	77,4	76,8	—	—
11 G	77,4	75,1	—	—
12 G	76,8	74,7	74,5	75,6
13 G	77,1	75,2	74,6	75,9
16 W	80,0	—	72,2	80,5
20 G	76,5	—	74,3	77,7
21 G	77,2	—	76,4	77,8

* Es werden nur die Reischauer-Werte aufgeführt.

4. Statistische Auswertung

Herr Dr. A. Krieger, Dr. A. Wander AG, Neuenegg, war so liebenswürdig, diesen Teil unserer Arbeit zu übernehmen.

Die statistische Auswertung wurde von ihm nach den Methoden von *Davies*³ sowie *Kramer* und *Twigg*⁴ vorgenommen.

Die 4 Trockensubstanzbestimmungsmethoden wurden untereinander verglichen und dabei die nachstehenden Versuchsdaten ausgewertet:

	Bestimmungsmethode			
	RM	PWG	NS	Py
Anzahl der Einzelbestimmung	45	72	24	60
Anzahl der Gruppen	15	12	6	10
Anzahl der Einzelbestimmungen je Muster (Umfang des Musters)	3	6	4	6

wobei RM : Refraktometer
 PWG: Planwägeglas
 NS : Nickelschale
 Py : Pyknometer

Als Maß für die Genauigkeit der einzelnen Methoden wurde der Variabilitäts-Koeffizient (V) sowie die relative Genauigkeit (R_p) berechnet.

$$V = \frac{S_d}{\bar{X}}$$

wobei S_d : Standard-Abweichung *innerhalb* der Muster

$\bar{X}$: Arithmetisches Mittel aller Versuchswerte

$$R_p = \frac{S_d}{R_s}$$

wobei S_d : Standard-Abweichung *innerhalb* der Muster

R_s : größte Differenz zwischen allen Muster-Mittelwerten

S_d wurde aus dem Mittelwert aller Streubereiche *innerhalb* der Muster nach der nachstehenden Formel berechnet:

$$S_d = \frac{\bar{R}_d}{T}$$

wobei $\bar{R}_d$: Mittel der Wertbereiche größter minus kleinster Wert von mehreren Gruppenbestimmungen

T : Tabellenwert zur Schätzung der Standard-Abweichung

Anmerkung: Werte T für (n) Beobachtungen eines Musters

n	T
3	1,693
4	2,059
6	2,534

Der Variabilitäts-Koeffizient (V) sowie die relative Genauigkeit (R_p) lassen sich wie folgt umformen:

$$V = \frac{\bar{R}_d}{T \cdot \bar{X}}$$

$$R_p = \frac{\bar{R}_d}{T \cdot R_s}$$

In der nachfolgenden Tabelle sind die für unseren Fall errechneten Rechengrößen zusammengestellt.

	Rechengröße	Bestimmungsmethode			
		Refraktometer	Planwägeglas	Nickelschale	Pyknometer
1.	$\overline{R}_d$	0,38	0,65	0,65	1,93
2.	R_s	5,2	5,4	3,1	6,1
3.	T	1,693	2,534	2,059	2,534
4.	R_p ‰	4,32	4,75	10,2	12,5
5.	V ‰	0,28	0,33	0,42	0,95
6.	S_1	0,224	0,257	0,316	0,762
7.	$\overline{X}$	79,180	77,284	74,317	80,370
8.	S_2	0,050	0,066	0,100	0,580
9.	Reihenfolge nach (4)	1,00	1,10	2,36	2,89
10.	Reihenfolge nach (5)	1,00	1,17	1,50	3,35
11.	Reihenfolge nach (6)	1,00	1,17	1,90	3,40

Aus den tabellarisch zusammengefaßten Ergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen:

- a) Die refraktometrische Trockensubstanzbestimmung erwies sich als genaueste, d. h. am besten reproduzierbare Methode.
- b) Die Planwägeglas-Methode streut etwas stärker als die refraktometrische, doch ist der Unterschied zwischen den beiden Methoden statistisch nicht gesichert.
- c) Die Nickelschalen-Methode ist deutlich ungenauer als die Planwägeglas-Methode. Ein statistisch gesicherter Unterschied besteht jedoch nicht.
- d) Die pyknometrische Methode streut mit Abstand am stärksten. Der Abfall in der Genauigkeit ist gegenüber allen übrigen Methoden statistisch hochsignifikant.

5. Bestimmung der wahren Trockensubstanz von Malzextrakten

Die von uns geprüften 4 Methoden (Refraktometer, Planwägeglas, Nickelschale und Pyknometer) ergeben vermutlich nicht die wahre Trockensubstanz, da mit folgenden Fehlerquellen gerechnet werden muß:

a) Refraktometer

Für unsere Trockensubstanzbestimmung verwenden wir die Zuckerprozent-Skala des Refraktometers, die eigentlich nur für reine Saccharoselösungen bestimmt ist.

In Malzextrakt findet man aber papierchromatographisch Maltose, Glukose, Fruktose (Spur) und Dextrine. Zudem sind Eiweißkörper vorhanden, die ebenfalls einen Einfluß auf die Lichtbrechung haben können.

b) *Planwägeglas und Nickelschale*

Da die Trocknung in beiden Fällen bei 105 ° C erfolgt, muß mit teilweiser Zersetzung der organischen Substanzen gerechnet werden. Maltose weist z. B. nach *Hodgman*⁵ einen Zersetzungspunkt von 102,5 ° C auf.

c) *Pyknometer*

Auch hier wird vereinfachend angenommen, es handle sich um reine Saccharoselösungen, von denen *Plato*⁶ den Zusammenhang zwischen Spezifischem Gewicht und Prozentgehalt angegeben hat.

Wie wir bereits erwähnten, handelt es sich aber bei Malzextrakt doch um eine erheblich komplexere Substanz, weshalb bei der Umrechnung des Spezifischen Gewichtes mit Hilfe der Plato-Tabelle mit Fehlern gerechnet werden muß.

Für die in das neue Lebensmittelbuch aufzunehmenden Methoden ist es zwar nicht unbedingt erforderlich, daß sie die wahre Trockensubstanz erfassen. Es geht ja hier mehr um gut reproduzierbare, mit einfachen Mitteln durchführbare Verfahren. Trotzdem besteht im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Bedürfnis, die wahre Trockensubstanz von Malzextrakten zu kennen, um sie mit denjenigen Werten vergleichen zu können, die mit den für das neue Lebensmittelbuch vorgeschlagenen Methoden erhalten wurden.

Auf Grund einzelner Literaturstellen (z. B. *Zimmermann*⁷) versuchten wir deshalb, die wahre Trockensubstanz von Malzextrakten mit Hilfe der *Karl Fischer*-Titration zu erfassen, wie sie u. a. *Eberius*⁸ ausführlich beschreibt.

Der genannte Autor führt Zahlen an für Trockensubstanzbestimmungen in Rohmelasse, Sorbitolsirup und reinem Maltosemonohydrat. Seinen Werten ist zu entnehmen, daß die *Karl Fischer*-Titration gut mit der Vakuumtrocknungsmethode resp. – im Falle von Maltosemonohydrat – mit dem theoretisch errechneten Wert übereinstimmt.

Mitchell und *Smith*⁹ geben ein Beispiel eines Trockensubstanzvergleiches für Malzextrakt an und zwar zwischen der *Karl Fischer*- und der Xylol-Destillationsmethode. Auch hier ist die Übereinstimmung der Resultate offenbar gut.

In beiden Fällen wird unser Problem allerdings nur gestreift und zudem das Hauptgewicht darauf gelegt, daß die *Karl Fischer*-Titration für die genannten Substanzen als rasche, gut reproduzierbare und mit den konventionellen Bestimmungen übereinstimmende Methode verwendet werden kann.

Der eigentliche Nachweis, daß die *Karl Fischer*-Methode tatsächlich die wahre Trockensubstanz erfaßt, ist somit noch zu erbringen.

Wir versuchten, den Beweis wie folgt anzutreten:

1. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von reiner, kristallisierter d-Maltose «*Merck*» einerseits mit Hilfe der Phosphorpentoxyd-Trocknungspistole (Trocknung während ca. 4 Stunden bei 80 ° C im Hochvakuum bis zu Gewichtskonstanz) und andererseits mit Hilfe der *Karl Fischer*-Titration.
Einwaage einer bestimmten Menge dieser d-Maltose und Zugabe einer genau gewogenen Menge Wasser. Vermischen der beiden Substanzen zu einer homogenen Lösung.

Nach *Hodgman*⁵ lösen sich 108 g Maltosemonohydrat in 100 ml Wasser von 20 ° C. Dies entspricht einer ca. 54%igen Lösung von Maltosemonohydrat bzw. einer ca. 49%igen Lösung von wasserfreier Maltose. Wir sind also für unsere Versuche an diese obere Trockensubstanzgrenze gebunden.

Bestimmung der Trockensubstanz dieser selbst hergestellten reinen Maltoselösungen nach *Karl Fischer*, mit Planwägegglas (Trocknung während 60 Minuten bei 105 ° C) sowie refraktometrisch.

Theoretische Berechnung der Trockensubstanz dieser Maltoselösungen mit Hilfe des Feuchtigkeitsgehaltes des Maltosemonohydrates (*Karl Fischer*-Wert) sowie des zugewogenen Wassers und Vergleich des theoretischen Wertes mit den bei der *Fischer*-Titration erhaltenen Zahlen.

2. Analoger Versuch wie unter 1. beschrieben, jedoch unter Verwendung von Trockenmalzextrakt «Wander» an Stelle von d-Maltose (sog. rekonstituiertes Malzextrakt).
3. Analoger Versuch wie unter 1. beschrieben, jedoch unter Verwendung von handelsüblichem Feinkristallzucker (Saccharose) an Stelle von d-Maltose.

Für die *Karl Fischer*-Titrationsen dieser Versuchsreihen wendeten wir vorerst folgendes Verfahren an:

Je ca. 0,1 g Versuchslösung wurde in einer mit 2 Glasperlen vorgetrockneten und tarierten Schliffstopfen-Flasche genau gewogen, sofort mit 20 ml absolutem Methanol (Extraktionsmethanol) versetzt, 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, anschließend auf einer elektrischen Heizplatte mit gelüftetem Schliffstopfen kurz aufgeköcht und schließlich mit Hilfe des Dead Stop-Gerätes der Firma Metrohm, Herisau, im Überschußverfahren titriert (Zugabe eines *Fischer*-Reagens-Überschusses und Rücktitration mit wasserhaltigem Standard-Methanol).

Es zeigten sich aber folgende Schwierigkeiten:

- Da die Versuchslösungen relativ viel Wasser enthielten, mußte die Einwaage – um den Verbrauch an *Fischer*-Reagens in normalen Grenzen zu halten – niedrig angesetzt werden. Dadurch trat aber beim Abwägen der Gewichtsverlust infolge Wasserverdunstung schon spürbar in Erscheinung.
- Die Saccharoselösungen mischten sich ohne Schwierigkeiten mit dem Extraktionsmethanol. Hingegen trübten sich die konzentrierten Maltoselösungen nach Zugabe des Methanols infolge Auskristallisation eines Teils der Maltose. Bei den Malzextraktlösungen entstand durchwegs eine aus Maltose und Eiweiß bestehende Flockung, wobei der Substanzkern häufig wegen Abkapselungen unvollständig extrahiert wurde.
- Die Meßwerte sämtlicher 3 Versuchsreihen schwankten bei Mehrfachbestimmungen untereinander im Extremfall um 2–4 % (absolut) und wichen um ca. –2 % (absolut) vom theoretischen Wert ab.

*Fincke*¹⁰ empfiehlt für Zuckerwaren, zur Auflösung der Probe mit *Fischer*-Lösung austitriertes Methanol zu verwenden, weil die Löslichkeit der Zucker in Methanol-Pyridin-Gemisch größer sei als in reinem Extraktionsmethanol.

Wir versuchten deshalb als nächstes, die Titrationen mit austitriertem Methanol durchzuführen. Wir erhielten tatsächlich auch besser übereinstimmende Werte als nach dem zuerst angewandten Verfahren, doch war auch hier sowohl die Übereinstimmung der Mehrfachbestimmungen als auch die Übereinstimmung mit der Theorie noch unbefriedigend.

Die besten Resultate erzielten wir schließlich mit folgendem Modus:

Je ca. 0,1 g Versuchslösung wurde in einer vorgetrockneten und tarierten Schliffstopfen-Flasche genau gewogen, mit einem Überschuß *Fischer-Reagens* (total 20 ml) versetzt, mit Hilfe eines Magnetrührers gut verrührt und nach 2–3 Minuten mit Standard-Methanol zurücktitriert.

In den nachfolgenden Tabellen sind die von uns mit diesem Verfahren gefundenen Werte zusammengestellt. Zuerst sind jeweils die von 2 Personen beigebrachten Einzelwerte (je 1 Doppelbestimmung) angegeben und darunter der Mittelwert.

Tabelle 5: Trockensubstanz von reinen Maltoselösungen

Die von uns verwendete d-Maltose «*Merck*» enthält laut Deklaration 1 Mol Hydratwasser. Der Wassergehalt der Substanz wurde analytisch überprüft, worauf sich folgendes Bild ergab:

theoretisch (1 Mol Hydratwasser)	5,0 ‰
mit P_2O_5 -Trocknungspistole bestimmt	3,6 ‰
nach <i>Karl Fischer</i> bestimmt	3,9 ‰

Muster Nr.	% Trockensubstanz			
	*Theorie	Karl Fischer	Planwägegias	Refraktometer
M 1	38,7	38,6/38,5	38,7/38,7	39,7/39,7
		38,4/38,4	38,8/38,8	
		38,5	38,8	39,7
M 2	43,0	42,8/42,8	43,1/43,2	44,3/44,2
		42,7/42,6	42,9/43,0	
		42,7	43,0	44,2
M 3	48,3	48,2/48,1	48,5/48,4	49,5/49,5
		48,3/48,0	48,4/48,4	
		48,2	48,4	49,5
M 5	53,2	53,0/52,9	53,1/53,4	54,4/54,3
		53,1/53,0	53,4/53,2	
		53,0	53,3	54,4

* Bei der Berechnung der theoretischen Trockensubstanz wurde für die Ausgangssubstanz der mit der *Fischer*-Methode ermittelte Wassergehalt eingesetzt.

Tabelle 6: Trockensubstanz von rekonstituiertem Malzextrakt

Wir verwendeten für diese Versuche Trockenmalzextrakt «Wander». Diese Substanz enthielt nach unseren Feststellungen folgende Feuchtigkeitsgehalte:
mit P_2O_5 -Trocknungspistole bestimmt 1,9 %
nach Karl Fischer titriert 2,2 %

Muster Nr.	% Trockensubstanz			
	*Theorie	Karl Fischer	Planwägegglas	Refraktometer
ME 1	39,9	39,9/39,7	40,1/40,2	41,7/41,7
		39,6/39,8	39,8/40,2	
		39,8	40,1	41,7
ME 2	49,4	49,3/49,4	49,4/49,4	51,2/51,3
		49,4/49,6	49,3/49,4	
		49,4	49,4	51,2
ME 3	56,2	56,0/56,4	56,2/56,4	58,2/58,3
		56,3/56,4	56,3/56,4	
		56,2	56,3	58,2
ME 4	65,5	65,3/65,7	65,5/65,5	67,7/67,6
		65,3/65,6	65,4/65,7	
		65,5	65,5	67,6
ME 5	76,0	76,1/75,7	75,8/76,0	78,1/78,2
		75,8/75,9	76,2/76,2	
		75,9	76,0	78,2

* Bei der Berechnung der theoretischen Trockensubstanz wurde für die Ausgangssubstanz der mit der *Fischer*-Methode ermittelte Wassergehalt eingesetzt.

Tabelle 7: Trockensubstanz von Saccharoselösungen

Wir verwendeten für diese Versuche handelsüblichen Feinkristallzucker. Diese Substanz erhielt nach unseren Feststellungen folgende Feuchtigkeitsgehalte:

mit P_2O_5 -Trocknungspistole bestimmt

0,06 %

nach Karl Fischer titriert

0,10 %

Muster Nr.	% Trockensubstanz			
	*Theorie	Karl Fischer	Planwägegglas	Refraktometer
S 1	40,4	40,3/40,3 40,4/40,4 40,4	40,2/40,3 40,3/40,4 40,3	40,4/40,4 40,4
S 2	50,5	50,4/50,4 50,5/50,6 50,5	50,4/50,7 50,6/50,5 50,6	50,5/50,4 50,4
S 3	57,5	57,5/57,8 57,7/57,5 57,6	57,4/57,4 57,4/57,5 57,4	57,4/57,5 57,4
S 4	66,8	66,5/66,9 66,8/66,7 66,7	66,8/66,9 66,8/66,7 66,8	66,8/66,9 66,8

* Bei der Berechnung der theoretischen Trockensubstanz wurde für die Ausgangssubstanz der mit der *Fischer*-Methode ermittelte Wassergehalt eingesetzt.

Berechnet man die mittlere Abweichung der mit der *Fischer*-Titration, dem Planwägegglas bzw. dem Refraktometer bestimmten Trockensubstanzen von den theoretisch errechneten Werten, so ergibt sich folgendes Bild:

Art der Probe			Mittlere Abweichung der Trockensubstanz vom Sollwert, % (absolut)		
			Karl Fischer	Planwägegglas	Refraktometer
Maltoselösungen	M	1—4	— 0,2	+ 0,1	+ 1,2
Malzextraktlösungen	ME	1—5	0,0	+ 0,1	+ 2,0
Saccharoselösungen	S	1—4	0,0	0,0	0,0

Sowohl mit der *Fischer*-Titration als auch mit dem Planwägegglas fanden wir annähernd die theoretische Trockensubstanz.

Hingegen stimmten erwartungsgemäß die mit dem Refraktometer erhaltenen Trockensubstanzwerte nur im Falle der Saccharoselösungen mit der Theorie überein. Bei Maltose- und Malzextraktlösungen zeigt das Refraktometer zu hohe Werte an.

Bei den Maltoselösungen schwankt die Differenz zwischen Sollwert und Refraktometer-Wert zwischen 1,0 und 1,2 ‰ und bei den Malzextraktlösungen zwischen 1,8 und 2,2 ‰.

In der Industrie wird die Trockensubstanz von Malzextrakt bei der laufenden Fabrikationskontrolle refraktometrisch bestimmt. Von dem auf der Zuckerprozent-Skala des Refraktometers abgelesenen Werte werden empirisch 2 ‰ in Abzug gebracht und die resultierende Zahl als wahre Trockensubstanz angenommen.

Nach den in der Tabelle 6 aufgezeichneten Werten könnte dieser Abzug von 2 ‰ annähernd richtig sein. Da sich aber die Trockensubstanzen normaler Malzextrakte zwischen 70 und 80 ‰ bewegen und wir in diesem Bereich nur 1 rekonstituierte Malzextraktlösung untersuchten, setzten wir eine weitere Versuchsreihe an, mit dem Ziel, die Differenz zwischen Refraktometer-Trockensubstanz und wahrer Trockensubstanz in etwas größerer Breite zu ermitteln.

Zu diesem Zweck prüften wir 16 normale Malzextrakte nach *Fischer*, mit dem Planwägegglas und refraktometrisch auf Trockensubstanz. Auch hier waren an den Messungen wieder je 2 Personen mit je 1 Doppelbestimmung beteiligt. In der nachfolgenden Tabelle werden zuerst die Einzelwerte und dann, darunter, der Mittelwert angegeben.

Die *Fischer*-Titration erfolgte durch direkte Überschuß-Titration (siehe Seite 224, Abschnitt 2). Die Proben konnten auf diese Weise gut zu einer Suspension mit feinflockigem Niederschlag suspendiert werden.

Die Trocknung des Malzextraktes bei der Planwägegglas-Methode erfolgte bei 105 ° C während 1 Stunde.

Tabelle 8: Trockensubstanz von normalen Malzextrakten

Für diese Versuchsserie verwendeten wir Malzextrakt «Wander» von unterschiedlichem Trockensubstanz- und Diastase-Gehalt.

Muster Nr.	‰ Trockensubstanz		
	Karl Fischer	Planwägegglas	Refraktometer
17 W	77,4/77,2	77,4/77,1	79,4/79,4
	77,8/77,7	77,3/77,6	
	77,5	77,4	79,4
18 W	78,1/78,0	78,3/78,2	79,9/80,0
	78,2/78,0	78,3/78,4	
	78,1	78,3	80,0
19 W	77,4/77,6	77,6/77,8	79,8/79,9
	77,8/77,5	77,5/77,7	
	77,6	77,6	79,8
20 W	73,9/74,0	74,3/74,2	76,1/75,9
	74,2/74,4	74,4/74,4	
	74,1	74,3	76,0

Muster Nr.	% Trockensubstanz		
	Karl Fischer	Planwägegias	Refraktometer
21 W	73,8/73,8	73,9/74,0	75,5/75,8
	73,7/73,4	73,8.73,7	
	73,7	73,8	75,6
22 W	71,6/71,4	72,1/71,7	73,8/73,8
	71,8/72,0	72,0/71,9	
	71,7	71,9	73,8
23 W	75,7/75,9	75,6/75,6	77,7/77,8
	75,6/75,8	75,9/75,7	
	75,8	75,7	77,8
24 W	73,4/73,4	73,4/73,4	75,7/75,9
	74,0/73,7	73,5/73,7	
	73,6	73,5	75,8
25 W	70,8/70,6	70,2/70,4	72,7/72,9
	70,6/70,4	70,6/70,2	
	70,6	70,4	72,8
26 W	72,2/72,2	71,8/71,9	74,2/74,2
	71,6/71,8	72,2/72,1	
	72,0	72,0	74,2
27 W	72,8/72,8	72,8/72,8	74,6/74,7
	72,4/72,9	72,8/72,5	
	72,7	72,7	74,6
28 W	71,5/71,3	71,4/71,3	73,5/73,8
	71,5/71,5	71,2/71,5	
	71,4	71,4	73,6
29 W	73,8/73,6	73,4/73,6	75,3/75,4
	73,4/73,5	73,5/73,7	
	73,6	73,6	75,4
30 W	74,2/74,1	74,4/74,4	76,3/76,4
	74,6/74,2	74,0/74,1	
	74,3	74,2	76,4
31 W	78,5/78,4	78,4/78,4	80,4/80,6
	78,8/78,4	78,7/78,5	
	78,5	78,5	80,5
32 W	78,0/77,8	78,3/78,0	80,2/80,0
	78,2/77,9	78,1/77,9	
	78,0	78,1	80,1

Nimmt man die mit der *Fischer*-Methode gefundenen Zahlen als wahre Trockensubstanz an, so weichen die Refraktometer-Werte der geprüften Malzextrakte wie folgt von der Theorie ab:

Mittlere Abweichung	2,0 ‰
Schwankungsbreite	1,8–2,2 ‰

Das in der Industrie übliche Verfahren, vom Refraktometer-Wert 2 ‰ zu subtrahieren und diese Zahl als wahre Trockensubstanz anzunehmen, ist somit im Trockensubstanzbereich von 70–80 ‰ einigermaßen richtig.

Zusammenfassung

Für die Trockensubstanzbestimmung in Malzextrakten wurden 4 Methoden einer näheren Prüfung unterzogen:

- | | | |
|------------------|--|---|
| a) Refraktometer | | in der Industrie gebräuchliche Methoden
im Nachtrag II zur 4. Auflage des
Schweiz. Lebensmittelbuches enthaltene Methoden |
| b) Planwägeglast | | |
| c) Nickelschale | | |
| d) Pyknometer | | |

Auf Grund der statistischen Auswertung der Prüfungsergebnisse werden die ersten zwei Methoden (Refraktometer und Planwägeglast) zur Aufnahme in die 5. Auflage des Schweiz. Lebensmittelbuches empfohlen.

Die Nickelschalen-Methode wird abgelehnt, weil sie ungenauer und erheblich zeitraubender ist als die Planwägeglast-Methode.

Das pyknometrische Verfahren muß wegen zu großer Streubreite der Resultate abgelehnt werden. Zu diesem Befund gelangten wir sowohl bei Verwendung des *Reischauer*- als auch des *Besson*-Pyknometers.

Es zeigte sich, daß die Planwägeglast-Methode annähernd die wahre Trockensubstanz von Maltose-, Malzextrakt- und Saccharoselösungen ergibt.

Mit dem Refraktometer erhält man bei Maltose- und Malzextraktlösungen zu hohe Trockensubstanzwerte. Die mittlere Abweichung vom Effektivwert beträgt bei Maltoselösungen 1,2 ‰ (absolut) und bei Malzextraktlösungen 2,0 ‰ (absolut).

Nach unseren Erfahrungen ist die *Karl Fischer*-Titration grundsätzlich für die Bestimmung der wahren Trockensubstanz von Malzextrakten sowie Maltose- und Saccharoselösungen geeignet. Die *Fischer*-Werte stimmen annähernd mit den mit Hilfe des Planwäglases bestimmten Trockensubstanzen überein. Die *Karl Fischer*-Methode streute aber auch bei Beachtung verschiedener Vorsichtsmaßnahmen noch relativ stark, weshalb wir sie als Routine-Methode für die Bestimmung der Trockensubstanz von Zuckerlösungen nicht empfehlen.

Résumé

Examen de 4 méthodes de dosage de l'humidité dans des extraits de malt:

a) par réfractométrie; b) par séchage sur verre plat double à peser selon *Heidbrink*; c) par séchage dans une capsule de nickel et d) par pycnométrie. Les méthodes c) et d) sont celles du «Manuel» (Supplément de la 4^e éd.); il est recommandé de les remplacer, dans le 5^e éd. de cet ouvrage, par les méthodes a) et b).

Summary

Critical examination of 4 methods for the determination of water in malt extract. It is recommended to use either a refractometric method or a method based on the drying of the product on a glass weighing twin disk after *Heidbrink*.

Literatur

- 1 *W. Heidbrink*: Fette u. Seifen, **53**, 291 (1951) sowie *H. Schmalfuß*: Fette u. Seifen, **53**, 619 (1951).
- 2 *Pawlowski-Schild*: Die brautechnischen Untersuchungsmethoden, 143 (1953), Verlag Hans Carl, Nürnberg.
- 3 *O. L. Davies*: Statistical methods in research and production, 3. Auflage, 36 (1957), Verlag Oliver & Boyd, London.
- 4 *A. Kramer und B. A. Twigg*: Fundamentals of quality control for the food industry, 410 (1962), Abi-Publishing Company, Westport, USA.
- 5 *C. D. Hodgman*: Handbook of chemistry and physics, (1949), Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland/Ohio, USA.
- 6 *F. Plato*: Abhandlung der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission, 2. Heft, 140 (1900).
- 7 *A. Zimmermann*: Fette u. Seifen, **46**, 446 (1939)
- 8 *E. Eberius*: Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung, 113 (1954), Verlag Chemie, Weinheim.
- 9 *J. Mitchell und D. M. Smith*: Aquametry, 179 (1948), Interscience Publishers, New York, USA.
- 10 *A. Fincke*: Zucker und Zuckerwaren, 17/29 (1957), Verlag A. W. Hayn's Erben, Berlin.

Unsere Ernährungsgewohnheiten im Wandel der Zeit*

von *H. Aebi*

(Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Bern)

Beim Anlaß des zehnjährigen Bestehens der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung erscheint es nicht abwegig sich einmal die Frage vorzulegen, welche Veränderungen die Ernährungsgewohnheiten der Schweizer Bevölkerung im Verlauf der letzten paar Jahrhunderte erfahren haben. Als Ausgangspunkt dieses Vergleiches mögen die Eßgewohnheiten dienen, wie sie in den Städten vor rund 500 Jahren geherrscht haben. Zu diesem Zweck sind die Verhältnisse im alten Basel als Beispiel gewählt worden.

Welches war die Ernährungslage im alten Basel und wie waren die Ernährungsgewohnheiten seiner damaligen Einwohner?

* Vortrag, gehalten am 26. 4. 1963 in Basel, anläßlich der Jubiläumstagung der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung.