

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	6 (1915)
Heft:	3
Artikel:	Säurebestimmung in Mehl
Autor:	Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-984361

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 28.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIEINE
VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SANITAIRE FÉDÉRAL

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8.— per Jahrg. — Ausland Fr. 10.— oder M. 8.—.
Suisse fr. 8.— par année. — Etranger fr. 10.— ou M. 8.—.
Preis einzelner Hefte Fr. 1.50 (Ausland M. 1.50).
Prix des fascicules fr. 1.50 (étranger M. 1.50).

Jährlich 6—8 Hefte

6 à 8 fascicules par année

BAND VI

1915

HEFT 3

Säurebestimmung in Mehl.

Von Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: F. Schaffer.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von *H. Lüers* und *L. Adler*¹⁾ über die Entstehung und Bestimmung der Säure in Malz und Gerste wird u. a. auch die Methode der Säurebestimmung in Mahlprodukten nach *Kreis* und *Arragon*²⁾, welche im Schweiz. Lebensmittelbuche steht, ungünstig beurteilt. Da gegenwärtig an der Revision des Abschnittes «Mahlprodukte» des Lebensmittelbuches gearbeitet wird, schien es mir angezeigt, die Methode einer näheren Prüfung zu unterziehen und, wenn tunlich, auf geeignete Weise zu modifizieren. Dies liess sich um so leichter durchführen, als das Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes in letzter Zeit gerade mit Mehluntersuchung beschäftigt war.

Lüers und *Adler* wiesen nach, dass die Säure des Malzes und der Mahlprodukte überhaupt zum grössten Teil aus Phosphorsäure bzw. sauren Phosphaten besteht. Ursprünglich liegt die Phosphorsäure in organischer Bindung vor, hauptsächlich im Phytin, welches nach *U. Suzuki*, *K. Yoshimura* und *M. Takaishi* durch ein Enzym, die Phytase, in anorganische Phosphate gespalten werden kann. Wie *Lüers* und *Adler* gezeigt haben, wirkt das säurebildende Enzym in wässriger Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig ein. Viel stärker ist aber die Säurebildung bei erhöhter Temperatur: ihr Optimum liegt bei 53°.

¹⁾ Z. U. N. G. 1915, 29, 281.

²⁾ Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1900, 38, 64.

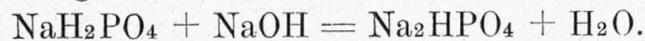
Da nun nach der Methode von *Kreis* und *Arragon* das zu untersuchende Mehl mit Wasser während 30 Minuten auf einem siedenden Wasserbade erhitzt wird, so werden während dieser Zeit alle Temperaturstufen bis gegen 100°, einschliesslich der Optimaltemperatur, durchlaufen. Das Enzym hat also Gelegenheit, seine Wirksamkeit zu entfalten und eine Vermehrung der Säuremenge hervorzurufen.

Kreis und *Arragon* stellten übrigens Kontrollversuche mit und ohne Erhitzen an. Bei einzelnen Mehlen erhielten sie dieselben Werte, bei andern wurde nach dem Erhitzen eine deutliche Vermehrung der Säure wahrgenommen. Dies verschiedene Verhalten scheint davon abzuhängen, ob säurebildende Enzyme in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sind. Der Zufall übt somit einen gewissen Einfluss auf das Resultat aus.

Lüers und *Adler* gehen nun so vor, dass sie das Material (Malz oder Gerste) mit Alkohol längere Zeit erhitzen, bis der grösste Teil des Alkohols verdampft ist, den Rückstand längere Zeit mit Wasser behandeln, filtrieren und das Filtrat titrieren.

Abgesehen davon, dass ein analoges Vorgehen bei Mehl wegen seiner Umständlichkeit wohl schwer Eingang finden dürfte, sind auch hier nicht alle Fehlerquellen ausgeschaltet. Durch das Wegdampfen des Alkohols muss ein Teil der flüchtigen Säuren verloren gehen. *Kreis* und *Arragon* prüften Mehl auf flüchtige Säuren und fanden beispielsweise auf 10 g die 1 cm³ $\frac{n}{10}$ NaOH entsprechende Menge. Dies kann 20—50 % der vorhandenen Säuremenge ausmachen.

Sowohl *Kreis* und *Arragon* wie auch *Lüers* und *Adler* titrieren unter Zusatz von Phenolphthalein. Primäre Alkaliphosphate reagieren bekanntlich gegen Phenolphthalein sauer, sekundäre neutral. Liegt also ein primäres Salz oder die Mischung eines primären mit einem sekundären vor, so tritt der Farbenumschlag ein, wenn das primäre in das sekundäre Salz umgewandelt ist nach der Gleichung



Sind aber Katjonen vorhanden, welche die Bildung sekundärer oder tertiärer Salze ermöglichen, so finden folgende weitere Reaktionen statt.¹⁾ Zuerst bildet sich ein unlösliches sekundäres Phosphat nach der Gleichung



Im Verlauf der Titration wird das sekundäre Phosphat in das ebenfalls unlösliche tertiäre Salz umgewandelt



Nun sind im Weizen ziemliche Mengen von Calcium, Magnesium und Eisen vorhanden, welche die genannten Reaktionen bis zu einem gewissen Grade ermöglichen, aber offenbar nicht in allen Fällen vollständig durchführen, wie weiter unten gezeigt wird. Die gewöhnliche Titration wird also oft nicht den ganzen verfügbaren Wasserstoff angeben; auch hier sind somit

¹⁾ Vergl. *Beckurts*, Die Methoden der Massanalyse, 1. Abt., S. 164.

die Werte nach den bisherigen Methoden etwas vom Zufall abhängig. Dazu kommt noch, dass die Titration von Phosphaten ziemlich unscharf ist, die Färbung mit Phenolphthalein tritt nur allmählich ein, so dass man bei der trüben Suspension, welche das verkleisterte Mehl bildet, oft von dem Augenblick an, wo man glaubt, den ersten Schimmer von Rotfärbung wahrzunehmen, noch mehrere Tropfen $\frac{n}{10}$ -Lauge zugeben muss, bis die Färbung unzweideutig sichtbar ist.

Es wurden deshalb folgende Abänderungen an der bisherigen Methode vorgenommen:

1. Die Titration wird in der Kälte vorgenommen, um die Wirkung des säurebildenden Enzyms auszuschalten;
2. Es wird Chlorcalcium zugesetzt, um die Bildung des Triphosphates in allen Fällen vollständig durchzuführen;
3. Es wird Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt und der Ueberschuss gleich darauf mit Salzsäure zurückgenommen.

Der Weg der Rücktitration wurde eingeschlagen, um einen möglichst scharfen Umschlag zu erhalten. Auch bei Zusatz von Chlorcalcium liegt bei der direkten Titration eine gewisse Schwierigkeit darin, dass die Natronlauge auf einen unlöslichen Körper, das sekundäre Calciumphosphat, einwirkt und es in einen andern unlöslichen Körper, das tertiäre Phosphat, umwandelt.

Diese Umwandlung geht nicht plötzlich vor sich, sondern sie braucht eine gewisse Zeit. Es scheint auch, als ob sie ohne Ueberschuss an Lauge nicht ganz zu Ende geführt werde, wie folgender Versuch zeigt:

Je 5 cm^3 einer ungefähr molaren Lösung von KH_2PO_4 (13,62 g) wurden unter Zusatz von CaCl_2 mit etwas zu schwacher $\frac{n}{10}$ -Natronlauge titriert. Die direkte Titration ergab $9,85 \text{ cm}^3$ Lauge, wobei der Umschlag nicht scharf war. Die Rücktitration ergab einen Verbrauch von $10,40 \text{ cm}^3$ Lauge mit scharfem Umschlag.

Die kalte Titration der Mehle bietet bei der Rücktitration den Vorteil, dass sich die suspendierte Stärke ziemlich schnell setzt, wobei sich zeigt, ob die Lösung noch rot ist oder nicht.

Die Rücktitration muss gleich, d. h. etwa innert einer Minute nach Zusatz der Natronlauge vorgenommen werden. Wenn damit einige Zeit gewartet wird, erhält man etwas zu hohe Werte. Es mag dahingestellt bleiben, ob dies daher röhrt, dass das säurebildende Enzym in Gegenwart von Hydroxyljionen ungemein kräftig wirkt, oder ob die Natronlauge direkt verseifend wirkt. Letzteres halten wir jedoch für wahrscheinlicher.

Bei zwei Mehlen, welche einerseits direkt, andererseits nach 5 Minuten langer Einwirkung von 5 cm^3 $\frac{n}{10}$ -Natronlauge auf 10 g Mehl in 100 cm^3 Wasser titriert worden waren, erhielt man folgenden Verbrauch an Lauge:

	direkt	nach 5 Minuten
1.	3,50	3,75
2.	3,55	3,75

Bei einigen Mehlen wurde die Titration zur Vergleichung ohne und mit Chlorcalciumzusatz vorgenommen. Man erhielt folgende Werte:

	Ohne Chlorealcium	Mit Chlorealcium	Differenz
1.	2,85	2,90	0,05
2.	3,55	3,60	0,05
3.	3,60	3,75	0,15
4.	3,25	3,55	0,30

Bei 1 und 3 ist nahezu kein Unterschied zwischen beiden Titrationsarten; hier dürften genügend zwei- und dreiwertige Katjonen vorhanden sein, um alle Phosphorsäure als Triphosphat zu fällen. Bei 4 und 5 erhält man durch Zusatz von Chlorcalcium deutlich höhere Zahlen.

Die modifizierte Methode wurde folgendermassen ausgeführt:

«10 g Mehl werden in einem Becherglase mit 20 cm³ destilliertem Wasser zu einem feinen Brei angerieben, mit weiteren 80 cm³ Wasser verdünnt, mit 1 cm³ gegen Phenolphthalein neutralisierter 10%iger Chlorcalciumlösung und 0,5 cm³ 2%iger Phenolphthaleinlösung versetzt, mit 5 cm³ $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, wenn nötig mit mehr, alkalisch gemacht und sogleich mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure zurücktitriert. Wenn sich nach einigen Minuten die Stärke etwas abgesetzt hat, fügt man noch einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und stellt fest, ob die Rotfärbung wirklich verschwunden ist und ob sie durch Zusatz von einem Tropfen Alkali wieder erscheint.

Der Wirkungswert der Natronlauge gegenüber der Salzsäure wird in Gegenwart von 100 cm³ Wasser und 1 cm³ Chlorcalciumlösung bestimmt. Der Säuregrad des Mehles wird durch die Anzahl cm³ Normallauge ausgedrückt, die zur Titration von 100 g Mehl erforderlich sind.»

Die Feststellung des Wirkungswertes der Natronlauge ist notwendig, weil sowohl das in der Lauge vorhandene Carbonat als auch die Kohlensäure des verwendeten Wassers durch Bildung von gegen Phenolphthalein neutralem Calciumcarbonat den Titer der Natronlauge herabsetzen.

Es wurden eine Reihe von Mehlen nach der Methode von *Kreis-Arragon*, sowie nach unserer modifizierten Methode titriert und dabei folgende Zahlen erhalten:

	Nach <i>Kreis-Arragon</i>	Modifiz. Methode	Differenz
1.	2,20	2,95	+ 0,75
2.	2,50	3,20	+ 0,7
3.	2,90	2,90	0
4.	2,90	3,50	+ 0,6
5.	2,90	3,55	+ 0,65
6.	3,05	3,30	+ 0,25
7.	3,10	3,40	+ 0,3
8.	3,10	3,45	+ 0,35
9.	3,20	3,40	+ 0,2
10.	3,30	3,30	0
11.	3,40	3,15	- 0,25

	Nach <i>Kreis-Arragon</i>	Modifiz. Methode	Differenz
12.	3,40	3,45	+ 0,05
13.	3,40	3,70	+ 0,3
14.	3,50	3,40	- 0,1
15.	3,50	3,45	- 0,05
16.	3,60	3,75	+ 0,15
17.	3,60	3,80	+ 0,2
18.	3,60	4,15	+ 0,55
19.	3,65	3,55	- 0,1
20.	3,70	3,55	- 0,15
21.	3,70	3,55	- 0,15
22.	3,70	3,65	- 0,05
23.	3,80	3,60	- 0,2
24.	3,80	3,75	- 0,05
25.	3,80	3,90	+ 0,1
26.	3,80	3,90	+ 0,1
27.	4,00	3,85	- 0,15
28.	4,10	4,05	- 0,05
29.	4,20	3,55	- 0,65
30.	4,40	3,55	- 0,85
31.	4,60	4,30	- 0,3
32.	4,65	4,00	- 0,65

Im allgemeinen erhält man in den niedrigen Werten mit der neuen, in den höhern Werten mit der alten Methode höhere Zahlen. Die schwächer sauren Mehle scheinen bei der Erwärmung mit Wasser nur wenig neue Säure zu bilden und enthalten vielleicht auch weniger zwei- und dreiwertige Katjonen als die stärker sauren, beides Umstände, welche eine Herabsetzung der *Kreis-Arragon*'schen Zahlen verursachen. Bei den stärker sauren Mehlen scheint das Gegenteil der Fall zu sein; man erhält zu hohe Werte, da offenbar beim Erwärmen auf dem Wasserbad neue Säure gebildet worden ist.

Etwas anders als bei Mehl muss bei Ausmahlethen (Futtermehl) vorgegangen werden. Hier haben wir ein bedeutend gröberes Produkt. Es fragte sich, ob bei der kalten Titration die ganze Säuremenge herausgelöst werde. Folgende Versuche geben Rechenschaft darüber:

1. 5 g Ausmahlethen werden mit 100 cm³ kaltem Wasser und 1 cm³ CaCl₂-Lösung angerührt und wie oben titriert. Verbrauch = 6,9 cm³ $\frac{n}{10}$, Säuregrad = 13,8.

2. 5 g Ausmahlethen werden mit 40 cm³ kaltem Wasser angerührt, mit 1 cm³ CaCl₂ und 60 cm³ siedendem Wasser versetzt und sogleich titriert. Verbrauch = 10,95 cm³, Säuregrad = 21,9.

3. 5 g Material werden auf gleiche Weise wie bei 2 vorbehandelt, die Lösung aber vor der Titration abgekühlt. Verbrauch = 8,85 cm³, Säuregrad = 17,7.

4. 5 g werden mit 100 cm³ siedendem Wasser übergossen, bis zum beginnenden Sieden erhitzt, abgekühlt und titriert. Verbrauch = 8,85 cm³, Säuregrad = 17,7.

5. 5 g werden wie bei 4 behandelt, aber ohne Zusatz von CaCl₂. Verbrauch = 7,15 cm³, Säuregrad = 14,3.

6. Die Bestimmung wird nach *Kreis-Arragon* ausgeführt. Säuregrad = 20,6.

Wie wir sehen, genügt die kalte Titration nicht, um die Säure ganz in Lösung zu bringen. Andrerseits darf nicht heiss titriert werden, weil hier offenbar viel leicht verseifbare esterartige Körper (vielleicht Phosphatide) zugegen sind. Die richtigen Resultate erhält man nach 3 oder 4. Ohne Chlorcalciumzusatz fällt das Resultat viel zu niedrig aus, nach *Kreis-Arragon* zu hoch. Nach letzterer Methode war der Endpunkt der Titration schwer zu erkennen. Es scheint, als ob die tropfenweise überschüssig zugesetzte Säure in der Hitze jeweilen schnell verbraucht wurde.

Bei diesen Versuchen wurde in jedem Falle der Wirkungswert der Natronlauge durch einen blinden Versuch besonders ermittelt.

Für Ausmahlethen möchten wir folgende Vorschrift empfehlen:

«5 g Ausmahlethen werden in einem Becherglase mit 100 cm³ siedendem Wasser und 1 cm³ Chlorcalciumlösung (wie bei Mehl) angerührt. Nun kühlt man das Becherglas rasch auf gewöhnliche Temperatur ab, setzt 0,5 cm³ 2%ige Phenolphthaleinlösung zu, macht mit 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, wenn nötig mit mehr, alkalisch und titriert sogleich mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure zurück.

Der Wirkungswert der Natronlauge wird festgestellt, indem man 100 cm³ Wasser mit 1 cm³ Chlorcalciumlösung zum Sieden erhitzt, abkühlt, 10 cm³ $\frac{n}{10}$ -Natronlauge zusetzt und mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure zurücktitriert.»

Es wäre wünschenswert, wenn die vorliegende Abänderung der bisher gebräuchlichen Säurebestimmungsmethode in Mahlprodukten von Fachkollegen nachgeprüft würde im Hinblick auf ihre eventuelle Eignung zur Aufnahme in die Neuauflage des schweizerischen Lebensmittelbuches.

* * *

Nachschrift. Nachdem die vorliegende Arbeit als Sonderabdruck erschienen ist, macht mich Herr Prof. Dr. *Kreis* auf eine im vorigen Jahre von ihm veröffentlichte Entgegnung¹⁾ einer Kritik *Rammstests*²⁾ aufmerksam, worin er nachweist, dass bei seiner Methode eine Enzymwirkung nicht eintritt. Die Enzymwirkung, die ja nach *Lüers* und *Adler* im Bereich der Möglichkeit liegt, ändert also das Resultat der Säurebestimmung nach *Kreis-Arragon* nicht, da die Säurevermehrung innerhalb der Fehlergrenze liegt. Somit kann auch die oben gegebene Erklärung, die zwischen den Resultaten nach *Kreis-Arragon* und nach meiner Modifikation gefundenen Differenzen beruhten zum Teil auf einer nach der erstenen Methode auftretenden Enzymwirkung, als hinfällig bezeichnet werden.

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chemie, 27, I, 120 (1914).

²⁾ Ebenda, 26, I, 677 (1913).