

Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 7/8.

15. Oktober 1918.

Band 36.

Über die Untersuchung und Beurteilung der Phosphat-Backpulver.

Von

L. Wolfrum und Joh. Pinnow.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium Bremen.

[Eingegangen am 31. August 1918.]

In den Grundsätzen für die Erteilung und Versagung der Genehmigung von Ersatzlebensmitteln wird bestimmt:

„Backpulver sollen in der für 0,5 kg Mehl bestimmten Menge Backpulver wenigstens 2,35 g und nicht mehr als 2,85 g wirksames Kohlendioxyd enthalten; natriumbicarbonathaltige Backpulver sollen so viele kohlenensäureaustreibende Stoffe enthalten, daß bei der Umsetzung rechnerisch nicht mehr als 0,8 g Natriumbicarbonat im Überschusse verbleiben. Solange Getreidemehl oder Kartoffelmehl für Backpulver nicht freigegeben werden, ist als Trennungsmittel ein Zusatz von reinem, gefällttem Calciumcarbonat bis zu 20 v. H. des Gesamtgewichts ohne Kennzeichnung zulässig.“

Mit diesen Bestimmungen ist dem vielfach geäußerten Wunsche, daß Normen für die Beurteilung von Backpulvern mit gesetzlicher Bindung festgelegt werden und dadurch die einheitliche Beurteilung der Backpulver sich ermöglicht und auch die Hersteller wissen, welchen Forderungen sie Rechnung zu tragen haben, nachgekommen, vorausgesetzt, daß das analytische Ergebnis sich eindeutig auswerten läßt. Besteht das Backpulver aus Natriumbicarbonat, Calciumcarbonat und Weinsäure oder Weinstein, so ist keine Schwierigkeit abzusehen.

Wie aber soll ein Backpulver gewertet werden, das aus Natriumbicarbonat, Calciumcarbonat, saurem und wohl auch neutralem Calciumphosphat besteht, selbst wenn alle Bestandteile in zeitraubender Arbeit ermittelt sind? Es können ja nur die einzelnen Kationen und Anionen bestimmt werden, nicht aber ihre Verbindungen, da, sobald das Backpulver auch nur mit Wasser behandelt wird, ihr wechselseitiger Umsatz beginnt; mechanische Trennung mit indifferenten Flüssigkeiten geeigneten spezifischen Gewichts wird sich kaum ermöglichen lassen, zumal damit gerechnet werden muß, daß bei der Lagerung des Backpulvers bereits Veränderungen eintreten, die ein Zusammenbacken heterogener Bestandteile herbeiführen. Der Chemiker ist also darauf angewiesen, mit der Genauigkeit, die eine Mineralanalyse erfordert, das Backpulver zu untersuchen; er kann dann das Natrium mit Kohlendioxyd zu Natriumbicarbonat absättigen, den Überschuß an Kohlendioxyd an Calcium binden und die Phosphorsäure nach ihrem Verhältnisse zum ver-

bliebenen Calcium als primäres, sekundäres und tertiäres Phosphat einsetzen. Damit wäre die Menge Calciumcarbonat eindeutig ermittelt. Auf die Fragen, wieviel wirksames Kohlendioxyd enthält das Backpulver und wieviel Natriumbicarbonat bleibt im Überschusse, muß er, wie im folgenden gezeigt werden wird, sofern nicht weitere Bestimmungen hinzutreten, die Antwort schuldig bleiben.

J. Kallir¹⁾ behandelt eine gewogene Menge Backpulver mit Wasser, dampft ein und trocknet bei 120—125°; er weist selbst darauf hin, daß der Gewichtsverlust außer Kohlensäure Feuchtigkeit und Krystallwasser einschließt, meint aber, daß er in Verbindung mit der qualitativen Analyse ein brauchbares Maß für die Beurteilung biete.

J. Tillmans und O. Heublein²⁾ bestimmen in einem besonderen Apparate die Kohlensäure, die das Backpulver durch Digestion mit halbgesättigter Kochsalzlösung entwickelt und bezeichnen diese als Vortrieb, ferner die Kohlensäure, die beim Eindampfen des Pulvers mit Wasser verbleibt, und zwar sowohl den wasserlöslichen Anteil wie die gesamte Menge; jene soll den Natriumbicarbonatüberschuß bedeuten, die Differenz beider Werte die unlösliche, unwirksame Kohlensäure, also den Gehalt an Calciumcarbonat. Die nach Bestimmung des Vortriebes durch Säure entwickelte Kohlensäure, vermindert um die unwirksame, gibt den Nachtrieb an.

A. Beythien, H. Hempel und P. Pannwitz³⁾ schütten das Backpulver in überschüssige Lauge, bestimmen den Kohlensäuregehalt des Ungelösten und setzen ihn als Calciumcarbonat in Rechnung. Der Gesamt-Kohlensäuregehalt vermindert um diesen Betrag gibt die an Natrium gebundene Kohlensäure; zur Ermittlung der wirksamen Kohlensäure kochen dieselben 1 g Backpulver gelinde in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen mit 20 cm Wasser und ziehen die verbliebene Kohlensäuremenge von dem Gesamt-Kohlensäuregehalt des Pulvers ab. „Versuche, die aktive Kohlensäure direkt im Geißler'schen Apparate zu bestimmen, versagten, weil die zur Trocknung vorgelegte konc. Schwefelsäure natürlich nicht ausreichte, die reichlichen Mengen entweichenden Wasserdampfes zu binden“. Bezüglich der Wirksamkeit der Phosphate vertreten die Genannten die Ansicht, daß die primären Phosphate bei der Einwirkung auf Carbonat in die sekundären übergehen. „Das sekundäre Phosphat, CaHPO_4 , übt keine Säurewirkung aus.“ „Sekundäres (Di-)Natriumphosphat entwickelt weder aus Calcium- noch aus Natriumcarbonat Kohlensäure.“

Fast die gleiche Ansicht vertritt Grünhut⁴⁾: „Die Reaktion schreitet eben nicht bis zum tertiären Phosphat vor, sie kommt vielmehr schon beim sog. sekundären, dem Monohydrophosphat zum Stehen.“ „Doch beschleunigt CaHPO_4 sichtlich die Entwicklung der halbgebundenen Kohlensäure aus Natriumbicarbonat; dieses setzt sich mit CaHPO_4 zu Calciumcarbonat und Na_2HPO_4 um und verhindert dadurch den laugigen Geschmack des Gebäcks.“

Auch nach H. Schellbach und Fr. Bodinus⁵⁾ versagt die gewichtsanalytische Bestimmung der wirksamen Kohlensäure im Geißler'schen Apparat.

Zur Bestimmung des überschüssigen Bicarbonats kocht Fr. Bolm⁶⁾ 1 g

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1917, **23**, 50.

²⁾ Diese Zeitschrift 1917, **34**, 357.

³⁾ Diese Zeitschrift 1917, **34**, 374.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1918, **35**, 39.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 1918, **35**, 236.

⁶⁾ Diese Zeitschrift 1918, **35**, 418.

Backpulver mit 100 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde und bestimmt im Filtrat Alkalität oder sonstwie Kohlensäure; als Grenze nimmt er eine Alkalität von 5% Natriumcarbonat beim Kochversuch an. Zur Bestimmung der wirksamen Kohlensäure wird 1 g Backpulver mit 20 ccm Wasser unter Durchleiten kohlensäurefreier Luft $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und die Kohlensäure im Natronkalkrohr absorbiert.

Th. Umbach¹⁾ kocht 1 g Backpulver mit 100 ccm Wasser unter Durchleiten gewaschener Luft $3\frac{1}{2}$ Stunden; durch siedende verdünnte Schwefelsäure wird die Kohlensäure von Ammoniak, durch Chlorcalcium von Wasserdampf befreit und im Kaliapparat absorbiert.

Diese Methoden tragen dem Wunsche Rechnung, daß zeitraubende Arbeiten vermieden werden, und der Chemiker, soweit die Triebkraft der Backpulver in Betracht kommt, sich ein ungefähres Urteil aneignet. Entsprechen sie aber auch den Tatsachen, und hat nicht A. Herzfeld²⁾ Recht mit der Äußerung, daß die chemischen Vorgänge bei Backpulvern viel verwickelter sind, als wir es bisher annahmen? Die folgenden Versuche mögen hierüber einige Aufklärung bringen.

In der qualitativen Analyse wird die Reaktion zwischen kohlensaurem Alkali und den Sulfaten, Oxalaten, Boraten, Tartraten und Citraten der alkalischen Erden seit langem benutzt³⁾, um Basen und Säuren von einander zu trennen und bequem nachweisen zu können. Selbstverständlich setzt sich analog Calciumphosphat mit Natriumcarbonat um, wenn man auch bei der qualitativen Analyse auf diese Reaktion verzichtet, da ja Phosphorsäure neben Calcium mittels Molybdänsäure, Calcium in schwach essigsaurer Lösung neben Phosphorsäure mittels Oxalsäure sich leicht nachweisen und bestimmen läßt. Man muß also einerseits mit einem Rückgange des bei der Erhitzung überschüssigen Natriumbicarbonats verbliebenen Natriumcarbonats rechnen, das mit Calciumphosphat in Reaktion getreten ist. Wie sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Kaliumsulfat und -chromat, Bariumsulfat und -chromat herausbildet⁴⁾, so ist andererseits die gleiche Erscheinung bei der Kombination Natriumcarbonat, Calciumcarbonat, Natriumphosphat, Calciumphosphat zu erwarten. Hier schafft eine weitere Komplikation das Auftreten saurer Salze. Nach Beythien, Hempel und Pannwitz, sowie nach Grünhut erschöpft sich die Wirksamkeit des primären Calciumphosphats mit seinem Übergang in das sekundäre Salz, und allgemein wird angenommen, daß Natriumbicarbonat beim Kochen seiner Lösung gerade die Hälfte seiner Kohlensäure abgibt. Man hätte also nach erfolgter Umsetzung durch anhaltendes Erhitzen des Backpulvers mit Wasser in Lösung Natriumcarbonat und Natriumphosphat, im Bodenkörper Calciumcarbonat und Calciumphosphat.

Dementsprechend wurde zunächst das Verhalten von Natriumcarbonat gegen Calciumhydrophosphat $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, dargestellt aus Natriumphosphat und Chlorcalcium durch Fällern in stark essigsaurer Lösung, und von Calciumcarbonat gegen sekundäres Natriumphosphat studiert.

Allgemeine Versuchsanordnung.

Gewogene Mengen Calciumcarbonat wurden mit abgemessenen Mengen einer gewichtsanalytisch eingestellten Lösung von Natriumphosphat, bzw. gewogene Mengen

¹⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 422.

²⁾ Diese Zeitschrift 1918, 35, 53.

³⁾ Vergl. Fresenius, Qualitative Analyse. 14. Aufl. 1874, S. 324 u. 326.

⁴⁾ Vergl. M. Scholtz und R. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, 12, 425.

sekundäres Calciumphosphat mit titrierter Sodalösung in einem mit Luftkühler versehenen Erlenmeyer-Kolben in siedendem Wasser unter häufigem Umschütteln erhitzt; zu Beginn des Versuches ist ununterbrochen zu schütteln, um das Zusammenbacken des Bodenkörpers zu Schollen und damit Schutz vor weiterer Einwirkung der Lösung zu verhindern. Die geeignete Erhitzungszeit wurde durch einen Vorversuch ermittelt, bei dem durch fortschreitende Kontrolle der Alkalikonzentration geprüft wurde, ob bei fortgesetztem Erhitzen die Zusammensetzung der Lösung sich änderte. Nach dem Abkühlen wurde auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt, gemischt und der Bodenkörper abfiltriert, mit Wasser, Methylalkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet, bis er in 6—12 Stunden nicht mehr um 0,01 g abnahm.

Anfangs wurden in der Lösung nur Alkalität und Phosphorsäure, im Bodenkörper Kohlensäure, Phosphorsäure und wohl auch Calcium bestimmt. Als sich aber gezeigt hatte, daß das Verhältnis von Calcium zu Phosphorsäure und Kohlensäure auf tertiäres Phosphat neben Carbonat hindeutete, also entgegen der Auffassung, daß die Reaktion bei sekundärem Calciumphosphat stehen bleibe, die Kationen im Bodenkörper die Anionen überwogen, wurde durch Bestimmung der Kohlensäure in der Lösung auf die fehlenden Anionen gefahndet. Für die Alkalitätsbestimmung wurde ein Teil der Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure gekocht und nach dem Abkühlen so lange Lauge zugegeben, bis die mit Phenolphthalein versetzte Lösung die gleiche Farbe angenommen hatte wie eine Natriumphosphat-Phenolphthaleinlösung von annähernd gleichem Gehalt. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel scheint die Titration um ein Geringes zu früh beendet zu werden und der Alkaligehalt zu hoch auszufallen (vergl. Versuch 9). Zumeist ergänzten sich Phosphat und Alkalität nicht zu dem ursprünglichen Natriumgehalt. Diese Menge Natrium wurde überwiegend im Bodenkörper wiedergefunden; zum erheblichen Teil findet sie sich im Waschwasser; darauf deutet der Umstand hin, daß der Bodenkörper trotz seiner pulverigen, nicht schleimigen Beschaffenheit sich nur schwer auswaschen läßt, wie die andauernd stark alkalische Reaktion des Waschwassers beweist.

Calciumcarbonat und Natriumphosphat.

15 ccm Natriumphosphatlösung gaben 0,4290 g Magnesiumpyrophosphat; die Lösung war 0,2577-molar.

Vorversuch 1. 2,5809 g Calciumcarbonat und 200 ccm 0,1289-molares Natriumphosphat unter häufigem Umschwenken erhitzt (Luftkühler). Nach 1—2 Minuten Absitzen in der Hitze — die Flüssigkeit klärt sich schnell — wurden 25 ccm heiß entnommen, zu 50 ccm aufgefüllt, in je 20 ccm Alkalität und Phosphorsäure bestimmt.

Alkalität und Phosphatgehalt beziehen sich auf die ursprüngliche Lösung.

Tabelle 1.

Nr.	Zeit des Erhitzens	Säureverbrauch	Alkali-Konzentration [Na ₂ O]	Mg ₂ P ₂ O ₇	P ₂ O ₅	[Na ₂ HPO ₄]	[Na ₂ O] + [Na ₂ HPO ₄]
1	13 Min.	2,37 ccm n/2	0,0593	0,0683	0,0437	0,0615	0,1208
2	26 "	2,58 "	0,0645	0,0582	0,0372	0,0523	0,1168
3	40 "	2,70 "	0,0675	0,0548	0,0351	0,0493	0,1163
4	60 "	2,75 "	0,0688	—	—	—	—

Nach Entnahme der Probe Nr. 4 wurden 0,848 g Calciumcarbonat zugesetzt und das Erhitzen unter Umschwenken $\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt. Die neuen Proben wurden kalt entnommen. 20 ccm verbrauchten 7,05 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure; 20 ccm gaben 0,0694 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,0444 g P_2O_5 . $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,0881$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0313$; zusammen 0,1194. Die Beteiligung des neu zugesetzten Calciumcarbonats an der Reaktion tritt deutlich hervor. An der Alkalikonzentration gemessen ist die Reaktion zwischen Calciumcarbonat und Natriumphosphat in etwa 20 Minuten zu 90%, in etwa 40 Minuten praktisch beendet.

Da sich für die Lösung fast derselbe Gleichgewichtszustand herausbildet, ob nun von Calciumcarbonat und Natriumphosphat oder von Natriumcarbonat und sekundärem Calciumphosphat ausgegangen wird, haben wir Carbonat- und Phosphatkonzentration auch dann für die Lösung berechnet und eingesetzt, wenn sich diese Komponenten ursprünglich allein im Bodenkörper vorfinden.

Versuch 2. 0,3028 g CaCO_3 , 50 ccm 0,1289-molare Natriumphosphatlösung, 40 Minuten Erhitzungsdauer. Bodenkörper erhalten 0,33 g. 20 ccm Lösung verbrauchten 2,66 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure bzw. gaben 0,2541 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1625 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,0333$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0914$. 0,3261 g Bodenkörper enthielten 0,0105 g CO_2 und gaben 0,1985 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1450 g P_2O_5 ; gefunden 3,22% CO_2 und 44,47% P_2O_5 .

Versuch 3. 0,6979 g CaCO_3 , 50 ccm 0,1289-molare Natriumphosphatlösung, 40 Minuten Erhitzungsdauer. Bodenkörper erhalten 0,77 g. 20 ccm Lösung verbrauchten 5,60 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure bzw. gaben 0,1341 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,0858 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,0700$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0474$. 0,3224 g Bodenkörper enthielten 0,0212 g CO_2 ; 0,4395 g gaben 0,2536 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1622 g P_2O_5 ; gefunden 6,58% CO_2 und 36,91% P_2O_5 .

Versuch 4. 0,9685 g CaCO_3 , 50 ccm 0,1289-molare Natriumphosphatlösung, 40 Minuten Erhitzungsdauer. Bodenkörper erhalten 1,13 g. 20 ccm Lösung verbrauchten 7,20 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure bzw. gaben 0,0714 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,0457 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,0900$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0255$. 0,3475 g Bodenkörper enthielten 0,0291 g CO_2 ; 0,3251 g gaben 0,1800 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1151 g P_2O_5 ; gefunden 8,37% CO_2 und 35,40% P_2O_5 .

Versuch 5. 3,3360 g CaCO_3 , 300 ccm 0,125-molare Natriumphosphatlösung, 40 Minuten Erhitzungsdauer. Bodenkörper erhalten 3,81 g. 20 ccm Lösung verbrauchten 4,79 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure bzw. gaben 0,1276 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,0816 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,0599$, $[\text{CO}_2] = 0,0910$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0575$. 0,3854 g Bodenkörper enthielten 0,0166 g CO_2 ; 0,4063 g : 0,0173 g CO_2 ; 0,7422 g : 0,0320 g CO_2 . 0,5115 g Bodenkörper gaben 0,2970 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1900 g P_2O_5 ; 0,4430 g : 0,2144 g CaO ; 0,4301 g : 0,0273 g NaCl .

Für die Natriumbestimmungen wurde die Lösung des Bodenkörpers eventuell unter Zusatz von wenig Chlorcalcium kochend mit Ammoniak gefällt, der Calciumüberschuß im Filtrat mit Oxalat beseitigt; der Glührückstand ist mit Wasser und wenig Salzsäure zu behandeln. Zur Wasserbestimmung diente ein zum Trockenkasten hergerichteter größerer Porzellantiegel; in diesen wurde der Deckel eines kleineren Tiegels gelegt, dessen Griff beseitigt war, und auf den Deckel wurde das Tiegelchen mit der Substanz gestellt. Der größere Tiegel wurde mit Wasserbadringen und einer durchlochten Asbestplatte bedeckt, durch deren Bohrung das Thermometer gesteckt war. 0,5153 g verloren bei 180—200° 0,0236 g, bei 360—380° noch 0,0077 g.

Gefunden 4,26, 4,31, 4,31% CO_2 , ferner 37,14% P_2O_5 , 48,40% CaO , 3,37% Na_2O , 4,58% Krystallwasser, 1,49% Konstitutionswasser.

Versuch 6. 2,5136 g CaCO_3 , 100 ccm 0,25-molare Natriumphosphatlösung, 40 Minuten Erhitzungsdauer. Bodenkörper erhalten 2,98 g. 20 ccm Lösung verbrauchten 10,46 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure, bezw. gaben 0,1669 g und 0,1658 g CO_2 , bezw. 0,2131 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1363 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,1308$, $[\text{CO}_2] = 0,1897$ und 0,1884, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0960$. 0,4378 g Bodenkörper enthielten 0,0211 g CO_2 ; 0,4286 g Substanz enthielten 0,0188 g CO_2 und gaben 0,2478 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1585 g P_2O_5 ; 0,3939 g Substanz: 0,2301 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1472 g P_2O_5 ; 0,5466 g Substanz: 0,2583 g CaO ; 0,5292 g Substanz: 0,2507 g CaO ; 0,5928 g Substanz: 0,0399 g NaCl ; 0,5292 g Substanz verloren bei 180—200° 0,0310 g und bei 360—380° 0,0098 g. Gefunden 4,82% CO_2 ; 36,98% P_2O_5 , 37,37% P_2O_5 ; 47,26% CaO , 47,37% CaO ; 3,56% Na_2O , 5,86% Krystallwasser, 1,85% Konstitutionswasser.

Versuch 7. 2,5990 g CaCO_3 , 100 ccm 0,2577-molare Natriumphosphatlösung, Erhitzungsdauer 2 Stunden. 20 ccm verbrauchten 10,50 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure bezw. gaben 0,2393 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1540 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,1313$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,1084$. 0,4939 g Bodenkörper enthielten 0,0325 g CO_2 ; 0,5627 g Substanz: 0,3256 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,2082 g P_2O_5 . 0,3612 g Substanz lieferten 0,0297 g NaCl , verloren bei 230—245° 0,0146 g; 0,5857 g Substanz verloren bei 360—380° 0,0278 g. Gefunden 6,58% CO_2 ; 37,01% P_2O_5 ; 4,37% Na_2O ; 4,04% Krystallwasser; 4,75% Krystall- und Konstitutionswasser.

Natriumcarbonat und sekundäres Calciumphosphat.

Vorversuch 8. 4,300 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 200 ccm 0,1263-molare Natriumcarbonatlösung; nach dem Absitzen des Bodenkörpers wurde heiß die Probe von etwa 25 ccm gezogen, abgekühlt und 20 ccm des Filtrats titriert.

Tabelle 2.

Erhitzungsdauer	14	27	41	60 Minuten
Verbrauch an $\frac{1}{2}$ N.-Säure .	5,68	5,54	5,50	5,48 ccm

Nach 27 Minuten ändert sich der Alkaligehalt der Lösung praktisch nicht mehr. Lösung und Bodenkörper behandelt wie bei den Gegenversuchen. 20 ccm Lösung enthielten 0,0851 g CO_2 bezw. gaben 0,1161 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,0743 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,0685$, $[\text{CO}_2] = 0,0967$, $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0523$. Erhalten an Bodenkörper 2,93 g. 0,3839 g Bodenkörper: 0,0164 g CO_2 ; 0,3999 g Substanz: 0,2266 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,1449 g P_2O_5 ; 0,4600 g Substanz: 0,2049 g CaO ; 0,5341 g Substanz: 0,0344 g NaCl ; 0,3354 g verloren bei 180—190° 0,0309 g Wasser, bei 360—380° 0,0074 g Wasser. Gefunden 4,27% CO_2 ; 36,24% P_2O_5 ; 44,54% CaO ; 3,43% Na_2O ; 9,21% Krystallwasser; 2,21% Konstitutionswasser.

Versuch 9. 0,5023 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 60 ccm 0,1263-molare Natriumcarbonatlösung, Erhitzungsdauer 25 Minuten. Bodenkörper erhalten 0,35 g. 15 ccm Lösung verbrauchten 6,15 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure bezw. enthielten 0,0740 g CO_2 und gaben 0,0546 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,0349 g P_2O_5 ; demnach $[\text{Na}_2\text{O}] = 0,1025$; $[\text{CO}_2] = 0,1121$; $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = 0,0246$. 0,3206 g Bodenkörper enthielten 0,0173 g

CO₂ und gaben 0,1811 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,1158 g P₂O₅. Gefunden 5,40% CO₂; 36,13% P₂O₅.

Versuch 10. 1,0457 g CaHPO₄·2H₂O, 60 ccm 0,1263-molare Natriumcarbonatlösung. Erhitzungsdauer 25 Minuten. Bodenkörper erhalten 0,73 g. 15 ccm Lösung verbrauchten 4,80 ccm 1/2 N.-Säure bzw. enthielten 0,0718 g CO₂ und gaben 0,0900 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,0576 g P₂O₅; demnach [Na₂O] = 0,0800, [CO₂] = 0,1089, [Na₂HPO₄] = 0,0406. 0,3054 g Bodenkörper enthielten 0,0122 g CO₂; 0,3908 g Substanz: 0,2225 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,1423 g P₂O₅. Gefunden 3,99% CO₂, 36,41% P₂O₅.

Versuch 11. 1,7973 g CaHPO₄·2H₂O, 60 ccm 0,1263-molare Natriumcarbonatlösung, Erhitzungsdauer 25 Minuten. Bodenkörper erhalten 1,25 g. 15 ccm Lösung verbrauchten 2,96 ccm 1/2 N.-Säure bzw. enthielten 0,0603 g CO₂ und gaben 0,1448 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,0926 g P₂O₅; demnach [Na₂O] = 0,0493, [CO₂] = 0,0914, [Na₂HPO₄] = 0,0652. 0,4045 g Bodenkörper enthielten 0,0171 g CO₂; 0,3973 g Substanz: 0,2313 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,1480 g P₂O₅. 0,4244 g Substanz verloren bei 180—195° 0,0408 g Wasser, bei 360—380° 0,0078 g Wasser. Gefunden 4,23% CO₂, 37,24% P₂O₅, 9,61% Krystallwasser, 1,84% Konstitutionswasser.

Versuch 12. 1,2781 g CaHPO₄·2H₂O, 40 ccm 0,2525-molare Natriumcarbonatlösung, Erhitzungsdauer 25 Minuten. Bodenkörper erhalten 1,25 g. 10 ccm Lösung verbrauchten 5,05 ccm 1/2 N.-Säure bzw. enthielten 0,0838 g CO₂ und gaben 0,1135 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,0726 g P₂O₅; demnach [Na₂O] = 0,1263, [CO₂] = 0,1905, [Na₂HPO₄] = 0,1002. 0,3123 g Bodenkörper enthielten 0,0159 g CO₂; 0,3631 g Substanz gaben 0,1914 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,1224 g P₂O₅; 0,3622 g Substanz: 0,1649 g CaO; 0,1710 g Substanz verloren bei 180—200° 0,0162 g Wasser. Gefunden 5,09% CO₂, 33,71% P₂O₅, 45,53% CaO, 9,47% Krystallwasser.

Versuch 13. 1,4680 g CaHPO₄·2H₂O, 68 ccm 0,0594-molare Natriumcarbonatlösung, Erhitzungsdauer 40 Minuten. Bodenkörper erhalten 1,02 g. 20 ccm Lösung verbrauchten 0,87 ccm 1/2 N.-Säure bzw. enthielten 0,0153 g CO₂ und gaben 0,0968 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,0619 g P₂O₅; demnach [Na₂O] = 0,0109, [CO₂] = 0,0174, [Na₂HPO₄] = 0,0436. 0,3902 g Bodenkörper enthielten 0,0029 g CO₂; 0,3454 g Substanz: 0,2096 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,1341 g P₂O₅; 0,2705 g Substanz: 0,1270 g CaO. Gefunden 0,74% CO₂; 38,82% P₂O₅; 46,95% CaO.

Versuch 14. 4,5467 g CaHPO₄·2H₂O, 100 ccm 0,1263-molare Natriumcarbonatlösung, Erhitzungsdauer 40 Minuten. Bodenkörper erhalten 3,48 g. 20 ccm Lösung verbrauchten 1,79 ccm 1/2 N.-Säure bzw. enthielten 0,0330 g CO₂ und gaben 0,2011 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,1286 g P₂O₅; demnach [Na₂O] = 0,0224, [CO₂] = 0,0375, [Na₂HPO₄] = 0,0906. 0,4644 g Bodenkörper enthielten 0,0080 g CO₂; 0,4565 g Substanz: 0,2489 g Mg₂P₂O₇, entsprechend 0,1592 g P₂O₅; 0,4702 g Substanz: 0,2011 g CaO; 0,3939 g Substanz: 0,0143 g NaCl; 0,4876 g Substanz verloren bei 180—200° 0,0672 g Wasser, bei 360—380° 0,0083 g Wasser. Gefunden 1,72% CO₂, 34,87% P₂O₅, 42,77% CaO, 1,93% Na₂O, 13,78% Krystallwasser, 1,70% Konstitutionswasser.

Besprechung der vorstehenden Versuchsergebnisse.

Nach den Angaben von Beythien, Hempel und Pannwitz bezw. Grünhut erschöpft sich die Säurewirkung des primären Calciumphosphats mit seinem Übergang in sekundäres Salz. Auf 252 g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kommen dann 168 g NaHCO_3 , und rechnet man noch den vierten Teil = 105 g, oder einfacher 100 g = 1 Gramm-Molekül CaCO_3 hinzu, — da ja ein Backpulver von diesem bis zu 20% enthalten darf — so würde, wenn weitere Umsetzungen ausblieben, ein solches normales Backpulver nach erfolgter Reaktion aus 1 Mol. Na_2HPO_4 , 1 Mol. CaHPO_4 und 1 Mol. CaCO_3 bestehen. Ein solches Gemisch, das von einem Phosphatbackpulver theoretisch richtiger Zusammensetzung herrührt, darf daher nach erfolgter Umsetzung keine wasserlösliche Alkalität aufweisen, da diese auf überschüssiges Natriumbicarbonat hindeuten würde, oder aus einer festgestellten, wasserlöslichen Alkalität ließe sich nicht der Schluß auf einen Bicarbonatüberschuß ziehen. Die Tabellen 3 und 4 zeigen aber, daß tatsächlich Umsetzungen zwischen Calciumcarbonat und sekundärem Natriumphosphat Na_2HPO_4 bezw. zwischen Natriumcarbonat und sekundärem Calciumphosphat eintreten und die Versuche 4 und 5 bezw. 3 und 7 dieser Tabellen zeigen, daß man für die Lösung innerhalb 40 Minuten zu demselben Endzustand gelangt, gleichgültig von welcher Kombination man ausgegangen ist. Die in den beiden vorstehenden Abschnitten mitgeteilten Versuche 1 und 8, die Vorversuche, lassen erkennen, daß in 20 bzw. weniger als 14 Minuten dieser Endzustand bereits zu 90% erreicht ist. Da das Umsetzungsprodukt des „theoretischen“ Phosphatbackpulvers 2 Mol. CaO und je 1 Mol. P_2O_5 , Na_2O und CO_2 enthält, dürfte auch aus einer Kombination von 2 Mol. CaHPO_4 und 1 Mol. Na_2CO_3 keine wasserlösliche Alkalität resultieren. 1,468 g CaHPO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ und das in 68 ccm 0,0594-molarer Natriumcarbonatlösung enthaltene Natriumcarbonat können entstanden sein aus 1,08 g primärem Calciumphosphat, 0,43 g CaCO_3 und 0,68 g NaHCO_3 , zusammen 2,19 g; erhalten wurden 68 ccm 0,0109-molarer Natriumcarbonatlösung, entsprechend 0,125 g NaHCO_3 ; oder die siebenfache Menge = 15,33 g, welche gemeinhin für 0,5 kg Mehl in Anwendung kommt, enthielte 0,875 g „überschüssiges“ Natriumbicarbonat. (Versuch 13 bezw. Tab. 4 Nr. 6). 4,5467 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 100 ccm 0,1263-molare Sodalösung entsprechen 3,33 g primärem Calciumphosphat, 1,32 g CaCO_3 und 2,12 g NaHCO_3 , zusammen 6,77 g; erhalten wurden 100 ccm 0,0224-molare Natriumcarbonatlösung, entsprechend 0,376 g NaHCO_3 ; durch Multiplikation mit 2,5 annähernd auf die übliche Backpulvermenge gebracht, würde das besagen, daß in 16,92 g eines „theoretischen“ Phosphatbackpulvers 0,94 g „überschüssiges“ NaHCO_3 sich finden müßten. (Versuch 14 bezw. Tab. 4 Nr. 5.) Dank der zwischen CaCO_3 und Na_2HPO_4 eintretenden Umsetzung muß demnach aus einem theoretisch richtig gemischten Phosphatbackpulver eine wasserlösliche Alkalität resultieren, die reichlich den Gehalt an „überschüssigem“ NaHCO_3 vortäuscht, den die Grundsätze gestatten. Es kann daher durch Umsetzung des Phosphatbackpulvers mit Wasser und Titration der wässerigen Lösung nicht sein Gehalt an überschüssigem Natriumbicarbonat ermittelt werden.

Noch größer würden die Fehler ausfallen, wenn der Kohlensäuregehalt der wässerigen Lösung als maßgebend angesehen würde, da das Natrium reichlich zur Hälfte sich in ihr als Bicarbonat vorfindet.

Die Tabellen 3 und 4 zeigen ferner, daß die Natron- und Natriumphosphatkonzentration sich nicht zur ursprünglichen Natriumphosphat- bezw. Natriumcarbonatkonzentration ergänzen.

Tabelle 3.

Nr.	Angewandt		Erhalten				g CO ₂ ange- wandt	g CO ₂ erhalten		
	[CaCO ₃]	[Na ₂ HPO ₄]	[Na ₂ O]	[CO ₂]	[Na ₂ HPO ₄]	[Na ₂ O] + [Na ₂ HPO ₄]		in der Lösung	im Boden- körper	im ganzen
1	0,0606	0,1289	0,0333	—	0,0914	0,1247	0,1332	—	0,0106	—
2	0,1396	0,1289	0,0700	—	0,0474	0,1174	0,3071	—	0,0507	—
3	0,1937	0,1289	0,0900	—	0,0255	0,1155	0,4261	—	0,0946	—
4	0,1112	0,1250	0,0599	0,0910	0,0575	0,1174	1,4678	1,2012	0,1634	1,3646
5	0,2514	0,2500	0,1308	0,1891	0,0960	0,2268	1,1060	0,8320	0,1374	0,9694
6	0,2599	0,2577	0,1313	—	0,1084	0,2397	1,1436	—	—	—

Tabelle 4.

Nr.	Angewandt		Erhalten				g CO ₂ ange- wandt	g CO ₂ erhalten			CO ₂ ausge- trieben
	[Na ₂ CO ₃]	[CaHPO ₄ · 2H ₂ O]	[Na ₂ O]	[CO ₂]	[Na ₂ HPO ₄]	[Na ₂ O] + [Na ₂ HPO ₄]		in der Lösung	im Boden- körper	im ganzen	
1	0,1263	0,0487	0,1025	0,1121	0,0246	0,1271	0,3334	0,2959	0,0189	0,3148	5,6
2	0,1263	0,1013	0,0800	0,1089	0,0406	0,1206	0,3334	0,2875	0,0291	0,3166	5,0
3	0,1263	0,1249	0,0685	0,0967	0,0523	0,1208	1,1114	0,8510	0,1263	0,9773	12,1
4	0,1263	0,1742	0,0493	0,0914	0,0652	0,1145	0,3334	0,2413	0,0529	0,2942	11,8
5	0,1263	0,2643	0,0224	0,0375	0,0906	0,1130	0,5557	0,1650	0,0599	0,2249	59,5
6	0,0594	0,1255	0,0109	0,0174	0,0436	0,0545	0,1777	0,0521	0,0075	0,0596	66,6
7	0,2525	0,2511	0,1263	0,1905	0,1002	0,2265	0,4444	0,3353	0,0636	0,3939	10,2

Natrium ist aus der Lösung verschwunden und kann nur in den Bodenkörper eingetreten sein (vergl. Versuche Nr. 5, 6, 8 und 14). Ob es in diesem als Natron, als sekundäres Phosphat oder als neutrales Salz (Na₂CO₃ bzw. Na₂PO₄) in fester Lösung sich findet, mußte die Untersuchung des Bodenkörpers ergeben. Daß Natron mit Kalk und Phosphorsäure schwerlösliche Verbindungen bildet, hat auf Grund seiner Versuche bereits Berthelot¹⁾ angenommen.

Tabelle 5.
Zusammensetzung der Bodenkörper.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	Summe	
	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	% CaO	% Na ₂ O	% P ₂ O ₅	% CO ₂	Spalten	Spalten
	%	%	%	%	28	31	23,67	22	5 + 6	7 + 8
1	48,40	3,37	37,14	4,29	1,7286	0,1087	1,5693	0,1950	1,8373	1,7643
2	47,32	3,56	37,18	4,61	1,6900	0,1148	1,5711	0,2096	1,8048	1,7807
3	44,54	3,43	36,24	4,27	1,5908	0,1106	1,5312	0,1940	1,7014	1,7212
4	42,77	1,93	34,87	1,72	1,5274	0,0623	1,4733	0,0782	1,5897	1,5515

In 3 Fällen überwiegen die basischen Gruppen (Tab. 5, Versuche Nr. 1, 2 und 4) um einen mäßigen Betrag die Menge, die nach Bindung der Kohlensäure zur Ab-

¹⁾ Compt. rend. 1901, 132, 1517.

sättigung der Phosphorsäure als tertiäres Phosphat nötig wäre, ohne daß diese Zahl den Natronwert erreicht. Tertiäres Calciumphosphat wird demnach im wesentlichen tertiäres Natriumphosphat in fester Lösung enthalten. Daneben kann auch Natron oder Kalk in geringem Grade in fester Lösung sich finden, wenn man nicht das Auftreten von Tetraphosphat annehmen will. Die Existenz eines Calciumtetraphosphats hat H. Basset jr.¹⁾ festgestellt; es wird durch Wasser zersetzt und gibt alkalische Lösungen. Nur einmal konnte ein geringer Mangel an Basen festgestellt werden; hier würde neben viel tertiärem Phosphat wenig sekundäres vorliegen; es ist dazu aber zu bemerken, daß in diesem Falle — es handelt sich um den zweiten der beiden Vorversuche — vor Eintritt des Gleichgewichts Proben gezogen wurden.

Das Auftreten von tertiärem Calciumphosphat im Bodenkörper kann nicht überraschen. Soll doch für die Fällung des sekundären Calciumphosphats die Lösung des Natriumphosphats stark mit Essigsäure angesäuert werden²⁾. Die Wasserstoffionenkonzentration einer Natriumphosphatlösung, die 2,076 g P_2O_5 im Liter enthielt, fand W. S. Ringer³⁾ $= 5,3 \cdot 10^{-9}$. Nur wenn die Hydroxylionenkonzentration bedeutend zurückgedrängt wird, ist sekundäres Calciumphosphat daneben existenzfähig. Daß beim Umsatz von Na_2HPO_4 und $CaCO_3$ die Hydroxylionenkonzentration über diesen Betrag aber noch erheblich zunehmen kann, läßt sich durch folgenden einfachen Versuch dartun: Weder eine vierprozentige Lösung von Natriumphosphat noch eine Aufschwemmung von Calciumcarbonat lassen p-Nitrobenzol-azo-salicylsäure umschlagen; auch das Gemisch bringt in der Kälte, wenigstens alsbald, keine Farbenveränderung hervor; beim Aufkochen tritt schnell Farbumschlag ein, der nach 3 bis 4 Minuten langem Kochen stark ist, beim Abkühlen zwar zurückgeht; doch ist die Färbung der ungekochten Aufschlemmung hellgelb, der gekochten nach dem Absitzen orange mit einem Stich ins Bräunliche; die Hydroxylionenkonzentration ist beträchtlich erhöht;

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chemie 1908, 59, 1.

²⁾ Baer, Poggendorfs Ann. 75, 152. — Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. V. Aufl., 3. Abt., S. 575.

Bei der Digestion mit Na_2HPO_4 geht, wie der nachstehende Versuch zeigt, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ in tertiäres Phosphat über, reißt Natron als tertiäres Phosphat nieder, und Phosphorsäure reichert sich in der Lösung an unter Bildung primären Natriumphosphats. 2,5723 g $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 40 Minuten in siedendem Wasser behandelt mit 60 ccm 0,125-molarer Natriumphosphatlösung; Bodenkörper erhalten 1,78 g. 15 ccm Lösung verbrauchten 4,96 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure bzw. gaben 0,3253 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,2081 g P_2O_5 , bzw. 0,3228 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,2065 g P_2O_5 (zu dieser Bestimmung hatte der aus Ag_3PO_4 und Ag_2CO_3 bestehende Niederschlag gedient), bzw. gaben 0,2020 g NaCl. 0,8862 g Bodenkörper gaben 0,2467 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,1578 g P_2O_5 ; 0,4972 g Substanz: 0,2322 g CaO; 0,3907 g Substanz verloren 0,0349 g Wasser und gaben 0,0124 g NaCl. Gefunden 40,86 % P_2O_5 ; 46,70 % CaO; 1,68 % Na_2O ; 8,93 % Wasser. $\frac{\% P_2O_5}{23,67} = 1,7265$; $\frac{\% CaO}{28} = 1,6678$; $\frac{\% Na_2O}{31} = 0,0542$; dem Wert 1,7265 steht die Zahl 1,7220 gegenüber. Das Verhältnis von $P_2O_5 : H_2O$ ist hier abgerundet $= 1 : 2$. In der wässerigen Lösung gefunden $[Na_2O] = 0,1151$, $\frac{Acidität}{2} = 0,0827$, zusammen 0,1978; gefunden $\frac{[P_2O_5]}{2} = 0,1954$.

³⁾ Chemisch Weekblad 1909, 6, 446.

denn das Wirkungsgebiet der p-Nitrobenzol-azo-salicylsäure liegt nach Sörensen¹⁾ zwischen $[H] = 10^{-10.1}$ und $10^{-12.1}$, also höher als der von Ringer an Natriumphosphatlösungen beobachtete Wert.

Wenn im Bodenkörper die basischen Gruppen die sauren weitaus überwiegen über den Betrag, der zur Bildung sekundären Phosphats erforderlich ist, so müssen in der Lösung die Säuregruppen angereichert sein über die Menge, die zur Bildung neutralen Carbonats und sekundären Phosphats genügt. Ein Vergleich der Spalten 4 und 5 der Tabellen 3 und 4 zeigt, daß das Natron zum großen Teil, bisweilen überwiegend als Bicarbonat auftritt. Damit erklären sich die differierenden Ergebnisse, die bei der Bestimmung der „wirksamen Kohlensäure“ in Phosphatbackpulvern erhalten werden und das Mißtrauen, das von mancher Seite ihrer Bestimmung im Geißler'schen Apparat entgegengebracht wird. Bei dem Umsatz mit Wasser enthält die Aufschlemmung des Backpulvers, auch wenn die erwartete Reaktion zwischen primärem Calciumphosphat und Natriumbicarbonat erledigt ist, dank der Umsetzung zwischen Na_2HPO_4 und $CaCO_3$ Natriumbicarbonat; dieses ist zum Teil dissoziiert in Na_2CO_3 und CO_2 ; in dem Maße als CO_2 durch Kochen, Schütteln, Durchleiten von Luft oder Wasserdampf ausgetrieben wird, schreitet die Dissoziation fort, wird wieder neue Kohlensäure aus der wässrigen Lösung entfernt und damit der Betrag der ermittelten „wirksamen Kohlensäure“ erhöht. Je mehr die Lösung an Bicarbonat und freier Kohlensäure verarmt, an neutralem Carbonat sich anreichert, muß sich das Austreiben der Kohlensäure verlangsamen. Wo soll unter diesen Bedingungen mit dem Austreiben der Kohlensäure Halt gemacht werden? Wie F. W. Küster und Max Grüters²⁾ festgestellt haben, verliert gar Normal-Natriumcarbonatlösung beim Kochen im Knallgasstrome erhebliche Mengen Kohlensäure und wurde bis zu 16,2 % kaustifiziert. Das Gleichgewicht zwischen CO_2 , $NaHCO_3$, Na_2CO_3 und $HNaO$ hat Herbert N. McCoy³⁾ studiert. Die Hydrolyse des Natriumcarbonats in $NaHCO_3$, also auch in CO_2 und $HNaO$ ergibt sich ja schon aus ihrer stark alkalischen Reaktion, die auf Normal-Natriumcarbonatlösungen selbst Trinitrobenzol ansprechen läßt⁴⁾. Es würde sich also empfehlen, um Willkürlichkeiten zu vermeiden, das Austreiben der Kohlensäure an einem solchen Punkte einzustellen, an dem es eine Verlangsamung erfährt. Der eine Punkt, nämlich die Einstellung auf neutrales Carbonat, läßt sich indirekt leicht und ohne Anwendung neuer Apparate treffen.

Bestimmung der „wirksamen Kohlensäure“ in Phosphatbackpulvern.

Für die wässrige Phase der Aufschlemmung von Phosphatbackpulvern ist, soweit die Alkalität in Betracht kommt, wie die Versuche 1 und 8 gezeigt haben, das Gleichgewicht in kurzer Zeit erreicht. Wenn auch für die Kohlensäure in dieser Zeit ein annähernd stationärer Zustand sich einstellt, könnte ihr leicht austreibbarer Anteil durch Erhitzen des Backpulvers im Geißler'schen Apparat ermittelt werden. Für eine Erhitzungsdauer von 15 Minuten, langsames Anheizen eingerechnet, reicht die vorgelegte Schwefelsäure wohl aus.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 1909, 21, 253; 1909, 22, 352; 1910, 24, 381.

²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1903, 36, 749.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 1903, 29, 437.

⁴⁾ Umschlagsgebiet des Trinitrobenzols nach E. Salm (Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 471.)
 $[H] = 10^{-12}$ bis 10^{-13} .

0,7318 g NaHCO_3 mit 20 ccm Wasser in 5 Minuten auf der Asbestplatte angeheizt, 12 Minuten in gelindem Sieden erhalten, nach dem Abkühlen Luft durchgesaugt; Abnahme 0,0811 g; durch Säure ausgetrieben 0,3088 g; erhalten CO_2 I 11,08%, II 42,19%, zusammen 53,27%.

0,7198 g NaHCO_3 , einige Stückchen ausgeglühter Bimsstein, 20 ccm Wasser, 7 $\frac{1}{2}$ Minuten Anheizen, 11 $\frac{1}{2}$ Minuten Kochen; Abnahme 0,0530 g; durch Säure ausgetrieben 0,3201 g; erhalten CO_2 I 7,36%, II 44,47%, zusammen 51,83% statt 52,38%.

Es wird demnach etwas weniger als die Hälfte der disponiblen Kohlensäure ausgetrieben, und das verbliebene Carbonat besteht überwiegend aus anderthalbfach-kohlensaurem Natrium neben wenig Bicarbonat. Dieser Zustand wurde auch bei den Versuchen 13 und 14, Tabelle 4, Nr. 6 und 5, erreicht, als sogar 40 Minuten unter häufigem Schütteln in siedendem Wasser erhitzt wurde; hier beträgt das Verhältnis $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{CO}_2] = 1:1,60$ bzw. $1:1,67$, beim Erhitzen der Bicarbonatlösung im Geißler'schen Apparat $1:1,58$ bzw. $1:1,72$; im Mittel 1,63 bzw. 1,65. Also auch bezüglich des Kohlensäuregehaltes stellt selbst unter erheblich voneinander abweichenden Verhältnissen in ziemlich kurzer Zeit derselbe Gleichgewichtszustand sich ein.

Wieweit fällt nun der Betrag, der an Kohlensäure in wässriger Lösung gefunden wird über die Menge hinaus, die nötig ist, um Natrium zu Na_2CO_3 abzusättigen, überhaupt ins Gewicht? Versuch 13: $(0,0174 - 0,0109) \cdot 68.44 : 1000 = 0,0194$ g; auf Päckchenfüllung umgerechnet durch Multiplikation mit 7 = 0,1358 g; Versuch 14 $(0,0375 - 0,0224) \cdot 0,1.44 = 0,06644$; multipliziert mit 2,5 = 0,1661 g. Von diesen schon an sich geringen Mengen dürften die Abweichungen bei der verschiedenen Behandlung der Backpulver 12% keinesfalls überschreiten¹⁾.

Man kann also den Zustand, in dem sich ein Backpulver befindet, nach Bestimmung der leicht austreibbaren Kohlensäure im Geißler'schen Apparate und nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden langem Erhitzen mit Wasser in siedendem Wasser unter öfterem Schütteln, auch hinsichtlich des Gehaltes an überschüssiger Kohlensäure als gleichbedeutend ansehen. Um die ergänzende Menge an wirksamer Kohlensäure zu bestimmen, würde es genügen, eine zweite Probe des Phosphatbackpulvers in der eben geschilderten Weise zu behandeln und in der wässrigen Lösung Alkalität und Kohlensäure zu ermitteln, die molekulare Differenz wäre der leicht austreibbaren Kohlensäure zuzuzählen.

Zwei Einwände sind freilich gegen diese Ergänzung der Bestimmung der wirksamen Kohlensäure zu erheben:

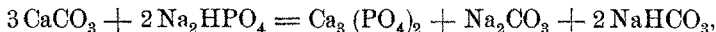
Am Gleichgewicht beteiligt sich auch das Natriumphosphat; da nun unter analogen Bedingungen G. A. Abbot und W. C. Bray²⁾ die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure zu $1,95 \cdot 10^{-7}$, die dritte zu $3,6 \cdot 10^{-13}$, die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu $3 \cdot 10^{-7}$, die zweite zu $6 \cdot 10^{-11}$ gefunden, also für die korrespondierenden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure höhere Werte

¹⁾ 12% CO_2 ausgetrieben beim Erhitzen äquimolekularer Mengen CaHPO_4 und Na_2CO_3 (Tab. 4 Vers. 3).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1909, 31, 729.

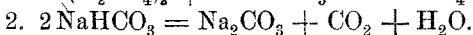
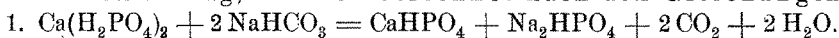
beobachtet haben, so wird in der Lösung das Natrium des Natriumphosphats sich an der Bindung der Kohlensäure beteiligen, die disponible Kohlensäure um ein Geringes zu hoch gefunden werden.

Mehr ins Gewicht fällt der zweite Einwand: Vollzieht sich die Reaktion



der die „Ergänzungs“-Kohlensäure zum Teil entstammt, auch beim Backprozeß? Für die Bestimmung der wirksamen Kohlensäure im Geißler'schen Apparat kommt sie kaum in Betracht, da das Verhältnis $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{CO}_2]$ den Wert 1:1,5 nicht überschreitet, die Kohlensäureentwicklung aber bereits bei 1:1,65 stehen blieb.

Vielleicht ist es unter diesen Umständen besser, auf die ergänzende Bestimmung überhaupt zu verzichten und die Menge als „wirksame Kohlensäure“ einzusetzen, welche beim Erhitzen im Geißler'schen Apparat erhalten wird. Denn auch beim Erhitzen im Geißler'schen Apparat treibt sekundäres Calciumphosphat aus Na_2CO_3 Kohlensäure aus, und die Menge „wirksamer Kohlensäure“, die ein Phosphatbackpulver im Geißler'schen Apparat gibt, übersteigt erheblich den Betrag, der sich berechnet nach den Gleichungen:

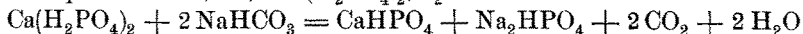


Voraussetzung ist, daß in der wässrigen Lösung das Verhältnis $[\text{Na}_2\text{O}]:[\text{CO}_2]$ den Wert 1:1,6 überschreitet. Aus CaCO_3 und Na_2HPO_4 und aus äquimolekularen Mengen Na_2CO_3 und CaHPO_4 wurde freilich keine Kohlensäure erhalten; für diese Entwicklung war ein wesentlicher Überschuß an CaHPO_4 erforderlich. 0,4477 g CaCO_3 , 6 ccm 0,5-molare Natriumphosphatlösung, 15 ccm Wasser; 7 Minuten Anheizen 3 Minuten unter zeitweiligem Umschwenken, um Stoßen zu vermeiden, gelinde gekocht. Zunahme 0,0002 g. 1,2820 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,00745 Mol.), 15 ccm 1,01 n- Na_2CO_3 (0,00758 Mol.), 5 ccm Wasser; 5 Minuten Anheizen, 5 Minuten Sieden. Zunahme 0,0006 g.

1,6677 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,00970 Mol.), 10 ccm 1,01 n- Na_2CO_3 (0,00505 Mol.), 10 ccm Wasser; 5 Minuten Anheizen, 6 Minuten Sieden; Abnahme 0,0805 g.

Untersuchung eines eingelieferten Backpulvers.

2,4496 g Substanz: 0,3846 g aktive CO_2 , 0,2078 g inaktive CO_2 , 0,9325 g: 0,2764 g Na_2SO_4 ; 0,4595 g: 0,1907 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 0,9140 g: 0,1895 g CaO . Gefunden aktive CO_2 15,70%, inaktive CO_2 8,48%, Na_2O 13,02%, P_2O_5 26,61%, CaO 20,62%. An Na_2O gebunden 18,48% CO_2 , restierende 5,70% CO_2 binden 7,25% CaO ; 5,76% CaO müssen sekundär gebunden sein zu 17,69% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 7,61% CaO primär zu 34,25% $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Letztere könnten nach der Gleichung



nur 11,96% CO_2 in Freiheit setzen; der Übergang des restierenden Bicarbonats in Sesquicarbonat würde nur noch 1,63%, zusammen 13,59% CO_2 bringen, und selbst beim Übergang in Na_2CO_3 würde das Soll mit 15,22% CO_2 hinter der Beobachtung zurückbleiben.

Bestimmung des Calciumcarbonats und des überschüssigen Bicarbonats.

Zeitraubende Untersuchungen wie die vorstehende muß der Chemiker zu vermeiden suchen; sie geben nur Aufschluß über den Gehalt an CaCO_3 , lassen hinsichtlich des

überschüssigen NaHCO_3 , da ja auch sekundäres Phosphat eine bedingte Säurewirkung ausübt, im Stich, solange nicht für die Bestimmung der „wirksamen Kohlensäure“ ein Verfahren allgemein anerkannt ist, und werden besonders kompliziert, wenn Chemikalien nicht gerade erster Provenienz, also solche mit irgend erheblichen Verunreinigungen an Sulfaten und Chloriden vorliegen. Daß die Natronbestimmung sich besonders unangenehm gestaltet, erhellt aus den Tabellen 3 und 4, nach denen von diesem erhebliche Mengen in den Bodenkörper eingehen. Man kann daher nicht das Backpulver mit Wasser behandeln, die Lösung auffüllen, mit AgNO_3 in einem aliquoten Teile P_2O_5 und Ag_2CO_3 fällen und nach Abscheidung des überschüssigen Ag als AgCl im Filtrate die wiederum filtrierte Lösung mit Salzsäure eindampfen. Wie die beiden folgenden Versuche einer Natriumbestimmung bei Gegenwart von Phosphorsäure und Calcium zeigen, muß das Backpulver in Salzsäure gelöst, eventuell nach Zugabe von wenig Chlorkalcium die Phosphorsäure mit dem größten Teil des Calciums durch Ammoniak heiß gefällt, der Niederschlag nach einigem Auswaschen wieder gelöst und die Fällung unter Zusatz von wenig Chlorkalcium wiederholt werden. In den vereinigten Filtraten wird Calcium mit Ammoniumoxalat gefällt, das Filtrat eingedampft, Salmiak verjagt, Oxalat zerstört und durch neues Eindampfen mit wenig Salzsäure die geringe Menge Carbonat (aus dem Oxalat stammend) in Chlorid übergeführt. Als die zweite Fällung unterlassen wurde, gaben 15 cem $\frac{1}{4}$ -molarer Natriumphosphatlösung nur 0,4288 g NaCl. Bei der Wiederholung der Bestimmung wurde das tertiäre Calciumphosphat gründlich ausgewaschen und der bei der ersten Fällung niedergerissene Anteil gesondert bestimmt. Erhalten $0,4321 + 0,0090 = 0,4411$ g NaCl statt 0,4388 g (100,52 %).

Für die Berechnung des Calciumcarbonats ist diese Bestimmung nicht zu umgehen. Wenn sich aber durch Ermittlung der Gesamtmenge unwirksamer Kohlensäure feststellen läßt, daß das Backpulver entweder zu viel Calciumcarbonat oder zu viel überschüssiges Bicarbonat enthält, so kann es doch wohl belanglos sein, gegen welche Bestimmungen gefehlt ist. Einem Höchstgehalt von 20 % CaCO_3 entspricht ein solcher von 8,8 % CO_2 ; 0,8 g NaHCO_3 enthalten nach dem Übergang in Sesquicarbonat noch 0,314 g CO_2 ; je nachdem sie sich in 15 oder 20 g Backpulver finden, sind hierfür 2,1 oder 1,6 % CO_2 , im ganzen also 10,9 bzw. 10,4 % unwirksame Kohlensäure einzusetzen. Wird dieser Betrag überschritten, so wäre das Backpulver zu beanstanden, gleichgültig ob es zu viel CaCO_3 oder überschüssiges NaHCO_3 enthält. Der letztere Übelstand wird zumeist auf die Verwendung ungeeigneten Calciumphosphats zurückzuführen sein, das häufig, wie schon Grünhut (l. c.) betont hat, mehr sekundäres als primäres Phosphat enthält. Freilich läßt sich aus NaHCO_3 allein mit sekundärem Calciumphosphat ein Backpulver anfertigen, das hinsichtlich wirksamer Kohlensäure den Grundsätzen genügt, nicht das Gebäck übermäßig mit Mineralstoffen belastet, nicht hygroskopisch ist und deshalb wohl beständig sein dürfte. 1,6677 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 10 cem 1,01 n- Na_2CO_3 gaben im Geißlerschen Apparat 0,0805 g CO_2 ; das Natriumcarbonat kann man aus 0,8484 g Bicarbonat entstanden denken; 2,5161 g Backpulver würden dann 0,3027 g leicht austreibbare Kohlensäure enthalten, oder 19,53 g 2,35 g CO_2 . Aber der Umstand, daß ein solches Backpulver nur 5,6 % unwirksame Kohlensäure enthält, lehrt, daß ein übermäßiger Gehalt an Natriumbicarbonat sich weder verrät durch zu hohen Gehalt an unwirksamer Kohlensäure schlechthin noch durch ihr Verhältnis zur wirksamen Kohlensäure. Wird der Betrag von 10,4 % bzw. 10,9 % unwirksamer Kohlensäure nicht überschritten, so ist auch Natron zu bestimmen, an Kohlensäure

zu binden; der überschießende Betrag an Kohlensäure darf 8,8% nicht übersteigen; die an Natron gebundene Kohlensäure vermindert um die wirksame, im Geißler'schen Apparat bestimmte Kohlensäure, umgerechnet auf die für 0,5 kg Mehl bestimmte Packung, darf nicht mehr betragen, als die 0,8 g NaHCO_3 äquimolekulare Menge Sesquicarbonat enthält. Wird dagegen in einem besonderen Versuch Alkalität und Kohlensäure bestimmt und der Betrag an Kohlensäure, der mehr gefunden wird, als der Alkalität entspricht, der wirksamen, im Geißler'schen Apparat ermittelten Kohlensäure zugezählt, so kommt natürlich neutrales Carbonat in Betracht, soweit es 0,8 g NaHCO_3 äquimolekular ist.

Wassergehalt des Bodenkörpers. Ein Vergleich der Versuche 1 und 2 mit den Versuchen 3 und 4 der Tabelle 5 zeigt, daß in jenen mehr Kalk und Phosphorsäure als in den letzteren gefunden wurde, obschon das Verhältnis zwischen basischen und sauren Bestandteilen in beiden Fällen fast das gleiche war. Für Versuch 1 und 2 diente CaCO_3 und Na_2HPO_4 , für Versuch 3 und 4 Na_2CO_3 und $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Abweichende Versuchsanordnung verursacht verschiedenen Krystallwassergehalt des entstehenden tertiären Calciumphosphats. Stets wurde das Verhältnis von 1 Mol. Krystallwasser auf 1 Mol. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ überschritten, das von H. Basset jr. (l. c.) beobachtet wurde, und in Versuch 4 fast 4 Moleküle erreicht. Während aber in den vorstehenden Versuchen stets mehr Krystallwasser gefunden wurde, wenn Calciumphosphat und Natriumcarbonat kombiniert waren, kann auch die inverse Reaktion bei intensiver Einwirkung ein krystallwasserreiches Calciumphosphat liefern. Durch ein Gemisch von 3 g CaCO_3 , 10 g Na_2HPO_4 , $12\text{H}_2\text{O}$ und 100 ccm Wasser, das auf dem Wasserbade erwärmt wurde, um möglichst Wasserkondensation zu vermeiden, wurde 2 Stunden Dampf geleitet. In einer vorgelegten Barythydratlösung schied sich reichlich Bariumcarbonat aus, ein Zeichen, daß auch Na_2HPO_4 Säurewirkung auszuüben vermag. Bodenkörper erhalten 3,808 g. 0,5554 g Substanz: 0,0399 g CO_2 ; 0,4680 g Substanz: 0,2496 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; entsprechend 0,1597 g P_2O_5 ; 0,5803 g Substanz: 0,2365 g CaO ; 0,3931 g Substanz: 0,0315 g NaCl ; 0,4865 g Substanz verloren bei $230-240^\circ$: 0,0570 g Wasser, 0,5076 g Substanz verloren bei $360-380^\circ$ 0,0640 g Wasser. Gefunden 7,18% CO_2 , 34,11% P_2O_5 , 40,74% CaO , 4,24% Na_2O , 12,61% Wasser.

$$\frac{\% \text{CO}_2}{22} = 0,3264; \frac{\% \text{P}_2\text{O}_5}{23,67} = 1,4412; \frac{\% \text{CaO}}{28} = 1,4536; \frac{\% \text{Na}_2\text{O}}{31} = 0,1368;$$

$$\frac{\% \text{H}_2\text{O}}{18} = 0,7056.$$

Der Wassergehalt übersteigt die Menge in Versuch 3 der Tabelle 5. Es ist demnach wohl mit der Existenz eines tertiären Calciumphosphats mit 4 Molekülen Krystallwasser zu rechnen. Die andere Möglichkeit, daß der Bodenkörper neben Calciumcarbonat sekundäres Calciumphosphat, wasserfrei bzw. mit 2 Molekülen Krystallwasser, enthalte, das fast genau stets soviel Natron oder Kalk in fester Lösung bindet, wie zur Bildung von tertiärem Calciumphosphat bzw. Natriumphosphat nötig ist, so sehr auch die Versuchsbedingungen variiert werden, hat kaum viel Wahrscheinlichkeit für sich. Wenn aber beide tertiäre Calciumphosphate nebeneinander auftreten und gegenüber dem Carbonat als Lösungsmittel fungieren können, läßt sich bei nicht sehr lang ausgedehnter Einwirkung für dieses kein Verhältnis seiner Konzentrationen in Wasser und Bodenkörper festlegen und daher aus seiner Konzentration in Wasser kein Schluß auf seine Gesamtmenge ziehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Sekundäres Calciumphosphat und Natriumcarbonat bezw. sekundäres Natriumphosphat und Calciumcarbonat setzen sich in wässriger Lösung bezw. Aufschlemmung teilweise um; in der wässrigen Phase wird bei 100° in 30 bis 40 Minuten fast derselbe Gleichgewichtszustand erreicht, gleichgültig von welchen Komponenten man ausgegangen ist.

2. Als Bodenkörper tritt bei der Umsetzung tertiäres Calciumphosphat auf, das aus der Lösung Natron niederreißt und als tertiäres Natriumphosphat in fester Lösung bindet; der Überschuß an Kationen im Bodenkörper wird ausgeglichen durch einen Überschuß von Anionen in der Lösung; diese enthält NaHCO_3 neben Na_2CO_3 . Tertiäres Calciumphosphat entsteht auch aus sekundärem Calciumphosphat und sekundärem Natriumphosphat.

3. Ein Teil der in Lösung befindlichen halbgebundenen Kohlensäure entweicht; ihre Menge steigt mit dem Gehalt der Lösung an Bicarbonat und dem Grade ihrer Durcharbeitung (Schütteln, Durchleiten von Luft oder Wasserdampf).

4. Gemäß 1 bis 3 vermag auch sekundäres Calciumphosphat und sekundäres Natriumphosphat eine bedingte Säurewirkung auszuüben.

5. Es empfiehlt sich, die wirksame Kohlensäure in Phosphatbackpulvern durch gelindes Sieden mit Wasser im Geißler'schen Apparat zu bestimmen; eventuell kann in einer Parallelprobe, die mit Wasser im Wasserbade 30 bis 40 Minuten behandelt ist, die Menge Kohlensäure, die sich in wässriger Lösung mehr befindet, als der Absättigung der Alkalität zu Na_2CO_3 entspricht, bestimmt und der im Geißler'schen Apparat ermittelten zugezählt werden.

6. Die nach der Umsetzung des aus CaHPO_4 , NaHCO_3 und CaCO_3 bestehenden Backpulvers in Wasser ermittelte Alkalität ist kein Maß für den Gehalt des Backpulvers an überschüssigem Bicarbonat; sie kann auch auf anschließende Umsetzung von Na_2HPO_4 und CaCO_3 beruhen.

7. Zur Bestimmung überschüssigen Bicarbonats ist das Natrium zu bestimmen, rechnerisch unter eventueller Berücksichtigung von Chlornatrium oder Natriumsulfat an Kohlensäure zu Natriumbicarbonat zu binden und von der hierzu nötigen Kohlensäure die wirksame Kohlensäure in Abzug zu bringen; die Kohlensäuredifferenz, an Natron als neutrales oder Sesquicarbonat gebunden, je nachdem ein Anschlußwert für wirksame Kohlensäure eingesetzt wurde oder nicht, ist ein Maß für das überschüssige Bicarbonat.

8. Zur Bestimmung des Gesamt-Natriums in Phosphatbackpulvern ist ihre salzsaure Lösung unter Zusatz von wenig Chlorcalcium mit Ammoniak zu fällen, die Fällung nach teilweisem Auswaschen des Niederschlages und Lösen in Salzsäure unter Zusatz von wenig Chlorcalcium zu wiederholen und nach Abscheidung des überschüssigen Calciums aus dem Filtrat das Natrium in üblicher Weise zu ermitteln.

9. Ob überhaupt ein Backpulver entweder über 20% Calciumcarbonat oder zuviel überschüssiges Bicarbonat enthält, für die Beantwortung dieser Frage dürfte es genügen, nach Bestimmung der wirksamen Kohlensäure im Geißler'schen Apparat ausschließlich die unwirksame zu ermitteln; ihre Menge darf 11% nicht übersteigen.

10. Im allgemeinen steigt mit dem Carbonatgehalt der Lösung auch der des Bodenkörpers; doch spielt anscheinend der Wassergehalt des Bodenkörpers eine Rolle, der sich einem tertiären Calciumphosphat mit 4 Molekülen Krystallwasser nähert.