Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 11/12.

15. Dezember 1919.

Band 38.

Gesichtspunkte für die Regelung des Verkehrs mit Backpulver.

Von
L. Grünhut.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie
in München.

[Eingegangen am 21. Mai 1919.]

Die „Richtlinien für die Beurteilung einzelner Gruppen von Ersatzlebensmitteln“ vom 8. April 1918¹⁾, haben sich bei ihrer Anwendung in der Praxis teilweise als verbesserungsfähig erwiesen. Das gilt in mehrfacher Beziehung z. B. für diejenigen, welche den Verkehr mit Backpulver regeln sollten; Unbequemlichkeiten, die sich bei ihrer Handhabung herausstellten, wurden bereits bei Gelegenheit der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker im September 1918 zur Sprache gebracht. Im Verlaufe dieser Verhandlungen habe ich einige grundsätzliche Abänderungsvorschläge gemacht²⁾, deren näherer Begründung und Ausgestaltung ich seitdem nachgegangen bin. Die Ergebnisse dieser Arbeiten, die, neben anderen, auch als Material für die inzwischen veröffentlichten „Abänderungen und Ergänzungen der Richtlinien“ vom 30. September 1919³⁾ dienen konnten, lege ich hiermit den Fachgenossen vor.

Die Schwierigkeiten erstreckten sich auf die Absätze a und c des Abschnittes „Backpulver“ der Richtlinien vom 8. April 1918.

Zu a). Hier war festgesetzt, daß natriumhydrocarbonathaltige Backpulver so viel kohlendioxidaustreibende Stoffe enthalten sollen, „daß bei der Umsetzung rechnerisch nicht mehr als 0,8 g Natriumhydrocarbonat im Überschuß verbleiben“. Diese Vorschrift wurde als beschwerlich empfunden. Sie konnte freilich s. Zt. nicht anders gefaßt werden, weil ein einfaches direktes Verfahren zur analytischen Ermittlung jener Überschußmenge damals nicht bekannt und demnach kein anderer Weg gangbar war als derjenige der Berechnung aus dem Ergebnis einer vollständigen Analyse des Backpulvers. Daß eine solche einen erheblichen Aufwand von Arbeit erfordert, auf dessen Ersparung hingewirkt werden muß, ist ohne weiteres ersichtlich. Dazu kommt, daß, selbst wenn man diese Arbeit auf sich genommen hat, doch immer noch über die Ausführung der anzuschließenden Berechnung in zahlreichen Fällen Unsicherheit besteht. In Phosphatbackpulvern sind nämlich, wie man seither erkannt hat, fast immer mehrere Phosphate verschiedener Sättigungsstufe nebeneinander vorhanden: in der Regel $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Für

¹⁾ Gesetze u. Verordnungen, betr. Nahrungs- u. Genußmittel, 1919, 11, 6.

²⁾ Diese Zeitschrift 1919, 37, 400.

³⁾ Veröffentlichungen des Reichsgesundheitsamtes 1919, 43, 629.

die quantitative Ermittlung und insbesondere für die Trennung dieser drei Stoffe voneinander im Backpulver waren damals brauchbare Verfahren noch nicht bekannt¹⁾; man konnte vielmehr nur die Gesamtmenge des Calciums und des Phosphatrestes bestimmen und vermochte nicht, diese rechnerisch auf die drei Einzelverbindungen zu verteilen. Damit fehlte aber die Unterlage für die Beurteilung der chemischen Umsetzungen, die sich bei der Auswirkung des analysierten Backpulvers abspielen, und folglich zugleich die Möglichkeit, den Anteil des Natriumhydrocarbonates, der als Rest zurückbleiben mußte, auch nur mit annähernder Richtigkeit „rechnerisch“ zu ermitteln. Der geschilderten Schwierigkeit läßt sich in Zukunft aus dem Wege gehen, nachdem ich ein weiter unten (unter 1) beschriebenes einfaches maßanalytisches Verfahren zur direkten Bestimmung des überschüssigen Natriumhydrocarbonates ausgearbeitet habe.

Der Absatz a enthält auch die Festsetzung von Grenzwerten für den Gehalt des Backpulvers an wirksamem Kohlendioxyd. Da die Ermittlung dieses Bestandteiles durch die Organe der Nahrungsmittelaufsicht sehr häufig auf gasvolumetrischem Wege (z. B. mittels des bekannten Apparates von Tillmans) erfolgt, erscheint es zweckmäßig, den in den Richtlinien angeführten Grammwerten für Kohlendioxyd noch die entsprechenden Kubikzentimeterwerte hinzuzufügen.

Zu c). Dieser Absatz regelt den Zusatz von Füll- oder Trennungsmitteln. Seine Durchführung forderte gleichfalls die Vornahme vollständiger Analysen und krankte, gleich der rechnerischen Ermittlung des überschüssigen Natriumhydrocarbonates, an dem Mangel eines einfachen Verfahrens zur analytischen Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Phosphate in ihren Mischungen mit den sonstigen Backpulverbestandteilen. Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten bietet folgender, von mir auf den Versammlungen des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker 1917 und 1918 vertretener Gedankengang²⁾:

Wenn einerseits in Absatz a festgelegt ist, wieviel wirksames Kohlendioxyd eine Packung Backpulver enthalten muß, und wie hoch im äußersten Falle die Menge des überschüssigen Natriumhydrocarbonates sein darf, dann braucht man andererseits nur noch festzusetzen, daß die für 0,5 kg Mehl bestimmte Packung ein bestimmtes Höchstgewicht nicht überschreiten darf. Durch die Forderung in Absatz a ist ja sowohl eine bestimmte Menge Natriumhydrocarbonat als auch eine bestimmte Menge des Kohlendioxyd austreibenden Mittels festgelegt. Wenn man nunmehr noch das Gesamtgewicht festsetzt, so hat man damit auch die erlaubten sonstigen Zusätze (technisch unvermeidbare Verunreinigungen sowohl, als auch Trennungsmittel) begrenzt und folglich einer übermäßigen Beigabe der letzteren den Riegel vorgeschoben, zugleich aber eine Form der Begrenzung gewählt, die die praktische Überwachung durch die Organe der Nahrungsmittelaufsicht verhältnismäßig einfach gestaltet.

Über die experimentellen Unterlagen für die Aufstellung derartiger Grenzwerte für das zulässige Höchstgewicht berichte ich in den weiter unten folgenden Teilen 2 bis 5 dieser Arbeit. Hier sei nur erst noch bemerkt, daß neben der gedachten allgemeinen quantitativen Begrenzung die besondere Begrenzung des zulässigen

¹⁾ Erst nach Abschluß dieser Arbeit wurden von J. Tillmans, R. Strohecker und O. Heublein (Diese Zeitschrift 1919, 37, 394) hierzu geeignete Verfahren mitgeteilt.

²⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 47; 1919, 37, 400.

Gipsgehaltes weiter aufrecht erhalten werden muß. In den Richtlinien vom 8. April 1918 heißt es, der Gehalt an Calciumsulfat (berechnet als $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dürfe 10 % des Gesamtgewichtes des Backpulvers nicht übersteigen. Die Kontrolle hierüber kann nicht anders durchgeführt werden, als daß man eine quantitative Bestimmung des Sulfatrestes (SO_4) ausführt und deren Ergebnis auf Gips berechnet. Da erscheint es nicht nur bequemer, sondern ich halte es auch wissenschaftlich für richtiger, den Grenzwert direkt auf SO_4 zu beziehen, also statt einer Höchstgrenze von 10 % Gips den gleichbedeutenden Wert von 5,6 % Sulfatrest (SO_4) einzuführen.

Die qualitativen Beschränkungen des Absatzes b der Richtlinien sind natürlich aufrecht zu erhalten, ebenso wie die Bestimmung, daß kein anderes mineralisches Trennungsmittel als reines gefälltes Calciumcarbonat zugesetzt werden darf.

Von den vorgetragenen Gesichtspunkten aus gelangte ich zu folgenden, weiter unten experimentell belegten

Vorschlägen zur Abänderung der Richtlinien vom 8. April 1918, betr. die Beurteilung von Backpulver.

a) Backpulver sollen in der für 0,5 kg Mehl bestimmten Menge Backpulver wenigstens 2,35 g (etwa 1200 ccm) und nicht mehr als 2,85 g (etwa 1500 ccm) wirksames Kohlendioxyd enthalten; natriumhydrocarbonathaltige Backpulver sollen so viel kohensäure austreibende Stoffe enthalten, daß der Gehalt des wässerigen Auszuges des mit Wasser zur Trockne verdampften Backpulvers an Carbonaten nicht mehr als 0,8 g Natriumhydrocarbonat entspricht.

b) Bleibt unverändert.

c) Solange Getreidemehl oder Kartoffelmehl für Backpulver nicht freigegeben werden, ist als Trennungsmittel ein Zusatz von reinem gefällten Calciumcarbonat ohne Kennzeichnung zulässig. Ein Zusatz anderer mineralischer Füll- oder Trennungsmittel ist auch unter Kennzeichnung unzulässig. Das Gesamtgewicht der für 0,5 kg Mehl bestimmten Menge Backpulver darf folgende Werte nicht überschreiten:

Backpulver aus Weinstein und Natriumhydrocarbonat 23 g

Hirschhornsalzbackpulver 6,5 g

Backpulver, welche vorwiegend Ammoniums Salze und Natriumhydrocarbonat enthalten, 13 g

Backpulver, welche vorwiegend Calciumphosphate und Natriumhydrocarbonat enthalten, 18 g

Calciumsulfat und Tricalciumphosphat sind als Nebenbestandteile saurer Calciumphosphate nicht zu beanstanden; jedoch darf der Gesamtgehalt des Backpulvers an Sulfatrest (SO_4) 5,6 % nicht übersteigen.

d) Bleibt unverändert.

e) Bleibt unverändert.

1. Bestimmung des überschüssigen Natriumhydrocarbonates im Backpulver.

Backpulver enthalten in der Regel einen „Überschuß“ an Natriumhydrocarbonat, d. h. mehr als der Menge der daneben vorhandenen kohlendioxydaustreibenden Stoffe entspricht. Daß ein solcher Überschuß vorteilhaft ist, darüber besteht kaum eine Meinungsverschiedenheit; aber auch darüber sind sich die meisten Sachverständigen

einig, daß er einen bestimmten, nicht zu hohen Betrag niemals überschreiten darf, weil sonst laugenhafter Geschmack und mißfarbiges Aussehen des Gebäckes die Folge wäre. Die Grenzfestsetzung, die somit notwendig wurde, nahmen die „Richtlinien“ bei 0,8 g Natriumhydrocarbonat in der für 0,5 kg Mehl bestimmten Menge Backpulver vor. Widerspruch hiergegen ist von beachtenswerter Stelle nicht erhoben worden.

Kocht man Backpulver mit Wasser und dampft alsdann zur Trockne ein, so sind die Umsetzungen, deren seine Bestandteile fähig sind, praktisch beendet. Nimmt man nunmehr den Trockenrückstand mit warmem Wasser auf und filtriert, so enthält das Filtrat die gesamte Menge des unzersetzt gebliebenen Natriumhydrocarbonatüberschusses; in diesem Filtrat ist also der Überschuß analytisch zu ermitteln. Dabei ergaben sich nun einige Schwierigkeiten.

Jenes Filtrat enthält nämlich das Natriumhydrocarbonat nicht mehr in unveränderter Beschaffenheit; vielmehr ist Hydrocarbonation, unter Kohlendioxydabspaltung, in Carbonation übergegangen. Leider läßt sich diese Umsetzung nur sehr schwer quantitativ zu Ende bringen; je nach den Versuchsbedingungen bleiben Gemische von wechselnder, zwischen derjenigen des Hydrocarbonats und des einfachen Carbonats liegender Zusammensetzung zurück. Beobachtungen hierüber hat bereits Heinrich Rose¹⁾ veröffentlicht; sie wurden seitdem vielfach, z. B. von E. Hintz und mir²⁾, von Th. Macnara³⁾ ferner — nach Abschluß dieser Arbeit — von J. Tillmans, R. Strohecker und O. Heublein⁴⁾ bestätigt. Ich selbst fand jetzt wiederum, als ich 2,0300 g Natriumhydrocarbonat (enthaltend 1,063 g Gesamt-Kohlendioxyd) mit 50 ccm Wasser zur Trockne eindampfte, den Rückstand mit 25 ccm Wasser aufnahm und abermals zur Trockne dampfte, in der Lösung neben 0,531 g Monocarbonat-Kohlendioxyd, also der theoretischen Menge, noch immer einen Rest von 0,177 g Bicarbonat-Kohlendioxyd⁵⁾. Alle vorliegenden Beobachtungen sprechen dafür, daß die Kohlendioxyd-Abspaltung bis zur Bildung eines Sesquicarbonates $\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3$ verhältnismäßig schnell fortschreitet, dann aber nur erheblich langsamer weitergeht. Hieraus folgt, daß die quantitative Bestimmung des überschüssigen Natriumhydrocarbonates nicht auf eine gasvolumetrische Ermittlung des auf Säurezusatz aus der Lösung entwickelten Kohlendioxyds⁶⁾ aufgebaut werden kann, und daß ebensowenig irgend eine andere, etwa eine gewichtsanalytische Ermittlung des Kohlendioxyds zum Ziele führt.

Mußte sonach die Ermittlung auf Grund einer Kohlendioxydbestimmung als unsicher aufgegeben werden, so war es andererseits bisher auch noch nicht gelungen, den Natriumhydrocarbonatüberschuß mit Hilfe alkalimetrischer Titrierung der

¹⁾ Poggendorff's Annalen 1835, **34**, 158.

²⁾ Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Kaiser-Ruprechtquelle zu Rhens a. Rh. Wiesbaden 1904, S. 34.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1915, II, 366.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1919, **37**, 383.

⁵⁾ Die Bestimmungen wurden maßanalytisch ausgeführt. In einem Teile der Lösung ermittelte ich durch Titrieren gegen Methylorange das Monocarbonat-Kohlendioxyd. Ein anderer Teil wurde mit einer gemessenen Menge carbonatfreier $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge und sodann mit Bariumchloridlösung versetzt; durch Zurücktitrieren des Laugenüberschusses gegen Phenolphthalein ergab sich dann das Bicarbonat Kohlendioxyd.

⁶⁾ Vergl. das ältere Verfahren von J. Tillmans und O. Heublein. — Diese Zeitschrift 1917, **34**, 358.

erwähnten wässrigen Lösung¹⁾ hinreichend genau zu erfassen, weil hierbei die anwesenden Phosphate störend wirken. Diese Schwierigkeit läßt sich aber, wie neue, von mir angestellte Versuche lehrten, durch eine sinngemäße Anwendung des von B. Pfyl²⁾ ausgearbeiteten Verfahrens der maßanalytischen Bestimmung des Phosphatrestes leicht überwinden. Die Grundlage bildeten folgende Überlegungen:

Wie die im nachfolgenden Abschnitt 4 mitgeteilten Reaktionsgleichungen lehren, entsteht bei der Umsetzung eines Phosphatbackpulvers neben unlöslichem tertiärem Calciumphosphat nur sekundäres Natriumphosphat, wenn auch das Backpulver von Haus aus primäre Phosphate enthielt. Diese können nur dann in den wässrigen Auszug des Eindampfungsrückstandes eingehen, wenn sie sich dem Natriumhydrocarbonat gegenüber im Überschuß befunden hatten. War aber letzteres im Überschuß zugegen, dann sind sie vollständig verbraucht worden. Es sind also die folgenden beiden Fälle zu unterscheiden:

A. Natriumhydrocarbonatüberschuß. Die wässrige Lösung enthält Alkalicarbonat und sekundäres Phosphat.

B. Phosphatüberschuß. Die wässrige Lösung enthält kein Alkalicarbonat; sie kann hingegen neben sekundärem auch primäres Phosphat enthalten.

Neutralisiert man die wässrige Lösung gegen Methylorange, so wird für jedes Millimol NaHCO_3 , sowie für jedes Millimol Na_2HPO_4 , welches in der Lösung vorhanden ist, je 1 ccm Normalsäure verbraucht. Soweit NaHCO_3 in $1/2$ Na_2CO_3 übergegangen ist, entspricht ihm derselbe Verbrauch. NaH_2PO_4 reagiert gegen Methylorange neutral; es wirkt also nicht auf das Titrierergebnis ein.

Versetzt man nunmehr die gegen Methylorange neutralisierte Lösung mit Calciumchloridlösung und titriert mit Lauge bis zum Phenolphthaleinumschlag, so mißt man damit den Gesamtgehalt an löslichen Phosphaten, die ja bei der ersten Neutralisation sämtlich in primäre übergeführt worden sind. Bezogen auf die in der Ur-lösung (vor der Neutralisation gegen Methylorange) vorhandene Verbindungsform, würde also jetzt sowohl 1 Millimol Na_2HPO_4 als auch 1 Millimol NaH_2PO_4 je 2 ccm Normallauge beanspruchen.

Bezeichnet man den Verbrauch an Normal-säure bei der ersten Titrierung (gegen Methylorange) mit m ccm, den Verbrauch an Normallauge bei der zweiten Titrierung (gegen Phenolphthalein) mit p ccm, so ergibt sich als Merkmal für den eben unterschiedenen Fall A die Beziehung

$$m > 0,5 p.$$

Das ist also für den Analytiker das praktische Kennzeichen, daß Natriumhydrocarbonatüberschuß vorhanden ist. Quantitativ ist dann

$$(m - 0,5 p) = \text{Millimol NaHCO}_3$$

$$\text{bzw. } 0,08401 (m - 0,5 p) = \text{g NaHCO}_3$$

$$0,5 p = \text{Millimol Na}_2\text{HPO}_4.$$

Im anderen Falle (B), wo

$$m \leq 0,5 p,$$

kann kein überschüssiges Natriumhydrocarbonat vorhanden sein und es ist im einzelnen

¹⁾ Vergl. hierzu das Verfahren von G. Rupp und E. Wohnlich. — Diese Zeitschrift 1918, 36, 106.

²⁾ Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1914, 47, 1; vergl. Diese Zeitschrift 1915, 29, 46.

$$m = \text{Millimol Na}_2\text{HPO}_4$$

$$(0,5 \text{ p} - m) = \text{Millimol H}_2\text{PO}_4' \text{ als NaH}_2\text{PO}_4, \text{ bezw. } \frac{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}{2}.$$

Diese einfachen Beziehungen können bei ihrer praktischen Anwendung auf die Backpulveranalyse verwickelter werden, sobald auf die Gegenwart von Tartraten und Ammoniumsalzen Rücksicht zu nehmen ist. Ist Weinsäure oder sind saure Tartrate Bestandteil des Backpulvers, so enthält im hier allein interessierenden Falle A (Natriumhydrocarbonatüberschuß!) die zur Titrierung bestimmte wässrige Lösung neutrale Tartrate; sind Ammoniumsalze zugegen, so können Reste derselben in der wässrigen Lösung zurückbleiben. Ersteres bedingt aber einen sehr unscharfen Umschlag gegen Methylorange, letzteres eine Verschiebung des Umschlagpunktes gegen Phenolphthalein; beides führt zu unrichtigen Titrierergebnissen.

Beide Schwierigkeiten lassen sich überwinden. Führt man nämlich die erste Titrierung (gegen Methylorange) bei Gegenwart eines größeren Überschusses von Calciumchlorid aus, so ist — wie ich gefunden habe — der Umschlag auch bei Gegenwart von Tartraten ausreichend scharf. Er ist freilich nicht so streng eindeutig, wie man es vielleicht von sonsth gewöhnt ist, kann jedoch bei einiger Übung unschwer richtig beurteilt werden. Den durch Ammoniumsalze bedingten Fehler beseitigt man sodann, indem man nach der ersten Titrierung das Ammoniak durch Eindampfen mit überschüssigem Alkali völlig austreibt, dann mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, die Lösung gegen Methylorange neutralisiert und nun erst die Phosphate nach Pfyl titriert.

Zum Belege dafür, daß in Mischungen, die neben Natriumhydrocarbonat noch sekundäre Phosphate, Ammoniumsalze und Tartrate enthalten, hinreichend richtige Werte gefunden werden, sofern man die eben angedeuteten Kunstgriffe anwendet, mögen die folgenden Analyseergebnisse dienen. Die Untersuchungen wurden so durchgeführt, wie ich es im sogleich folgenden Gang der Analyse näher beschreibe.

Vorversuche über die maßanalytische Bestimmung des überschüssigen
Natriumhydrocarbonats im Backpulver.

Versuchs-Nr	Die untersuchte Lösung (25 ccm) enthält gemäß Einwage				Gefundene Titrierwerte			Dem ein- gewogenen NaHCO_3 entsprechen $\text{ccm } \frac{n}{10} \text{ HCl}$
	NaHCO_3 g	Na_2HPO_4 + 12 H_2O g	NH_4Cl g	Seignette- salz g	m ccm $\frac{n}{10} \text{ HCl}$	0,5 p ccm $\frac{n}{10} \text{ NaOH}$	(m - 0,5 p) ccm	
1.	0,2030	0,2083	—	—	30,05	5,87	24,18	24,16
2.	0,2029	0,2079	—	—	29,82	5,72	24,10	24,15
3.	0,2039	—	—	0,2000	24,75	0	24,75	24,27
4.	0,2039	—	—	0,4000	24,70	0	24,70	24,27
5.	0,2035	—	—	0,6038	24,78	0	24,78	24,22
6.	0,2046	0,2084	—	0,1990	29,49	5,39	24,10	24,36
7.	0,2029	0,2079	—	0,4000	29,98	5,72	24,26	24,15
8.	0,2030	0,2078	0,4995	—	29,84	5,86	23,98	24,16
9.	0,2029	0,2079	0,4006	0,3970	28,59	4,64	23,95	24,15
10.	0,2030	0,2078	0,4995	0,6002	28,74	4,50	24,24	24,16

Die Werte für (m - 0,5 p) stimmen demnach recht befriedigend mit den nach der Einwage zu erwartenden überein; im ungünstigsten Falle (gef. 24,78 ccm statt 24,22 ccm) beträgt

die Abweichung 2,3%. Bemerkenswert ist, daß in gewissen Mischungen (z. B. Nr. 9 und 10) für 0,5 p merklich weniger gefunden wurde als nach der eingewogenen Phosphatmenge zu erwarten war; um etwa den gleichen Betrag war aber dann auch m erniedrigt, sodaß der Fehler beiden Bestimmungen in gleicher Weise anzuhängen scheint und infolgedessen sich bei der Berechnung von $(m - 0,5 p)$ heraushebt.

Ehe ich dazu übergehe, den Gang der Analyse näher zu beschreiben, den ich auf diese Vorversuche aufgebaut habe, muß ich noch begründen, warum ich dabei das Eindampfen zur Trockne befürworte, während von anderer Seite ein Kochen mit Wasser zur Herbeiführung der Umsetzung der Backpulverbestandteile für ausreichend gehalten wird. Mich haben vergleichende Versuche gelehrt, daß bei Ammoniumsalzbackpulver beim Kochen leicht noch etwas Ammoniumion zurückbleibt, während es beim Eindampfen zur Trockne völlig als Ammoniak ausgetrieben wird. Sprach schon das für eine minder vollständige Umsetzung beim Kochversuch, so wies in die gleiche Richtung auch die Beobachtung, daß nach dem bloßen Kochen leicht eine etwas größere Menge Natriumhydrocarbonat überschüssig zurückbleibt als beim Eindampfen. Folgende Beispiele solcher vergleichenden Untersuchungen an drei Backpulverproben mögen das erhärten. Die analysierten Proben sind mit den auf S. 357 mit gleicher Nummer bezeichneten identisch; die maßanalytische Bestimmung des Natriumhydrocarbonates wurde je einmal nach dem sogleich zu beschreibenden Verfahren, also unter Eindampfen, ausgeführt; zum anderen erfolgte sie in einer Lösung, die durch halbstündiges Kochen von 3 g Backpulver mit 90 ccm Wasser, Auffüllen auf 100 ccm und Filtrieren bereitet war.

Vergleichende Bestimmungen nach dem Eindampf- und nach dem
Kochverfahren.

Eine Packung enthält überschüssiges NaHCO_3 ,
bestimmt nach dem

Nr.	Eindampfen	Kochen
1	0,07 g	0,28 g
4	1,88 „	1,56 „
7	0	0

Auf den vorgeführten Grundlagen erhebt sich folgender

Gang der Analyse.

Man stellt zunächst das Durchschnittsgewicht der Backpulverpackung fest. Ferner prüft man eine kleine Probe qualitativ in bekannter Weise mittels Resorzin und Schwefelsäure¹⁾ auf Tartrate, eine andere Probe durch Erhitzen mit Lauge auf Ammoniumverbindungen. Fallen beide Prüfungen positiv aus, so ist der folgende Gang in seiner vollen Ausführlichkeit einzuschlagen; zeigt eine von ihnen oder zeigen beide ein negatives Ergebnis, so treten die weiter unten erwähnten Vereinfachungen ein.

3 g Backpulver werden in einem Kolben mit 90 ccm kaltem Wasser übergossen, damit bis zum beginnenden Sieden erhitzt und 10 Minuten dabei erhalten. Dann bringt man den Kolbeninhalt verlustlos in eine flache Porzellanschale und dampft darin auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit warmem Wasser auf und bringt damit in einen 100 ccm-Meßkolben, in welchem man, nach dem Erkalten, mit Wasser zur Marke auffüllt. Dann schüttelt man um und filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben²⁾. An einigen Tropfen

¹⁾ Vergl. J. Tillmans und O. Heublein, Diese Zeitschrift 1917, 34, 354. — Fr. Bolm, Diese Zeitschrift 1918, 35, 416.

²⁾ Den abfiltrierten, ungelöst gebliebenen Anteil hebt man für die weiter unten (S. 337) beschriebene Bestimmung des Calciumcarbonates auf.

dieses Filtrates stellt man die Reaktion gegen rotes Lackmuspapier fest. Wird solches gebläut, so ist mit der Anwesenheit überschüssigen Natriumhydrocarbonates im Backpulver zu rechnen, dessen Menge dann die quantitative Bestimmung ergibt. Ferner prüft man bei ammoniumsalzhaltigem Backpulver einige Kubikzentimeter des Filtrates durch Erhitzen mit Lauge, ob hierbei noch Ammoniak entbunden wird.

50 ccm des Filtrates (entspr. 0,5 der Einwage) versetzt man in einem Titrierkolben mit 40 ccm 40%iger Calciumchloridlösung sowie mit einigen Tropfen Methylorange und fügt hierauf aus der Bürette so lange $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure hinzu, bis deutliche Rotfärbung eingetreten ist. Dann erhitzt man 10 Minuten lang zum Kochen, läßt wieder völlig abkühlen, gibt hierauf aus der Bürette $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur deutlichen Gelbfärbung zu und titriert endlich mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure auf Nelkenbraun zurück. Der Umschlag ist nicht ganz so scharf wie sonst, kann aber bei einiger Übung doch leicht erkannt werden. Zieht man von der Summe der anfänglich zugesetzten und der beim Zurücktitrieren verbrauchten $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure die Menge der gebrauchten $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge ab und rechnet diese Differenz auf Normalsäure und 100 g Backpulver um, so hat man den zuvor mit m bezeichneten Wert.

Hatte die erwähnte Prüfung ergeben, dass die Lösung noch Ammoniumsalze enthält, so versetzt man die austitrierte Flüssigkeit mit etwa 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge und dampft sie damit in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Man nimmt den Rückstand mit warmem Wasser auf, spült in einen Kolben über und setzt N.-Salzsäure bis zur bleibenden Methylorangerötung zu, kocht etwa 10 Minuten, läßt erkalten und neutralisiert die etwa 80—100 ccm betragende Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz von N.- und zuletzt von $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge scharf gegen Methylorange aus. Hierauf gibt man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert, nach Abkühlung bis auf wenigstens 15° , mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zum Eintritt bleibender Rötung, wobei Trübung durch das sich ausscheidende tertiäre Calciumphosphat eintritt. Man stellt eine Stunde lang bei Seite und gibt sodann, falls sich die Flüssigkeit wieder entfärbt haben sollte, aus der Bürette erneut $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zu, bis abermals beständige Rötung erzielt ist. Den Verbrauch an $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge rechnet man auf Normallauge und 100 g Backpulver um und findet so den oben mit p bezeichneten Wert. Hierbei ist zu beobachten, daß der Wirkungswert der benutzten $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge gegen Phenolphthalein wegen ihres fast immer vorhandenen Carbonatgehaltes ein anderer ist als gegen Methylorange. Der angegebenen Berechnung von p muß dieser Wirkungswert zugrunde gelegt werden.

War $m > 0,5$ p, so enthält das Backpulver überschüssiges Natriumhydrocarbonat. Ist G das Durchschnittsgewicht einer für 0,5 kg Mehl bestimmten Packung, so entspricht der Gehalt des wässerigen Auszuges einer solchen mit Wasser zur Trockne verdampften Packung

0,00022 ($m - 0,5$ p) G Gramm Kohlendioxyd in Monocarbonatbindung,
bzw. 0,0008401 ($m - 0,5$ p) G Gramm Natriumhydrocarbonat.

Enthält das Backpulver keine Tartrate, so braucht man die Calciumchloridlösung nicht schon von vornherein zuzusetzen. Man titriert vielmehr die 50 ccm des zu untersuchenden Filtrates unmittelbar mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure bis zum Methylorange-Umschlag und findet so m. Ist auf Ammoniumsalze Rücksicht zu nehmen, so treibt man das Ammoniak in der beschriebenen Weise aus und verfährt weiter wie zuvor

angegeben, nur daß man natürlich nach der erneuten Neutralisation gegen Methylorange jetzt die 40 ccm 40%-iger Calciumchloridlösung zugibt.

Sind in der Titrierflüssigkeit keine Ammoniumsalze zugegen, so wird nach der Feststellung von m 10 Minuten lang gekocht. Hierauf werden 40 ccm 40%-iger Calciumchloridlösung zugesetzt — falls das nicht mit Rücksicht auf Tartrate schon vorher geschehen war —, worauf man, nach dem Erkalten auf wenigstens 15°, mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge gegen Phenolphthalein austitriert und so p findet.

Zu Beginn des ganzen Arbeitsganges waren 3 g Backpulver mit Wasser eingedampft und der Trockenrückstand wieder mit Wasser aufgenommen worden. Hierbei bleibt bei Calciumphosphatbackpulvern ein ungelöster Anteil zurück, der, neben tertiärem Calciumphosphat, in der Regel Calciumcarbonat enthält. Dieses kann bereits ursprünglicher Bestandteil der Mischung gewesen, kann aber auch erst als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung des Backpulvers entstanden sein. Seine quantitative Bestimmung erfolgt, mit für technische Zwecke ausreichender Genauigkeit, nach folgendem Verfahren:

Der in Rede stehende ungelöste Rückstand befindet sich auf dem Filter, durch das man den auf 100 ccm gebrachten wässerigen Auszug filtriert hatte. Etwaige Reste, die im Meßkolben zurückgeblieben waren, können leicht noch auf das Filter gebracht werden. Man wäscht mehrmals mit kaltem Wasser aus, dann setzt man den Trichter samt Filter in den Tubus des unteren Teiles eines Tillmans'schen Kohlendioxydbestimmungsapparates¹⁾, durchsticht das Filter und spritzt seinen Inhalt mit 20 ccm halbgesättigter Kochsalzlösung herunter. Hierauf wirft man das Filter, an dem noch Teilchen hängen geblieben sein können, gleichfalls in den Apparat ein und bewirkt danach durch sanftes Schwenken, daß es sich in der Flüssigkeit wieder völlig entfaltet. Jetzt fügt man 2 Tropfen Methylorangefärbung zu, stellt hierauf den Apparat völlig zusammen und beschickt das Schiffchen desselben mit 2 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12. Nach Ausgleichung des Druckes wendet man das Schiffchen und mißt in der von Tillmans beschriebenen, bekannten Weise durch Flüssigkeitsverdrängung die Raummenge des entwickelten Kohlendioxyds. Ist am Schluß des Versuches der mit Methylorange gefärbte Inhalt des unteren Apparatenteiles noch nicht rot geworden, so beschickt man das Schiffchen mit neuen 2 ccm Salzsäure, gleicht den Druck im Apparat wieder aus und mißt das nach Kehrung des Schiffchens erneut entweichende Kohlendioxyd. Das wiederholt man erforderlichenfalls so oft, bis Rotfärbung der Flüssigkeit das Ende des Versuchs anzeigt.

Die gemessenen ccm Kohlendioxyd werden auf 100 g Backpulver umgerechnet. Bezeichnet man diesen Wert mit c und war das Gewicht einer für 0,5 kg Mehl bestimmten Packung G Gramm, so hinterläßt eine solche Packung

$$0,01 \text{ c G Kubikcentimeter Calciumcarbonat-Kohlendioxyd (CO}_2\text{)}$$

$$= 0,0000425 \text{ c G Gramm Calciumcarbonat (C}_2\text{CO}_3\text{)}.$$

Hierbei ist das Gewicht von 1 ccm Kohlendioxyd bei 15° und 760 mm Druck zu 1,87 mg angenommen.

2. Verfahren zur Analyse der Backpulver-Phosphate.

Will man, wie ich es vorschlug, Höchstgewichtswerte für Backpulvernormalpackungen (für 0,5 kg Mehl) festsetzen, so bedeutet das, in einem gewissen Sinne, die Aufstellung von Normen für die Bereitung. Das setzt aber Kenntnisse darüber

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 357.

voraus, in welchem Verhältnis und in welchen absoluten Mengen die verschiedenen Einzelbestandteile im rationell gemischten Backpulver vorhanden sein müssen, und hierzu bedarf es eines Wissens über die nähere Beschaffenheit der verwendeten Phosphate, insbesondere über ihren Gehalt an primärem, sekundärem und tertiärem Phosphat sowie — denn auch diese kommt vor — an freier Phosphorsäure¹⁾. Nur auf solcher Grundlage läßt sich erkennen, was für die Bereitung eines Backpulvers notwendig ist, das einerseits die geforderte Menge von Kohlendioxyd entbindet und andererseits nicht mit entbehrlichen Ballaststoffen beschwert ist. Zur Analyse der Phosphate habe ich ein einfaches maßanalytisches Verfahren ausgearbeitet²⁾, welches freilich nicht höchste wissenschaftliche, wohl aber eine für den vorliegenden praktischen Zweck ausreichende Genauigkeit besitzt. Dasselbe besteht aus einer sinngemäßen Verbindung der Arbeitsweise bei der Superphosphatanalyse mit den Grundsätzen des zuvor schon erwähnten Pfyl'schen Verfahrens zur Bestimmung des Phosphatrestes.

Zieht man ein technisches Calciumphosphat mit Wasser aus, so gehen im wesentlichen nur freie Phosphorsäure und primäres Phosphat in Lösung. Neutralisiert man diese Lösung gegen Methylorange, so wird die freie Phosphorsäure in primäres Phosphat übergeführt. Der Verbrauch an Lauge bei dieser Neutralisation ist also ein Maß für H_3PO_4 . Titriert man die neutralisierte Lösung nunmehr nach Pfyl, so findet man die PO_4 -Menge, welche dem vorhandenen H_3PO_4 und $Ca(H_2PO_4)_2$ entspricht.

Bestimmt man andererseits durch Zurücktitrieren, wieviel eine Auflösung des Phosphats in einem gemessenen Säureüberschuß braucht, damit sie gegen Methylorange neutral werde, so mißt man folgende Vorgänge

Titriert man dann auch diese neutralisierte Lösung nach Pfyl, so ermittelt man damit den Gesamtphosphatrest, d. h. den als H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$ und $Ca_3(PO_4)_2$ vorhandenen.

Das Verfahren liefert also die folgenden vier analytischen Werte:

Die wasserlösliche Alkalität gegen Methylorange,
den wasserlöslichen Phosphatrest (PO_4),
die Gesamt-Alkalität gegen Methylorange,
den Gesamt-Phosphatrest (PO_4).

Aus diesen vier Größen lassen sich die vier verschiedenen Verbindungsformen der Phosphorsäure berechnen.

Ich bin mir natürlich bewußt, daß diese Überlegungen, soweit sie sich auf die an der wässerigen Lösung gefundenen Ergebnisse beziehen, nicht streng richtig sind. Denn einmal sind sekundäres und tertiäres Calciumphosphat — namentlich das erstere — nicht völlig unlöslich, sondern gehen zu kleinen Anteilen, wohl unter Hydrolyse, in die Wasserlösung ein. Daneben mögen auch noch andere hydrolytische Vorgänge bei der Auflösung in Wasser Verschiebungen des ursprünglichen Verbindungszustandes

¹⁾ Bei Phosphaten, deren wässriger Auszug gegen Methylorange sauer reagierte, habe ich mich davon überzeugt, daß diese Reaktion von freier Phosphorsäure herührt. Zieht man nämlich solche Präparate mit Alkohol aus, so gehen in diesen keinerlei durch Bariumchlorid aus saurer Lösung fällbare Ionen über; freie Schwefelsäure kann also nicht zugegen sein.

²⁾ Vorläufige Mitteilung vergl. Pharmazeutische Zentralhalle 1919, 60, 111.

hervorbringen. Aber es ist gewiß, daß all das nur verhältnismäßig kleine Beträge ausmachen und demnach die Brauchbarkeit des Analysenergebnisses für praktische Zwecke nicht in Frage stellen kann.

Im einzelnen ist die Analyse in folgender Weise auszuführen:

A. Bestimmung der wasserlöslichen Alkalität und des wasserlöslichen Phosphatrestes.

5 g des zu untersuchenden Phosphates werden in einen 250 ccm-Meßkolben eingewogen und darin mit 200 ccm kaltem Wasser übergossen. Man schüttelt, bei aufgesetztem Stopfen, eine halbe Stunde — gegebenenfalls mit Hilfe der Schüttelmaschine — gut um, füllt dann zur Marke auf, mischt durch abermaliges Umschütteln und filtriert sofort durch ein trockenes Faltenfilter.

a) Wasserlösliche Alkalität.

Von dem klaren Filtrat nimmt man 100 ccm (entspr. 0,4 der Einwage), versetzt mit 4 Tropfen Methylorangelösung (0,1 : 100) und titriert nun, je nachdem die Reaktion alkalisch oder sauer ist, mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure bzw. $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur Herstellung der vollkommenen Neutralität. — Ist die Reaktion sauer, muß man also mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge titrieren, so ist die wasserlösliche Alkalität negativ und das Versuchsergebnis demnach mit negativem Vorzeichen zu vermerken.

b) Wasserlöslicher Phosphatrest.

Die neutralisierte Flüssigkeit bringt man in einen 250 ccm-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mischt durch Umschütteln. Man entnimmt zunächst einen kleinen Teil und prüft durch Aufkochen mit überschüssiger Lauge, ob Ammoniumsalze zugegen sind oder nicht. Je nach Ausfall dieser Probe setzt man die Arbeit in der nachbeschriebenen Weise fort.

α) Ammoniumsalze sind nicht zugegen: 25 ccm (entspr. 0,04 der Einwage) werden mit 40 ccm neutraler 40%-iger Calciumchloridlösung versetzt. Man gibt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert die auf wenigstens 15° abgekühlte Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zum Eintritt bleibender Rötung. Dann stellt man eine Stunde lang beiseite und gibt sodann, falls sich die Flüssigkeit entfärbt haben sollte, aus der Bürette wiederum $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zu, bis abermals beständige Rötung erzielt ist. Jeder ccm verbrauchter $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge entspricht 0,05 Millimol PO_4 . — Mit Beziehung auf den Wirkungswert der Natronlauge ist auch hier das oben (S. 336) gesagte zu beachten.

β) Ammoniumsalze sind zugegen: 25 ccm (entspr. 0,04 der Einwage) werden mit einigen ccm Normallauge versetzt und, zur Austreibung des Ammoniaks, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dann nimmt man mit warmem Wasser und so viel N.-Salzsäure auf, daß saure Reaktion (kenntlich an der Rötung des Methylorange) hergestellt wird, spült mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben über, erhitzt zum Kochen und erhält 5—10 Minuten dabei. Dann kühlt man ab, stellt mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge die genaue Neutralität gegen Methylorange her, gibt 40 ccm 40%-ige Calciumchloridlösung und Phenolphthaleinlösung zu und verfährt weiter wie unter α beschrieben.

B. Bestimmung der Gesamt-Alkalität und des Gesamt-Phosphatrestes.

2 g des zu untersuchenden Phosphates werden in einen 250 ccm-Meßkolben eingewogen und darin mit etwa 20 ccm kaltem Wasser angeschlämmt. Man mißt aus der Bürette 25—30 ccm N.-Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen, bis alles Lösliche gelöst ist. Dann läßt man erkalten, füllt zur Marke auf, mischt durch Umschütteln und filtriert. Ein kleiner Teil des Filtrates wird, wie unter A, b auf Gegenwart von Ammoniumsalzen geprüft.

a) Bestimmung der Gesamt-Alkalität.

25 ccm (entspr. 0,1 der Einwage) werden mit einigen Tropfen Methylorange-Lösung versetzt; man gibt aus der Bürette $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge bis zur deutlichen Gelbfärbung zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure bis auf Nelkenbraun zurück. Bildet man die Summe aus den ursprünglich der ganzen Menge zugesetzten ccm N.-Salzsäure und den jetzt für den zehnten Teil verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und zieht hiervon die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge ab, so entspricht diese Differenz der Gesamt-Alkalität des Phosphates.

b) Bestimmung des Gesamt-Phosphatrestes.

α) Ammoniumsalze sind nicht zugegen: Die ausneutralisierte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und mit 40 ccm 40% iger Calciumchloridlösung versetzt und wie unter A, b, α weiter titriert. Wiederum entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge 0,05 Millimol PO_4 .

β) Ammoniumsalze sind zugegen: Die ausneutralisierte Flüssigkeit wird mit einigen ccm Normallauge versetzt und, zur Austreibung des Ammoniaks, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Man verfährt weiter wie es unter A, b, β beschrieben ist.

Berechnung der Ergebnisse.

Alle Titrierergebnisse werden auf Millimol und 100 g Substanz (Millimol-Prozent) umgerechnet, d. h. es werden die Alkalitätsbestimmungen auf Millimol-Prozent Hydroxylion (1 ccm N.-Säure entsprechend 1 Millimol OH'), die Phosphatrestbestimmungen auf Millimol-Prozent PO_4 (1 ccm N.-Lauge entsprechend 0,5 Millimol PO_4) umgerechnet. Es seien bezeichnet

die wasserlösliche Alkalität	mit a	Millimol-Prozent,
der wasserlösliche Phosphatrest	„ b	„ „
die Gesamt-Alkalität	„ c	„ „
der Gesamt-Phosphatrest	„ d	„ „

Für die Ausrechnung sind zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich je nachdem die Wasserlösung des Phosphates (A, a) alkalisch oder sauer gegen Methylorange reagiert. Im ersteren, dem gewöhnlichen, Falle ist a positiv, im letzteren negativ.

I. a ist positiv: a beträgt in diesem Falle in der Regel etwa 3—8 Millimol-Prozent. Dieser Betrag ist auf die Löslichkeit von CaHPO_4 in Wasser zurückzuführen. Der prozentische Gehalt des Phosphates an Einzelbestandteilen beträgt:

$$\begin{aligned}\text{H}_3\text{PO}_4 &= 0 \\ \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 &= (b - a) \cdot 0,11709 \\ \text{CaHPO}_4 &= [2(d - b + a) - c] \cdot 0,13612 \\ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 &= [c - (d - b + a)] \cdot 0,15515.\end{aligned}$$

II. a ist negativ. Das Phosphat enthält freie Phosphorsäure. Der prozentische Gehalt an Einzelbestandteilen beträgt:

$$\begin{aligned} \text{H}_3\text{PO}_4 &= -a \cdot 0,09806 \\ \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 &= (b + a) \cdot 0,11709 \\ \text{CaHPO}_4 &= [2(d - b) - (c - a)] \cdot 0,13612 \\ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 &= [(c - a) - (d - b)] \cdot 0,15515. \end{aligned}$$

Ausdrücklich sei nochmals daran erinnert, daß a die gefundene wasserlösliche Alkalität einschließlich des Vorzeichens bedeutet, daß bei negativem a also der Wert $(-a)$ positiv und der Wert $(+a)$ negativ ist.

Um diese Berechnungsformeln zu verstehen, braucht man sich nur die stöchiometrische Bedeutung der Werte a , b , c , und d in folgender Weise hinzuschreiben:

I. a ist positiv ($\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$).

a = in Lösung gegangener Anteil von $[\text{CaHPO}_4]$.

$b = \left[\frac{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}{2} \right] +$ in Lösung gegangener Anteil von $[\text{CaHPO}_4]$.

$c = [\text{CaHPO}_4] + 2 \left[\frac{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{2} \right]$.

$d = \left[\frac{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}{2} \right] + [\text{CaHPO}_4] + \left[\frac{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{2} \right]$.

II. a ist negativ.

$-a = [\text{H}_3\text{PO}_4]$.

$b = \left[\frac{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}{2} \right] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$.

$c = -[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{CaHPO}_4] + 2 \left[\frac{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{2} \right]$.

$d = [\text{H}_3\text{PO}_4] + \left[\frac{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2}{2} \right] + [\text{CaHPO}_4] + \left[\frac{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{2} \right]$.

Löst man die Gleichungen unter I, bzw. unter II je nach den vier einzelnen Verbindungsstufen auf, so gelangt man zu den zuvor angegebenen Berechnungsformeln.

Zur Prüfung des beschriebenen maßanalytischen Verfahrens habe ich einige gewichtsanalytische Kontrollbestimmungen ausgeführt. Ich fand z. B. für das in der Analysentafel auf S. 343 unter VI verzeichnete „sekundäre Calciumphosphat K“:

	Gewichtsanalytisch gefunden	Aus den Ergebnissen der Maßanalyse berechnet
Calcium (Ca)	23,84 %	24,0 %
Phosphatrest (PO_4)	54,48 „	53,7 „

Die Übereinstimmung ist eine ausreichende, und damit ist dargetan, daß das maßanalytische Verfahren eine für praktische Zwecke genügende Genauigkeit besitzt.

Die Berechnungsvorschriften gehen von der Voraussetzung aus, daß ausschließlich Calciumphosphate vorliegen. Ist primäres Ammoniumphosphat zugegen, so ergibt die Berechnung statt seiner die äquivalente Menge des entsprechenden Calciumphosphates. Sollten aber, was ich noch nicht beobachtet habe und was auch an sich unwahrscheinlich ist, — denn solche Salze sind für die Backpulverbereitung wenig geeignet — lösliche sekundäre und tertiäre Alkaliphosphate sich vorfinden, so wäre das an dem Werte a für die wasserlösliche Alkalität unschwer zu erkennen. Derselbe erreicht dann einen hohen positiven Betrag, welcher den der Löslichkeit des Calciumhydrophosphates entsprechenden, sonst beobachteten von etwa 3—8 Millimol-Prozent wesentlich übertrifft.

Mischungen von Calciumphosphaten mit gewissen Ammoniumsalzen werden hingegen nicht selten bei der Herstellung von Backpulver benutzt. Man muß solchenfalls eine quantitative Ammoniumbestimmung ausführen, die man nach dem Destillationsverfahren vornimmt und deren Ergebnis man zunächst auf Millimol NH_4 in 100 g untersuchtem Präparat berechnet. Zuweilen sind außer Ammoniumdihydrophosphat auch andere Ammoniumsalze zugegen; man prüfe deshalb die Wasserlösung auf etwa in Betracht kommende Anionen. Nach meinen Erfahrungen ist vor allem Chlorion zu berücksichtigen, Sulfation hingegen habe ich immer nur in den Mengen in der Wasserlösung aufgefunden, die durch die Löslichkeit von Calciumsulfat bedingt sind. Man bestimmt das betreffende Anion oder die betreffenden Anionen quantitativ in dem noch verfügbaren Rest der Wasserlösung (A) und berechnet die entsprechenden prozentischen Mengen Ammoniumsalze. Ihr Äquivalent zieht man von der gefundenen, in Millimol-Prozent ausgedrückten Gesamtmenge des Ammoniums ab. Der verbleibende Rest sei = e Millimol-Prozent; die Berechnungsregeln für den Verteilungszustand der Phosphate ändern sich dann so, wie es die folgende Tafel wiedergibt.

	I. a ist positiv	II. a ist negativ
H_3PO_4	0	0
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	$e \cdot 0,11510$	$e \cdot 0,11510$
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$(b - a - e) \cdot 0,11709$	$(b + a - e) \cdot 0,11709$
CaHPO_4	$[2(d - b + a) - c] \cdot 0,13612$	$[2(d - b) - (c - a)] \cdot 0,13612$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$[c - (d - b + a)] \cdot 0,15515$	$[(c - a) - (d - b)] \cdot 0,15515$

Der angegebene Umfang der Analyse reicht häufig hin, den Wert eines Phosphatpräparates als Kohlendioxyd austreibendes Mittel zahlenmäßig festzustellen. Stets empfiehlt es sich jedoch, nach einer Richtung hin noch einen Schritt weiter zu gehen und jedesmal eine Bestimmung des Sulfatrestes (SO_4) vorzunehmen. Man rechnet das Ergebnis auf Prozente Calciumsulfat (CaSO_4) um und gewinnt damit ein Urteil über den Gipsgehalt der technischen Calciumphosphate. Zur Ausführung solcher Bestimmungen löse ich 5 g — bei sulfatreichen Phosphaten entsprechend weniger — in salzsäurehaltigem Wasser, filtriere, wenn nötig, und fälle in bekannter Weise mit Bariumchloridlösung.

Ausdrücklich will ich schließlich darauf hinweisen, daß die mitgeteilten analytischen Methoden nicht auf die Untersuchung der fertig zusammengesetzten Backpulver übertragen werden können. Hierbei würde vor allem die Gegenwart von Carbonaten und Hydrocarbonaten Schwierigkeiten bereiten, die sich nicht ohne weiteres überwinden lassen.

3. Ergebnisse der Analyse von Backpulver-Phosphaten.

Durch Vermittlung von Backpulverfabriken und chemischen Fabriken habe ich mir im Oktober 1918 neun verschiedene Phosphate bzw. Phosphatmischungen beschafft. Dieselben entsprechen den Haupttypen, die damals in Deutschland zur Herstellung von Backpulver benutzt worden sind. Sie wurden nach den im vorigen Abschnitt beschriebenen Methoden analysiert; die gefundenen Ergebnisse sind in folgender Tafel verzeichnet.

Laufende Nr.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Bezeichnung	Ammonium- phosphat W.	Calcium- biphosphat H.S.	Calcium- biphosphat T.	Calcium- biphosphat W.	Phosphat- mischung W.	Sekundäres Calcium- phosphat K.	Saure Backpulver- bestandteile B.	Mischung S. 1 (CO ₂ -Wert 22)	Mischung S. 2 (CO ₂ -Wert 44)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
H ₃ PO ₄	0	1,6	3,5	4,4	0	0	0	0	0
(NH ₄)H ₂ PO ₄	95,5	0	0	0	0	0	11,0	11,0	40,7
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0,6	0	0	0	0	0	0	0	0
NH ₄ Cl	0	0	0	0	0	0	5,5	1,8	0,3
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0	61,2	28,9	24,7	8,8	0,8	0	0,8	0
CaHPO ₄	0	15,4	0	0	58,5	65,6	43,0	68,8	46,8
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0	0	3,7	0	4,6	11,8	18,2	4,8	0
CaSO ₄	0	2,3	52,9	57,1	14,2	0	2,3	2,2	2,3
In HCl Un- lösliches	0	0	1,7	1,3	0,6	0	0	0	0
	96,1	80,5	90,7	87,5	86,7	78,2	80,0	89,4	90,1

4. Reaktionen der Phosphate mit Natriumhydrocarbonat.

Die Umsetzungen zwischen Natriumhydrocarbonat einerseits und den verschiedenen Phosphaten andererseits sind in den letzten zwei Jahren mehrfach zum Gegenstand der Forschung gemacht worden, als deren Ergebnis sich zunächst die bis dahin bei den Besprechungen über Backpulver außer acht gelassene Tatsache herausstellte, daß Calciummonohydrophosphat aus Natriumhydrocarbonat das gesamte Kohlendioxyd, also auch das sogen. „fest gebundene“, austreiben kann¹⁾. Das war zwar früher schon bekannt gewesen²⁾, in der Zwischenzeit aber in Vergessenheit geraten, hauptsächlich weil man die Unfähigkeit des Natriummonohydrophosphates, Carbonate zu zersetzen, irrigerweise für alle Monohydrophosphate — also auch das des Calciums — verallgemeinerte. Man übersah dabei, daß bei Gegenwart von Calciumion der Vorgang durch die Tendenz zur Bildung des praktisch unlöslichen tertiären Calciumphosphates in andere Bahnen gelenkt wird.

Faßt man diese neueren Erfahrungen zusammen, die durch einige, weiter unten mitzuteilende Ergebnisse eigener Versuche erneut bestätigt wurden, so ergeben sich für die grundlegenden Reaktionen der in den Backpulverphosphaten vorkommenden Stoffe folgende Gleichungen:

1. $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
2. $3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 8\text{NaHCO}_3 = 4\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.
3. $3\text{CaHPO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
4. $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
5. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3 = \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Th. Umbach, diese Zeitschrift 1918, 35, 429. — Vergl. ferner die Mitteilungen von R. Murdfield, J. Tillmans, K. Lendrich und Th. Umbach auf der 16. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker. — Diese Zeitschrift, 1919, 37, 242, 391, 402 und 403.

²⁾ Vergl. den Versuch von R. Fresenius, C. Neubauer und E. Luck. — Zeitschr. f. analyt. Chemie 1871, 10, 151.

Je nach dem Eintreten besonderer Verhältnisse können diese Hauptreaktionen eine mehr oder minder weitgehende Umleitung erfahren. Beispielsweise lehrt der auf S. 346 angeführte Versuch 4, daß die Reaktion zwischen Ammoniumdihydrophosphat und Natriumhydrocarbonat (Gleichung 4) in zwei Stufen abläuft, die durch die beiden folgenden Gleichungen wiedergegeben werden.

Es tritt also zunächst nur ein Austausch zwischen Ammonium und Natrium unter gleichzeitigem Zerfall des dabei entstehenden Ammoniumhydrocarbonates ein (1. Stufe), und erst danach kommt die Säurewirkung des gebildeten Natriumdihydrophosphates (2. Stufe) zur Geltung. Ist Natriumhydrocarbonat im Überschuß vorhanden, dann geht die Reaktion vollständig im Sinne der Gleichung 4b zu Ende; ist dagegen das Ammoniumdihydrophosphat im Überschuß, dann bleibt sie teilweise bei Stufe 4a stehen.

Weit bedeutungsvoller für die Backpulverbereitung und -beurteilung ist die Umleitung, welche die Reaktionen durch die Gegenwart von Calciumsulfat erfahren, und ihre Aufklärung ist, wegen des erheblichen Gipsgehaltes mancher Backpulverphosphate, z. B. des vielbesprochenen „Tartus“¹⁾, von besonderer Wichtigkeit. Von den Anhängern der Tartuserzeugnisse wird schon seit einiger Zeit darauf hingewiesen, daß Calciumsulfat im Backpulver nicht lediglich toter Ballast sei, sondern als ein kohlendioxystreibender Stoff wirke, und das ist, wenn auch nur in bestimmter Richtung, tatsächlich richtig²⁾. Dabei handelt es sich wiederum, wie schon zuvor beim CaHPO_4 , um die spezifische Wirkung des (hier als Calciumsulfat hinzugebrachten) Calciumions, welches die sonst bei der Entstehung von Natriummonohydrophosphat stehenbleibende Reaktion bis zur Bildung des praktisch unlöslichen tertiären Calciumphosphates weiter zu fördern Anlaß gibt. Auf diese Weise kommen folgende praktisch bis zu Ende durchführbare Umsetzungen zustande:

Ein Vergleich dieser Gleichungen mit den zuvor aufgestellten 1 bis 4 lehrt, daß durch Zugabe von Calciumsulfat die kohlendioxystreibende Wirkung bei allen 4 Phosphaten auf den 1,5fachen Betrag der ihnen ohnedies zukommenden gesteigert wird, bzw. daß durch je 1 Millimol CaSO_4 eine Vermehrung des ausgetriebenen Kohlendioxids um 0,667 Millimol Platz greift. Auf die praktische Bedeutung dieser Tatsache komme ich weiter unten zurück.

Zu allen diesen Reaktionen gesellt sich noch eine weitere Mannigfaltigkeit. Sie ist dadurch bedingt, daß für die reagierenden Ionen nicht nur die Tendenz zur Bildung des einen, bisher allein genannten, praktisch unlöslichen Stoffes: des tertiären Calciumphosphates besteht, sondern daß auch die Ausscheidung eines zweiten praktisch unlöslichen Stoffes, nämlich Calciumcarbonat, in Betracht kommt. Theoretisch

¹⁾ C. Mannich, Apothekerzeitung 1915, 30, 713. — J. Hoppe, Ebendas. 1916, 31, 23.

²⁾ Angaben hierüber hat bereits J. M. Hamill (Diese Zeitschrift 1913, 25, 72) gemacht, jedoch ist die von ihm gegebene Formulierung der Reaktion unzutreffend.

sind demnach Nebenreaktionen zu erwarten, bei denen Calciumcarbonat entsteht, und das Verhältnis zwischen diesen Nebenreaktionen und den Hauptreaktionen wird durch bestimmte Gleichgewichte geregelt, auf die die Umsetzungen zustreben. L. Wolfrum und J. Pinnow¹⁾ haben diese Beziehungen näher studiert; aus ihrer nicht immer sehr übersichtlichen Darstellung glaube ich folgende Ergebnisse herauslesen zu können:

1. Calciumcarbonat (CaCO_3) und Natriummonohydrophosphat (Na_2HPO_4) geben beim Kochen eine nicht sehr erhebliche Kohlendioxydentwicklung. Bei einem Molverhältnis von etwa 1:1 entweichen 7,0 bis 12,3 % des im CaCO_3 vorhandenen CO_2 . Der Hauptteil des Calciumcarbonats wird zu einem Natriumcarbonat umgesetzt, das etwa als Sesquicarbonat in Lösung bleibt²⁾. Der Bodenkörper besteht, neben dem Rest des Calciumcarbonats, aus tertiärem Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, welches merkliche Mengen tertiäres Natriumphosphat Na_3PO_4 in fester Lösung enthält.

2. Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Calciummonohydrophosphat (CaHPO_4) geben beim Kochen, je nach dem Betrage, in welchem der zweitgenannte Stoff im Überschuß zugegen ist, eine mehr oder minder erhebliche Kohlendioxydentwicklung (5,0 bis 66,6 % des im Na_2CO_3 vorhandenen). Die Lösung enthält auch hier ein Natriumcarbonat, das ungefähr die Zusammensetzung eines Sesquicarbonates hat, und überdies noch Na_2HPO_4 . Der Bodenkörper hat die gleiche Beschaffenheit wie bei 1.

3. Diese Umsetzungen sind praktisch beendet, sobald ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen Bodenkörper und überstehender Lösung erreicht ist.

In Beziehung auf die Anwendung dieser Sätze auf die Reaktionen beim Backpulver möchte ich folgendes hinzufügen: Ist $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ von vornherein in erheblicher Menge zugegen oder entsteht es — wie bei der normalen Backpulver-Umsetzung — während der Reaktion, so werden die zu 1 und 2 erwähnten Vorgänge beträchtlich zurückgedrängt, weil das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung früher erreicht wird, als es ohne die primäre Gegenwart von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ geschieht. Die von Wolfrum und Pinnow studierte, auf Bildung von Calciumcarbonat hinauslaufende Nebenreaktion wird daher beim Backpulver minder bedeutend sein als unter den Verhältnissen, die bei ihren Versuchen obwalteten. Meine sogleich folgenden eigenen Versuche bestätigen das; es wurde immer nur verhältnismäßig wenig Calciumcarbonat gebildet. Für die hier zu erörternde praktische Frage ergibt sich folglich, daß die Nebenreaktionen hinter den Hauptreaktionen 1 bis 5 und I bis IV so stark zurücktreten, daß diese, als die wesentlich maßgebenden, den Betrachtungen zunächst allein zugrunde gelegt werden dürfen. Und ferner: daß der nach dem oben (S. 337) beschriebenen Verfahren gefundene Gehalt an Calciumcarbonat den ursprünglichen Gehalt des Backpulvers an diesem Stoffe, also die bei seiner Bereitung ihm zugesetzte Menge, annähernd, d. h. zum wenigsten der Größenordnung nach, richtig zu bestimmen erlaubt.

Ehe ich weitergehe, teile ich noch kurz, als Beleg, die Ergebnisse einiger der Versuche mit, die ich zur Aufklärung und Nachprüfung der besprochenen Vorgänge angestellt habe. Als Material dienten mehrere der Phosphate, deren Zusammensetzung im Abschnitt 3 dieser Arbeit mitgeteilt ist. Die Analyse der Reaktionslösungen auf NaHCO_3 , HPO_4'' und $\text{H}_2\text{PO}_4'$ wurde nach den in Abschnitt 1 angegebenen Methoden ausgeführt, die Berechnung der gemäß den Reaktionsgleichungen theoretisch zu erwartenden Umsetzung geschah auf Grund der „Kohlendioxydwerte“, wie ich es im Abschnitt 5 beschreiben werde.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1918, 36, 129.

²⁾ Hier liegt eine erneute Bestätigung des auf S. 332 erörterten Tatbestandes vor.

I. Calciumdihydrophosphat und Natriumhydrocarbonat.

Versuch 1: 1,5250 g Natriumhydrocarbonat (= 18,15 Millimol) und 1,5022 g „Calciumbiphosphat H. S.“ (Nr. II auf S. 343) wurden mit 90 ccm Wasser 10 Minuten gekocht und dann zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, auf 100 ccm gebracht und filtriert. Die Lösung enthält

NaHCO_3	4,01 Millimol.
HPO_4''	6,18 „

Der Rückstand enthielt 0,60 Millimol CaCO_3 . — Die angewandte Menge Phosphat vermag, gemäß den aufgestellten Gleichungen, 12,26 Millimol NaHCO_3 zu zersetzen; es war also ein Überschuß von $(18,15 - 12,26) = 5,89$ Millimol NaHCO_3 zu erwarten. Gefunden waren 4,01 Millimol in der wässrigen Lösung; den 0,60 Millimol CaCO_3 entsprechen 1,20 Millimol NaHCO_3 ; also zusammen 5,21 Millimol.

II. Calciummonohydrophosphat und Natriumhydrocarbonat.

Versuch 2: 2,1374 g (= 25,44 Millimol) NaHCO_3 und 0,9050 g „sekundäres Calciumphosphat K“ (Nr. VI auf S. 343) wurden wie in Versuch 1 behandelt. Die Lösung enthielt 20,83 Millimol NaHCO_3 und 1,89 Millimol HPO_4'' , der Rückstand 0,98 Millimol CaCO_3 . — Die angewandte Menge Phosphat kann 2,98 Millimol NaHCO_3 zersetzen; zu erwartender Überschuß folglich $(25,44 - 2,98) = 22,46$ Millimol. Gefunden waren 20,83 Millimol in der wässrigen Lösung; zur Bildung von 0,98 Millimol CaCO_3 sind 1,96 Millimol verbraucht; zusammen 22,79 Millimol.

III. Ammoniumdihydrophosphat und Natriumhydrocarbonat.

Versuch 3 (NaHCO_3 -Überschuß): 1,9327 g (= 23,06 Millimol) NaHCO_3 und 1,0520 g Ammoniumdihydrophosphat (Nr. I auf S. 343) wurden wie in Versuch 1 behandelt. Die Lösung enthielt danach kein Ammoniumsalz mehr, dagegen 4,17 Millimol NaHCO_3 und 9,25 Millimol HPO_4'' ; ein unlöslicher Rückstand blieb nicht zurück. Das angewandte Phosphat hatte 9,14 Millimol $\text{H}_2\text{PO}_4'$ enthalten, die also restlos in HPO_4'' umgewandelt waren und demnach vollständig an der Reaktion teilgenommen hatten, bei der im übrigen die ganze Menge des Ammoniums ausgetrieben worden war. Von den angewandten 23,06 Millimol NaHCO_3 fanden sich 4,17 Millimol noch vor; $(23,06 - 4,17) = 18,89$ Millimol waren also bei der Reaktion verbraucht. Für die Reaktionsteilnehmer ergibt sich demnach das Verhältnis

$$\text{H}_2\text{PO}_4' : \text{NaHCO}_3 = 9,14 : 18,89 = 1 : 2,06.$$

Das entspricht der Gleichung 4 auf S. 343.

Versuch 4 (Phosphat-Überschuß): 1,4289 g (= 17,01 Millimol) NaHCO_3 und 1,6022 g Ammoniumdihydrophosphat (Nr. I auf S. 343) wurden wie in Versuch 1 behandelt. Die Lösung enthielt 2,60 Millimol NH_4 , kein Natriumhydrocarbonat, 5,90 Millimol HPO_4'' und 7,39 Millimol $\text{H}_2\text{PO}_4'$; ein unlöslicher Rückstand blieb nicht zurück. Die angewandten 1,6022 g Phosphat hatten 13,29 Millimol $\text{H}_2\text{PO}_4'$ enthalten; dieser Menge kommt die Summe der in der Lösung noch vorhandenen HPO_4'' - und $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen gleich. — Von den Bestandteilen der Lösung entsprechen die 2,60 Millimol NH_4 ebensoviel unzersetzt (NH₄) H_2PO_4 ; der Rest $\text{H}_2\text{PO}_4''$, $(7,39 - 2,60) = 4,79$ Millimol, muß als NaH_2PO_4 zugegen sein, zu dessen Bildung nach Gleichung 4a ebensoviel, d. h. 4,79 Millimol NaHCO_3 verbraucht worden sind. Den gefundenen 5,90 Millimol HPO_4'' entsprechen ebensoviel Millimol Na_2HPO_4 , zu deren Bildung nach Gleichung 4 die doppelte Menge NaHCO_3 , d. i. 11,80 Millimol, erforderlich war. Das gibt einen nachgewiesenen Gesamtverbrauch an NaHCO_3 von $(4,79 + 11,80) = 16,59$ Millimol, gegenüber der angewandten Menge von 17,01. — Die Reaktion war also teils nach Gleichung 4a, zum andern Teil nach Gleichung 4 abgelaufen.

IV. Gipsreiches Phosphat und Natriumhydrocarbonat.

Zu den folgenden Versuchen diente das 52,9% CaSO_4 enthaltende „Calciumbiphosphat T“ (Nr. III auf S. 343); es war das eine Probe des bereits erwähnten „Tartus“, die mir im Oktober 1918 zugegangen war.

Versuch 5 (NaHCO_3 -Überschuß): 1,0173 g (= 12,11 Millimol) NaHCO_3 und 1,5024 g Tartus wurden wie in Versuch 1 behandelt. Die Lösung enthielt 1,54 Millimol NaHCO_3 , 0,45 Millimol HPO_4'' und 4,37 Millimol SO_4'' , der Rückstand 0,62 Millimol CaCO_3 . — Die angewandte Menge Phosphat kann, nach den Gleichungen I und II, 9,01 Millimol NaHCO_3 zersetzen; zu erwartender Überschuß folglich $(12,11 - 9,01) = 3,10$ Millimol. Gefunden waren 1,54 Millimol in der wässrigen Lösung; zur Bildung von 0,62 Millimol CaCO_3 sind 1,24 Millimol verbraucht; zusammen 2,78 Millimol. — Der Natriumhydrocarbonatverbrauch entspricht also dem zu erwartenden; ferner beweist die Tatsache, daß nur sehr geringe Mengen Phosphate in der wässrigen Lösung enthalten waren, gleichfalls die Richtigkeit der Gleichungen I und II, denen zufolge praktisch unlösliches $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ entstehen mußte. — Bei diesen Reaktionen mußten 4,51 Millimol Na_2SO_4 entstehen; dem entspricht der Gehalt der wässrigen Lösung an SO_4'' freilich nur dann einigermaßen, wenn man voraussetzt, daß die Löslichkeit des überschüssig gebliebenen CaSO_4 durch das Na_2SO_4 praktisch erheblich zurückgedrängt worden ist.

Versuch 6 (Äquivalente Mengen): 1,0150 g (= 12,08 Millimol) NaHCO_3 und 2,0004 g Tartus wurden wie in Versuch 1 behandelt. Die Lösung enthielt kein NaHCO_3 , 0,09 Millimol HPO_4'' , 0,19 Millimol $\text{H}_2\text{PO}_4'$, und 5,93 Millimol SO_4'' , der Rückstand 0,09 Millimol CaCO_3 . — Die angewandte Menge Tartus kann nach den Gleichungen I und II 12,00 Millimol NaHCO_3 zersetzen; es war also fast kein Überschuß (0,08 Millimol) zu erwarten. Dem entspricht die Beobachtung; ferner zeigt sich auch hier die Tatsache, daß lösliche Phosphate kaum gefunden wurden. Bei der Reaktion mußten 6,01 Millimol Na_2SO_4 entstehen; dem entspricht der Gehalt der wässrigen Lösung an SO_4'' gleichfalls nur unter den bei Versuch 5 erwähnten Voraussetzungen.

Versuch 7 (Phosphat-Überschuß): 1,0156 (= 12,09 Millimol) NaHCO_3 und 3,0036 g Tartus wurden wie in Versuch 1 behandelt. Die Lösung enthielt kein NaHCO_3 , 0,14 Millimol HPO_4'' und 2,46 Millimol $\text{H}_2\text{PO}_4'$, der Rückstand kein CaCO_3 . — Die angewandte Menge Tartus kann nach den Gleichungen I und IV 18,02, nach den Gleichungen I und 2 12,01 Millimol NaHCO_3 zersetzen; Natriumhydrocarbonat-Überschuß war also in keinem Falle zu erwarten und wurde auch nicht beobachtet. Von den Phosphaten des Tartus waren aber nicht alle in die Reaktion eingetreten, denn die Lösung enthielt noch 2,46 Millimol $\text{H}_2\text{PO}_4'$. Zieht man diese von den Phosphaten der eingewogenen Tartusmenge ab, so hätte die Zersetzung nach Gleichung I und II immer noch 13,10 Millimol, nach Gleichung 1 und 2 8,73 Millimol NaHCO_3 erfassen müssen. Tatsächlich wurde die angewandte Menge von 12,01 Millimol NaHCO_3 zersetzt; die Reaktion erfolgte also größtenteils nach den Gleichungen I und II, geschah aber in diesem Falle, in dem Phosphatüberschuß bestand, daneben zu einem Teile auch noch nach Gleichung 1 und 2.

5. Aufstellung der Grenzwerte.

Aus den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Reaktionsgleichungen läßt sich berechnen, wieviel Gramm Kohlendioxyd aus Natriumhydrocarbonat durch 1 g der betreffenden Phosphate frei gemacht werden, wenn letztere in chemisch reinem Zustande zur Wirkung gelangen. Berücksichtigt man zunächst die Gleichungen 1 bis 5, so findet man folgende Werte:

1 g H_3PO_4	entbindet	0,8974 g CO_2
1 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	„	0,5010 g „
1 g CaHPO_4	„	0,2155 g „
1 g $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	„	0,7645 g „
1 g NH_4Cl	„	0,8224 g „

Mit Hilfe dieser fünf Werte kann man für jedes technische Phosphat bezw. für jede Phosphatmischung auf Grund der Analyse ermitteln, welche Kohlendioxydmenge durch 1 g des Präparates in Freiheit gesetzt wird. Man braucht nur die Prozentwerte der Einzelbestandteile mit den zugehörigen Faktoren zu multiplizieren, die Produkte zu summieren und deren Summe schließlich noch durch 100 zu dividieren.

Die Berechnung ist unvollständig, sobald es sich um calciumsulfathaltige Phosphate handelt. Bei diesen muß jener Summe noch eine weitere Zahl hinzugezählt werden, welche dem Einfluß des Calciumsulfates Rechnung trägt. Ich habe auf S. 344 gezeigt, daß für je 1 Millimol CaSO_4 je 0,667 Millimol CO_2 mehr entwickelt werden, d. h.

1 g CaSO_4 entbindet 0,2155 g CO_2 mehr.

Es ist folglich das Produkt aus dem CaSO_4 -Gehalt mit diesem Faktor, das noch hinzugerechnet werden muß. Da jedoch durch Calciumsulfat die Kohlendioxydausbeute nicht höher als bis zur 1,5-fachen der sonst schon durch die Phosphate zu erzielenden gesteigert werden kann, so muß man, falls das letzte Produkt den 0,5-fachen Wert des den Phosphaten allein entsprechenden Betrages überschreitet, statt seiner nur diesen 0,5-fachen Betrag addieren.

Die Zahl, die man auf Grund dieser Vorschriften errechnet, entspricht dem, was man zuweilen bisher schon in der Technik — jedoch wohl auf anderem Wege — ermittelt und als „Kohlendioxydwert“ bezeichnet hat. Sie steht auch in Beziehung zu der von Th. Umbach¹⁾ eingeführten „Budenheimzahl“, die aber — von ihrem Urheber als Maßzahl für das aus einfachem Natriumcarbonat (Na_2CO_3) entwickelte Kohlendioxyd gedacht — nur der Hälfte unseres „Kohlendioxydwertes“ entspricht.

Führt man die Berechnung des Kohlendioxydwertes für die 9 Phosphate aus, deren Analyse auf S. 343 mitgeteilt wurde, so gelangt man zu folgenden Ergebnissen.

Kohlendioxydwert technischer Phosphate.

Nr.	Bezeichnung	1 g liefert CO_2 g
I	Ammoniumphosphat W.	0,730
II	Calciumbiphosphat H S.	0,359
III	Calciumbiphosphat T.	0,264
IV	Calciumbiphosphat W.	0,245
V	Phosphatmischung W.	0,201
VI	Sekundäres Calciumphosphat K.	0,145
VII	Saure Backpulverbestandteile B.	0,227
VIII	Mischung S. 1 (CO_2 -Wert 22)	0,256
IX	Mischung S. 2 (CO_2 -Wert 44)	0,420

Bei den Proben VIII und IX, deren Bezeichnung Angaben des Herstellers über den Kohlendioxydwert enthielt, bestätigen die gefundenen Werte ausreichend jene Angaben.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35. 429.

Eine Normalpackung Backpulver soll soviel Kohlendioxyd entbinden als in 5 g Natriumhydrocarbonat enthalten ist. Diese Festsetzung, die in gleicher Höhe schon J. von Liebig¹⁾ auf Grund eigener Versuche traf, hat die rationelle Fabrikation sich längst zu eigen gemacht, und sie ist überdies neuerdings nochmals von J. Tillmans²⁾ und von mir³⁾ begründet worden. 5 g Natriumhydrocarbonat entsprechen 2,62 g Kohlendioxyd; die Richtlinien für die Beurteilung von Ersatzlebensmitteln lassen hiervon Abweichungen bis zu 10% nach unten und nach oben zu, grenzen also den Gehalt an wirksamem Kohlendioxyd zwischen 2,35 g und 2,85 g ein.

Will der Backpulverfabrikant diese Grenzen mit Sicherheit einhalten, so darf er nicht von 5 g Natriumhydrocarbonat ausgehen, sondern muß 5,5 g als Normalmenge benutzen. Mehrfache Erfahrungen lehren nämlich, daß beim Zusammenmischen der Backpulverbestandteile und während einer ersten kurzen Lagerungsfrist mit einem Verlust von etwa 10% des wirksamen Kohlendioxyds gerechnet werden muß, während danach ein stabilerer Zustand einzutreten scheint. Bei Mischungen, die mit 5 g Natriumhydrocarbonat bereitet sind, läuft man also Gefahr, daß sie beim Gebrauch nicht 2,62 g wirksames Kohlendioxyd liefern, sondern nur etwa 2,35 g, d. h. sie werden leicht an der untersten Grenze des zulässigen stehen. Ja diese unterste Grenze kann noch unterschritten werden, weil, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, ein gewisser, meistens allerdings nur kleiner Teil des Natriumhydrocarbonats infolge von Nebenreaktionen unter Bildung von Calciumcarbonat nur die Hälfte seines Kohlendioxyds entbindet. Benutzt man hingegen 5,5 g Natriumhydrocarbonat, so wird allenfalls in besonderen, praktisch jedoch kaum zu verwirklichenden Fällen die zulässige Höchstgrenze von 2,85 g wirksamem Kohlendioxyd erzielt, meistens aber nur der Mittelwert von 2,6 g erreicht werden.

Damit ergeben sich folgende Grundlagen für die Aufstellung rationeller Bereitungsvorschriften für Backpulver. Man berechnet auf Grund des analytisch ermittelten „Kohlendioxydwertes“, wieviel Gramm des zu verwendenden Phosphates, bzw. sonstigen, Kohlendioxyd austreibenden Stoffes zur vollständigen Zersetzung von 5,5 g Natriumhydrocarbonat erforderlich sind. Da diese 5,5 g insgesamt 2,881 g Kohlendioxyd liefern können, findet man die gesuchte Zahl, wenn man 2,881 durch den „Kohlendioxydwert“ dividiert. Die so ermittelte Menge wäre mit 5,5 g, oder vielmehr — da ja im Backpulver ein Überschuß von 0,8 g Natriumhydrocarbonat zugegen sein darf — mit 6,3 g Natriumhydrocarbonat zu mischen. Da im fertigen Backpulver außerdem nur noch 20% erlaubte Trennungsmittel (gefälltes Calciumcarbonat) zugegen sein dürfen, so darf sein schließliches Gesamtgewicht keinesfalls mehr als das 1,25-fache des bisher errechneten betragen.

Die Ergebnisse derartiger Berechnungen sind für die oben analysierten Phosphate bzw. Phosphatmischungen in der folgenden Tafel zusammengestellt. Dieselbe enthält außerdem noch entsprechende Angaben, betr. die Verwendung von reinem Weinstein und von reinem Ammoniumchlorid, deren Kohlendioxydwert sich auf Grund der stöchiometrischen Umsetzungsformeln zu 0,234 bzw. 0,822 ergibt.

¹⁾ Dingler's Polytechnisches Journal 1869, 191, 166.

²⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 360.

³⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 39.

Berechnung von Vorschriften zur Bereitung von Backpulver.

Nr.	Verwendeter kohlendioxid- austreibender Stoff	5,5 g Natrium- hydrokarbo- nat brauchen g	Nach Zugabe von 6,30 g Natriumhy- drocarbonat g	Nach Zugabe des Trennungs- mittels g
1.	Weinstein	12,31	18,61	23,3
2.	Ammoniumchlorid	3,50	9,80	12,3
3.	Ammoniumphosphat W. (I)	3,95	10,25	12,8
4.	Calciumbiphosphat H.S. (II)	8,03	14,33	17,9
5.	Calciumbiphosphat T. (III)	10,91	17,21	(21,5)
6.	Calciumbiphosphat W. (IV)	11,76	18,06	(22,6)
7.	Phosphatmischung W. (V)	14,33	20,63	25,8
8.	Sekundäres Calciumphosphat K. (VI)	19,37	26,17	32,7
9.	Saure Backpulverbestandteile B. (VII)	12,70	19,00	23,8
10.	Mischung S. 1 (VIII)	11,26	17,56	22,0
11.	Mischung S. 2 (IX)	6,86	13,16	16,5

Die Nummern 1, bzw. 2 und 3 dieser Tafel erweisen die Richtigkeit der auf S. 331 für Weinsteinbackpulver und Ammoniumsalzbackpulver aufgestellten Höchstgewichtsgrenzen von 23 g bzw. 13 g.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse in Beziehung auf die Calciumphosphatbackpulver, denn für sie scheinen zunächst nur Nummer 4 und Nummer 11 den vorgeschlagenen Grenzwert von 18 g zu rechtfertigen. Unter dem Vorbehalt, daß sie überhaupt zulässig seien, ließen sich allenfalls noch die Nummern 5 und 6 innerhalb der Gewichtsgrenze von rund 18 g herstellen, weil man bei ihnen, die schon von Haus aus so erhebliche Mengen Gips (7,3 bzw. 8,5 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vom verwendeten Phosphat her, enthalten, den Zusatz besonderer Trennungsmittel kaum mehr für erforderlich erachten wird, und ohne diese das Gewicht nur 17,2 bzw. 18,1 g zu betragen braucht. Dabei bleibt dann freilich zu prüfen, ob solche gipsreichen Backpulver erwünscht sind. Die „Richtlinien“ verneinen das, indem sie eine Mindestgrenze für den Gipsgehalt aufstellen, die die Nummern 5 und 6 vom Verkehr ausschließt, auch wenn sie innerhalb des Gewichtes von 18 g hergestellt werden.

Die Nummern 7—10 überschreiten die aufgestellte Gewichtsgrenze von 18 g. Das liegt daran, daß bei ihnen sekundäres Phosphat den Hauptanteil der wirksamen Stoffe ausmacht. Die Brauchbarkeit meines auf S. 331 gemachten Vorschlages, die Zulässigkeit von Phosphat-Backpulver an Hand der Gewichtsgrenze von 18 g in Verbindung mit der Festsetzung eines Höchstgehaltes an Gips (Sulfatrest) zu beurteilen, hängt demnach von der grundsätzlichen Stellungnahme gegenüber der Verwendung gipsreicher Phosphate einerseits und gegenüber dem sekundären Calciumphosphat andererseits ab. Ich stehe auf dem Standpunkt, daß beide nicht verwendet werden sollen, daß also die aufgestellte Norm aufrecht zu erhalten ist.

Gegen einen hohen Calciumsulfatgehalt im Backpulver — mithin auch im benutzten Phosphat — hat man sich sofort gewehrt, als man begann Richtlinien aufzustellen und hat daran trotz der Einwände beteiligter Gewerbetreibender festge-

halten. Demgegenüber wurde geltend zu machen versucht, daß gipsarme Calciumdihydrophosphate nicht zu beschaffen seien. Das Unzutreffende solcher Behauptung ist dadurch erwiesen, daß mir das Phosphat H. S. (II) ohne weiteres von mehreren Seiten aus dem Backpulvergewerbe zur Verfügung gestellt werden konnte, als ich daran ging, Material für die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit zu sammeln. — Ferner hört man zuweilen die merkwürdig anmutende Behauptung, daß zur Herstellung gipshaltiger Calciumdihydrophosphate weniger Schwefelsäure gebraucht würde als zur Herstellung der gipsarmen, und diese Ersparnis an Schwefelsäure sei aus wirtschaftlichen Gründen unter den derzeitigen Verhältnissen sehr angebracht. Solche Behauptung ist aber glatt falsch. Die Bereitung der gipshaltigen Phosphate geschieht nach dem sog. Superphosphat-Verfahren, d. h. nach der Reaktion

Gipsarmes Calciumdihydrophosphat wird nach dem Doppelsuperphosphatverfahren hergestellt, d. h. durch Aufeinanderfolge der beiden Reaktionen

Im einen wie im anderen Falle ist also zur Herstellung von 1 Molekel $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ die gleiche Schwefelsäuremenge, nämlich 2 Molekeln H_2SO_4 , erforderlich.

In letzter Zeit wird schließlich zugunsten der gipshaltigen Phosphate, die auf S. 344 besprochene Wirkung des Calciumsulfats als Kohlendioxydentwickler angeführt, weil sie eine wesentliche Ersparnis an Phosphorsäure (33%) mit sich bringe, auf die man bei der gegenwärtigen Knappheit an Phosphaten bedacht sein müsse. Bei allem Entgegenkommen gegen derartige wirtschaftliche Gesichtspunkte darf man ihnen doch kein zu großes Gewicht einräumen, und man darf um ihrerwillen keiner wesentlichen Verschlechterung viel benutzter Lebensmittel Türe und Tor öffnen. Das würde aber geschehen, wenn man von der Ablehnung der gipshaltigen Phosphate zurückwiche. Ich erörtere das an dem Beispiel der Nr. 5 in der Tafel auf S. 350, einem Beispiele, das sich auf die Verwendung des in der ganzen Frage besonders oft genannten „Tartus“ bezieht.

Nr. 5 würde ohne Trennungsmittel 17,21 g wiegen und 23,7% Sulfatrest (SO_4), entspr. 42,4% Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) enthalten. Was würde nun bei der Umsetzung jener 17,21 g entstehen? Von den darin enthaltenen 5,76 g Calciumsulfat (CaSO_4) werden gemäß Gleichung I und II 4,46 g in der Reaktion verbraucht; der Rest von 1,30 g verbleibt unverändert im Gebäck. Die verbrauchten 4,46 g liefern eine äquivalente Menge des pharmakologisch nicht indifferenten Natriumsulfates, und diese entspricht 10,6 g Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), die im Gebäck enthalten bleiben. Daß eine derartige Anhäufung von Sulfaten höchst unerwünscht ist, darüber besteht an allen maßgebenden Stellen kein Zweifel, und auch ich muß, zufolge erneut vorgenommener Kostproben, meinen alten Einwand¹⁾ aufrecht erhalten, daß das mit solchen gipshaltigen Erzeugnissen bereitete Gebäck einen unangenehmen spezifischen Beigeschmack hat. Man erkennt also, daß die Bedenken gegen die Verwendung gipsreicher Calciumdihydrophosphate — und um des entstehenden Glaubersalzes willen vielleicht sogar erst recht — aufrecht erhalten werden müssen, obwohl das Calciumsulfat bei der Kohlendioxydentwicklung mitwirkt.

Anders geartet sind die Gründe, die gegen die schrankenlose Zulassung der vorzugsweise Calciummonohydrophosphat enthaltenden Phosphate bei der Back-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 44.

pulverbereitung sprechen. Sie sind wesentlich wirtschaftlicher Natur. Man braucht nämlich in Gestalt des Monohydrophosphates genau doppelt so viel Phosphorsäure zur Entbindung einer bestimmten Menge Kohlendioxyd wie in Gestalt des Dihydrophosphates. Die Formeln 2 bzw. 3 auf S. 343 lehren, daß zur Lieferung der Normmenge Kohlendioxyd (2,881 g) bei Verwendung von

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	4,67 g Phosphatrest (PO_4)
CaHPO_4	9,33 g " "

in Wirkung treten müssen. Die Benutzung des Calciummonohydrophosphates zur Backpulverbereitung bedeutet demnach eine Vergeudung an Phosphorsäure; man tritt solchem unzumutbaren Gebrauch entgegen, wenn man Fälle, wie die unter Nr. 7 bis 10 der Tafel auf S. 350 bei der Festsetzung des zulässigen Höchstgewichtes der Backpulvernormalpackung unberücksichtigt läßt.

Im übrigen lehrt Nr. 11 derselben Tafel, daß die ungünstige Beschaffenheit des Calciummonohydrophosphates durch Zusatz von Ammoniumsalzen ausgeglichen werden kann, sodaß man mit derartigen Mischungen (vergl. die zugehörige Analyse IX auf S. 343) Backpulver innerhalb der Gewichtsgrenze von 18 g herzustellen vermag.

Es läßt sich leicht aus den in dieser Arbeit vorgetragenen Entwicklungen die allgemeine Regel ableiten, daß jedes Phosphat bzw. jede Phosphatmischung, deren Kohlendioxydwert nicht unter 0,36 liegt, die Herstellung eines Backpulvers von nicht mehr als 18 g Gewicht gestattet. Damit wäre zugleich eine Norm aufgestellt, nach der die Backpulverfabrikanten die ihnen gelieferten Calciumphosphate auf ihre Eignung prüfen könnten. In gleicher Weise gilt der Satz, daß technische Ammoniumsalze, deren Kohlendioxydwert nicht unter 0,70 liegt, die Herstellung von Ammoniumsalzbackpulvern innerhalb der befürworteten Gewichtsgrenze von 13 g gestatten.

Mit einem Wort muß nunmehr noch vom Hirschhornsalz gesprochen werden. Das Hirschhornsalz $[\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}(\text{NH}_4) + (\text{NH}_4)\text{HCO}_3]$ zerfällt beim Erhitzen glatt in $2\text{CO}_2 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Im Sinne dieses Zerfalls kommt ihm ein Kohlendioxydwert von 0,560 zu. Zur Lieferung von 2,881 g Kohlendioxyd, d. h. der Menge, die in 5,5 g Natriumhydrocarbonat enthalten ist, bedarf man demnach 5,14 g Hirschhornsalz, und daraus folgt, daß das Gewicht eines Hirschhornsalz-Backpulvers, einschließlich zulässigen Trennungsmittels, keinesfalls 6,5 g überschreiten darf.

Regelt man den Verkehr mit Backpulver in der in dieser Arbeit befürworteten Art, so könnte bei der Nahrungsmittelaufsicht nur daraus eine Schwierigkeit erwachsen, daß für die einzelnen Gruppen von Backpulver verschiedene Grenzwerte für das Höchstgewicht vorgeschrieben werden müßten. Ein Hirschhornsalzbackpulver darf nicht mehr als 6,5 g, ein Backpulver aus Ammoniumdihydrophosphat oder Ammoniumchlorid einerseits und aus Natriumhydrocarbonat andererseits darf nicht mehr als 13 g wiegen. Fügt der Hersteller im ersten Falle 11,5 g, im zweiten Falle 5 g tertiäres Calciumphosphat hinzu, so wird der kontrollierende Chemiker bei der qualitativen Prüfung Calcium und Phosphatrest in sehr großen Mengen finden, und so, falls er sich auf diese qualitative Prüfung beschränkt, zu der Meinung gelangen können, daß das Backpulver Calciumphosphate als kohlendioxydaustreibende Stoffe enthält, daß es also zu jener Klasse gehört, für die das Gewicht von 18 g zulässig ist. Er würde dann die, über die im Gewicht von 6,5 bzw. 13 g bereits erhaltene Beschwerde von 20% hinausgehende, weitere Beschwerde mit 11,5 g bzw. 5 g eines unwirksamen Stoffes unbeanstandet durchgehen lassen.

Eine Abhilfe ist verhältnismäßig einfach möglich; es bedarf nur einer quantitativen Ammoniakbestimmung. Hirschhornsalzbackpulver enthält in der für 0,5 kg Mehl bestimmten Packung 2,32 g Ammoniak (NH_3), das Backpulver Nr. 2 der Tafel auf Seite 350 enthält 1,11 g, Nr. 3 0,58 g und Nr. 11 0,42 g Ammoniak (NH_3). Daraus ergibt sich, daß bei Backpulver, in dem Calciumphosphate als kohlendioxid-austreibende Stoffe noch wesentlich mitbeteiligt sind, der Gehalt der Normalpackung an Ammoniak (NH_3) nicht über 0,45 g hinausgeht. Ist dieser Betrag überschritten, so darf der Höchstgewicht-Grenzwert von 18 g der Beurteilung nicht mehr zugrunde gelegt werden, es gilt dann vielmehr die Höchstgewichtsgrenze von 13 g.

6. Ergebnisse der Analyse von Backpulvern des Handels.

Werden die „Richtlinien“ im Sinne der hier begründeten Vorschläge abgeändert, so gestaltet sich die Überwachung des Verkehrs mit Backpulver weit einfacher als bisher. Es bedarf dann, neben der qualitativen Vorprüfung, nur der folgenden einfachen quantitativen Ermittlungen:

1. Feststellung des Durchschnittsgewichtes einer Packung.
2. Bestimmung des Gesamt-Kohlendioxys mittels des Apparates von Tillmans (0,5 g Einwage; der Apparat wird mit 20 ccm halbgesättigter Kochsalzlösung und 5 ccm Salzsäure 1,12 beschickt).
3. Bestimmung des überschüssigen Natriumhydrocarbonats bzw. des demselben entsprechenden Kohlendioxys (nach Seite 335 dieser Arbeit).
4. Bestimmung des Calciumcarbonates, bzw. des demselben entsprechenden Kohlendioxys (nach S. 337 dieser Arbeit).
5. Berechnung des wirksamen Kohlendioxys durch Subtraktion der Werte unter 3 und 4 von dem Werte 2.
6. Bestimmung des Sulfatrestes (in der salzsauren Lösung von 2 g Backpulver).
7. Bestimmung des Ammoniaks (0,7 bis 0,8 g Backpulver werden in einem Destillierkolben mit 250 ccm Wasser angeschlämmt und mit 25 ccm 50 % iger Kalilauge versetzt. Man destilliert bis auf einen kleinen Rest ab, fängt das Destillat in 50 ccm 1,24 % iger Borsäurelösung auf und titriert es mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure gegen Methylorange aus).

Über die Ausführung der unter 5 genannten Berechnung seien noch einige Angaben gemacht. Man findet das wirksame Kohlendioxid, wenn man von dem Gesamt-Kohlendioxid das im Eindampfungsrückstand verbleibende abzieht, das ich in der Folge als „Rest-Kohlendioxid“ bezeichne. Dasselbe zerfällt in einen löslichen und einen unlöslichen Teil, von denen ersterer dem „überschüssigen“ Natriumhydrocarbonat (Wert 3), letzterer dem Calciumcarbonat (Wert 4) entspricht. Den Wert für den unlöslichen Anteil berechnet man nach der auf Seite 337 angegebenen Formel für Calciumcarbonat-Kohlendioxid; bei der Ermittlung des Wertes für den löslichen Anteil bedingt die im Eingang dieser Arbeit erörterte Ungewißheit über den Grad der Aufspaltung, den das Hydrocarbonation beim Eindampfen erfahren hat, zunächst eine gewisse Unsicherheit.

Meine Versuche haben nun gelehrt, daß man für den vorliegenden Zweck¹⁾ der Wahrheit ausreichend nahe kommt, wenn man annimmt, daß im Eindampfungsrückstand Alkali-Sesquicarbonat vorhanden ist (vergl. S. 332), daß also je 1 Millimol maßanalytisch ermitteltes überschüssiges NaHCO_3 nicht etwa dem darin enthaltenen Monocarbonat-Kohlendioxyd, sondern vielmehr dem in $\frac{1}{4}$ Millimol $\text{Na}_4\text{H}_2(\text{CO}_3)_3$ enthaltenen Kohlendioxyd, also 0,75 Millimol CO_2 entspricht. Da diese Menge bei 15° und 760 mm Druck eine Raumerfüllung von 17,7 ccm hat, so braucht man nur den auf Seite 333 dieser Arbeit mit (m — 0,5p) bezeichneten Ausdruck mit 17,7 zu multiplizieren, um das „lösliche“ Rest-Kohlendioxyd in 100 g Backpulver zu finden.

Die Berechtigung der Annahme von Sesquicarbonat im Eindampfungsrückstand geht auch aus folgenden vergleichenden Bestimmungen hervor, die ich an Eindampfungsrückständen anstellte, welche bei der Analyse von Backpulver bzw. bei den auf S. 346 mitgeteilten Versuchen erhalten wurden. Es wurde, außer der maßanalytischen Ermittlung des Natriumhydrocarbonates, noch an einem anderen Teile der Lösung die Bestimmung des durch Salzsäure austreibbaren Kohlendioxyds in Tillmans' Apparat vorgenommen. Das Verhältnis beider Werte entsprach im Durchschnitt zufällig fast genau dem für Sesquicarbonat soeben abgeleiteten theoretischen Wert von 17,7.

Untersuchung der löslichen Carbonate im Eindampfungsrückstand.

Nr.	Gefunden		1 Millimol NaHCO_3 entspricht ccm CO_2
	ccm CO_2	Millimol NaHCO_3	
3	26	1,6	16,3
4	47	3,0	15,7
7	84	3,4	24,7
14	17	0,9	18,9
a	55	4,0	13,8
b	314	20,7	15,2

Mittel 17,4

Die Analysenzahlen gestatten eine Berechnung des Gehaltes des Backpulvers an einigen seiner **Hauptbestandteile**. Auf S. 337 ist bereits angegeben, wie man aus dem „unlöslichen“ Restkohlendioxyd den Gehalt des Backpulvers an Calciumcarbonat berechnen kann. Und da ferner die Differenz zwischen Gesamt-Kohlendioxyd und unlöslichem Rest-Kohlendioxyd dem **ursprünglich vorhandenen Natriumhydrocarbonat** entspricht, so findet man dessen Menge, wenn man jene Differenz mit 0,0036 multipliziert, denn 1 ccm Kohlendioxyd entspricht bei 15° und 760 mm Druck 0,0036 g NaHCO_3 . Bei diesen Auswertungen der Analysenergebnisse muß man sich freilich daran erinnern, daß infolge der auf S. 345 erwähnten Nebenreaktionen nicht alles gefundene Calciumcarbonat primärer Bestandteil des Backpulvers war, daß es

¹⁾ D. h. für die Einsetzung als Subtrahend bei der Berechnung des wirksamen Kohlendioxyds. Der absolute Fehler in der Umrechnung des Titrierergebnisses auf ccm CO_2 bedeutet nur einen kleinen prozentischen Fehler gegenüber dem großen Betrage des wirksamen Kohlendioxyds. Die Empfehlung solcher Berechnung an dieser Stelle stellt sonach keinen inneren Widerspruch mit S. 332 dar, wo die Ermittlung des Natriumhydrocarbonat-Überschusses aus dem CO_2 -Wert für ungenau erklärt wurde.

sich vielmehr zu einem kleinen Teil erst auf Kosten des Natriumhydrocarbonates gebildet hat. Man findet also den Gehalt an Calciumcarbonat um ein geringes zu hoch, den an Natriumhydrocarbonat etwas zu niedrig.

Endlich kann man natürlich den Gehalt des Backpulvers an **Calciumsulfat** (CaSO_4) aus dem für Sulfatrest (SO_4) gefundenen Werte durch Multiplikation mit 1,417, den Gehalt an Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durch Multiplikation mit 1,792 ableiten.

Ehe ich zur Mitteilung meiner in dieser Art ausgeführten Backpulveranalysen schreite, seien kurz noch zwei andere analytische Verfahren besprochen: die Bestimmung der Triebkraft nach Kallir und diejenige des Gesamt-Phosphatrestes auf maßanalytischem Wege.

J. Kallir¹⁾ empfahl zur annähernden Bestimmung der Triebkraft 5 g Backpulver mit Wasser zu behandeln, zur Trockne einzudampfen, bei 120—125° zu trocknen und den erlittenen Gewichtsverlust festzustellen. Kallir war sich vollauf bewußt, daß die so gefundenen Werte durchaus nicht mit dem Betrage des wirksamen Kohlendioxyds identisch sind; er durfte aber mit Recht annehmen, daß — abgesehen von Ausnahmefällen, z. B. der Gegenwart von dem sehr krystallwasserreichen Alaun — ein Parallelismus herrschen müsse, auf Grund dessen die Ergebnisse solcher Arbeit unter sich vergleichbare Zahlen und damit ein brauchbares relatives Maß für die Beurteilung darstellen. In diesem Sinne ist das Verfahren vielfach herangezogen, und es sind allseitig günstige Erfahrungen damit gemacht worden. Für die Prüfung eines Backpulvers gemäß den Richtlinien reichen aber solche relative Vergleichszahlen nicht aus, denn die Richtlinien fordern einen bestimmten absoluten Gehalt an wirksamem Kohlendioxyd. Da ist es nun nicht ohne praktische Bedeutung, daß auf Grund einer stöchiometrischen Beziehung dieser Gehalt häufig mit großer Annäherung aus dem nach Kallir ermittelten Trockenverlust berechnet werden und damit das Verfahren auch für die orientierende Bestimmung der wirklichen Triebkraft herangezogen werden kann.

Aus den Gleichungen 1—5 und I—IV auf S. 343 und 344 geht hervor, daß bei der Umsetzung der Backpulverbestandteile neben CO_2 immer H_2O entsteht, und daß diese Stoffe in dem stets gleichen Molekel-Verhältnis 1:1 aus der Reaktion hervorgehen, daß neben 44,00 Teilen Kohlendioxyd also immer 18,02 Teile Wasser entstehen. Abgesehen von hygroskopischem Wasser und Krystallwasser, sind demnach bei dem nach Kallir ermittelten Trockenverlust von je (44,00 + 18,02) Teilen nur 44,00 Teile auf wirksames Kohlendioxyd zurückzuführen. Man erhält folglich das letztere, wenn man den Trockenverlust mit $\frac{44,00}{44,00 + 18,02} = 0,709$ multipliziert. Enthält das Backpulver Ammoniumsalze, so ist selbstverständlich das gefundene Ammoniak zuvor von dem Trockenverluste abzuziehen.

Natürlich wird bei solcher Berechnung auch der 0,709-fache Betrag der im Backpulver enthaltenen Feuchtigkeit als wirksames Kohlendioxyd mitbestimmt. Nach E. Gerber²⁾, der den Feuchtigkeitsgehalt von 22 Backpulvern durch Trocknen im Exsiccator bis zum gleichbleibenden Gewicht ermittelte, beträgt derselbe im Durchschnitt etwa 2,2%; man wird demnach in der Regel etwa 1,6% wirksames Kohlendioxyd mehr finden, als tatsächlich vorhanden ist. Viel größer wird der Fehler dann,

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

²⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 391.

wenn krystallwasserreiche Salze, wie z. B. Alaun, im Backpulver enthalten sind; in solchen Fällen versagt das Verfahren, wie Kallir selbst schon angab. Ich gebe hier die Ergebnisse derartiger Berechnungen wieder, die sich auf einige von A. Beythien, H. Hempel und P. Pannwitz¹⁾ untersuchte Mischungen beziehen.

Triebkraftbestimmung nach Kallir.

Zusammensetzung der Mischung	Trocken- verlust nach Kallir	Aus dem Trocken- verlust berechneter Gehalt an wirksamem CO ₂	Wirklich vorhandener
	%	%	%
Natriumhydrosulfat + Natriumhydrocarbonat	31,85	22,6	21,05
Natriumhydrosulfat + Calciumcarbonat	10,25	7,3	7,96
Kalialaun + Natriumhydrocarbonat	42,70	30,3	20,05
Kalialaun + Calciumcarbonat	22,48	15,9	6,95

Ergänzt durch die empfohlene Berechnung kann demnach Kallir's Verfahren in vielen Fällen zu einer ersten Orientierung brauchbare Werte für den Gehalt an wirksamem Kohlendioxyd liefern.

Eine Ermittlung des Gehaltes an **Gesamt-Phosphatrest** ist im allgemeinen entbehrlich. Will sie der Chemiker dennoch vornehmen, so kann er sich auch in diesem Falle des maßanalytischen Verfahrens von B. Pfyl bedienen, nur muß er dabei wiederum in Rücksicht ziehen, daß die Gegenwart von Tartraten und von Ammoniumsalzen störend wirken kann. Das Hindernis wird beseitigt, wenn man das Backpulver vor der Analyse glüht, weil hierdurch die Tartrate zerstört werden und der Ammoniumrest als Ammoniak ausgetrieben wird. Da hierbei Pyrophosphate und Metaphosphate entstehen können, müssen dieselben durch eine geeignete Behandlung mit Säure wieder in Orthophosphate zurückgeführt werden. Demnach ergibt sich folgende Arbeitsweise.

0,4—0,5 g des Backpulvers werden in einem Platintiegel eine halbe Stunde über dem Bunsen-Brenner geglüht. Nach dem Erkalten nimmt man mit warmer 10 %-iger Salzsäure auf, spült in eine Porzellanschale über und dampft darin auf dem Wasserbade zur Trockne. Dann befeuchtet man mit 15 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 und dampft abermals zur Trockne. Den Rückstand löst man in etwa 5 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und spült mit Wasser in einen Titrierkolben über. Die Lösung, deren Menge nicht mehr als etwa 25 ccm beträgt, wird mit 2 Tropfen Methylorangefärbung und sodann mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge bis zur entschiedenen Gelbfärbung versetzt, worauf man tropfenweise wieder $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure zugibt, bis die nelkenbraune Umschlagfarbe erreicht ist. Hierauf fügt man 40 ccm 40 %-iger Calciumchloridlösung zu und titriert in bekannter Weise nach Pfyl's Vorschrift mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge gegen Phenolphthalein aus. Jeder ccm dabei verbrauchter $\frac{1}{10}$ N.-Lauge entspricht 0,004752 g PO₄.

Ich habe an einigen Backpulvern vergleichende Bestimmungen nach diesem Verfahren und gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode vorgenommen und hierbei folgende Ergebnisse für den Gehalt an Phosphatrest erhalten:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 382.

	Maßanalytisch	Gewichtsanalytisch
Nr. 3	32,2 %	31,90 %
, 4	30,0 „	30,31 „
, 7	33,2 „	33,34 „

Die Übereinstimmung ist demnach für praktische Zwecke sehr befriedigend.

Nach den im ersten Teile dieses Abschnittes 5 angegebenen Methoden habe ich 15 verschiedene Sorten Backpulver analysiert, die ich im Oktober 1918 in München in Spezereigeschäften eingekauft habe; die Ergebnisse teile ich in folgender Tafel mit.

Analysen von verschiedenen Backpulvern.

Laufende Nr.	Gewicht einer Packung		Eine Packung liefert ccm CO ₂				Eine Packung enthält NaHCO ₃ -Überschuß g	Prozentgehalt an CaCO ₂	Prozentgehalt an SO ₄
	auf der Packung angegeben g	wirkliches Gewicht g	insgesamt	Rest-CO ₂		wirksames CO ₂			
				wasserlöslich	unlöslich				
1	12	11,55	1913	15	268	1630	0,07	9,9	4,22
2	18	17,18	1883	116	343	1424	0,55	8,5	0,64
3	13	13,78	1421	126	92	1203	0,60	2,8	5,92
4	16	16,17	1597	290	115	1192	1,38	3,0	0,80
5	—	9,28	1592	109	442	1041	0,52	20,2	0,31
6	11	8,85	1148	171	0	977	0,81	0	0,26
7	15	14,88	929	0	22	907	0	0,6	0,72
8	10	10,00	1613	632	71	907	3,0	3,1	0,24
9	15	14,38	3915	2445	677	793	11,6	20,1	0,15
10	12—14	11,55	1108	0	409	699	0	15,1	0,14
11	18	14,73	1766	278	1056	432	1,32	30,4	0,80
12	15	14,98	3247	640	2242	365	3,04	63,6	8,22
13	18	11,96	1116	79	704	333	0,37	25,0	0,71
14	12	8,88	295	10	131	154	0,05	6,3	6,10
15	14	2,92	546	4	561	0	0,20	81,7	0

In einigen dieser Erzeugnisse wurde auch der Gehalt an Phosphatrest (PO₄) und an Ammoniak (NH₃) ermittelt; die Ergebnisse sind in folgender Tafel enthalten.

	Phosphatrest (PO ₄)	Ammoniak (NH ₃)
Nr. 1	8,8 %	6,54 %
, 3	32,2 „	2,13 „
, 4	30,0 „	1,87 „
, 7	33,2 „	1,36 „

Die mitgeteilten Befunde geben ein sehr trübes Bild von den Verhältnissen auf dem Backpulvermarkt. Obwohl die meisten Proben, laut Datumausweis auf der Verpackung, mehrere Monate nach Erlaß der Richtlinien vom 8. April 1918 hergestellt waren, entsprach nur eine einzige den Anforderungen derselben völlig, eine zweite wenigstens noch nahezu. Es sind das die Proben Nr. 2 und 3, bei denen bei letzterer nur der Gehalt an Sulfatrest die zulässige Grenze um ein geringes überschreitet. Probe Nr. 1 enthält zu viel wirksames Kohlendioxyd, Probe Nr. 4 zu viel überschüssiges Natriumhydrocarbonat (1,38 g). Alle anderen Proben sind zu arm an wirksamem Kohlendioxyd; ihr Gehalt daran geht bis zu erstaunlich niedrigen Beträgen, die allen Anforderungen an Triebkraft Hohn sprechen, ja in einem Falle (Nr. 15) sogar bis auf 0 herab. Im übrigen enthalten die Proben Nr. 8, 9, 11 und 12 viel zu viel überschüssiges Natriumhydrocarbonat, die Proben Nr. 11, 12 und 15 ent-

schieden zu viel Calciumcarbonat, die Proben Nr. 12 und 14 endlich zu viel Sulfatrest (Calciumsulfat).

Verfolgt man die Zusammensetzung der Proben im einzelnen, indem man in der zuvor angegebenen Weise den Gehalt an Natriumhydrocarbonat, Calciumcarbonat und Calciumsulfat berechnet, so findet man zum Teil erstaunliche Ergebnisse. Ich führe folgende Beispiele an:

	Nr. 9	Nr. 12	Nr. 15
NaHCO ₃ . .	80 %	24 %	0 %
CaCO ₃ . . .	20 „	64 „	82 „
CaSO ₄ . . .	0,2 „	12 „	0 „

Diese Backpulver enthalten überhaupt keine kohlendioxydaustreibenden Bestandteile; bei Nr. 9 und Nr. 12 beruht die geringe Triebwirkung lediglich auf dem entweichenden Anteil des halb gebundenen Kohlendioxyds des Natriumhydrocarbonates. Das merkwürdigste Erzeugnis ist aber Nr. 15. Es besteht ganz überwiegend aus Calciumcarbonat und enthält gar kein wirksames Kohlendioxyd, und statt des auf der Umhüllung angegebenen Gewichtes von 14 g wog der Inhalt im Durchschnitt nur 2,92 g. Die Probe war als „Dr. A's Hirschhornbackpulver“ bezeichnet; vielleicht darf man annehmen, daß sie ursprünglich eine Mischung von Calciumcarbonat mit Hirschhornsalz war und daß das letztere während der Lagerung beim Krämer sich vollständig verflüchtigt hatte. Das würde auch eine Erklärung für das starke Mindergewicht gegenüber dem auf der Packung angegebenen geben.

Jedenfalls beweisen diese Untersuchungsergebnisse aufs neue, wie notwendig die Aufstellung von Richtlinien war und wie dringend erforderlich ihre strenge Durchführung ist.

Bei vorliegenden Untersuchungen wurde ich von Herrn Nahrungsmittelchemiker M. Landauer und von Fräulein E. Baar unterstützt; ich danke denselben auch an dieser Stelle für ihre verständnisvolle und geschickte Mitwirkung.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Arbeit bringt die Beschreibung eines neuen maßanalytischen Verfahrens zur Bestimmung des überschüssigen Natriumhydrocarbonates in Backpulver.

2. Ferner wird ein maßanalytisches Verfahren zur technischen Analyse der zur Backpulverfabrikation dienenden Phosphate beschrieben, und es werden die Analysen von 9 derartigen Phosphaten mitgeteilt.

3. Die für die Backpulverumsetzung maßgebenden Reaktionen zwischen Phosphaten und Natriumhydrocarbonat werden besprochen. Dabei wird insbesondere der Einfluß hervorgehoben, den die Gegenwart von Calciumsulfat auf den Ablauf der betreffenden Reaktionen ausübt.

4. Es werden Grenzwerte für das Höchstgewicht je einer für 0,5 kg Mehl bestimmten Backpulverpackung aufgestellt.

5. Ein Gang der quantitativen Backpulveranalyse mittels einfacher technischer Verfahren wird mitgeteilt, und es werden die nach demselben gefundenen Ergebnisse der Prüfung von 15 verschiedenen Backpulvern wiedergegeben.

6. Alle diese Untersuchungen dienen als Unterlagen für die Aufstellung einiger Vorschläge zur Abänderung der „Richtlinien“ vom 8. April 1918¹⁾.

¹⁾ Dieselben sind in ihrem wesentlichen Inhalt bei der Abänderung und Ergänzung der Richtlinien vom 30. September 1919 berücksichtigt worden.