

nicht sicher festzustellen, da beide Reagenzien unter Färbung nach kurzer Zeit oxydiert werden. Das Bestimmungsbereich der Ferrocyankaliummethode liegt über 0,5 mg/l  $N_2O_3$ . Es ist daher diese Methode nicht als Ergänzung der Jodzinkstärkemethode anzusprechen.

4. Bei kleinen Wassermengen ist der Nachweis der salpetrigen Säure mit einer Resorcinlösung nach eigenen Versuchen der Anwendung von Diphenylaminschwefelsäure vorzuziehen. Ein Nitritgehalt unter 0,5 mg/l  $N_2O_3$  ist bei beiden Methoden nicht genau bestimmbar. Da die Ausführung der Diphenylaminmethode umständlich, der Farbstoff empfindlich ist und die Methode im ganzen keine besonderen Vorzüge aufweist — auch nicht in einer eigenen Abänderung — so kann sie nicht empfohlen werden.

5. Dagegen hat sich Indol als sehr geeignetes Nitritreagens erwiesen. Von allen Mitteln ist Indol wohl gegen andere Stoffe am wenigsten empfindlich. Wegen ihrer Schärfe kann diese Methode eine willkommene Ergänzung der Jodzinkstärkemethode bilden, besonders, weil sie sehr einfach ausführbar ist und einen anderen Reaktionsverlauf hat.

6. Demselben Zwecke dienen die Methoden, bei denen Azofarbstoffe gebildet werden. Drei Vorschläge wurden durchgearbeitet und so abgeändert, daß durch die salpetrige Säure diazotierte Sulfanilsäure mit drei verschiedenen Komponenten, Phenol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin verbunden wird. Es entstehen drei verschiedene Färbungen, die noch durch 0,01 mg/l  $N_2O_3$  hervorgerufen werden und deutliche Abstufungen zeigen. Höhere Nitritgehalte (1—10 mg/l  $N_2O_3$ ) sind gut nachweisbar. Die einfachste Arbeitsweise bietet die Sulfanilsäure-Phenolmethode.

7. Noch schärfere dem Nitritgehalt entsprechende Abstufungen zeigt die Kombination von Paraamidobenzoesäureester mit dem Erdmann'schen K-Salz, welches vorteilhaft in Lösung verwandt wird. Über 2,5 mg/l  $N_2O_3$  sind nicht bestimmbar. Leider ist die Beschaffung des K-Salzes schwierig. Es empfiehlt sich daher, außer der Jodzinkstärkemethode die Indol- und die Sulfanilsäure-Phenolmethode auszuführen, wenn man nicht völlig auf die Jodzinkstärkemethode verzichten will.

8. Es werden noch andere Reagenzien zum Nachweis der salpetrigen Säure besprochen, die aber wegen offener Mängel keiner weiteren Bearbeitung unterzogen wurden.

## Über den sauren Charakter des Mehles.

Von  
Joh. Pinnow.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium Bremen.

[Eingegangen am 30. August 1920.]

Der saure Charakter des Mehles ist bisher immer nur insoweit berücksichtigt und bestimmt worden, als man ihn durch Titration unter Verwendung von Phenolphthalein fassen konnte. So wird in J. König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel (1904, 2, 853) angegeben: Weizen und Kartoffelstärke pflegen häufig sauer zu reagieren, und zwar meistens infolge eines Gehaltes an Milchsäure (aus Zersetzungsvorgängen bzw. aus von vornherein sauren Pflanzensäften wie bei der Kartoffel herrührend). Die Aciditäten, an Weizen- und Maisstärkesorten von

O. Saare<sup>1)</sup> bestimmt, bewegten sich zwischen 0,10 und 2,17 cem Normal für 100 g Stärke. Hoher Säuregehalt erklärte sich aus der bei der Herstellung der Maisstärke verwendeten schwefligen Säure bzw. Schwefelsäure. Diese durch Titration ermittelte Säure sieht man mehr als eine unvermeidliche Verunreinigung an, die eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, und die zahlreichen Arbeiten<sup>2)</sup>, die über ihre Bestimmung erschienen sind, abstrahieren gleichsam vom Mehl als solchem; nach ihnen wird das Mehl zumeist mit Alkohol ausgelaugt und die gelöste Säure bestimmt, dem Mehl selbst aber kein Säurecharakter zugeschrieben. Indessen ist auch das reinste Mehl eine wenn auch recht schwache Säure. Während der Äthylalkohol selbst weniger dissoziiert ist als Wasser — nach L. Michaelis und P. Rona<sup>3)</sup> ist  $k < 10^{-15}$  für Alkohol, nach Nernst, Theoretische Chemie für Wasser  $k = 0,6 \cdot 10^{-14}$  bei 18° — und durch Alkoholzusatz die Leitfähigkeit des Wassers zunächst, nämlich bis 40 % Alkohol, ziemlich schnell sinkt<sup>4)</sup>, nimmt die Dissoziation mit Vermehrung der hydroxylhaltigen Glieder in der Kohlenstoffkette zu, erreicht im Glycerin ( $k = 0,7 \cdot 10^{-14}$  bei 17–18°, Michaelis und Rona) die des Wassers und überschreitet sie unverkennbar bereits im Erythrit ( $k = 1,25 \cdot 10^{-14}$ ) und noch mehr im Mannit ( $k = 3,4 \cdot 10^{-14}$ ) und den anderen sechswertigen Alkoholen. Nach L. Michaelis<sup>5)</sup> sind die Zucker erheblich stärkere Säuren als die zugehörigen Alkohole; z. B. fand er für Glykose  $k = 6,6 \cdot 10^{-13}$ , für Fructose  $k = 8,8 \cdot 10^{-13}$ . Freilich wird in den Di- und Trisacchariden bei substituierter Aldehydgruppe die Konstante vermindert, für Saccharose nur zu  $2,4 \cdot 10^{-13}$  gefunden. H. Euler<sup>6)</sup> sah in der Aldehydgruppe die Ursache des sauren Charakters der Glykose. Es sind aber wohl Alkohol- und Aldehydgruppe für den sauren Charakter der Zuckerarten gleicherweise verantwortlich zu machen. Cohen<sup>7)</sup> und Madsen<sup>8)</sup> haben mit der Methode der Esterverseifung die Stärke der d-Glykose und d-Fructose gemessen. Dann muß aber auch das Mehl schwach sauren Charakter haben und dieser muß sich mit leicht kenntlichem Erfolge äußern, wenn das Mehl selbst in großer Menge auftritt und die mit ihm um das Alkali konkurrierende Säure wie die Kohlensäure flüchtig ist und aus dem System in der Hitze ausgetrieben werden kann. Das Mehl muß, ohne daß es bei der Titration einen nennenswerten Säuregehalt aufweist, beim Backprozeß als Säure wirken und auch aus Natriummonocarbonat gewissermaßen die Säure austreiben. Die alte Erfahrung der Hausfrauen, daß man allein mit Natriumbicarbonat einen gut aufgehenden Kuchen bereiten kann, findet hier ihre wissenschaftliche Erklärung. F. W. Küster und Max Grütters<sup>9)</sup> zeigten, daß kochende N.-Natriumcarbonatlösung unter Atmosphärendruck zu 16,2 % kausti-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1901, **24**, 502 und 512.

<sup>2)</sup> A. Fachinato, Gazz. chim. ital. 1903, **32**, II, 543. — Balland, Compt. rend. 1903, **137**, 724. — A. Pagniello, Boll. Chim. Farm. 1905, **43**, 817. — A. Ferraro, Boll. Chim. Farm. 1908, **47**, 224 und 1912, **50**, 910. — O. Ramstedt, Zeitschr. angew. Chem. 1914, **26**, 677. — Th. v. Fellenberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1915, **6**, 145.

<sup>3)</sup> Biochem. Zeitschr. 1913, **49**, 232.

<sup>4)</sup> A. Dorochevski und M. Rochdestwenski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1908, **40**, 887.

<sup>5)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1914, **46**, 3683.

<sup>6)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1906, **39**, 314.

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 673.

<sup>8)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 290.

<sup>9)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1903, **36**, 749.

fiziert wird, wenn ein Knallgasstrom die ausgetriebene Kohlensäure fortführt. In dem Gleichgewicht zwischen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{HNaO}$  wird freilich mit fortschreitender Kaustifizierung der Betrag an freier, durch Kochen unmittelbar, also ohne Neueinstellung des Gleichgewichts austreibbarer Kohlensäure immer geringer und die Kaustifizierung muß sich einer Grenze nähern, die nur äußerst langsam überschritten wird. Bindet man aber das freie Alkali an Mehl, so muß die Kaustifizierung schneller verlaufen und weiter schreiten, als wenn Mehl fehlt. Nun schäumen Mehllösungen (Kleister) derartig, daß selbst aus sehr geräumigem Kolben die Masse bald übersteigt, wenn man nicht eine Schicht Paraffinöl auflegen will, wie es T. Macara<sup>1)</sup> bei der Untersuchung von Backmehl gemacht hat. Die entsprechenden Versuche, die indessen den sauren Charakter des Mehles deutlich erkennen ließen, mußten daher schon nach wenigen Minuten unterbrochen werden. Aber auch Zucker wird ja Kuchen zugesetzt und an seinen Lösungen läßt sich der saure Charakter in dem Maße zeigen, daß in 40 Minuten mittels durchströmenden Wasserdampfes 72,2% der Kohlensäure aus Soda ausgetrieben werden konnten; die Kaustifizierung der Soda durch Wasserdampf allein in 45 bzw. 48 Minuten unter sonst gleichen Verhältnissen betrug im Mittel nur 17,7%, ein Wert, der mit den Beobachtungen von Küster und Grütters im Einklang steht. Der Säurecharakter der Saccharose zeigt sich also auch Soda-lösungen gegenüber, und von ihm darf man wohl auf den des Mehles schließen.

#### Versuchsteil.

1. 20 g Zucker, 50 ccm Wasser, 2 ccm N.-Natriumcarbonatlösung wurden unter Vorlegen von 40 ccm annähernd 0,1N.-Barythydratlösung mit Wasserdampf 40 Minuten behandelt; im Dampfentwickler befand sich frisch ausgekochtes destilliertes Wasser. Ausgefällt wurden 0,1494 g Bariumcarbonat, entsprechend 72,2% der Menge, die bei völliger Zerlegung des Natriumcarbonats hätte erhalten werden müssen. Während des Versuches hält der durchströmende Wasserdampf die Kohlensäure der Luft fern; nach Unterbrechung des Versuches wurde sofort filtriert.

2. Derselbe Versuch, angestellt ohne Zucker, mit 48 Minuten Kochdauer gab nur 0,0430 g Bariumcarbonat, entsprechend einer Kaustifizierung von 20,8%.

3. Ohne Vorlegen von Barytwasser wurde der Versuch 2 wiederholt. Kochdauer 45 Minuten. Das Gewicht der Natriumcarbonatlösung war auf 150 g gestiegen. Nach Zugabe von 3 ccm 10%-iger Chlorbariumlösung wurde auf 200 ccm aufgefüllt und nach dem Absitzen des Bariumcarbonats in 193 ccm des Filtrats die Alkalität zu 1,05 ccm 0,25 N. ermittelt, entsprechend einer Kaustifizierung von 13,5%.

4. 20 g Zucker, gelöst in 50 ccm Wasser, wurden nach Zugabe von 2 ccm N.-Natriumcarbonatlösung unter Vorlegen von 40 ccm annähernd 0,1 N.-Barythydratlösung mit einem sehr lebhaften Wasserdampfstrom behandelt. Der Destillationsrückstand betrug nach 50 Minuten 154 g; aufgefüllt auf 200 ccm unter Zusatz von Chlorbariumlösung; 190 ccm Filtrat verbrauchten 4,65 ccm 0,25 N.-Salzsäure, entsprechend 61% Kaustifizierung, doch wurden nur 0,0680 g Bariumcarbonat aus der Vorlage erhalten, entsprechend 32,9% Kaustifizierung. Durch einen zu heftigen Wasserdampfstrom werden, besonders wenn nur eine Barytlösung zu passieren ist, erhebliche Mengen Kohlensäure unabsorbiert fortgeführt. Diesen Befund bestätigte der folgende Versuch.

<sup>1)</sup> Analyst 1915, 40, 272.

5. 20 g Zucker wurden in 50 ccm Wasser gelöst; die Lösung reagierte wie auch in den Versuchen 1 und 4 neutral auf Lackmuspapier. Nach Zugabe von 2 ccm N.-Natriumcarbonatlösung wurde unter gleichzeitigem gelinden Anheizen der Zuckerlösung selbst diese der Dampfdestillation unterworfen. Vorgelegt waren in der ersten Vorlage 50 ccm, in einer zweiten 20 ccm Barytlösung. Die zweite Vorlage war gleichfalls mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen; durch die eine Bohrung war das Dampfleitungsrohr geführt, durch die zweite ein Steigrohr. Der Dampfstrom wurde so reguliert, daß die Barytlösung in der ersten Vorlage sich in ziemlich lebhaftem Sieden befand, in der zweiten dagegen zumeist die Lösung im Einleitungsrohr spielte. Trotz dieser Mäßigung des Dampfstromes schieden sich auch in der zweiten Vorlage beachtenswerte Mengen Bariumcarbonat ab. Die von Macara geforderte Vorsichtsmaßregel, eine zweite Barytlösung vorzulegen, darf demnach nicht unterlassen werden. Erhalten wurden 0,1854 g Bariumcarbonat, entsprechend einer Kaustifizierung von 89,6%; der Destillationsrückstand (96 g), aufgefüllt mit Chlorbariumlösung zu 200 ccm, verbrauchte auf 195 ccm Filtrat 5,86 ccm 0,25 N.-Salzsäure, entsprechend 75,6% Kaustifizierung. Die Differenz erklärt sich durch die Säurebildung aus Zucker unter dem Einfluß siedender Lauge<sup>1)</sup>. Versuchsdauer 60 Minuten. Ein Vergleich der Versuche 1, 4 und 5 mit den Versuchen 2 und 3 läßt deutlich die durch Zucker verstärkte Austreibung der Kohlensäure aus Natriumcarbonat und damit den Säurecharakter des Zuckers erkennen.

Als 10 g gutes Roggenmehl mit 100 ccm Wasser und 2 ccm N.-Natriumcarbonatlösung der Dampfdestillation unterworfen wurden, trat gleich bei Destillationsbeginn eine erhebliche Ausscheidung von Bariumcarbonat in der Vorlage ein; doch wurden nur 0,0413 g Bariumcarbonat erhalten, da der Versuch bereits nach wenigen Minuten unterbrochen werden mußte. Doch war die Ausscheidung prägnant, während bei der Dampfdestillation reiner Sodalösung nur allmählich Bariumcarbonat auftrat. Man darf demnach wohl auch dem Mehl allgemeinen Säurecharakter nicht absprechen.

Trotz des Säurecharakters von Zucker und Mehl ist der Säurebestandteil der Backpulver keineswegs überflüssig; welche Rolle er spielt, wird in der nachstehenden Abhandlung gezeigt werden.

#### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der nach anderen Verfahren bereits festgestellte Säurecharakter des Zuckers sich auch durch Austreiben von Kohlensäure aus Natriumcarbonat zu erkennen gibt, und daß auch Mehl die Austreibung der Kohlensäure aus kochender Natriumcarbonatlösung beschleunigt.

<sup>1)</sup> Bildung von Milchsäure und Ameisensäure beim Kochen starker Lauge mit Zucker hat Hoppe beobachtet (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1871, 4, 346). Beythien, Parcus und Tollens erhielten Milchsäure bei längerem Kochen von Zucker mit Baryt- und Strontianhydrat (Annal. d. Chemie 255, 222).