Die salzfreie Asche ist beim Käse eine ziemlich beständige Größe; sie bewegt sich zwischen 1,5—2,6 % der Käsetrockenmasse.

Von allen Bestandteilen des Käses ist der Prozentgehalt an Wasser am größten. Gewöhnlich wird der junge Käse nur schwach gepreßt, so daß er einen großen Teil des Wassers zurückbehält.

Nach ihrem Gehalt an Wasser kann man die untersuchten Käse in folgende Gruppen einteilen:

20—25 %	Wasser	. .	6 Proben	=	4,5 %	der Gesamtzahl
25—30 %	„	. .	15 „	=	11,2 %	„ „
30—35 %	„	. .	19 „	=	14,2 %	„ „
35—40 %	„	. .	31 „	=	23,1 %	„ „
40—45 %	„	. .	33 „	=	24,6 %	„ „
45—50 %	„	. .	19 „	=	14,2 %	„ „
50—60 %	„	. .	11 „	=	8,2 %	„ „

Im Vorstehenden wurden im allgemeinen die Eigenschaften des sog. Weißkäses beschrieben. Außer diesem wird in Bulgarien noch ein anderer Käse, der Kaschkawal, zubereitet, der in Friedenszeit einen großen Absatz im Auslande fand und in Geschmack und Dauerhaftigkeit manchen europäischen Käsearten gleichkommt. Über seine Zusammensetzung und Eigenschaften ist bisher nur wenig gearbeitet worden.

Über die Bestimmung der Kohlensäure und des Carbonates in Backpulvern.

Von

G. Rupp und E. Wohnlich.

Mitteilung aus der Großh. Lebensmittelprüfungsstation der Technischen Hochschule Karlsruhe.

[Eingegangen am 4. August 1918.]

In den vom Kaiserlichen Gesundheitsamte herausgegebenen „Richtlinien für die Beurteilung von Ersatzlebensmitteln“ sind für Backpulver unter B 1a folgende Bestimmungen aufgestellt:

„Backpulver, deren gasentwickelnder Bestandteil Natriumbicarbonat ist, sollen in der für 0,5 kg Mehl bestimmten Menge Backpulver wenigstens 2,35 und nicht mehr als 2,85 g wirksames Kohlendioxyd sowie soviel kohlen-säure austreibende Stoffe enthalten, daß bei der Umsetzung rechnerisch nicht mehr als 0,8 g Natriumbicarbonat im Überschuß verbleiben“.

Mit dieser Bestimmung ist ausgedrückt, wie ein Backpulver in bezug auf seinen Kohlensäuregehalt beschaffen sein soll; sie gibt in erster Linie dem Hersteller von Backpulver die Norm an, nach welcher er die Zusammensetzung seines Backpulvers aus den ihm in ihrer Wirkung bekannten Einzelbestandteilen zu treffen hat.

In welcher Weise bei der Untersuchung von Backpulvern verfahren werden soll, darüber geben die Richtlinien keine Auskunft; sie überlassen dies dem Ermessen des einzelnen Analytikers. Mit obiger Definition allein kann der Analytiker nichts an-

fangen; er kann keinerlei Berechnungen anstellen, denn er sieht sich in den meisten Fällen einem Erzeugnis unbekannter Zusammensetzung gegenüber.

Bei der Wichtigkeit, welche die Backpulver unter den heutigen Verhältnissen erlangt haben, wäre es daher erwünscht gewesen, wenn die Richtlinien nicht nur über die Zusammensetzung der Backpulver, sondern auch über den einzuschlagenden Weg bei der Untersuchung solcher im Interesse der Einheitlichkeit des Untersuchungsverfahrens allgemein gültige Anhaltspunkte gegeben hätten.

Wie die verschiedenen Veröffentlichungen in letzter Zeit zeigen, gehen die Meinungen hierüber auseinander, zweifellos werden auch je nach der Art des Untersuchungsverfahrens voneinander abweichende Ergebnisse erhalten.

Der Zweck der folgenden Ausführungen ist, einen Analysengang anzugeben, nach welchem man einwandfrei und auf einfache Weise die für die Beurteilung erforderlichen Werte erhält.

Bei der Untersuchung eines Backpulvers im Sinne der in den Richtlinien bezüglich des Kohlensäurewertes festgesetzten Bestimmungen treten folgende beiden Fragen auf:

1. Wieviel wirksame Kohlensäure entwickelt das Backpulver?
2. Wie groß ist der Carbonatüberschuß nach der Umsetzung?

Zunächst ist festzulegen, was versteht man unter wirksamer Kohlensäure bzw. unter welchen Verhältnissen soll die Umsetzung stattfinden? Dieser Punkt bedarf einer Erörterung, weil man darüber verschiedener Auffassung sein kann, und weil davon letzten Endes ja auch die Analysenergebnisse wesentlich beeinflusst werden können.

Als wirksame Kohlensäure ist offenbar diejenige anzusehen, welche bei der Vorbearbeitung des betreffenden Gebäckes, bei der Einteigung, sowie bei dem Backprozeß sich entwickelt, mithin diejenige Kohlensäure, welche sowohl durch die Einwirkung der sauren Bestandteile des Backpulvers, als auch während des Backens durch die Hitze zur Entwicklung gelangt.

Durch einen Backversuch die wirksame Kohlensäure ermitteln zu wollen, dafür besteht kein analytisch brauchbares Verfahren. Man muß deshalb einen Vorgang wählen, der dem Backverfahren möglichst nahe kommt. Tillmans und Heublein¹⁾ lassen zu diesem Zweck 0,5 g Backpulver mit 10 ccm Wasser in einer Porzellanschale aufkochen und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampfen. Schellbach und Bodinus²⁾ lassen nur ganz kurze Zeit in wässriger Aufschwemmung kochen und leiten dabei die entweichende Kohlensäure in Kalilauge ein. Es will uns scheinen, als ob man auf diese Weise nur einen Teil der wirksamen Kohlensäure zur Austreibung bringt, denn, wie Versuche gezeigt haben, geben Backpulver beim Kochen in wässriger Aufschwemmung längere Zeit hindurch Kohlensäure ab.

Um aber bei zu niedrig befundenem Gehalt an wirksamer Kohlensäure etwaigen Einwendungen von vornherein zu begegnen, dürfte es ratsam erscheinen, die Versuchsanordnung so zu treffen, daß ein Höchstmaß von wirksamer Kohlensäure sich ergibt.

Wir möchten deshalb vorschlagen, als wirksame Kohlensäure diejenige Kohlensäure anzusehen, welche sich bei halbstündigem Kochen des Backpulvers in wässriger Aufschwemmung entwickelt. In ähnlicher

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 358.

²⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 236.

Weise verfahren auch Beythien, Hempel und Pannwitz¹⁾, Fr. Bolm²⁾ und Th. Umbach³⁾. Versuche haben ergeben, daß das, was man als wirksame Kohlensäure ansprechen kann, sich dabei verflüchtigt; auch dürfte das halbstündige Kochen in wässriger Aufschwemmung dem Einteig- und Backprozeß noch am ehesten angepaßt sein.

Nach Feststellung der Begriffe „wirksam“ und „Umsetzung“ im Sinne der Richtlinien gestaltet sich die Ermittlung der wirksamen Kohlensäure und des nach der Umsetzung noch vorhandenen Carbonatüberschusses im Prinzip in folgender Weise:

Man bestimmt

1. die Gesamt-Kohlensäure des Backpulvers; danach kocht man
2. eine abgewogene Menge des Backpulvers (in unten noch näher bezeichneter Weise) eine halbe Stunde lang in wässriger Aufschwemmung und ermittelt dann in dieser Auskochung abermals den Kohlensäuregehalt; dieser stellt die nach der Umsetzung noch verbliebene Kohlensäure dar.
3. Die Differenz von Gesamt-Kohlensäure und verbleibender Kohlensäure bildet die wirksame, d. h. die bei der Umsetzung (Auskochung) flüchtig gewordene Kohlensäure.

Liegt ein Backpulver vor, dessen Kohlensäureträger nur Natriumbicarbonat ist — was zuvor qualitativ zu ermitteln ist —, so sind mit diesen beiden Bestimmungen die Werte für wirksame Kohlensäure und zugleich auch für den Bicarbonatüberschuß gegeben, denn die nach 2. ermittelte Kohlensäure stammt von dem nach der Umsetzung noch vorhandenen Natriumcarbonat her; sie braucht nur auf Natriumbicarbonat umgerechnet zu werden.

Liegt aber ein Backpulver vor, welches neben Natriumbicarbonat auch noch Calciumcarbonat enthält, und dies ist heute in der Regel der Fall, so verbleibt in der Auskochung neben Natriumcarbonat auch noch Calciumcarbonat. Da die Frage aber nur nach dem Natriumcarbonat-Überschuß gestellt ist, so hat man noch eine Trennung dieser beiden Bestandteile vorzunehmen. Dies geschieht in einfacher Weise dadurch, daß man nach der Auskochung den Rückstand (bestehend aus Calciumcarbonat und meistens Calciumphosphat) quantitativ abfiltriert und im Filtrückstand sowie im Filtrat die Kohlensäure bestimmt.

Letzteres ergibt umgerechnet den Gehalt an Natriumbicarbonat, ersteres den Gehalt des nach der Umsetzung noch vorhandenen Calciumcarbonats.

Die Summe dieser beiden an Natrium und Calcium gebundenen Mengen Kohlensäure ergibt die verbleibende Kohlensäure, diese von der ermittelten Gesamt-Kohlensäure abgezogen, ergibt die wirksame Kohlensäure.

Die verbleibende Kohlensäure kann man natürlich auch in diesen Fällen direkt bestimmen wie oben bei 3. bei den reinen Natriumbicarbonatbackpulvern, doch kann diese direkte Bestimmung hier, abgesehen vom Zweck der Kontrolle, ausfallen, da eine Zerlegung der zurückgebliebenen Carbonate des Natriums und Calciums wegen der Bestimmung des an Natrium gebundenen Teiles notwendig doch erfolgen muß.

Die Untersuchung eines Backpulvers, das neben Natriumbicarbonat auch noch Calciumcarbonat enthält, ist demnach in folgender Weise auszuführen:

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 374.

²⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 416.

³⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 420.

1. Bestimmung der Gesamt-Kohlensäure.
2. Auskochen des Backpulvers und Filtrieren und danach
3. Kohlensäurebestimmung im Filtrat, sowie
4. Kohlensäurebestimmung im Rückstand.

Die nach 3. gefundene Kohlensäure, umgerechnet auf Natriumbicarbonat, ergibt den nach der Umsetzung noch vorhandenen Natriumbicarbonatüberschuß; Kohlensäure $3 + 4$ ist die verbleibende Kohlensäure; diese, abgezogen von der Gesamt-Kohlensäure, also $1 - (3 + 4)$, ergibt die wirksame Kohlensäure des Backpulvers.

Wir halten es nicht für angebracht, bei derartigen Kohlensäurebestimmungen, wie sie in Backpulvern notwendig sind, von neuen Methoden zu sprechen. Die Methoden der Kohlensäurebestimmung sind altbekannt. Man bestimmt die Kohlensäure entweder gewichtsanalytisch durch Austreiben oder durch Absorption in Kalilauge bzw. Natronkalk, maßanalytisch oder volumetrisch. Bei den Kohlensäurebestimmungen in Backpulvern kommt es nur auf eine zweckmäßige Auswahl und Anwendung dieser durch die analytische Chemie längst festgelegten Methoden an und es kann sich bei neuen Vorschlägen höchstens um eine zweckentsprechende Abänderung einer solchen handeln.

Tillmans und Heublein¹⁾ haben einen besonderen Apparat konstruiert; die in dem Apparat sich entwickelnde Kohlensäure verdrängt eine bestimmte Menge Kochsalzlösung, deren Volumen gemessen wird. Der Apparat vermag gute Dienste zu leisten zur Prüfung eines Backpulvers auf seine Triebkraft im allgemeinen, zur Ermittlung genauer analytischer Werte jedoch, wie es die in den Richtlinien für Backpulver festgesetzten Grenzzahlen erforderlich machen, wird diese Versuchsanordnung sich weniger eignen.

In noch höherem Maße trifft dies für die von Schellbach und Bodinus²⁾ angegebene Art der Kohlensäureaustreibung und Absorption durch kurzes Erhitzen in einem Kölbchen und Auffangen der Kohlensäure in Kalilauge und titrimetrische Ermittlung des Carbonatgehaltes zu, an der auch Tillmans und Heublein³⁾ Kritik geübt haben. Es wurde oben schon darauf hingewiesen, daß bei kurzem Erhitzen nur ein Teil der wirksamen Kohlensäure weggeht. Weitere Schwierigkeiten verursacht in dieser Beziehung der Umstand, daß Ammoniumsalze enthaltende Backpulver beim Kochen längere Zeit hinfort reichliche Mengen Ammoniak entwickeln. Bolm⁴⁾ kocht das Backpulver unter Durchsaugen kohlensäurefreier Luft eine halbe Stunde lang in einem Kölbchen mit gut wirkendem Destillationsaufsatz aus und fängt die entweichende Kohlensäure in Natronkalkröhren auf.

Um dem Umstand zu begegnen, daß bei Ammoniumsalze enthaltenden Backpulvern das völlige Austreiben der Kohlensäure durch das zurücktropfende ammoniakhaltige Kondenswasser hindurch zum Teil verhindert oder doch erschwert wird, leitet Th. Umbach⁵⁾ die beim Auskochen entweichende Kohlensäure, ehe sie zur Absorption in einen Kaliapparat gelangt, noch durch kochende verdünnte Schwefelsäure, die sich

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917, **34**, 358.

²⁾ Diese Zeitschrift 1918, **35**, 236.

³⁾ Diese Zeitschrift 1918, **35**, 257.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1918, **35**, 416.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 1918, **35**, 420.

in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen befindet. Für eine Kohlensäurebestimmung auf diese Weise ist ein umständlicher Apparataufbau erforderlich; außerdem nimmt eine derartige Kohlensäurebestimmung einschließlich Auskochen über zwei Stunden in Anspruch.

In den vorerwähnten Abhandlungen ist in erster Linie auf die Bestimmung der Triebkraft eines Backpulvers Rücksicht genommen; hierbei kann man unter Umständen mit einer Kohlensäurebestimmung, d. h. derjenigen Kohlensäure, welche sich beim Auskochen des Backpulvers in wässriger Aufschwemmung entwickelt, auskommen. Die Untersuchung eines Backpulvers in Hinsicht auf die in den Richtlinien für wirksame Kohlensäure und Carbonatüberschuß festgesetzten Grenzzahlen erfordert jedoch nach den obigen Ausführungen eine etwas weitergehende Zergliederung; sie läßt sich nicht in einer Operation ausführen.

Die Apparatur für die bei Backpulvern auszuführenden Kohlensäurebestimmungen muß so beschaffen sein, daß sie nicht allein völlig einwandsfreie analytische Werte ergibt, den Ammoniakverlust der Ammoniumsalze enthaltenden Backpulver beim Erhitzen und die dadurch etwa bedingten Fehler ausschaltet, sondern auch die Kohlensäure in ihren verschiedenen Formen — Gesamt-Kohlensäure, wirksame, unwirksame Kohlensäure — zu ermitteln, sowie auch spezielle Fragen, Bestimmung des Vortriebes, des Nachtriebes unter Berücksichtigung von Temperatur und Zeit zu beantworten gestattet.

Ein Apparat, der alle diese Forderungen in vollkommenster Weise erfüllt, der jederzeit ohne besonderen Aufbau zur Hand ist und in wenigen Minuten eine Kohlensäurebestimmung auszuführen gestattet, ist der altbekannte Geißler'sche Apparat. Für die vorliegenden Zwecke eignet sich derselbe ganz besonders in der von Erdmann angebrachten Abänderung, wie er als Geißler-Erdmann'scher Kohlensäurebestimmungsapparat käuflich ist. Während bei dem alten Geißler'schen Apparate der die vorgelegte Schwefelsäure enthaltende Glasteil an das Entwicklungsgefäß angeschmolzen ist und bei unvorsichtiger Handhabung die Schwefelsäure leicht zurücksteigen kann, ist dies bei der Erdmann'schen Verbesserung infolge der Form des Schwefelsäureglasteiles nicht möglich; außerdem kann letzterer abgenommen werden, was den Vorteil bietet, daß man das halbstündige Auskochen des Backpulvers in dem Entwicklungsgefäß des Apparates selbst vornehmen kann; bei der alten Form des Geißler'schen Apparates läßt sich dies nicht ausführen.

Seitdem die quantitative Untersuchung von Backpulvern durch die in den Richtlinien aufgestellten bestimmten Forderungen in den Vordergrund getreten ist, benutzen wir diesen einfachen Apparat, wie ihn auch Beythien, Hempel und Pannwitz¹⁾ zur Bestimmung der austreibbaren Kohlensäure anwenden.

Öfters schon geäußerte Bedenken gegen die Anwendung des Geißler'schen Apparates veranlassen uns, was sonst durchaus überflüssig erschiene, auf eine für die vorliegenden Zwecke geeignete Handhabung des Apparates kurz hinzuweisen.

Hat man einen Niederschlag mitsamt dem Filter in den Apparat zu bringen, so legt man das Filter entsprechend zusammen und stößt dann mittels eines fein ausgezogenen Glasstabes an der Spitze des Filters, wo die Hauptmasse des Niederschlages sitzt, anfangend kleine Teile des Filters nach und nach in die Öffnung

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917. 34, 374.

hinein; etwa am Rande hängen gebliebene Reste können mit der Spritzflasche abgespritzt werden.

Die Absaugevorrichtung, d. h. ein mit der Saugpumpe verbundenes Gummischläuchchen, bringt man mittels Glasrohrs und einer an einem Stativ befestigten Klammer derart an, daß der Apparat durch die Schwere des Gummischläuchchens nicht umgerissen werden kann.

Man beginnt schon bei der Einwirkung der zufließenden Säure auf die Carbonate mit schwachem Absaugen und reguliert den durchgehenden Luftstrom, insbesondere während des Erhitzens, mit den Fingern. Ein Überlaufen der Flüssigkeit aus dem Apparat oder ein Zurücksteigen der Schwefelsäure (bei der alten Form des Geißler'schen Apparates) läßt sich auf diese Weise durch Ab- und Zugeben des Druckes viel leichter vermeiden als mittels einer Klemmschraube. Nach Beendigung des Erhitzens, das nur einige Minuten in Anspruch nimmt, reguliert man dann den Gasstrom mittels der am Gummischläuchchen zuvor schon angebrachten Klemmschraube und läßt bis zum Erkalten Luft durchströmen, während dessen der Apparat keiner weiteren Aufsicht mehr bedarf.

Die Ermittlung des wirksamen Kohlendioxydes und des Carbonatüberschusses in Backpulvern gemäß obigen Ausführungen mit Hilfe des Geißler'schen bezw. Geißler-Erdmann'schen Apparates gestaltet sich folgendermaßen:

Gesamt-Kohlensäure.

Man wägt ungefähr 1 g des Backpulvers ab, bringt es in den trockenen Apparat, läßt die Säure zufließen und führt dann die Operation in der bekannten Weise zu Ende.

Unwirksame Kohlensäure und Carbonatüberschuß.

A. Bei Backpulvern, welche neben Natriumbicarbonat noch Calciumcarbonat enthalten, wägt man ungefähr 2 g ab, übergießt in einem Becherglase von etwa 100 ccm Inhalt mit etwa 30 ccm Wasser, erhitzt langsam bei aufgelegtem Uhrglase bis die Haupteinwirkung vorüber ist und läßt dann eine halbe Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers kochen. Nun filtriert man ab, wäscht bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit heißem Wasser aus, bringt den Rückstand (Calciumcarbonat und in der Regel auch Calciumphosphat enthaltend) samt Filter wie oben angegeben in den Apparat und bestimmt den Kohlensäuregehalt. Das Resultat ergibt die als Calciumcarbonat nach der Einwirkung vorhandene Kohlensäure.

Im Filtrat befindet sich die nach der Einwirkung noch vorhandene, an Natrium gebundene Kohlensäure.

Zu ihrer vorläufigen Bestimmung kann man das Filtrat titrieren. Da in der Regel wasserlösliche Alkaliphosphate in demselben sich befinden, welche sich bekanntlich zu Phenolphthalein neutral, zu Methylorange basisch verhalten, so ist als Indikator Phenolphthalein hierbei zu verwenden. Man bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und nimmt zur Titration die Hälfte, gibt einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure hinzu, vertreibt die Kohlensäure durch kurzes Kochen und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge zurück; ehe der Umschlag auf Rot eintritt, kocht man nochmals auf und titriert dann fertig, bis eben Rotfärbung eintritt.

Auf diese einfache Weise erhält man durchaus brauchbare Ergebnisse; man kann sie als vorläufige Bestimmung des Natriumbicarbonatüberschusses ansehen. Wäre auf Grund des Befundes das Backpulver zu beanstanden, so wird man zur Kontrolle die Kohlensäure noch gewichtsanalytisch ermitteln. Man dampft die zweite Hälfte des Filtrates ein, spült den Rückstand in den Geißler'schen Apparat und bestimmt die Kohlensäure in der üblichen Art.

Das so ermittelte Kohlendioxyd, auf Natriumbicarbonat umgerechnet, ergibt den zu bestimmenden Natriumbicarbonatüberschuß des Backpulvers; zählt man es zu dem an Calcium gebundenen Kohlendioxyd hinzu, so erhält man die unwirksame Kohlensäure des Backpulvers.

B. Bei den Backpulvern, welche als Kohlensäureentwickler nur Natriumbicarbonat enthalten, bei welchen somit zur Bestimmung der unwirksamen Kohlensäure bezw. des Natriumbicarbonatüberschusses eine Trennung in an Calcium und Natrium gebundene Kohlensäure nicht erforderlich ist, führt man die halbstündige Auskochung des Backpulvers mit ungefähr 20 ccm Wasser unmittelbar im Geißler-Erdmann'schen Apparat aus, nachdem man die beiden eingeschliffenen Glasteile desselben abgenommen hat. Das verdampfende Wasser ergänzt man in dem Maße, daß nach der Auskochung noch ungefähr 10—20 ccm Flüssigkeit vorhanden sind, und führt dann nach dem Erkalten die Kohlensäurebestimmung in der üblichen Weise zu Ende. Steht nur der ursprüngliche Geißler'sche Apparat zur Verfügung, so nimmt man die Auskochung mit etwa 20 ccm Wasser in einem kleinen Bechergläschen von etwa 50 ccm Inhalt vor und spült dann das Ganze in den Geißler'schen Apparat. Das quantitative Umspülen der beim Auskochen etwa zur Hälfte abgedampften Flüssigkeit aus dem kleinen Bechergläschen mit wenig Wasser aus einer fein ausgezogenen Spritzflasche in den Apparat, ohne daß derselbe zu weit mit Flüssigkeit angefüllt würde, läßt sich unschwer ausführen.

Man kann bei diesen nur Natriumbicarbonat als Kohlensäureentwickler enthaltenden Backpulvern die unwirksame Kohlensäure bezw. den Natriumbicarbonatüberschuß nach der Auskochung als vorläufige Bestimmung auch durch Zurücktiteren eines Säureüberschusses mit Phenolphthalein wie bei den calciumcarbonathaltigen Backpulvern ermitteln. Auch hierbei muß man aber nach der Auskochung wie dort angegeben zunächst von einem etwa vorhandenen Calciumphosphatniederschlag abfiltrieren und gut auswaschen, weil bei Anwesenheit von Calciumphosphat ein beträchtlicher Teil des Säureüberschusses zur Lösung desselben verbraucht und dadurch ein unrichtiges Resultat entstehen würde.

Die Berechnung der Ergebnisse hat nicht, wie sonst üblich, auf Prozente zu geschehen, sondern nach den Bestimmungen der Richtlinien auf die für 1 Pfund Mehl bestimmte Menge Backpulver. In der Regel ist nach der Gebrauchsanweisung auf den Umhüllungen der Backpulver der Inhalt eines Paketes für 1 Pfund Mehl oder dergleichen bestimmt. Man hat deshalb jedesmal zunächst das Gewicht des Inhaltes eines Backpulvers festzustellen.

Beispiel: Ein Backpulver von bekannter Zusammensetzung, neben sauren Bestandteilen 22 % Natriumbicarbonat und 18 % Calciumcarbonat enthaltend. Inhalt des Paketes 17,0 g.

In 17,0 g des Backpulvers sind somit enthalten

$$\begin{array}{rcl} 3,74 \text{ g Natriumbicarbonat} & = & 1,96 \text{ g Kohlendioxyd} \\ \text{und } 3,06 \text{ g Calciumcarbonat} & = & 1,34 \text{ g} \\ \hline & & 3,30 \text{ g Gesamt-Kohlendioxyd.} \end{array}$$

Analyse: Es wurden gefunden in 17,0 g des fraglichen Backpulvers:

Gesamt-Kohlendioxyd	3,22 g
Verbleibendes Kohlendioxyd (direkt bestimmt)	0,54 g
Differenz = wirksame Kohlensäure	2,68 g

Bei der Zerlegung des verbleibenden Kohlendioxyds in an Calcium und an Natrium gebundenes Kohlendioxyd wurde gefunden:

An Calcium gebundenes Kohlendioxyd	0,237 g
An Natrium gebundenes Kohlendioxyd (gewichtsanalytisch)	0,294 g
Verbleibendes Kohlendioxyd	0,531 g
An Natrium gebundenes Kohlendioxyd (titrimetrisch bestimmt)	0,3 g
Natriumbicarbonat-Überschuß mit 0,294 g Kohlendioxyd	0,561 g

Vortrieb.

Will man mit dem Geißler'schen Apparat den sogenannten Vortrieb eines Backpulvers ermitteln, d. h. diejenige Kohlensäure, welche durch die Wirkung der sauren Bestandteile des Backpulvers zur Entwicklung gelangt, und welche der bei der Teigbereitung sich entwickelnden ungefähr entspricht, so gibt man 1—2 g Substanz in den trockenen Apparat, läßt statt Säure Wasser zufließen, saugt die sich entwickelnde Kohlensäure ab und wägt. Will man hierbei noch Aufschluß über Einfluß von Wärme und Zeitdauer haben, so stellt man den Apparat in entsprechend angewärmtes Wasser und kann durch Zwischenwägungen die innerhalb einer bestimmten Zeit entwickelte Kohlensäuremenge erfahren.

Gehalt an Calciumcarbonat.

Im Anschluß an die Bestimmung der wirksamen Kohlensäure und des Bicarbonatüberschusses in Backpulvern seien noch einige Ausführungen zu der Bestimmung des Gehaltes an Calciumcarbonat in Backpulvern gemacht. Nach den Richtlinien für die Beurteilung von Ersatzmitteln ist ein Zusatz von reinem gefälltem Calciumcarbonat bis zu 20% ohne Kennzeichnung zulässig. Dem Analytiker fällt somit die Aufgabe zu, den ursprünglichen Prozentgehalt an Calciumcarbonat in Backpulvern festzustellen. Es erscheint dies als eine einfache Sache, sie ist es aber keineswegs; ja es dürfte unter Umständen in manchen Backpulvern überhaupt nicht möglich sein, den Calciumcarbonatgehalt völlig einwandfrei zu bestimmen.

Man sollte meinen, wenn man das trockene Pulver mit ammoniak- oder natronlaugehaltigem Wasser zur Absättigung der sauren Bestandteile übergießt, so müßte das Calciumcarbonat unangegriffen bleiben, es wäre durch Filtration von den löslichen Carbonaten zu trennen und durch eine Kohlensäurebestimmung des Filtrerrückstandes der Gehalt an Calciumcarbonat leicht zu ermitteln. Auf ähnliche Weise lassen auch Beythien, Hempel und Paunwitz¹⁾ die Bestimmung des Calciumcarbonatgehaltes in Backpulvern ausführen. Die von ihnen angegebenen Analysenbelege beweisen, daß sich aus Backpulvermischungen, welche aus Natriumbisulfat, Natriumbicarbonat und Calciumcarbonat bestehen, der Calciumcarbonatgehalt hiernach bestimmen läßt. Derartige Mischungen kommen aber heutigentags nicht mehr in Betracht; Natriumbisulfat ist nach den Richtlinien als Backpulverbestandteil verboten. Der saure Backpulverbestandteil besteht bei den jetzt im Handel befindlichen Backpulvern in der Regel aus sauren Phosphaten, insbesondere saurem löslichem Ammoniumphosphat und saurem, in Wasser unlöslichem bzw. schwer löslichem Calciumphosphat. In der erwähnten Ab-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1917, 34, 374.

handlung geben die Verfasser an, daß das Verfahren bei Anwesenheit von Calciumsulfat versage, daß hingegen Calciumphosphat keine nennenswerte Störung verursache. Wir haben gefunden, daß bei Backpulvern, welche saure lösliche und unlösliche Phosphate enthalten, die Calciumcarbonatbestimmung auf diese Weise ebenfalls ungenaue Resultate ergeben kann, indem offenbar Umsetzungen des Calciumcarbonats mit den Alkaliphosphaten eintreten. Besser als Ammoniakwasser eignet sich verdünnte Natronlauge, mit welcher man die abgewogene Menge Backpulver übergießt. Es ist nicht empfehlenswert, längere Zeit stehen zu lassen, sondern alsbald zu filtrieren, ganz besonders aber ist ein Erhitzen zu vermeiden, weil sonst eine starke Umsetzung erfolgt, infolge deren man 5—6 % weniger Calciumcarbonat finden kann, als ursprünglich vorhanden war. Wiederholt auf diese Weise ausgeführte Calciumcarbonatbestimmungen haben uns wechselnde, vom richtigen um 1—4 % abweichende Werte ergeben. Wir haben uns daher bemüht, ob nicht noch auf andere Weise der ursprüngliche Calciumcarbonatgehalt sich ermitteln ließe. Wenn eine einwandfreie Bestimmung des Natriumbicarbonats gelänge, so könnte man durch Abzug von der Gesamt-Kohlensäure das Calciumcarbonat berechnen. Aber auch die Natriumbicarbonatbestimmung stößt auf große Schwierigkeiten. Einschütten des trockenen Pulvers in ammoniakhaltiges Wasser, Filtrieren, Eindampfen, Glühen und Titrieren des Natriumcarbonats könnte brauchbare Resultate ergeben, wenn nur Ammoniumphosphat in dem Backpulver vorhanden ist, denn das durch Umsetzung aus Calciumcarbonat mit Ammoniumphosphat etwa sich bildende Ammoniumcarbonat würde beim Glühen verflüchtigt werden, während, wenn andere Alkaliphosphate zugegen sind, Umsetzungen derselben mit Calciumcarbonat eine Erhöhung des Natriumcarbonatgehaltes ergeben würden. Da aber außerdem die Backpulver häufig auch noch Weinstein, Weinsäure und andere organische Stoffe enthalten, so läßt sich wegen der Carbonatbildung aus diesen Stoffen das Bicarbonat auf diese Weise nicht bestimmen. Statt 21 % Natriumbicarbonat wurden in einem solchen Falle 30 % gefunden.

Direktes Glühen, Ausziehen mit Wasser und Titrieren ist aus demselben Grunde ebenfalls nicht anwendbar; außerdem setzt sich Calciumcarbonat in der Glühhitze mit den sauren Phosphaten zum Teil um, bzw. es bildet sich aus dem Calciumcarbonat Calciumoxyd.

Dagegen läßt sich das Natriumbicarbonat und daraus durch Berechnung das Calciumcarbonat zwar nicht sehr genau, aber sehr einfach in folgender Weise bestimmen:

Man gibt die abgewogene Menge, etwa 1—2 g, des Backpulvers in viel Wasser (etwa 150 ccm), zerteilt sie darin rasch und titriert schnell mit $\frac{1}{4}$ N.-Alkalilauge und Phenolphthalein die sauren Bestandteile weg, bis zur vorübergehend bleibenden Rötung. Nach diesem Vorversuch setzt man bei der zweiten Probe von vornherein schon dem Wasser die zuerst verbrauchte Menge Alkalilauge hinzu und titriert alsdann nach Zugabe des Pulvers unter Umrühren weiter, bis eine schwache Rötung einige Zeit bestehen bleibt. Dann füllt man auf 200 ccm auf, filtriert ab und titriert in einem aliquoten Teil (50 oder 100 ccm) in folgender Weise: Man setzt einen gemessenen Überschuß von 10—20 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Salzsäure hinzu, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure kurze Zeit auf und titriert mit $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge bis zur eben bleibenden schwachen Rötung zurück. Die gegen Ende der Titration infolge Ausscheidung geringer Mengen von Calciumphosphat auftretende schwache Trübung stört dabei nicht weiter; der Umschlag ist deutlich erkennbar.

Beispiel: Der Calciumcarbonatgehalt (18 %) in obigem Backpulver ist zu bestimmen. 1,5 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation 10,5 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge. Nach der Auffüllung auf 200 ccm werden zu 50,0 ccm = 0,375 g Substanz 10,0 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Salzsäure zugesetzt und gekocht; zum Zurücktitrieren werden 6,2 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge verbraucht. Die Differenz = $\frac{3,8 \times 0,021 \times 100}{0,375}$ ergibt 21,3 % Natriumbicarbonat mit 11,16 % Kohlendioxyd.

Gesamt-Kohlendioxyd in 17 g (nach oben 3,22 g) . .	= 18,95 % Kohlendioxyd
Ab Kohlendioxyd von gefundenem Natriumbicarbonat	11,16 %
	<hr/>
	7,79 % Kohlendioxyd
	= 17,7 % Calciumcarbonat.

Als Indicator ist Phenolphthalein zu verwenden; Methylorange würde wegen seines völlig verschiedenen Verhaltens gegenüber den Phosphaten gänzlich unrichtige Werte ergeben.

Die Fehler dieser Bestimmungsweise liegen auf der Hand; beim Einschütten des Pulvers in das Wasser wird schon eine leichte Kohlensäureentwicklung stattfinden, rasches Neutralisieren ist deshalb nötig; ferner ist der Endpunkt dieser Neutralisation nicht sehr scharf, zumal die sauren Bestandteile erst während der Neutralisation in Lösung gehen, was aber andererseits auch eine Verzögerung in der Einwirkung auf das Bicarbonat zur Folge hat. Indem man durch den Vorversuch die annähernde Menge Alkalilauge feststellt, wird der Fehler zum großen Teil ausgeschaltet. Hat man etwas reichlich Alkalilauge zur Neutralisation verwendet, so wird dies durch die nachfolgende starke Verdünnung wieder ausgeglichen.

Die erhaltenen Resultate für den Natriumbicarbonatgehalt können bei einiger Übung um 0,5 bis höchstens 2 % von der Richtigkeit abweichen; dies erscheint beträchtlich, ist aber in Anbetracht der Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit einer genauen Bestimmung des ursprünglichen Bicarbonat- und Calciumcarbonatgehaltes eines Backpulvers noch als zufriedenstellend anzusehen.

Über die Verwendung von Robiniansamen als Nahrungsmittel.

Von

Willibald Hanikirsch in Leitmeritz.

[Eingegangen am 1. Juli 1918.]

Professor Nestler machte mich unter Bezugnahme auf eine Notiz in der Zeitschrift für angewandte Chemie¹⁾ auf die Möglichkeit aufmerksam, daß man bei der Untersuchung von Kaffeesurrogaten usw. auf Samen von *Robinia pseudacacia* stoßen könnte. Da gerade über den anatomischen Bau derselben und ähnlicher stark giftiger Samen z. B. *Cytisus Laburnum* (Goldregen) noch wenig spezielles bekannt ist und auch sonst dem Nahrungsmittelchemiker keine Handhabe zur Erkennung derselben gegeben ist, so entschloß ich mich, mich mit dieser Sache etwas näher zu beschäftigen.

Die Notiz in der oben genannten Zeitschrift lautete: „Der Kriegsausschuß hat zum Sammeln von Akaziensamen erst jetzt aufgerufen, nachdem es der Firma Zuntz sel. Wwe. gelungen ist, aus den mit Benzin extrahierten Rückständen einen Kaffee-Ersatz bzw. Kakao-

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1917, 30, 206.