verwendet. Man kann daher einen Zusatz von Mehl oder anderen organischen Substanzen, die Nährwert haben, z. B. Gelatine und Eiweiß, meines Erachtens nicht als Fälschung ansehen oder verbieten und dürfte in solchen Fällen nicht bestimmen: Das Backpulver muß so und so viel Prozent aktiver Kohlensäure besitzen und 20 g desselben müßten so und so viel Gramm Kohlensäure entwickeln, sondern das von erlaubten Füll- oder Isoliermitteln freie oder frei gedachte Backpulver muß diesen Bestimmungen genügen.

Zum Schluß möchte ich noch zur Erwägung bringen, ob es nicht zweckmäßig wäre, den Gesamt-Calciumoxyd-Gehalt der Backpulver festzusetzen. Da man voraussichtlich einen Höchstgehalt von 20% Calciumcarbonat, das wäre 11,2% Calciumoxyd, für das Backpulver festsetzen wird, so wäre es billig, auch nur 11,2% CaO in Form von Calciumbiphosphat, das wäre 46,8%, in einem Backpulver zu erlauben. Dadurch würde der unerwünschten Herstellung von Backpulver aus primärem Calciumphosphat in Verbindung mit Calciumcarbonat, womöglich noch mit einem Zusatz von Füll-Calciumcarbonat, vorgebeugt, ganz abgesehen davon, daß die chemische Kontrolle vereinfacht würde, da dann nur eine Calciumbestimmung nötig wäre, um über die Zulässigkeit des Backpulvers zu entscheiden.

Zur Backpulverfrage.

Von

Th. Umbach, Nahrungsmittelchemiker.

Mitteilungen aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik Budenheim in Mainz.

[Eingegangen am 29. März 1918.]

Die zahlreichen in letzter Zeit veröffentlichten Arbeiten über die Untersuchung von Backpulvern, deren tatsächliche oder anzustrebende Zusammensetzung und gesetzliche Zulässigkeit erweist schon rein äußerlich, daß eine volle Klarheit in der heutigen Tages so wichtig gewordenen Backpulverfrage noch nicht zustande gekommen ist. Ja die einzelnen Meinungen über die Anwendbarkeit und Schädlichkeit verschiedener in den Backpulvern vorkommender Stoffe laufen einander so zuwider, daß ein Untersuchungsamt beanstandet, was von anderen den Fabrikanten anempfohlen wird. Diese Tatsache muß naturgemäß eine gewisse Unsicherheit und Beunruhigung erzeugen und — was das Schlimmste ist — sie beeinträchtigt den gewissenhaften, ehrlich bestrehten Backpulverfabrikanten, der nur das Beste auf den Markt bringen will, indem durch minderwertige Erzeugnisse der gute Glaube an die Reellität der Backpulver insgesamt bei den Konsumenten untergraben wird.

Wenn ich an dieser Stelle zur Backpulverfrage aus der Technik heraus das Wort ergreife, so sollen die nachstehenden Ausführungen lediglich demselben Zweck der Aufhellung der Frage dienen, wie die recht interessanten Abhandlungen von seiten der Untersuchungsämter; wenn ich außerdem bemerke, daß in unserer Fabrik kein Backpulver, sondern nur der saure Backpulverbestandteil hergestellt und an Backpulverfabrikanten geliefert wird, so geht auch schon daraus hervor, daß ich nicht pro domo rede.

Ehe ich auf die Frage der Zusammensetzung der im Handel befindlichen Backpulver zu sprechen komme, muß ich erst auf eine Methode eingehen, nach welcher ich in unserem wissenschaftlichen Laboratorium die Triebkraft oder die Wertigkeit sowohl eines Backpulvers, wie auch des sauren Bestandteils quantitativ ermittele.

Es sind sowohl in den Lehrbüchern über quantitative Analyse, wie auch in den neueren Abhandlungen über Backpulver Methoden veröffentlicht worden, nach welchen die aus kohlenensäurehaltigen Substanzen und aus Backpulvern frei werdende Kohlensäure ermittelt werden kann, aber keine einzige erscheint geeignet, auf alle in Betracht kommenden Faktoren die nötige Rücksicht zu nehmen, wie ich nachstehend darlegen möchte.

Die von Kallir¹⁾ angegebene, von Gerber²⁾ in dieser Zeitschrift empfohlene Methode der Bestimmung der Triebkraft eines Backpulvers hat nicht nur den auch von Beythien, Hempel und Pannwitz³⁾ angeführten Nachteil, daß sie den Wassergehalt mit auf die Größe der Triebkraft übernimmt, sondern sie berücksichtigt auch nicht, daß die heutigen Backpulver sehr oft Ammoniumsalze enthalten, die beim Eindampfen und nachherigen Trocknen zufolge Dissoziation fast den ganzen Ammoniakgehalt verlieren, sodaß auch dieser auf Rechnung der Triebkraft kommt. Die nach dieser Methode ermittelten Zahlen schwanken und geben je nach dem Gehalt an Ammoniumsalzen ein ungenaues Bild der Triebkraft. Ob Ammoniak selbst Triebkraft besitzt ist strittig; es kann unter Umständen der Kohlensäure-Triebkraft entgegenwirken, indem beim Erkalten des Gebäckes die Kohlensäure von ihm wieder gebunden wird.

Die älteren Methoden nach Fresenius-Classen⁴⁾ mit der ehemaligen Apparatur, wie auch die Abänderung dieser letzteren von Kaesbohrer⁵⁾ führten nicht zum Ziel einer einwandfreien Bestimmung der entwickelten Kohlensäure, sobald die Backpulver Ammoniumsalze enthielten. Übereinstimmende Werte waren nur selten zu erlangen. Auf die Ursache dieser Erscheinung komme ich weiter unten zu sprechen.

Die Bestimmungsweise der Kohlensäure nach Bethyien, Hempel und Pannwitz⁶⁾ erweist sich als umständlich, da sie mindestens 2 Einzelbestimmungen erfordert und zwischendurch eine Umspülung in ein anderes Gefäß notwendig macht. Bei der Bestimmung der Wertigkeit des sauren Backpulverbestandteiles allein setzt sie die Kenntnis der genauen Zusammensetzung der zuzusetzenden Kohlensäureträger voraus, was die Untersuchung weiterhin erschwert.

Einen recht handlichen, gut erdachten Apparat zur Bestimmung des in Frage stehenden Wertes bei der Backpulver-Untersuchung haben Tillmans und Heublein⁷⁾ beschrieben. Wie die Autoren aber selbst sagen, liefert er keine absolut genauen Zahlen, er läßt sich indessen zu Vergleichen unter sich gleichartig zusammengesetzter Backpulver heranziehen. Es gibt nun aber Backpulvermischungen, deren saurer Anteil so beschaffen ist, daß er nicht nur direkt bei Wasserezusatz und auch nicht nur direkt bei der Erwärmung auf 100° C aus den Kohlensäureträgern Kohlensäure in Freiheit setzt, sondern diese Entwicklung erst in bestimmter Kochdauer zu Ende führt. Natürlich muß diese Kohlensäure bei der Bewertung eines

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chemie 1917, 23, 50.

²⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 391.

³⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 382.

⁴⁾ Siehe Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie 2.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1917, 41, 834.

⁶⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 382.

⁷⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 357.

Backpulvers mit in Rechnung gesetzt werden, ja ich möchte sagen, daß gerade sie u. a. die Wirkung des Backpulvers besonders vorteilhaft gestaltet, weil sie erst im Verlauf des eigentlichen Backprozesses, also erst zuletzt im Ofen zur Geltung kommt. Diese Kohlensäure gibt dem sogenannten Nachtrieb die gewollte Nachhaltigkeit. Nach der Beschreibung der Handhabung des Apparates dampfen Tillmans und Heublein zwar auch 0,5 g Backpulver nach dem Aufkochen zur Trockne ein, ob das aber dieselbe Wirkung hervorbringt, wie ein längeres Kochen, bedürfte noch der Nachprüfung. Jedenfalls ist das zu einer einzigen Backpulveruntersuchung notwendige 3-mal wiederholte Abwägen von Substanz, die 4-malige Inanspruchnahme des Apparats, das 2-malige Aufkochen, Eindampfen und Überspülen in den Apparat zeitraubend und gibt Anlaß zu Fehlerquellen.

Bei der Lösung der Aufgabe, die Wertigkeit von saurem Backpulverbestandteil zu ermitteln, d. h. zu bestimmen, welchen Wert 100 g saurer Backpulverbestandteil, bezogen auf Weinstein (sogen. Cremorstärke), als Backpulvertriebmittel besitzen, kann als Vorprobe die direkte Titration herangezogen werden: 1 g saurer Bestandteil wird in 150—200 ccm Wasser aufgeschwemmt, mit 25 ccm einer Lauge versetzt, die der Einfachheit halber so eingestellt ist, daß 10 ccm davon 1 g Weinstein neutralisieren, 25 Minuten gekocht und mit einer der Lauge entsprechenden Schwefelsäure zurücktitriert. Die zweite Titration erfolgt nach der Abkühlung, da sonst keine einheitlichen Zahlen gefunden werden. Als Indicator dient Phenolphthalein. Die Anzahl der von den sauren Salzen verbrauchten ccm, mit 10 vervielfältigt, ergibt die vorläufige oder ungefähre Cremorstärke. Diese Bestimmung, die rasch ausgeführt werden kann, dient zweckmäßig oft als Maßgabe für die zu verwendenden Mengen von Ausgangsmaterialien und zur Betriebskontrolle; sie kann nur Anspruch machen auf eine ungefähre Vorprobe.

Ich habe diese Titrations- („Stärke“-) Bestimmung deshalb an dieser Stelle angeführt, weil die genaue Beobachtung ihres Verlaufes mich schließlich zu der eigentlichen Triebkraftbestimmung geführt hat. Zunächst wird ersichtlich, daß die Anzahl der verbrauchten ccm Natronlauge steigt mit der Länge der Kochdauer, weil nach und nach immer mehr Ammoniak sich verflüchtigt, wodurch bisher von ihm gebundene Säure frei wird. Dieser Weggang von Ammoniak läßt sich an der Hand von Lackmuspapier immer noch zeigen, wenn auch länger gekocht wird. Hierdurch läßt sich denn auch die Wertigkeit von saurem Backpulverbestandteil in einwandfreier Weise nicht bestimmen, weil bei dem Vorgang des Kochens mit Lauge andere Verhältnisse herrschen als wie dies der Fall ist, wenn die sauren Salze mit Carbonäten zusammen im Backprozeß zur Wirkung kommen.

Die zunächst gangbar erscheinenden Wege, das Backpulver am Rückflußkühler eine Zeitlang zu kochen und die Kohlensäure in den üblichen Kaliapparaten zur Wägung zu bringen, erwiesen sich bald als unbeschränkbar, weil bei ihnen die Kohlensäure aus folgendem Grunde nicht restlos aus dem Apparat zu bringen ist:

Sie muß andauernd durch und über alkalisches Wasser streichen, das aus dem Rückflußkühler zurücktropft, wodurch sie zurückbefördert wird. Ein orientierender Versuch möge das erläutern: Kocht man eine Backpulveraufschwemmung am Rückflußkühler auf diese Weise selbst längere Zeit hindurch, so dissoziieren die Ammoniumsalze, falls das Backpulver solche enthält; das Ammoniak verflüchtigt sich in den Kühler, wird dort durch das Kondenswasser aufgenommen und zurückgeführt. Auf diese Weise tropft am Kühler stets ammoniakalisches gekühltes Wasser ab und es ist klar, daß darüber nicht ein Kohlensäurestrom ungehindert passieren kann. Das

ist der Grund, weshalb ich die bisher vorgeschlagenen Methoden der Kohlensäurebestimmung¹⁾ nicht anwenden konnte.

Beschreibung des Untersuchungsverfahrens.

Durch diese Beobachtung war mir indessen der Weg gewiesen, wie ich die Fehlerquellen umgehen konnte. Es darf beim Kochen des Backpulvers auf dem Wege, den die Kohlensäure zurückzulegen hat, vom Backpulver bis in die Absorptionsapparate nirgends Wasser kondensiert werden, worin sich entweichendes Ammoniakgas lösen kann; letzteres muß also weggebracht werden. Ich bewerkstellige das nun so, daß ich das der kochenden Flüssigkeit, worin das Backpulver gelöst bzw. suspendiert ist, entströmende Gemisch von Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäuregas unmittelbar durch verdünnte Schwefelsäure streichen lasse, die Ammoniak vollständig zurückhält, während Wasserdampf und Kohlensäure durch die selbst siedende Schwefelsäure hindurchgehen. Der Apparat selbst erhellt aus nachstehender Skizze und gestaltet sich die Bestimmung in ganz einfacher Weise, wie folgt:

Die beiden gewöhnlichen Waschflaschen 1 und 2 enthalten Natronlauge zur Absorption der Luftkohlensäure. In das Kölbchen 3 wird das Backpulver (etwa 1 g) eingewogen. Das Kölbchen 4 wird mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Stückchen Bimstein beschickt. Zu ihm paßt ein doppelt durchbohrter Gummistopfen, durch den das doppelt gebogene in jedem Schenkel ausgebuchtete Rohr $\frac{3}{4}$ und ferner ein gut wirkender Rückflußkühler hindurchgeht. Als solcher kann ein aus mindestens 4 Kugeln bestehender Kugelhühler oder ein weitleumiger Schlangenkühler dienen. 5 ist ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, das nicht zu klein sein darf und durch welches vor dem ersten Gebrauch Kohlensäure und dann wieder Luft hindurchzuleiten ist, wie das ja in den einschlägigen Lehrbüchern anempfohlen ist. An das U-Rohr schließt sich ein Kaliapparat an, an den dann zwecks Hervorbringen einer gleichmäßigen Saugwirkung in unserem Laboratorium ein Gasometer zweckentsprechend angeschlossen ist.

Die Methode der Wirkungswert-Bestimmung eines Backpulvers gestaltet sich nun folgendermaßen:

Nach Einwiegen von 1 g Backpulver in 3 und Beschicken von 4 mit verdünnter Schwefelsäure wird der Apparat an der Schlauchverbindung 2/3 mittelst Schrauben-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1917, 41, 834.

quetschhahn oder durch Glashahn abgeschlossen und die Saugwirkung so in Tätigkeit gesetzt, daß auch hier mit Schraubenquetschhahn der Luftdurchgang durch den Kaliapparat gut reguliert wird. Die Schnelligkeit des Durchgangs während der ganzen Bestimmung sei so wie bei der Elementaranalyse üblich. Sobald der Apparat so luftleer, bezw. mit verdünnter Luft gefüllt ist, daß keine Blasen mehr durchgehen, wird vor den Quetschhahn $\frac{2}{3}$ ein knieförmiges Rohr in den Schlauch geschoben, das in ausgekochtes kaltes dest. Wasser eintaucht. Durch langsames Öffnen des Hahnes läßt man langsam etwa 100 ccm des Wassers zum Backpulver einsaugen unter steter Beobachtung der Blasenzahl im Kaliapparat. Nun werden die Waschflaschen 1 und 2 angeschlossen, der Quetschhahn $\frac{2}{3}$ ganz geschlossen, die Kühlung des Rückflußkühlers laufen gelassen und die Schwefelsäure in 4 nach und nach zum Kochen gebracht. Sobald dies der Fall ist, dreht man den Gashahn kleiner und hält in gelindem Sieden. Gleichzeitig wird nun auch die Flasche 3 mit dem Backpulver erwärmt, wobei das Tempo nach dem Strom im Kaliapparat reguliert wird. Vom Eintritt des Kochens an gerechnet, soll diese Flasche $3\frac{1}{2}$ Stunde kochend gehalten werden und ebenso wird jetzt durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes $\frac{2}{3}$ ein langsamer Luftstrom durch den Apparat gesaugt. Zweckmäßig wird die Regulierung des Stromes durch den Quetschhahn hinter dem Kaliapparat vorgenommen, während der Hahn bei $\frac{2}{3}$ mehr geöffnet wird. Wenn die Flasche 3 ruhig kocht, kann die Feuerung unter 4 abgestellt werden; nach einstündigem Luftdurchleiten ist die Bestimmung fertig. Die Menge Kohlensäure wird für 100 g Backpulver angegeben.

Es könnte auffallen, warum die Schwefelsäure in 4 erwärmt wird, da doch Ammoniak ohnehin und unter Umständen auch besser in kalter Schwefelsäure absorbiert wird. Das ist aus folgendem Grunde nötig:

Beginnt man alsbald mit der Erwärmung der Backpulverlösung in 3 und kommt dieselbe nachher ins Kochen, so wird anfangs aller Wasserdampf aus 3 in 4 kondensiert und Flasche 3 ist bald frei von Luft. Die Säure in 4 wird schließlich selbst kochend und dann wird die Luft über ihr so rasch verdrängt, daß der Luftstrom im Kaliapparat zu heftig würde. Die Flamme unter 3 kann in diesem Falle aber nicht klein reguliert werden, weil sonst rasch die Säure aus 4 infolge Konzentration und Kondensation des Dampfes zur Flasche 3 zurücksteigt, wodurch die Bestimmung natürlich mißglückt wäre. Das ist der Grund, weshalb ich bei der Methode empfehle, die Schwefelsäure zuerst ins Kochen zu bringen und darin zu halten, bis der Dampf aus 3 die Flasche 4 glatt durchläuft. Nur Ammoniak wird durch Absorption in der Säure zurückgehalten.

Das Verjagen der Kohlensäure aus dem Apparat findet leicht statt, was aus folgender Überlegung erhellt: Der Inhalt von 3 und 4 sind kochende Flüssigkeiten, deren Dampf die Kohlensäure aus beiden Flaschen bis tief in den Kühler hineinstößt, sodaß der Luft nur noch übrig bleibt, die Kohlensäure aus dem oberen Teil des Kühlers, dem Verbindungsröhrchen $\frac{4}{5}$ und dem Chlorcalciumrohr 5 zu vertreiben.

Bei einigermaßen Übung können 2 Bestimmungen gleichzeitig von einem Analytiker überwacht werden; in unserem Laboratorium arbeiten Laborantinnen sehr geschickt und zuverlässig mit dem Apparat. Bei mehreren Bestimmungen hintereinander braucht der Kaliapparat nur einmal am Schlusse der Bestimmung gewogen zu werden, welches Gewicht dann für die nächste Ermittlung als Ausgangswägung gilt, sodaß in tarierten Schälchen im ganzen nur 2 Wägungen auszuführen sind: 1 g Sub-

stanz und der Kaliapparat. Natürlich muß die Kalilauge des Apparates nach 3—4 Bestimmungen erneuert werden, je nach der Menge der in ihr absorbierten Kohlensäure.

Die Zeitdauer einer Feststellung dauert etwas über 2 Stunden, besonders wenn der etwas Achtsamkeit erfordernde Kunstkniff angewandt wird, daß die Schwefelsäure schon heiß in den Apparat kommt. Die Zeitdauer läßt sich auch dadurch etwas abkürzen, daß vor Einlaß des Wassers in 3 und vor Einschaltung des Kaliapparates der Apparat durch Anschluß der Saugvorrichtung direkt an das Chlorcalciumrohr (5) in viel kürzerer Zeit leergesaugt und die Säure in 4 rasch erhitzt wird. Das erfordert wenige Minuten. Entfernt man jetzt die Flamme unter 4, schließt den einen Hahn des Chlorcalciumrohres, saugt Wasser in 3 und schaltet den Kaliapparat ein, so kann sofort mit der Erhitzung des Backpulvers begonnen werden, wenn 4 wieder kocht; bis 3 kocht, werde 4 weitererhitzt. Diese Art der Ausführung erfordert, wie gesagt, etwas mehr Geschicklichkeit und lasse ich sie im Laboratorium nicht ausführen, weil die eigentliche Methode etwas langsamer aber sicher zum Ziele führt und sie von chemisch nicht vollkommen geschulten Kräften ausgeführt werden kann.

Es bedarf wohl keiner näheren Ausführung, daß sich mittels der angeführten Methode des Durchleitens durch Schwefelsäure, die wir der Kürze halber als „Methode Budenheim“ bezeichnen, bei jedem Backpulver, ob es Ammoniumsalze enthält oder nicht, sowohl die Gesamt-Kohlensäure, die es frei macht, als auch Vor- und Nachtrieb sicher und einwandfrei bestimmen lassen. Es kann sogar diejenige Kohlensäure bestimmt werden, die das Backpulver bei einer bestimmten Temperatur entwickelt, also z. B. der modifizierte Vortrieb bei 30° C, das wäre die Kohlensäure, die frei gemacht wird beim Zumischen zum Teig, da ja durch angewärmte Milch eine etwas erhöhte Temperatur oft beabsichtigt und erreicht wird. In diesem Falle braucht nur die Flasche 3 auf diese Temperatur gebracht werden, wonach Luft durchgesaugt wird. Wird nach Wägung des Kaliapparates später in beschriebener Weise gekocht, so ist die jetzige Zunahme an Kohlensäure gleich dem Nachtrieb. Mit anderen Worten: Eine einfache Unterbrechung der Bestimmung mit Zwischenwägung des Kaliapparates gestattet die Spezifizierung in Vortrieb und Nachtrieb bei ganz bestimmten Temperaturen.

Bestimmung des Wirkungswertes von saurem Backpulverbestandteil.

Nachdem sich die „Methode Budenheim“ als durchaus brauchbar erwiesen hatte, konnte ich daran gehen, sie durch eine kleine Änderung für die Ermittlung des Wirkungswertes oder der Cremorstärke von saurem Backpulverbestandteil umzugestalten. Hierbei mußte in die Flasche 3 zu 1 g saurem Backpulverbestandteil ein Carbonat zugesetzt werden. Von der Beimischung des am nächsten liegenden Natriumbicarbonates mußte ich von vornherein aus 2 Gründen absehen. Einmal setzt Natriumbicarbonat selbst beim Erwärmen schon Kohlensäure in Freiheit und dann ist es schwer, wenn nicht gar unmöglich, 100%-iges Bicarbonat zu bekommen. Es enthält immer etwas neutrales Carbonat oder zersetzt sich nach und nach in solches. So nahm ich denn anfangs reines Natriumcarbonat. Trotz sorgfältiger Ausführung der Bestimmung fand ich aber Kohlensäuremengen, die mit der erwarteten ganz und gar nicht übereinstimmten; sie waren viel zu niedrig. Ich wiederholte deshalb dieselbe Feststellung noch einige Male unter Zugabe von viel mehr Soda als theoretisch notwendig war, fand aber immer wechselnde Werte und ständig viel zu wenig Kohlensäure. Erst als ich neben Natriumcarbonat auch Calciumcarbonat zusetzte, wurden die Zahlen konstant und richtig.

Die sauren Backpulverbestandteile, mit welchen ich die Versuche anstellte, bestanden aus Ammoniumbiphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) und Calciumphosphaten. Von diesen letzteren möchte ich das Dicalciumphosphat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$) in seiner Beziehung zu den Kohlensäureträgern herausgreifen, obwohl das Ammoniumsalz die Hauptsatz substanz bezüglich der Säurelieferung bildet.

In der Literatur findet sich oft die Bemerkung, daß Dicalciumphosphat keine Säurewirkung ausübe, und auch in der bereits oben angeführten interessanten Abhandlung von Bethyien, Hempel und Pannwitz¹⁾ findet sich diese Auffassung wieder. Diese Bemerkung ist richtig und unrichtig zugleich.

Das primäre Calciumphosphat wird durch Natriumcarbonat z. B. bei der Titration nur bis zum sekundären Phosphat abgesättigt nach der Gleichung:

In diesem Punkte bleibt die Neutralisation stehen; bis hierher ist also die bisherige Annahme der weiteren Unwirksamkeit des Dicalciumphosphates als Säurelieferant richtig. Kocht man hingegen Dicalciumphosphat schon in Wasser anhaltend, so spaltet es sich, wenn auch nicht quantitativ, so doch in merklicher Menge in primäres und in tertiäres Phosphat:

Dieses gebildete primäre Calciumphosphat übt nun wieder Säurewirkung aus, indem es in das sekundäre Salz übergeht, wodurch sich die obige Reihenfolge wiederholen kann. Wäre die oben angeführte Spaltung erstmals oder in der Folge eine vollständige, so müßte auf dem beschriebenen Umweg auch das Wasserstoffatom des CaHPO_4 als saures angesehen werden. So aber ist es das nur bedingt.

Der experimentelle Beweis der bedingten Säurewirkung des sekundären Calciumphosphates läßt sich im eingangs beschriebenen Apparat quantitativ erbringen. Sowohl Knochenpräzipitat (ein Gemenge von unaufgeschlossenem Tricalciumphosphat und Dicalciumphosphat) als auch selbstgefälltes Dicalciumphosphat (aus Dinatriumphosphat und Chlorcalcium) geben im Apparat mit Calciumcarbonat gemischt Kohlensäure, und zwar fand ich bei ersterem 8,93%, bei letzterem 10,89% Kohlensäure. Die theoretische Menge wäre bei quantitativer Umsetzung und der Formel $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{aq}$.

$$= \frac{22 \times 100}{172} = 12,79\%.$$

Wenn dem nun aber so ist, so läßt sich daraus die oben beobachtete Tatsache, daß saurer Backpulverbestandteil mit Natriumcarbonat andere, niedrigere Werte gibt als wenn Calciumcarbonat genommen wird, ableiten. Das Ammoniumbiphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) setzt sich mit Natriumcarbonat letzten Endes um in sekundäres Natriumphosphat, das übrig bleibt, während es bei der Bildung von Dicalciumphosphat, dem entsprechenden Calciumsalz, nicht stehen bleibt.

daß sich dabei das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ weiterersetzt, geht aus den vorstehenden Ausführungen hervor, dagegen verhalten sich Dinatrium- und Dicalciumphosphat verschieden, wie aus den Versuchen erhellt. Ist neben Dinatriumphosphat noch Calciumcarbonat vorhanden, so treten auch hier noch Umsetzungen in der besprochenen Richtung auf.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 382.

Es kommt aber noch eine andere Beobachtung hinzu. Wenn man Weinstein nach der Methode Budenheim bestimmt und als Kohlensäureträger Natriumcarbonat verwendet, so werden auch da etwas zu niedrige Werte gefunden, während die theoretische Menge 11,70% Kohlensäure beträgt. Ist der Kohlensäureträger wie oben Calciumcarbonat, so werden die Werte auch hier die erwarteten. Das kann nur der Fall sein, wenn sich hier anfangs aus Natriumcarbonat in normaler Weise Bicarbonat bildet, das dann selbst in der Wärme nicht mehr quantitativ zurückgebildet wird. Calciumcarbonat besitzt zwar ebenfalls die Eigenschaft, mit Kohlensäure in Bicarbonat übergehen zu können, dieses Bicarbonat wird aber mit Leichtigkeit wieder zersetzt. Wir haben also hier zwei Vorgänge, die auf dasselbe Endziel hinauslaufen, daß die Kohlensäureentwicklung mit einer und derselben Menge Säuresubstanz eine bessere ist, wenn statt Natriumcarbonat Calciumcarbonat wenigstens mitverwendet wird.

Diese Beobachtung führt uns auf die Frage der Zusammensetzung der Backpulver:

Kohlensaurer Kalk als Bestandteil von Backpulvern.

Hier sind die Meinungen für und gegen Calciumcarbonat sehr geteilt. Bereits in Friedenszeiten haben sich Backpulver im Handel vorgefunden, die neben Natriumbicarbonat kleinere oder größere Mengen Calciumcarbonat aufwiesen. Mag dieser Zusatz auch zeitweilig aus Gründen der billigeren Beschaffungsmöglichkeit geschehen sein, so hat er doch auch wissenschaftliche und halbbehördliche Verfechter gefunden. So befürwortet Geheimrat Zuntz¹⁾ den Zusatz von Calciumcarbonat als zweckmäßig, ebenso Haas²⁾ und Lünig³⁾ als notwendig zur Erzielung eines guten Nachtriebes und wohl aus physiologischen Gründen, während die Kartoffeltrockenverwertungsgesellschaft auf Anfragen nach Kartoffelmehl mitteilte, daß für denselben Zweck auch Kreide genommen werden könne. Diesen gegenüber stehen mit Recht die Mehrzahl der Nahrungsmittelchemiker, die wenigstens einen großen Zusatz an Calciumcarbonat vermieden wissen möchten.

Inzwischen hat ja nun auch das Reichsgesundheitsamt⁴⁾ zu dieser Frage Stellung genommen und hat Calciumcarbonat insoweit als Backpulverbestandteil verworfen, als es als Füllmittel anzusehen sei, indem es die Maximalmenge auf 20% festgesetzt hat.

Die Einwendung gegen Calciumcarbonat, daß es die Magensäure zu sehr abstopfe, halte ich nicht für stichhaltig, wenn nicht das Calciumcarbonat einen zu großen Bestandteil des Backpulvers bildet, also Füllmittel im Sinne von Fälschungsmittel ist. Denn wenn zu 1 Pfund Mehl 1 Päckchen Backpulver (15 g) genommen wird, wie das fast immer Vorschrift ist, so gibt das etwa 2 Pfund Gebäck, wovon das Backpulver also als Ganzes nur 1,5% ausmacht. Wenn allerdings ein Backpulver 50% und weit mehr Calciumcarbonat enthält, so ist das ein Unfug oder vielmehr eine Fälschung.

Die Stellungnahme, die ich in der angeschnittenen Frage einzunehmen genötigt bin, geht aus den vorstehenden Beobachtungen ohne weiteres hervor, denn die Tatsache, daß eine bestimmte Menge saurer Backpulverbestandteil mehr Kohlensäure

¹⁾ Vergl. das verlesene Gutachten: Diese Zeitschrift 1917, 34, 42.

²⁾ Chem.-Ztg. 1917, 41, 325.

³⁾ Chem.-Ztg. 1918, 42, 122.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 43.

freimacht, also mehr Triebkraft entwickelt, wenn Calciumcarbonat zugegen ist, als wenn nur Alkalicarbonat verwendet worden ist, ist ein guter Grund, für das Kalksalz zu reden. Zwar wird ja bei der Backpulverfabrikation nicht Natriumcarbonat, sondern bicarbonat verwendet, aber letzteres geht zu einem guten Teil in der Wärme in Natriumcarbonat über, während andererseits wenigstens ein Teil des sauren Backpulverbestandteiles erst bei einigem Kochen voll wirksam wird.

Ich glaube, daß die hier aufgeführte, mittels der Methode Budenheim bei der Wertbestimmung von Backpulver gemachte Beobachtung wohl Grund gibt, die Stellungnahme gegenüber dem Calciumcarbonat etwas zu ändern, denn wenn ich gleichviel Kohlensäureentwicklung habe bei, sagen wir einmal, 10 g saurem Backpulverbestandteil und 6 g Calciumcarbonat wie bei 10 g sauren Salzen und 6 g Natriumcarbonat, so ziehe ich ersteres Backpulver vor, weil der auf alle Fälle nötige Überschuß an Kohlensäureträgern bei Calciumcarbonat dem Kuchen nicht den alkalischen Geschmack verleiht, wie dies Natriumcarbonat tut. Ich bin mir dabei des Einwandes wohl bewußt, daß ja gar nicht Natriumcarbonat sondern Natriumbicarbonat verwendet wird. Einmal verwandelt sich aber das Bicarbonat größtenteils in Carbonat, sodaß nach erfolgter gegenseitiger Absättigung beim Backprozeß der Alkaliüberschuß alkalische Reaktion erzeugt, während bei weniger Alkalicarbonaten und etwas mehr Calciumcarbonat, als wie zusammengenommen zur Säurebindung nötig ist, der Überschuß an Calciumcarbonat der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat vorzuziehen ist.

Die Festlegung eines Höchstgehaltes an Calciumcarbonat ist ja nun seit der Niederschrift dieser Abhandlung amtlich erfolgt, sodaß bei der Beurteilung der Backpulver danach zu verfahren ist.

Einer eigentümlichen Ausweichung gegen das Mißtrauen, das Calciumcarbonat genießt, begegnet man zuweilen darin, daß findige Backpulverfabrikanten statt diesem Magnesiumcarbonat verwenden. Was aber gegen das Kalksalz gesagt wird, das trifft doch auch auf das Magnesiumsalz zu, denn alle Bedenken haben sich nicht gegen das Metallion Calcium gewendet, sondern gegen die Säureabstumpfung. Das aber besorgt Magnesiumcarbonat gerade so gut wie Calciumcarbonat, sodaß folgerichtig die oben angeführte Weisung an die Untersuchungsämter, Calciumcarbonat als Füllmittel nicht zuzulassen, sinngemäß auch für Magnesiumcarbonat Geltung haben muß.

Dann aber möchte ich an dieser Stelle gleich noch einer anderen Erscheinung Erwähnung tun, die wohl einen Grund dafür abgibt, daß sich oft Backpulver im Handel vorfinden, die einen viel zu großen Überschuß an Kohlensäureträgern besitzen. Wir haben schon sog. „Weinsteinersatz“ untersucht, der neben den Säureträgern reichliche Mengen von Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und sogar Alkalibicarbonat enthielt, sodaß man ihn mit größerer Berechtigung gleich als Backpulver bezeichnet hätte. Kommt ein solcher Weinsteinersatz in die Hände eines unerfahrenen Backpulverfabrikanten, so setzt er in altgewohnter Weise seine üblichen Mengen Bicarbonat und Calciumcarbonat zu, als ob der „Weinsteinersatz“ wirklich ein Ersatz für Weinstein wäre und das stark alkalisch wirkende Backpulver ist fertig. Angesichts der vielfach chemisch nicht vorgeschulten Backpulverhersteller wäre es deshalb vielleicht richtig gewesen, wenn die Richtlinien auch schon Bestimmungen enthalten hätten über den Gehalt an kohlensauren Salzen beim sauren Backpulverbestandteil.

Eine Ausnahme in der günstigen Wirkung des Calciumcarbonates bilden diejenigen Backpulver, die als Hauptsäureträger Chlorammonium enthalten. Dieses an sich neutrale Salz zerfällt bekanntlich in der Wärme bei Gegenwart von Carbonaten in Ammoniak

und Salzsäure, wobei in dem Maße des Abganges von Ammoniak die Salzsäure als Säure funktioniert. Bei Anwesenheit von Calciumcarbonat wird also Chlorcalcium gebildet, das nicht weiter wirksam sein kann. Tatsächlich wird bei einer Wirksamkeitsbestimmung von Chlorammonium nach der Methode Budenheim mit Calciumcarbonat 28,68 % Kohlensäure, bei Calcium- + Natriumcarbonat aber 36 % gefunden; theoretisch müßten bei quantitativer Umsetzung 41,12 % gefunden werden. Das ist erklärlich dadurch, daß sich aus dem löslichen Natriumcarbonat und Chlorammonium zwischendurch Umsetzungen vollziehen können zu Chlornatrium und Ammoniumcarbonat, welches letztere dann in die Komponenten zerfällt. Bei dem unlöslichen Calciumcarbonat wird diese Umlagerung erschwert sein.

Cremorstärke einiger oft verwendeten Backpulvermittel
(„Budenheim-Zahl“).

Wir pflegen als „Cremorstärke“ diejenige Zahl zu bezeichnen, die angibt, wieviel Gramm Weinstein 100 g der betreffenden Substanz in bezug auf Kohlensäureentwicklungsfähigkeit entsprechen. Sie ergibt sich unter Zugrundelegung der Zahl 11,7 als Kohlensäuremenge aus 100 g Weinstein dadurch, dass die aus 1 g der betreffenden Substanz entwickelte Kohlensäure mit 10 000 multipliziert und durch 11,7 dividiert wird. Diese Zahl, „Budenheim-Zahl“ genannt, kann man den Berechnungen zugrunde legen, wenn man den Wirkungswert eines Backpulvers vorausberechnen will. Ferner bildet die Summe der Cremorstärken aller aus den analytischen Befunden vermuteten Einzelbestandteile eines in der Zusammensetzung nicht bekannten sauren Backpulverbestandteiles oder Backpulvers eine gute Kontrolle der Deutung des analytischen Befundes. Jeder Analytiker weiß, daß die qualitative Analyse eben nur eine Ionenanalyse ist, und daß es oft schwer ist zu sagen, wie die einzelnen Ionen im ursprünglichen Material als Salze zusammenhängen. Bestimmt man indessen nach der Methode Budenheim noch die Cremorstärke des sauren Bestandteils usw. und stimmt diese überein mit der Summe der Cremorstärken der vermuteten einzelnen Salze, so festigt das das Gutachten wesentlich.

Ehe ich das an einem Beispiel zeige, möchte ich erst die „Budenheim-Zahlen“ einiger Substanzen festlegen, die ich oft in Backpulvern finde und gefunden habe.

Substanz	Methode Budenheim 1 g Substanz +	„Budenheim-Zahl“ (100 g Substanz = x g Weinstein)	Kohlensäure
Calciumbiphosphat (CaH_2PO_4 , aq.)	2 g Calciumcarbonat	232,0	27,15 %
Dasselbe Salz einer anderen Firma	2 g „	245,8	28,77 %
Ammoniumbiphosphat ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	2 g „	418,5	48,96 %
Ammoniumchlorid (NH_4Cl)	1 g Calciumcarbonat + 2 g Natriumcarbonat	307,5	36,00 %
Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	2 g Calciumcarbonat	168,5	19,73 %
Calciummonophosphat, (CaHPO_4 , 2 aq.)	2 g „	76,5	8,93 %

Angenommen nun, die Analyse hätte folgende Werte ergeben: Calcium = 27,40 % Phosphorsäure (P_2O_5) = 32,98 %, Natrium vorhanden, Ammoniak = 2,96 %, Chlor = 6,08 %, Kohlensäure = 11,00 %, Budenheim-Zahl = 84, so ist es kaum möglich, zu sagen, aus welchen Salzen der analysierte saure Backpulverbestandteil ursprünglich bestanden hat. Es kann Chlorammonium, Calciumbiphosphat oder Ammoniumbiphosphat als Triebmittel verwendet worden sein. Chlorammonium wären es aus dem Ammoniak berechnet 9,3 %, der Rest von Chlor könnte an Natrium gebunden vorgelegen haben, oder aber Ammoniumbiphosphat, das sich aus dem Ammoniak zu 20 % berechnet. Aus der obigen Tabelle würde sich ergeben, daß 9,3 g Chlorammonium einer aus der Budenheim-Zahl berechneten Stärke von 28,6, 20 g Ammoniumbiphosphat aber 83,7 entsprechen würden. Da nach obiger Analyse als Budenheim-Zahl 84 gefunden wurde, so ist letztere Annahme richtig und sämtliche übrige Phosphorsäure ist unwirksam, also wohl als Triphosphat des Calciums zugegen gewesen. Demnach hätten wir als Bestandteile ermittelt: Tricalciumphosphat 45 %, Ammoniumbiphosphat 20 %, Calciumcarbonat 25 %, Chlornatrium 10 %.

Sulfate als Backpulverbestandteile.

Obwohl die Verwendung von Kalium- oder Natriumbisulfat oder auch von Alaun für den Fabrikanten von saurem Backpulverbestandteil und Backpulver bequem und das Material billig ist, so kann der Einführung dieser Stoffe doch nicht das Wort geredet werden. Tatsächlich herrscht ja in weiten Kreisen der Nahrungsmittelchemiker auch starkes Mißtrauen gegen die Sulfate als saure Backpulverbestandteile, wird doch aus dem Natriumbisulfat Natriumsulfat, dem man in physiologischer Hinsicht gewisse Wirkungen zuschreibt. Alaun wurde früher oft in Nahrungsmitteln gefunden und beanstandet. In einer neueren Abhandlung „Über Herstellung, Zusammensetzung und Untersuchung von Backpulver“ spricht zwar K. Brauer¹⁾ direkt für die Verwendung des Natriumbisulfates in der Backpulverindustrie, jedoch hat er meines Wissens bisher noch keine allgemeinere Zustimmung gefunden; auch sprechen sich jetzt die neuen Richtlinien dagegen aus.

Wenn ich also hier aus der Industrie heraus gegen die Sulfat-Säureträger Stellung nehme aus überkommenen physiologischen Bedenken, so möchte ich aber andererseits doch anregen, daß man in den Kreisen der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle gegen den Gips als Verunreinigung nicht allzu rigoros verfähre²⁾. Wird Gips als Füllmittel gefunden, so mag das Backpulver beanstandet werden, kommt er aber als Spur oder nur als geringe Menge vor, so liegt ja keine Fälschungsabsicht vor und das Backpulver mag passieren. Bisher haben einige Ämter auch geringe Mengen Calciumsulfat beanstandet.

In allen denjenigen Säureträgern, die als wirksame Substanz Phosphorsäure enthalten, läßt sich eine geringe Menge Gips aus der Fabrikation nicht vermeiden, weil eben die Phosphate mit Schwefelsäure aufgeschlossen werden müssen. Die an Calcium gebundene Phosphorsäure wird frei und anderweitig abgesättigt, Calcium als Sulfat

¹⁾ Chem.-Ztg. 1917, 41, 705.

²⁾ Diese Abhandlung wurde noch vor dem Erscheinen der Richtlinien verfaßt. Die Gipsmenge ist jetzt zufriedenstellend geregelt; es kann aber aus den Ausführungen ersehen werden, daß wir schon vor dem Erscheinen der Normen auf die Reinhaltung der Backpulverstoffe bedacht waren.

gebunden. Man gibt sich ja nun redlich Mühe, die Produkte gipsfrei zu erhalten, läßt aber doch mit Recht lieber Spuren von Gips als Verunreinigung durchgehen, als daß etwa Bariumsalze mit in die Präparate kommen. Wenn ich deshalb in Vorschlag bringe, kleine Mengen von Calciumsulfat, die sichtlich nur als Reste aus der Fabrikation der Einzelbestandteile stammen, in Backpulver unbeanstandet zu lassen, so möchte ich mich bei der Höhe der zulässigen Grenze auf das Reichsweingesetz und eine badische Verordnung, betr. Gipsung von Brauwasser, stützen. Nach dem Weingesetz wird Schwefelsäure in der Menge zugelassen, daß im Liter Wein nicht mehr vorkommt, als wie 2 g K_2SO_4 entspricht. In Baden dürfen die Brauer zwecks angeblicher Erzielung des Pilsner-Biergeschmackes ihrem Brauwasser Gips zusetzen und zwar auf 1 Hektoliter bis zu 25 g.

Um deshalb in dieser Frage Klarheit und Einheitlichkeit in der Beurteilung zu erzielen, möchte ich vorschlagen, daß auch in Backpulver Schwefelsäure dann nicht beanstandet wird, wenn deren Menge, auf Kaliumsulfat berechnet, auf 1 kg Gebäck 2 g nicht übersteigt. Da nun 1 kg Gebäck aus einem Pfund Mehl bereitet wird und nach den Vorschriften der meisten Backpulverfabrikanten hierzu 1 Päckchen Backpulver (etwa 15 g) zu verwenden ist, so dürften demnach die 15 g Backpulver eine 2 g Kaliumsulfat äquivalente Menge Gips enthalten. In 100 g Backpulver dürfte dann eine 13,3 g Kaliumsulfat äquivalente Menge Gips vorhanden sein. Ich muß aber gleich bemerken, daß in diesem Falle sämtliche Zutaten zum Gebäck als schwefelsäurefrei gedacht sind. Dieser Fall kommt praktisch nicht vor, denn schon das angewandte Trinkwasser wird in der Mehrzahl der Fälle gipshaltig sein. Aus diesem Grunde lasse man die zu Backpulver zu verwendenden Erzeugnisse dann die wissenschaftliche Kontrolle ungehindert durchgehen, wenn die Schwefelsäure nur in einer solchen Menge sich vorfindet, daß die in normaler Weise zu Backpulver verarbeiteten Produkte die Säure, als Kaliumsulfat berechnet, höchstens in halber Höhe der obigen Zahl enthalten. Wird also beispielsweise ein Stoff A zu 50 % in Backpulver hineingenommen und sind die anderen Stoffe sicher frei von Sulfaten, so darf das daraus hergestellte Backpulver allerhöchstens 6,7 % Calciumsulfat enthalten, der Stoff A also das Doppelte. So könnten für alle Präparate Grenzzahlen normiert werden, an die sich die Fabriken strenge zu halten hätten.

Die Bestimmungsweise selbst erleichtert sich durch eine eingestellte Chlorbariumlösung, die in bestimmter Menge zugesetzt stets im Überschuß bleiben muß. Durch Annahme des vorstehenden Vorschlages wäre wenigstens diese Frage der Beanstandung von Sulfaten in Backpulver und Backpulverbestandteilen so geregelt, daß ihr eine Parallele in gesetzlicher Hinsicht (Weingesetz) zugrunde liegen würde.