Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 1/2.

15. Januar 1921.

Band 41.

Alkalitäts- und Phosphatbestimmung in der Asche von Lebensmitteln.

Von

J. Tillmans und Anna Bohrmann.

Mitteilung aus dem Städtischen Hygienischen Universitätsinstitut und
Städtischen Nahrungsmitteluntersuchungsamt in Frankfurt a. M.

[Eingegangen am 9. Oktober 1920.]

Unter der Alkalität der Asche hat man ursprünglich einen Ausdruck für den Gehalt der Asche an Carbonaten und Oxyden verstanden, gemessen an dem Säurebindungsvermögen der Asche. Man ist sich nun bald darüber klar gewesen, daß man bei dem üblichen Verfahren der Bestimmung nicht immer nur Carbonate und Oxyde maß, sondern daß die Phosphate vielfach einen störenden Einfluß ausübten, der unter Umständen so weit gehen konnte, daß das Resultat völlig falsch wurde. Es ist das bleibende Verdienst von K. Farnsteiner, diese Verhältnisse zum ersten Male wissenschaftlich klargelegt zu haben¹⁾. Farnsteiner schuf eine neue Methode, welche den störenden Einfluß der Phosphate in allen Fällen beseitigte. Mit Rücksicht auf seine neue Methode erweiterte dieser Forscher den ursprünglichen Begriff der Alkalität in folgender Weise: Er versteht unter der Alkalität einer Asche „den nach normaler Bindung der Anionen für die Carbonate und Oxyde verfügbar bleibenden Rest der Kationen“. Nach dieser Begriffsbestimmung ist die Alkalität nicht nur durch Carbonate und Oxyde bedingt, sondern es gibt gleichzeitig in Aschen, die saure Phosphate (Pyro- oder Metaphosphate) enthalten, eine negative Alkalität.

Das Ziel unserer Arbeit war es, eine einfache und in allen Fällen richtige Bestimmungsmethode der Carbonate und Oxyde zu finden, um damit auf den ursprünglichen, nicht erweiterten Begriff der Alkalität zurück zu kommen. Gleichzeitig suchten und fanden wir ein einfaches Verfahren, um Ortho-, Pyro- und Metaphosphate in der Asche von Lebensmitteln zu bestimmen. Über die Ergebnisse unserer Untersuchungen hat Anna Bohrmann in ihrer Dissertation²⁾ ausführlich berichtet. Wir wiederholen hier die wichtigsten Resultate unserer Arbeit.

Allgemeines über das Verhalten der Phosphate bei der Alkalitätsbestimmung.

Das ursprüngliche, auch heute noch nicht verschwundene Verfahren der Alkalitätsbestimmung besteht darin, daß man die Asche mit überschüssiger titrierter Säure

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 13, 305.

²⁾ Anna Bohrmann, Alkalitäts- und Phosphatbestimmung in der Asche von Nahrungs- und Genußmitteln. Inaugural-Dissertation, Frankfurt a. M. 1920.

behandelt, bis zur Vertreibung der Kohlensäure kocht und nach dem Abkühlen die nicht verbrauchte Säure bis zum Phenolphthaleinumschlag zurück titriert. Um uns über die Fehler dieses Verfahrens bei Gegenwart von Phosphaten klar zu werden, können wir zunächst zwei Fälle unterscheiden. Erstens die Asche enthält Carbonate oder Oxyde, dann können von Phosphaten nur Orthophosphate vorliegen; die Anwesenheit der Carbonate oder Oxyde in einer Asche neben Pyro- oder Metaphosphaten ist naturgemäß ausgeschlossen. Zweitens die Asche enthält Pyro- oder Metaphosphate, dann kann eine eigentliche Alkalität (Carbonate oder Oxyde) nicht vorhanden sein.

Betrachten wir zunächst den ersten Fall, und nehmen wir an, es wäre neben Carbonaten und Oxyden Orthokaliumphosphat (K_3PO_4) in der Asche vorhanden. Die Vorgänge beim Behandeln mit Säure und dem Rücktitrieren mit Lauge sind gekennzeichnet durch die Gleichungen:

Der Phenolphthaleinumschlag erfolgt nämlich, sobald das sekundäre Natriumphosphat gebildet ist. Jedes Mol Orthophosphat bedingt also einen Säureverbrauch von einem Mol Salzsäure. Das Orthophosphat täuscht also eine Alkalität vor, die in Form von Carbonaten und Oxyden nicht vorhanden ist.

Nun hat schon v. Fellenberg¹⁾ gezeigt, daß man diese Schwierigkeiten umgehen kann, wenn man vor der Rücktitration Calcium-Ionen in die Lösung bringt. In diesem Falle erfolgt nämlich der Umschlag des Phenolphthaleins erst, wenn alle Phosphorsäure wieder in tertiäres Calciumorthophosphat übergeführt ist. Der Säure- und Laugeverbrauch ist also für die Phosphate der gleiche, sodaß der Säureverbrauch, welcher bei der Bestimmung erhalten wird, tatsächlich nur die Alkalität anzeigt.

Pfyl²⁾ hat diese Vorgänge eingehend studiert. Er fand, daß zur quantitativen Umsetzung ein sehr großer Überschuß von Calcium vorhanden sein muß. v. Fellenberg hat nach seinen eigenen Angaben sich die Befunde von Pfyl für seine Methode nicht zunutze machen können, da er sie erst bei der Drucklegung der Arbeit kennen gelernt hat.

Sind Pyro- oder Metaphosphate in der Asche vorhanden, so wird durch das Behandeln mit Säure zunächst die Pyro- bzw. Metaphosphorsäure in Freiheit gesetzt. Diese wird aber gleichzeitig beim Kochen mit Säure übergeführt in Orthophosphorsäure. Bei genügend langem Kochen ist diese Umsetzung eine quantitative. Bei kürzerem Kochen wird aber nur ein Teil in Orthophosphorsäure umgewandelt. Es hängt also ganz von der Dauer des Kochens ab, ob mehr oder weniger Pyro- oder Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure verwandelt wird. Folgende Gleichungen kennzeichnen die Vorgänge:

Hieraus ergibt sich, daß die Hydrolyse des Pyrophosphates einen Fehler bei der Alkalitätsbestimmung nicht bedingt, da ebensoviel Säure verbraucht, wie Lauge wieder zurückgemessen wird.

¹⁾ Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene. Veröffentlicht vom Schweizer. Gesundheitsamt. Bern 1916, 7, 81—116.

²⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1914, 47, 1—44.

Dahingegen bedingt die Anwesenheit von Metaphosphat einen Laugeverbrauch. Für jedes Mol Metaphosphat werden zwei Mole Natronlauge gebraucht, wenn die Hydrolyse eine vollkommene ist. Bei der Anwesenheit von Metaphosphaten muß also bei der Alkalitätsbestimmung eine negative Alkalität erhalten werden.

Neues, für sämtliche Aschen geeignetes Verfahren der Alkalitätsbestimmung.

Wir haben nun zunächst ein Verfahren ausgearbeitet, welches in allen Fällen für die Bestimmung der Alkalität anwendbar ist. In vielen Fällen kennt man die Zusammensetzung der Asche ungefähr, insbesondere weiß man, ob Carbonate oder Oxyde vorhanden sind, oder ob Pyro- oder Metaphosphate vorliegen. Es können aber Aschen vorliegen, bei denen diese Kenntnisse nicht ohne weiteres gegeben sind. Ob Carbonate vorhanden sind, kann unter Umständen qualitativ geprüft werden. Indessen kann man nicht qualitativ prüfen, ob die Asche Oxyde enthält. Da ferner gewöhnlich nur geringe Mengen Asche vorliegen, so ist ein Verbrauch von Asche für qualitative Prüfungen schon mißlich. Es muß daher erwünscht sein, ein einfaches Verfahren zu besitzen, welches für sämtliche Aschen, wie auch immer sie zusammengesetzt sein mögen, für die Ermittlung der Carbonat- und Oxyd-Alkalität geeignet ist.

Die Grundlagen des Verfahrens beruhen auf den oben erwähnten Überlegungen, insbesondere auf der Umsetzung der Orthophosphate mit überschüssigem Calcium nach Pfyl bzw. v. Fellenberg und ferner auf den Ausführungen über die Hydrolyse der Pyro- und Metaphosphate. Diese Hydrolyse suchen wir völlig zu verhindern. Wir suchen die Pyro- und Metaphosphate zu erhalten und als unlösliche Calciumsalze bei der Rücktitration wieder zur Abscheidung zu bringen. Gelingt dieses, so ist der Säureverbrauch für die Pyro- bzw. Metaphosphate derselbe wie der Laugeverbrauch bis zum Phenolphthaleinumschlag. Der gefundene Säureverbrauch wäre dann nur bedingt durch Carbonate und Oxyde, da sowohl Ortho- wie Pyro- und Metaphosphate mit demselben Laugeverbrauch zurücktitriert werden, wie für ihre Zersetzung Säure in Anspruch genommen wurde.

Die Verhinderung der Hydrolyse kann nur dadurch erfolgen, daß man in der Kälte arbeitet und das Kochen vermeidet. Die Zersetzung der Asche gelingt mit genügenden Mengen überschüssiger Säure und in der Kälte völlig. Die einzige Schwierigkeit, welche entsteht, ist das Vertreiben der ausgeschiedenen Kohlensäure, die ja nicht zurücktitriert werden darf. Nur um die Kohlensäure zu vertreiben, hat man ja überhaupt bei der Alkalitätsbestimmung das Kochen vorgeschrieben. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen haben wir in dem Sättigen der Lösung mit Chlornatrium ein ausgezeichnetes Mittel zur Vertreibung der Kohlensäure ohne Kochen aufgefunden.

Das Verfahren wird danach folgendermaßen ausgeführt

Man sorgt zunächst für eine ganz feine Verteilung der Asche. Wenn diese also Körnchen oder Stückchen enthält, so muß zunächst fein gepulvert werden. Darauf übergießt man mit mindestens 50 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und befördert in ein Becherglas. Sollte die Lösung der Asche nicht schnell vor sich gehen, so wird noch weitere Säure zugesetzt, unter Umständen bis zu 100 ccm. Auch ist nochmals zu kontrollieren, ob die Asche keine Stückchen mehr enthält. Gegebenenfalls sind diese noch nachträglich mit einem Glaspistill zu zerdrücken. Nach längstens $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen in der Kälte gibt man einige Löffel voll fein gepulvertes, chemisch reines Chlornatrium hinzu und schüttelt den Inhalt des

Becherglases zur Vertreibung der Kohlensäure kräftig um. Mit dem Chlornatriumzusatz fährt man unter immer wiederholtem Umschütteln so lange fort, bis die Lösung gut gesättigt ist. Es ist ferner ratsam, die über der Flüssigkeit lagernde Kohlensäure mittels eines kleinen Gummigebläses zu beseitigen. Darauf werden 30 ccm einer 40⁰/o-igen Chlorcalciumlösung sowie 0,2 ccm 1⁰/o-iges Phenolphthalein zugesetzt. Nun wird auf 14⁰ abgekühlt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge auf deutliche Rötung titriert. Es ist ratsam, die Flüssigkeit im verschlossenen Meßkölbchen zwei Stunden bei 14⁰ stehen zu lassen, und falls nach dieser Zeit Entfärbung eingetreten sein sollte, nochmals bis zur Rötung weiter zu titrieren. Die Differenz zwischen Säure und Laugeverbrauch gibt sofort die Alkalität (Carbonat und Oxyd) an.

Alkalitätsbestimmung in Aschen, die Carbonate und Oxyde enthalten.

Während das soeben geschilderte Verfahren für alle Aschen, wie erläutert, anwendbar ist, geben wir im Nachstehenden ein Verfahren der Alkalitätsbestimmung an, welches nur in den Fällen anwendbar ist, in denen eine wirkliche Alkalität vorhanden ist. In der Nahrungsmittelchemie wird die Alkalitätsbestimmung in erster Linie für die Untersuchung von Fruchtsaftaschen ausgeführt. Diese enthalten stets eine Alkalität. In diesen Fällen kann also immer mit diesem Verfahren die Alkalität bestimmt werden. Die Grundlage des Verfahrens ist die alte, von jeher übliche und eingangs skizzierte Methode, die nur nach den Beobachtungen von Pfyl bezw. von v. Fellenberg verbessert ist. Da Pyro- und Metaphosphate, wie oben erläutert, hier nicht vorkommen können, braucht auf die Hydrolyse dieser Verbindungen keine Rücksicht genommen zu werden. Das Kochen der Lösung braucht also nicht vermieden zu werden. Es wäre nur notwendig, den genügenden Calciumzusatz vor der Rücktitration zu machen, um den durch die Orthophosphate bedingten Fehler auszugleichen.

Das Verfahren gestaltet sich folgendermaßen:

Die Asche wird in üblicher Weise mit überschüssiger titrierter Säure übergossen und in ein Becherglas umgespült. Nun wird in gewohnter Weise zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht. Der einzige Unterschied gegenüber der gewohnten Alkalitätsbestimmung besteht nun darin, daß vor der Rücktitration mit Phenolphthalein 30 ccm 40⁰/o-iger Chlorcalciumlösung zugesetzt werden. Die Differenz zwischen Säure- und Laugeverbrauch gibt ohne weiteres und mit größerer Genauigkeit als das Farnsteiner'sche Verfahren die richtige Alkalität an.

Trennung der Gesamt-Alkalität in Carbonat- und Oxydalkalität.

Wie Farnsteiner gezeigt hat, enthält die Asche von Lebensmitteln neben Carbonaten häufig Magnesiumoxyd. Es gelingt bei dem üblichen Behandeln der Aschen mit Ammoniumcarbonat nicht, das Magnesiumoxyd wieder in Carbonat zu verwandeln, da Magnesiumcarbonat äußerst leicht seine Kohlensäure abgibt. Es kann nun von Interesse sein, festzustellen, wieviel der gefundenen Alkalität auf Carbonate und wieviel auf Oxyde, wobei es sich wohl immer in erster Linie um Magnesiumoxyd handeln dürfte, zurückzuführen ist. Die Spuren von anderen Oxyden, wie Tonerde und Eisenoxyd, welche in der Asche von Lebensmitteln vorkommen können, können außer Betracht bleiben.

Die Trennung in Carbonat- und Oxydalkalität kann geschehen mit Hilfe des für die Backpulveruntersuchung von J. Tillmans und O. Heublein angegebenen Kohlensäurebestimmungapparates. Arbeitet man mit dem Apparat bei einer Temperatur von etwa 15° , so gleichen sich verschiedene in der Apparatur liegende Fehlerquellen mit dem Temperaturfehler gerade aus, und die am Apparat abgelesenen Zahlen geben praktisch genügend genau den wirklichen Kohlensäuregehalt an.

Die abgelesenen Kubikzentimeter Kohlensäure werden durch Multiplikation mit 1,977 und durch Division mit 2,2 in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure umgerechnet. Die beiden Faktoren kann man zusammenziehen zu dem Faktor 0,9, mit dem die abgelesenen Kubikzentimeter Kohlensäure zu multiplizieren sind, um sie in $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure auszudrücken.

Zieht man die so erhaltene Carbonat-Alkalität von der nach dem obigen Verfahren gefundenen Gesamt-Alkalität ab, so hinterbleibt die Oxydalkalität.

Neues maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung der Ortho-, Pyro- und Metaphosphate.

Um die Theorie dieses Verfahrens zu erläutern, müssen wir zunächst das Verhalten der Phosphate gegen die Indikatoren Phenolphthalein und Methylorange besprechen.

Der Umschlag eines Indikators ist bekanntlich von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung abhängig. Phenolphthalein schlägt bei einer H^+ -Ionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ um. Der Umschlag des Methylorange liegt bei der Wasserstoffionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$, also viel tiefer im saueren Teil.

Die tertiären Alkaliorthophosphate sind nun alle hydrolytisch sehr stark gespalten; infolgedessen ist ihre Wasserstoffionenkonzentration $1 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^{-11}$. Sie müssen also stark alkalisch auf Phenolphthalein reagieren. Das tertiäre Calciumphosphat ist wasserunlöslich und beeinflusst daher die Indikatoren überhaupt nicht. Das sekundäre Alkaliphosphat zeigt in wässriger Lösung eine Wasserstoffionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$, also etwa diejenige, bei welcher der Indikator Phenolphthalein gerade umschlägt. Die sekundären Erdalkaliphosphate sind sehr schwer löslich, also ohne merklichen Einfluß auf die Indikatoren. Das primäre Alkaliphosphat besitzt eine Wasserstoffionenkonzentration von etwa $1 \cdot 10^{-4}$.

Hieraus folgt allgemein, daß man mit dem Indikator Methylorange alle löslichen Phosphate bis zum primären Salz titrieren kann, mit dem Indikator Phenolphthalein bis zum sekundären Salz im Sinne folgender Gleichungen:

Das Verfahren besteht nun darin, daß man zunächst nach dem oben angegebenen, für alle Aschen brauchbaren Verfahren den Gehalt an Alkalität ermittelt. In einem zweiten Teile der Asche werden durch langsames Kochen mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure Pyro- und Metaphosphat in Orthophosphat übergeführt. Alsdann wird so lange Natronlauge beigelegt, bis der Umschlagspunkt des Methylorange erreicht ist, d. h. alle Phosphorsäure als primäres Phosphat vorliegt. Damit bei der nun folgenden Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein einheitlich bis zum sekundären Salz

zurücktitriert wird, muß das Calcium-Ion ausgefällt werden, was durch Zusatz von Natriumoxalat geschieht.

Die Berechnung von Ortho-, Pyro- und Metaphosphat bei der auf diesem Prinzip aufgebauten Methode gestaltet sich folgendermaßen:

Es sei diejenige Säuremenge, die gerade die an Kohlensäure, Sauerstoff oder Phosphorsäure in ihren verschiedenen Formen (o, p, m) gebundenen Basen einer bestimmten Aschenmenge absättigt, ausgedrückt in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure:

1. für Carbonate und Oxyde . . . x ccm
2. „ Orthophosphate y „
3. „ Pyrophosphate z „
4. „ Metaphosphate u „

Es sei ferner:

1. der bei der neuen Alkalitätsbestimmung erhaltene Säureverbrauch . a ccm
2. der bis zum Methylorange-Umschlag in Gelb „ „ . b „
3. „ „ „ Phenolphthalein- „ „ Rosa „ „ . c „

Dann ist: $a = x$ (1)

Denn die Alkalität a ist ja, wie mehrfach erwähnt, von Phosphaten unbeeinflußt und zeigt nur Carbonate und Oxyde an.

Weiter ist: $b = x + \frac{2}{3}y + \frac{1}{2}z$ (2)

Der bis zum Methylorange-Umschlag erhaltene Säureverbrauch b muß zunächst die Carbonate und Oxyde anzeigen. Ferner gibt er $\frac{2}{3}$ des Orthophosphates an, da ja der Methylorange-Umschlag beim primären Phosphat eintritt, bei dem erst eines von 3 H-Ionen abgesättigt ist. Für das Pyrophosphat beträgt der Laugeverbrauch nur die Hälfte des Säureverbrauchs, und dieser ist daher $\frac{1}{2}z$. Es braucht nämlich das Pyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 4 Mole HCl zur Zersetzung. Nach seiner durch Kochen herbeigeführten Umwandlung in Orthophosphat erleidet dieses aber erst den Methylorange-Umschlag, wenn 2 NaH_2PO_4 aus diesem Molekül zurückgebildet sind. Die Metaphosphate erfordern dagegen bis zum Methylorange-Umschlag keinen Säureverbrauch. u ist daher in der Gleichung 2 nicht vertreten.

Weiterhin ist: $c = x + \frac{1}{3}y - u$ (3)

Der Säureverbrauch bis zum Phenolphthalein-Umschlag muß zunächst von Carbonaten und Oxyden herbeigeführt sein. Der Phenolphthalein-Umschlag tritt — nach Entfernung der Calcium-Ionen aus der Lösung — bei der Bildung des sekundären Natriumphosphates ein. Er gibt $\frac{1}{3}$ des Orthophosphates an, da jetzt 2 von 3 H-Ionen abgesättigt sind. Hier erfordern die Pyrophosphate keinen Säureverbrauch; denn für die aus einem Mol $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ gebildeten 2 Mole Orthophosphat werden auch je 2 Mole Natriumhydroxyd bis zur Bildung des sekundären Natriumphosphates verbraucht. Also ist $z = 0$. Hinzu kommt aber ein negativer Säureverbrauch von einem u. Denn 1 Mol Metaphosphat braucht 1 Mol Salzsäure zur Umsetzung. Das aus diesem durch Hydrolyse gebildete Mol Orthophosphat verbraucht aber 2 Mole Natriumhydroxyd bis zum Phenolphthalein-Umschlag.

Aschen, die alle drei Phosphatformen: Ortho-, Pyro- und Metaphosphate neben- einander enthalten, kann es nicht geben. Denn in diesem Falle würden sich je nach dem Überwiegen des Ortho- oder Metaphosphates die Aschen praktisch entweder wie ein Gemisch von Ortho- und Pyro- oder wie ein Gemisch von Pyro- und Metaphosphaten verhalten. Praktisch können also statt dessen nur diese zwei Kombinationen vorliegen. Hierzu kommt noch ein dritter Fall, nämlich, daß Pyro- und Metaphosphat

nicht zugegen sind, sondern Orthophosphat allein vorliegt, was wohl der häufigste Fall sein dürfte.

Für diese drei Fälle gestalten sich die Gleichungen in folgender Weise:

1. Die Asche enthält nur Orthophosphate.

Dann sind z und $u = 0$.

Die Gleichungen (2) und (3) gehen dann in folgende über:

$$b = x + \frac{2}{3} y. \quad (4)$$

$$c = x + \frac{1}{3} y. \quad (5)$$

Aus den Gleichungen (1), (4), (5) berechnet sich dann

$$y = \frac{3}{2} (b - a) \quad (6)$$

und

$$y = 3 (c - a) \quad (7)$$

2. Es liegt ein Gemisch von Ortho- und Pyrophosphaten vor.

Dann ist $u = 0$.

Die Gleichung (3) nimmt in diesem Falle dieselbe Form an:

$$c = x + \frac{1}{3} y \quad (5)$$

Es läßt sich aus den Gleichungen (1), (2), (5) zu y die Unbekannte z berechnen:

$$y = 3 (c - a) \quad (7)$$

$$z = 2 (a + b - 2 c) \quad (8)$$

Pyrophosphathaltige Aschen haben aber keine Carbonat- und Oxydalkalität, also ist auch $a = 0$. Die Formeln für y und z vereinfachen sich also zu

$$y = 3 c \quad (9)$$

$$z = 2 (b - 2 c) \quad (10)$$

3. Es liegt ein Gemisch von Pyro- und Metaphosphaten vor.

Dann können keine Orthophosphate zugegen sein. Es ist also $y = 0$. Die Gleichungen (2) und (3) vereinfachen sich dann in folgender Weise:

$$b = x + \frac{1}{2} z \quad (11)$$

$$c = x - u \quad (12)$$

Aus den Gleichungen (1), (11), (12) berechnen sich dann z und u zu folgenden Werten:

$$z = 2 (b - a) \quad (13)$$

$$u = a - c \quad (14)$$

Aschen, die pyro- und metaphosphathaltig sind, enthalten aber keine Carbonat- und Oxydalkalität; also ist $a = 0$. Die Gleichungen für z und u vereinfachen sich also weiter in folgender Weise:

$$z = 2 b \quad (15)$$

$$u = - c \quad (16)$$

Aus diesen Tatsachen kann auch eine Bestimmung der Gesamt-Phosphorsäure abgeleitet werden. Diese ergibt sich aus dem Laugeverbrauch vom Methylorange- bis zum Phenolphthaleinumschlag. Bezeichnet man die Gesamt-Phosphorsäure mit v , den Laugeverbrauch vom Methylorange- bis zum Phenolphthalein-Umschlag mit d , dann ist

$$v = 3 d.$$

Theoretisch müßte d mit $(b - c)$ identisch sein. Da aber der gleichen Säuremenge mit Methylorange etwas weniger Lauge entspricht, als mit Phenolphthalein,

wird (b — c) etwas kleiner als d. Deshalb ist es besser, direkt den Laugeverbrauch d zu benutzen.

Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt:

Zunächst bestimmt man die Alkalität in der oben beschriebenen Weise und erhält damit den Säureverbrauch a. Dann wird ein weiterer Teil der Asche, mindestens 0,2 g mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure in ein Jenaer Becherglas gebracht. Dieses wird mit einem Uhrglas bedeckt und dann wird bei mäßiger Flamme eine Stunde lang gekocht. Die Lösung wird nach dem Abkühlen filtriert, 1 Tropfen Methylorange (1 : 1000) zugefügt und mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge auf Gelbfärbung titriert. Der Verbrauch wird notiert und ergibt den Säureverbrauch b. Dann werden 10—20 ccm gesättigter Natriumoxalatlösung und 0,2 ccm Phenolphthalein (0,5 g in 100 ccm Alkohol) zugegeben, und darauf wird weiter bis zur schwachen Rötung titriert. Dieser Verbrauch wird gleichfalls aufgeschrieben und ergibt den Säureverbrauch c. Der Laugeverbrauch von Methylorange bis Phenolphthalein wird ebenfalls notiert und ist d. Da bei größeren Niederschlägen von Calciumoxalat durch Absorption des Phenolphthaleins zu früh eine Rötung vorgetäuscht wird, ist es ratsam, nach erfolgtem Methylorange-Umschlag erst die Lösung wieder zum Sieden zu bringen, das Natriumoxalat tropfend in der Hitze zuzugeben, abzufiltrieren und dann erst die erkaltete Lösung weiter zu titrieren.

Die Berechnung gestaltet sich folgendermaßen:

Ist Alkalität vorhanden, so liegen nur Orthophosphate vor und man rechnet demgemäß mit der Ortho-Formel (6). Man multipliziert zur Umrechnung in mg PO_4 mit dem Faktor 3,167 und berechnet weiter den Prozentgehalt desselben unter Berücksichtigung der angewandten Aschenmenge in der üblichen Weise.

Ist keine Alkalität vorhanden und c positiv, so rechnet man mit den Ortho- und Pyro-Formeln (9) und (10). Zur Berechnung der mg Pyro- PO_4 multipliziert man mit dem Faktor 4,75 und findet ebenfalls in üblicher Weise deren Prozentgehalt.

Besitzt indessen c einen negativen Wert, so liegt Pyro- und Metaphosphat vor. Man rechnet also mit (15) und mit der Meta-Formel (16). Man multipliziert entsprechend zur Berechnung der mg Meta- PO_4 mit dem Faktor 9,5.

Will man außerdem noch den Gesamt-Phosphatgehalt berechnen, so multipliziert man den Laugeverbrauch d von Methylorange bis Phenolphthalein mit 9,5 und bestimmt wie üblich den Prozentgehalt.

Das Verfahren wurde zunächst mit den verschiedenen Ortho-, Pyro- und Metaphosphaten geprüft. Wir sehen von der Mitteilung der Untersuchungsergebnisse ab. Es hat sich gezeigt, daß mit praktisch genügender Genauigkeit mit Hilfe dieses Verfahrens die betreffenden Salze richtig wiedergefunden werden.

Prüfung der neuen Verfahren an künstlichen Mischungen.

Von dem einen von uns wurden nun 10 künstliche Mischungen aus Magnesiumoxyd, Calciumcarbonat, tertiärem Calciumorthophosphat, Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) und Natriummetaphosphat hergestellt. Bei den Mischungen wurde keine Rücksicht darauf genommen, daß unter den natürlichen Verhältnissen neben Pyro- und Metaphosphaten Oxyde und Carbonate nicht vorhanden sein können. Mehrere der Mischungen enthielten neben Pyro- und Metaphosphaten auch Magnesia

und kohlensauen Kalk. Die Zusammensetzung der Mischungen wurde mit Hilfe der oben geschilderten Methoden von dem zweiten von uns ermittelt, ohne daß ihm die Zusammensetzung bekannt gegeben war.

Die Ergebnisse der Untersuchungen (in ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure für 0,1 g) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Mischung	Carbonat- und Oxyd- Alkalität	Davon		PO ₄ -Alkalität in Form von			Lauge- verbrauch von Methylorange bis Phenol- phtbalein in ccm n/10 NaOH
			CO ₂ - Alkalität	Oxyd- Alkalität	Ortho- phosphat	Pyro- phosphat	Meta- phosphat	
1	Gefunden	16,17	5,76	10,41	5,16	2,58	—	3,01
	Berechnet	16,01	5,73	10,28	4,84	2,24	—	2,73
2	Gefunden	31,54	11,04	20,50	—	—	—	—
	Berechnet	32,04	11,47	20,57	—	—	—	—
3	Gefunden	21,65	7,41	14,24	6,86	—	—	2,18
	Berechnet	21,36	7,65	13,71	6,45	—	—	2,15
4	Gefunden	—	—	—	—	4,75	4,90	7,28
	Berechnet	—	—	—	—	4,48	4,90	7,14
5	Gefunden	9,80	10,06	—	5,12	2,15	—	2,78
	Berechnet	10,07	10,07	—	4,84	2,24	—	2,73
6	Gefunden	—	—	—	—	6,72	2,25	5,61
	Berechnet	—	—	—	—	6,72	2,45	5,82
7	Gefunden	19,45	7,37	12,08	7,05	—	—	2,24
	Berechnet	19,10	7,15	11,95	7,74	—	—	2,58
8	Gefunden	18,39	4,64	13,75	9,44	—	—	2,92
	Berechnet	18,59	4,26	14,33	9,68	—	—	3,23
9	Gefunden	—	—	—	—	2,53	6,73	7,99
	Berechnet	—	—	—	—	2,69	6,86	8,21
10	Gefunden	7,34	—	—	6,69	3,94	—	4,20
	Berechnet	7,22	0,05	7,17	6,77	4,48	—	4,50

Zu dieser Tabelle sei folgendes bemerkt: Alle Carbonat- und Oxyd-Alkalitäten stehen mit den theoretisch berechneten in recht guter Übereinstimmung. Desgleichen gibt die Carbonat-Alkalität vorzügliche Werte. Ebenso sind die PO₄-Alkalitäten recht befriedigend. Die Differenzen liegen beim Orthophosphat zwischen 0,08—0,69 ccm und sind zumal nach erfolgter Multiplikation mit 3 durchaus innerhalb der Fehlergrenzen, um so mehr, da die Titrationsen nur wenige ccm umfassen. Die Differenzen steigen beim Pyrophosphat von 0 bis zu 0,37 ccm an, da hier auch nur eine Multiplikation mit 2 vorliegt, abgesehen von Mischung 10, bei der sich die Differenz auf 0,58 ccm erhöht. Die Differenzen betragen beim Metaphosphat nur 0,20 und 0,13 ccm.

Zur weiteren Übersicht bringt die nächste Tabelle die aus diesen Alkalitäten errechneten Prozentgehalte der Substanzen, ebenfalls mit der Theorie verglichen.

Prozentgehalt der Mischungen.

Zusammensetzung der Magnesia usta:

1. Präparat für die Mischungen 1—3: 82,26 % MgO, 11,76 % MgCO₃.2. „ „ „ „ 7—10: 95,56 % MgO, 1,68 % MgCO₃.

Nr.	Mischung	Magnesia usta	Calcium- carbonat	Phosphation in Form von			Gesamt- Phosphation
				Ortho- phosphat	Pyro- phosphat	Meta- phosphat	
1	Gefunden	25,30	25,25	16,36	12,26	—	28,60
	Berechnet	25,00	25,00	15,32	10,64	—	25,97
2	Gefunden	49,87	48,15	—	—	—	—
	Berechnet	50,00	50,00	—	—	—	—
3	Gefunden	34,63	32,45	21,71	—	—	20,71
	Berechnet	33,33	33,33	20,43	—	—	20,43
4	Gefunden	—	—	—	22,56	46,55	69,15
	Berechnet	—	—	—	21,30	46,57	67,87
5	Gefunden	—	50,30	16,23	10,21	—	26,44
	Berechnet	—	50,00	15,32	10,65	—	25,97
6	Gefunden	—	—	—	31,92	21,38	53,30
	Berechnet	—	—	—	31,95	23,29	55,24
7	Gefunden	25,07	36,35	22,33	—	—	21,28
	Berechnet	25,00	35,00	24,52	—	—	24,52
8	Gefunden	28,78	22,60	29,89	—	—	27,74
	Berechnet	30,00	20,00	30,65	—	—	30,65
9	Gefunden	—	—	—	12,01	63,93	75,91
	Berechnet	—	—	—	12,78	65,17	77,95
10	Gefunden	15,36	—	21,21	18,71	—	39,90
	Berechnet	15,00	—	21,45	21,30	—	42,75

Die prozentischen Differenzen mit der Theorie schwanken, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, beim Calciumcarbonat von 0,07—1,85; nur beträgt sie bei (8) 2,60 %. Beim Oxyd belaufen sie sich auf 0,13—1,30 %. Beim Orthophosphat betragen sie 0,24—2,19 %, beim Pyrophosphat 0—1,62 % (nur bei (10) 2,59 %), beim Metaphosphat 0,02—1,91 %. Beim Gesamt-Phosphat weichen die Bestimmungen um 0,28 bis 2,04 % von den theoretischen Werten ab (bei (1), (7), (10) um 2,63, 3,24 und 2,85 %).

Weiterhin war es interessant, die neuen Alkalitäten mit den anderen Methoden zu vergleichen. Wir bestimmten deshalb auch diese bei denselben 10 Mischungen und zwar die alte Alkalität in der oben beschriebenen Verbesserung.

Die Ergebnisse sind vergleichend in nachstehender Tabelle gegeben:

Vergleichende Zusammenstellung der Alkalitäten, bestimmt nach dem ursprünglichen verbesserten, dem Farnsteiner'schen und dem neuen Verfahren.
Alkalität für 0,1 g in ccm $\frac{1}{10}$ N.-HCl.

Mischung Nr.	Theorie	Ursprüngliches verbessertes Verfahren	Farnsteiner'sches Verfahren	Neues Verfahren
1	16,01	17,27	15,03	16,17
2	32,04	32,34	31,44	31,54
3	21,36	21,68	20,85	21,65
4	0	— 2,92 ²⁾	— 12,70 ¹⁾	—
5	10,07	10,33	9,99	10,06
6	0	— 0,89 ²⁾	— 10,06 ¹⁾	—
7	19,10	19,93	18,86	19,45
8	18,59	19,27	18,56	18,39
9	0	— 5,34 ²⁾	— 17,49 ¹⁾	—
10	7,22	7,42	6,75	7,34

Der Vergleich zeigt folgendes: Das verbesserte ursprüngliche Verfahren neigt bei Gegenwart von Orthophosphaten (3, 7, 8) noch zu etwas zu hohen Werten. Jedoch ist der Fehler so gering, daß das Verfahren in dieser Form gut brauchbar ist. Bei Gegenwart von Pyrophosphaten (1, 5, 10) ergeben sich auffallenderweise ganz gute Werte, was nur der Fall sein kann, wenn nur geringe Hydrolyse eingetreten ist. Bei Gegenwart von Metaphosphaten (4, 6, 9) werden hingegen aus den oben dargelegten Gründen die Alkalitäten falsch.

Das Farnsteiner'sche Verfahren gibt, wie nicht anders zu erwarten war, bei Orthophosphaten (3, 7, 8) recht gute Ergebnisse. Bei Gegenwart von Pyro- und Orthophosphaten (1, 5, 10) erniedrigt es die Alkalitäten, denn die Gesamt-Alkalität wird um den Betrag der negativen Pyro-Alkalität vermindert. Dieser Fall tritt freilich nur hier bei den künstlichen Mischungen in die Erscheinung, während in Wirklichkeit zugleich mit Pyrophosphaten Carbonate nicht vorkommen. Bei alleiniger Anwesenheit von Pyro- und Metaphosphaten (4, 6, 9) liefert es, wie oben dargelegt durch Rücktitration derselben negative, saure Alkalitäten.

Der Vergleich zeigt also, daß das verbesserte ursprüngliche ebenso wie das Farnsteiner'sche Verfahren bei Orthophosphaten recht gute Werte liefert und seine Anwendung daher vorzüglich bei alkalischen orthophosphathaltigen Aschen am Platze sein dürfte. Das neue Verfahren gibt bei Anwesenheit aller drei Formen der Phosphate, also auch bei sauren Aschen, richtige Ergebnisse.

¹⁾ Die negative berechnete Alkalität beträgt bei Nr. 4 — 13,56, bei Nr. 6 — 10,54 und bei Nr. 9 — 15,36.

²⁾ Die Werte müssen bei Gegenwart von Metaphosphaten, wie oben auseinandergesetzt, falsch werden.

Praktische Anwendung des Verfahrens für die Asche von Lebensmitteln.

Mit Hilfe der geschilderten Methoden haben wir nun die Aschen verschiedener Lebensmittel, nämlich Milch, Mehl, Fleisch, Fruchtsäfte und Kakao näher untersucht.

Die Veraschungen geschahen in der üblichen Weise. Die Ergebnisse waren die folgenden:

1. Milchasche.

Es wurden Milchaschen hergestellt von einer ganz frischen Milch, und von Milch, die auf 12° und 18° gesäuert war. Ferner wurde ein normales, getrocknetes Magermilchpulver und endlich eine Trockenmagermilch, die nach vorherigem Neutralisieren mit Natriumbicarbonat getrocknet war, untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Alkalität von je 0,1 g Milchasche in ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure.

Nr.	Substanz	Carbonat- und Oxyd- Alkalität	Davon		Ortho- phosphation		Ursprüngl. Verfahren		Farn- steiner- sches Verfahren
			Carbonat- Alkalität	Oxyd- Alkalität	Alka- lität ccm	%	üblich	ver- bessert	
1	Vollmilch von 6°	0,39	0,21	0,18	11,93	37,77	2,77	0,59	1,28
2	" " 12°	0,60	0,62	0	11,55	36,59	2,47	0,85	1,07
3	" " 18°	0,69	0,77	0	11,74	37,18	3,03	0,98	1,26
4	Trockenmilch . .	1,68	1,58	0,10	8,83	27,95	2,68	—	1,03
5	NeutralisierteTrockenmagermilch .	3,85	4,14	0	9,29	29,43	5,51	4,46	3,34

Hiernach zeigt die Milch die niedrige Alkalität von 0,39—0,69 ccm. Das schwache Ansteigen derselben bei der gesäuerten Milch kann auf die schwankende Zusammensetzung der Milch zurückzuführen sein. Wichtig ist, daß die neutralisierte Magermilch die starke Steigerung auf 3,85 ccm aufweist, ein Plus von über 2 ccm, das bei den an sich kleinen Werten außerordentlich hoch ist. Diese Erhöhung ist allerdings nicht allein auf Rechnung des zugesetzten Bicarbonats zu stellen, denn, wie schon Farnsteiner betont, bewirkt eben der Alkalizusatz einen anderen Verlauf der Veraschung, auch eine geringere Zersetzung der Carbonate. Wahrscheinlich schien es auch, daß die Trockenmagermilch (4) den beträchtlich höheren Alkalitätswert 1,68 ccm daher besitzt, daß sie wenigstens zum Teil aus neutralisierter Milch hergestellt ist.

Die Carbonat-Alkalitäten decken sich innerhalb der Versuchsfehler mit den Gesamt-Alkalitäten, sodaß man demnach annehmen kann, daß es sich im wesentlichen um Carbonate in der Milchasche handelt und höchstens ein geringer Magnesiumgehalt in ihr vorhanden ist, den König¹⁾ mit 2,84 und 3,02 % verzeichnet.

Alle fünf Milchaschen zeigen nur Orthophosphate an, sodaß das Vorkommen von Pyrophosphaten in der Milchasche als ausgeschlossen gelten kann. Die prozentische Umrechnung ergibt bei der Vollmilch 36,59—37,77 %, was mit König's Angabe von 35,16 % ziemlich übereinstimmt. Die Magermilch hat den beträchtlich geringeren Phosphat-Gehalt von 27,95 %, was auch mit König's Literaturangabe von 28,16 %

¹⁾ J. König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel 2, 1904, 595.

zusammenfällt. Die Abnahme der Phosphate in der Magermilch kann mit zur prozentualen Steigerung der Carbonate beitragen. Der etwas höhere Phosphatgehalt bei der neutralisierten Magermilch — 29,43 % — stimmt mit den sonstigen Beobachtungen überein, daß ein Zusatz von Carbonaten Phosphor vor Verflüchtigung schützt.

Bezüglich der Milchaschen läßt sich also zusammenfassend sagen: Ihre Alkalität bleibt unter 1 ccm. Sie kann Aufschluß über Reinheit oder Neutralisation der Milch geben. Es treten nur Orthophosphate in der Milchasche auf.

Die Vergleichsmethoden ergeben folgendes: Das ursprüngliche Verfahren gibt bei der Milchasche mit ihrer alleinigen Gegenwart von Orthophosphaten in seiner üblichen Ausführung mit 2,77, 2,47, 3,03, 2,68, 5,51 ccm beträchtlich zu hohe Werte, jedoch in der verbesserten Form mit 0,59, 0,85, 0,98, —, 4,46 ccm recht brauchbare, nur um wenig höhere Alkalitäten. Die Farnsteiner'schen Alkalitäten sind mit 1,28, 1,07, 1,26 ccm gegenüber den unserigen merkwürdigerweise reichlich hoch gelegen.

2. Mehlasche.

In der ersten Kriegszeit, als es sich um die Frage handelte, in welcher Weise am besten ein Gehalt von Kartoffelbestandteilen im Brot nachweisbar sei, hat man mehrfach auf die Alkalität hingewiesen und in dieser Richtung Versuche angestellt. So nahmen wir auch diese Frage bei unseren Alkalitätsuntersuchungen auf. Dazu war jetzt die Möglichkeit geschaffen, eine andere bezüglich der Mehle zu lösen, nämlich die Frage: In welcher Bindungsform finden sich die Phosphate in der Asche der Mehle und des Klebers? Wird der Phosphatgehalt von der Getreidefrucht und von der Feinheit des Mehles, d. h. dem Grad der Ausmahlung, beeinflusst? Es wurden deswegen die Aschen von folgenden sechs Mehlsorten untersucht: Weizenmehl 94%-ig, Weizenauszugsmehl, Kleber von Weizenmehl 0, Roggenmehl 94%-ig, Kartoffelwalzmehl, Kartoffelstärke. Der Kleber war in üblicher Weise aus Weizenmehl 0 hergestellt. Die Tabelle gibt die Ergebnisse wieder:

Alkalität von je 0,1 g Mehlasche in ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure.

Nr.	Substanz	Carbonat- und Oxyd-Alkalität	Davon		Phosphation in Form von						Ursprüngliches Verfahren		Farn- steiner- sches Verfahren
			Carbonat- Alkalität	Oxyd- Alkalität	Ortho- phosphat		Pyro- phosphat		Meta- phosphat		üblich	ver- bessert	
					Alkali- tät	%	Alkali- tät	%	Alkali- tät	%			
1	Weizenmehl 94%-ig	—0,79	—	—	—	—	12,18	57,88	0,44	4,18	—0,86	—1,99	—6,50
2	Weizenauszugs- mehl	—0,85	—	—	2,88	9,13	8,49	40,32	—	—	0,25	—1,98	—
3	Kleber aus Weizen- mehl 0	0,13	—	—	—	—	8,23	39,09	1,22	11,59	—	—	—
4	Roggenmehl 94%-ig	—0,67	—	—	1,60	4,96	10,33	49,04	—	—	—0,02	—1,33	—4,60
5	Kartoffelwalzmehl .	4,49	3,67	0,82	4,66	13,37	—	—	—	—	6,23	4,87	4,73
6	Kartoffelstärke . .	0,03	—	—	—	—	6,90	32,78	0,39	3,71	—1,34	—2,30	—

Bei allen Getreidemehlen sind die Alkalitäten praktisch = 0, ebenso beim Kleber. Ein geringer Laugeverbrauch rührt daher, daß beim Stehen und bei der Behandlung der Lösung in der Kälte die Hydrolyse bereits eingesetzt hat.

Diese alkalitätsfreien Mehlaschen enthalten — die Überlegungen bezüglich des gemeinsamen Vorkommens der Phosphatformen in den Aschen nebeneinander bestätigend — entweder Pyro- mit Orthophosphaten oder Pyro- mit Metaphosphaten. Pyro- mit Orthophosphaten finden sich im Weizenauszugsmehl und im Roggenmehl. Pyro- mit Metaphosphaten sind im 94 %igen Weizenmehl und im Kleber von Weizenmehl 0. Dies ist ein interessanter Befund, da über das Vorkommen von Metaphosphaten in Mehlaschen bis jetzt unseres Wissens keine Angaben vorliegen. Das Weizenmehl hat 4,18 % Metaphosphat neben 57,83 % Pyrophosphat, der Kleber sogar 11,59 % Metaphosphat neben 39,09 % Pyrophosphat. Der Metaphosphatgehalt ist auch wesentlich für das hauptsächlich aus Kleber hergestellte Diabetikerbrot.

Die Unterschiede in Menge und Form des Phosphatgehaltes beim Weizen- und Roggenmehl können von äußeren Faktoren herrühren und lassen keine Schlüsse zu. Das weit ausgemahlene Weizen- wie Roggenmehl sind mit 64,41 bzw. 56,53 % Gesamt-Phosphation phosphorreicher als das Weizenauszugsmehl mit 49,46 % Gesamt-Phosphation. Dies dürfte daher rühren, daß bei ersteren noch die besonders eiweißreiche Aleuronschicht mit zur Vermahlung gelangt, die für das feine Mehl verloren geht.

Vergleichen wir mit diesen Angaben Kartoffelstärke und Kartoffelwalzmehl. Die Kartoffelstärke ist gleichfalls ohne Alkalität. Dagegen erreicht das Kartoffelwalzmehl den hohen Betrag von 4,49 ccm; seine Oxyd-Alkalität von 0,82 ccm zeigt einen beträchtlichen Magnesiumgehalt an, den König¹⁾ für die Kartoffelasche mit 4,93 % verzeichnet.

Die Kartoffelstärke enthält ebenfalls Meta- neben Pyrophosphat, und zwar 3,71 % Metaphosphation neben 32,78 % Pyrophosphation. Auch ihr Gesamt-Phosphorsäuregehalt ist mit 36,58 % nicht viel niedriger als der des Weizenmehles mit 48,81 %. Hingegen hat das Kartoffelwalzmehl den niedrigen Phosphationgehalt von 13,37 %, und zwar nur Orthophosphation. Dieser typische Unterschied zwischen Kartoffelstärke und Kartoffelwalzmehl bezüglich Phosphatgehaltes wie Alkalität ist sehr bemerkenswert. Er rührt wohl von der Herstellungsart her. Denn bei der Stärke werden beim Ausschwemmen alle wasserlöslichen Basen gelöst, sodaß die bei der Veraschung entstehende Phosphorsäure nicht genügend Basen mehr zu normaler Bindung vorfindet.

Demnach erweist sich der Versuch, aus der Alkalität den Gehalt an Kartoffelbestandteilen im Brot nachzuweisen, bei der Stärke als unmöglich, da sie eine ganz ähnliche Zusammensetzung hat wie das Weizenmehl. Viel mehr Aussichten bietet der Nachweis des Kartoffelwalzmehles im Getreidemehl. Ob der Nachweis immer mit Sicherheit zu erbringen ist, hängt von den möglichen Schwankungen ab.

Zu den Ergebnissen der anderen Methoden sei folgendes bemerkt: Wie schon oben auseinandergesetzt, können von dem alten Verfahren ebenso wie von dem verbesserten Verfahren bei Vorhandensein von Pyro- und Metaphosphaten richtige Werte nicht erwartet werden. Dagegen zeigt die Untersuchung beim Kartoffelwalzmehl, daß das verbesserte alte Verfahren den richtigen Wert ergibt, während das alte Verfahren in der bisherigen Ausführung einen beträchtlich zu hohen Wert liefert.

3. Fleischasche.

Beim Fleisch wurden die Bestimmungen bei Rind- und Pferdefleisch durchgeführt. Die Alkalität von je 0,1 g Fleischasche in ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure betrug:

¹⁾ J. König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel 1904, 2, 898.

Nr.	Substanz	Carbonat- und Oxyd- Alkalität	Phosphation in Form von				Ursprüngl. Verfahren		Farn- steiner- sches Verfahren
			Orthophosphat		Pyrophosphat		üblich	ver- bessert	
			Alkalität	%	Alkalität	%			
1	Rindfleisch	— 0,51	1,97	6,22	9,94	47,22	0,76	—2,27	— 5,38
2	Pferdefleisch	— 0,37	1,93	6,10	10,36	49,21	0,93	—1,79	— 4,98

Beide Aschen haben keine Alkalität. Damit deuten sie auf Anwesenheit von Pyro- oder Metaphosphaten hin. Ihr Prozentgehalt ist beträchtlich, und zwar beträgt er 47,22 bzw. 49,21% Pyro- und 6,22 bzw. 6,10% Orthophosphat bei Rind- bzw. Pferdefleisch. Beide Fleischaschen unterscheiden sich praktisch nicht voneinander, was auch König's Analysen bestätigen.

4. Asche von Fruchtsäften.

Zur Untersuchung gelangten die Aschen eines Himbeermuttersaftes und eines Citronensaftes. Die Alkalität von je 0,1 g Asche betrug in ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure:

Nr.	Substanz	Carbonat- und Oxyd- Alkalität	Davon		Ortho- phosphation		Ursprüngl. Verfahren		Farn- steiner- sches Verfahren
			Carbonat- Alkalität	Oxyd- Alkalität	Alkali- tät	%	üblich	ver- bessert	
1	Himbeermuttersaft	7,57	8,24	0	4,71	14,92	9,25	8,26	7,86
2	Citronensaft	7,53	6,94	0,39	5,44	17,23	9,04	7,77	7,82

Die untersuchten Fruchtsäfte weisen die hohen Alkalitäten von 7,57 bzw. 7,53 ccm auf, Zahlen, die für die Alkalität von Fruchtsäften normal sind. Gesamt-Alkalität und Carbonat-Alkalität stimmen bei ihnen ziemlich überein. Die etwas höhere Carbonat-Alkalität beim Himbeersaft muß wohl auf einem Versuchsfehler beruhen. — Die Fruchtsäfte haben einen Phosphation-Gehalt von 14,92 bzw. 17,23 %. Es sind nur Orthophosphate vorhanden, was bei der hohen Alkalität selbstverständlich ist. Aus den angegebenen Analysen von König¹⁾ berechnet sich ein Phosphation-Gehalt von 9,56 bzw. 16,64 %.

Zur Deutung der anderen Methoden: Die alten Alkalitäten müssen mit 9,25 bis 9,04 ccm zu hoch ausfallen, doch stimmen sie — nach dem verbesserten Verfahren ausgeführt — mit 8,26 und 7,77 ccm, ebenso wie die Farnsteiner'schen Alkalitäten mit 7,86 und 7,82 ccm praktisch mit den unseren überein.

5. Kakaoasche.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

¹⁾ J. König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel 1904, 2, 965, 966.

Alkalität von 0,1 g Kakaoasche in ccm $\frac{1}{10}$ N-HCl.

Carbonat- und Oxyd- Alkalität	Davon		Orthophosphation		Ursprüngliches Verfahren		Farn- steiner- sches Verfahren
	Carbonat- Alkalität	Oxyd- Alkalität	Alkalität	%	üblich	ver- bessert	
2,80	1,70	1,10	10,50	33,25	5,72	3,00	2,60

Unlösliches der Kakaoasche 65,70 %.

Wasserunlösliche Alkalität 0,30 ccm.

Die für Kakao ziemlich hoch liegende Alkalität von 2,80 ccm weist auf den Zusatz von Carbonaten, also auf Aufschließungsmittel, in dem untersuchten Kakao hin. Die Carbonat-Alkalität ist in der Tat beträchtlich geringer, als die Gesamt-Alkalität, sie beträgt nur 1,70 gegen 2,80 ccm; also ist eine beträchtliche Oxydalkalität von 1,1 ccm durch den hohen Gehalt an Magnesiumoxyd hervorgerufen, der nach König¹⁾ 16,26 % beträgt. — Bei dieser hohen Alkalität können nur Orthophosphate anwesend sein. Ihr Phosphation-Gehalt liegt mit 33,25 % noch etwas unterhalb der unteren Grenzzahl 34,11 % von Matthes²⁾ Angaben für Kakaobohnen.

Zu den anderen Methoden: Die Alkalität der Kakaoasche mit ihrem beträchtlichen Orthophosphatgehalt ist, nach der alten Methode bestimmt, mit 5,72 ccm zu hoch, doch nach der abgeänderten, wie nach der Farnsteiner'schen Methode ausgeführt, mit 3,00 bzw. 2,60 ccm mit der unserigen praktisch identisch.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse unserer Arbeit fassen wir kurz, wie folgt, zusammen:

1. Es wird ein für alle Aschen, wie auch immer sie zusammengesetzt sein mögen, geeignetes Verfahren der Alkalitätsbestimmung auf kaltem Wege ohne Kochen angegeben.

2. In allen Aschen, in denen eigentliche Alkalität (Oxyde und Carbonate) vorhanden ist, kann die Bestimmung der Alkalität nach dem von jeher üblichen Bestimmungsverfahren ausgeführt werden, wenn man vor der Rücktitration mit Lauge die genügenden Mengen von Chlorkalcium zugibt (Pfyl; von Fellenberg). Hierdurch wird der störende Einfluss der Phosphate gänzlich beseitigt, und zwar auf viel einfacherem Wege als nach Farnsteiner.

3. Es wird ein neues titrimetrisches Verfahren angegeben zur Bestimmung der Ortho-, Pyro- und Metaphosphate in der Asche.

4. Die Prüfung der angegebenen Verfahren an künstlich hergestellten Mischungen zeigte, dass die Verfahren für die Praxis genügend genau und sehr brauchbar sind.

5. Die Milchasche enthält eine sehr geringe eigentliche Alkalität (Oxyde und Carbonate) und daneben etwa 30—40 % Phosphation in Form von Orthophosphat. Pyro- und Metaphosphate sind nicht vorhanden.

¹⁾ J. König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel 1904, 2, 1114.

²⁾ Vergl. Beythien und Pannwitz, Über den Nachweis von Kakaoschalen. — Diese Zeitschrift 1916, 31, 265.

6. Die Mehlaschen enthalten keine eigentliche Alkalität, sondern Gemische von Ortho- und Pyro- oder Pyro- und Metaphosphaten. Metaphosphate wurden festgestellt in 94 % igem Weizenmehl, in Kleber und in Kartoffelstärke. Kartoffelwalmehl enthielt eine hohe Alkalität und daneben nur geringe Mengen von Orthophosphaten.

7. Die Asche von Rindfleisch und Pferdefleisch enthält keine Carbonate und Oxyde, sondern Mischungen von Ortho- und Pyrophosphaten (etwa 6—7 % Ortho- und 47—50 % Pyrophosphation.)

8. Die Alkalität von Fruchtsaftaschen besteht fast ausschließlich aus Carbonat-Alkalität. Oxyde sind nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden. Daneben liegen etwa 15—20 % Phosphation in Form von Orthophosphaten vor. Pyro- und Metaphosphate sind nicht vorhanden.

9. Die untersuchte Kakaoasche enthielt eine Alkalität, welche zu etwas mehr als $\frac{1}{3}$ aus Oxyd-Alkalität bestand. Nicht ganz $\frac{2}{3}$ waren Carbonat-Alkalität. Daneben waren 33 % Phosphation in Form von Orthophosphat vorhanden.

Über den Einfluß des Futters auf Menge und Zusammensetzung der Milch, insonderheit auf deren Fettgehalt.

Von

F. Honcamp in Rostock.

[Eingegangen am 26. September 1920.]

Von seiten der wissenschaftlichen wie praktischen Landwirtschaft ist vielleicht in der ganzen Fütterungslehre keiner Frage ein so großes und allgemeines Interesse entgegengebracht worden, wie der über den Einfluß des Futters auf Menge und Zusammensetzung der Milch, insonderheit auf deren Fettgehalt. Galt es vor dem Kriege festzustellen, ob und welche Futtermittel die Milchmenge im allgemeinen und den MilCHFettgehalt im besonderen zu erhöhen vermögen, so ist in letzter Zeit vorwiegend die Frage erörtert worden, ob die kriegszeitliche Fütterung, also letzten Endes überhaupt eine kümmerliche oder doch wenigstens ungenügende Ernährung des Milchviehes einen Einfluß auf den Fettgehalt der Milch ausübt oder nicht. Die Beantwortung aller dieser Fragen setzt zunächst voraus, daß man sich vor allen Dingen über die Bildung und Entstehung der Milch im allgemeinen klar ist. Nach älteren Anschauungen sollten die Bestandteile der Milch bereits im Blut vorgebildet sein und der Milchdrüse selbst nur die Funktionen eines Filters zukommen. In diesem Falle würde das verabreichte Futter zweifelsohne einen überwiegend großen Einfluß auf Menge und Beschaffenheit der Milch ausüben müssen. Diese Ansicht erwies sich jedoch als unhaltbar, nachdem nachgewiesen worden war, daß die Milch Bestandteile enthält, welche wie z. B. Casein und MilChzucker im Blute nicht vorkommen, und daß auch die MilChasche eine andere Zusammensetzung hat als diejenige des Blutserums. Weiterhin zeigten aber auch zahlreiche Versuche und Beobachtungen, daß eine von Haus aus schlechte MilChkuh durch kein noch so reichliches und vollwertiges Futter dauernd zu einer höheren MilChergiebigkeit gebracht werden konnte. Heute nimmt man bezüglich der MilChbildung vielmehr an, daß die aus den Blut- und