

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit
Band: 7 (1916)
Heft: 3

Artikel: Bestimmung der Mineralstoffalkalität von Lebensmitteln
Autor: Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-984121>

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>

Bestimmung der Mineralstoffalkalität von Lebensmitteln.

Von Th. von FELLENBURG.

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

Bei Anlass der Neubearbeitung des Abschnittes «Gewürze» des Schweizerischen Lebensmittelbuches wurde Verfasser von der engern Kommission beauftragt, Untersuchungen darüber anzustellen, ob und inwieweit die Bestimmung der Aschenalkalität von Gewürzen für die Beurteilung dieser Genussmittel zu verwenden sei.

Es schien uns wünschenswert, dabei die allgemeinen Grundlagen der Alkalitätsbestimmung von neuem zu prüfen und vor allem zu sehen, was sich in analytischer Beziehung eigentlich mit dieser Bestimmung anfangen lässt, ob es nicht gelingen sollte, die Unterschiede, welche bei Benützung verschiedener Indikatoren auftreten, zur Bestimmung einzelner Aschenbestandteile zu verwenden.

Die Bestimmung der Aschenalkalität zerfällt in zwei Teile:

- I. die Gewinnung einer möglichst einwandfreien Asche,
- II. die Titration, die eigentliche Alkalitätsbestimmung.

I. Gewinnung der Asche.

Es ist nicht leicht, eine genaue Definition für das zu geben, was man unter Asche zu verstehen hat. Im allgemeinen wird man wohl sagen: die Asche ist der Verbrennungsrückstand einer Substanz. Aber gerade im Hinblick auf die Alkalitätsbestimmung genügt uns diese Definition nicht. Es scheint uns, dass man die Asche theoretisch eher definieren sollte als die Summe der anorganischen sauren und basischen Bestandteile einer Substanz, ausschliesslich Ammoniak, wobei Säuren und Basen normal an einander gebunden sind und der Ueberschuss der Basen als Carbonat und Oxyd vorhanden ist.

Unter sauren Bestandteilen sind hier nicht nur die vorgebildeten Mineralsäuren, sondern auch die in irgend welchen organischen Verbindungen enthaltenen Metalloide zu verstehen, die eben bei der Verbrennung in Säuren übergehen. Der gesamte Phosphor soll als Phosphat, und zwar als Orthophosphat, der gesamte Schwefel als Sulfat in die Asche gelangen. Unsere Definition erfordert einen Ueberschuss an Basen und wie wir weiter unten sehen werden, ist derselbe auch notwendig, um keinen Verlust an Säure zu erleiden. Eine gewisse Unbestimmtheit der Definition liegt darin, dass der Basenüberschuss als Mischung von Carbonat und Oxyd vorhanden sein kann und dass die Entstehung der einen oder andern dieser basischen Grössen von der nähern Zusammensetzung der Asche abhängt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Veraschung von Lebensmitteln im allgemeinen folgende Fehlerquellen störend ins Gewicht fallen:

- a) Verflüchtigung von Alkalisalzen bei zu hoher Verbrennungstemperatur;
- b) Aufnahme von Schwefelsäure aus dem Leuchtgas;
- c) Verlust an sauren Bestandteilen (Chlor, Schwefel, Phosphor) in denjenigen Fällen, wo eine saure oder nur schwach alkalische Asche resultiert;
- d) Verlust an Konstitutionswasser durch Uebergang von sauren Orthophosphaten in Pyro- und Metaphosphate;
- e) Verlust an Kohlensäure durch Zerfall von Carbonaten.

Die Menge der Asche wird herabgesetzt durch die Verflüchtigung von Alkalisalzen, den Verlust an sauren Bestandteilen, an Konstitutionswasser und an Kohlensäure; etwas erhöht wird sie durch die Aufnahme von Schwefel aus dem Leuchtgas. Die Alkalität der Asche wird vermindert durch die Aufnahme von Schwefelsäure, erhöht durch den Verlust an sauren Bestandteilen und an Konstitutionswasser; nicht beeinflusst wird sie durch den Kohlensäureverlust.

Wenden wir uns nun den einzelnen Punkten zu.

a) Verflüchtigung von Alkalisalzen.

Um einen Verlust an Alkalisalzen zu vermeiden, wurden die Veraschungen durch vorsichtiges Erhitzen mittelst eines Pilzbrenners vorgenommen. Welches Resultat dabei erhalten wird, zeigen folgende Versuche:

Je ca. 1 g Natrium- und Kaliumchlorid wurden in einer Platinschale geschmolzen und genau gewogen. Darauf erhitzte man $\frac{3}{4}$ Stunden lang mit einem Pilzbrenner auf einer Asbestplatte mit Sandverschluss, wie unter b) angegeben, in der Weise, dass der Boden der Schale an einer Stelle eben in schwaches Glühen kam.

Man fand bei Natriumchlorid einen Verlust von 0,2 mg, bei Kaliumchlorid einen solchen von 0,3 mg. Unter diesen Bedingungen verflüchtigten sich also die Alkalichloride nicht merkbar.

Um noch einen allgemeineren Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde nun 0,3 g Cigarrenasche kurz geglüht, gewogen und wie oben $\frac{3}{4}$ Stunden lang erhitzt. Auch hier war keine deutliche Abnahme des Gewichtes bemerkbar. Zahlen geben wir nicht an, da bei der ausserordentlichen Wasserbegierde der Asche ein genaues Wägen nicht ohne weiteres möglich ist.

Die Schale mit dem Kaliumchlorid wurde nun in einen Muffelofen gebracht und $\frac{1}{2}$ Stunde ziemlich stark, jedoch noch lange nicht bis zur vollen Leistungsfähigkeit des Ofens, geglüht. Es trat ein Verlust von 0,0346 g ein.

Dies Ergebnis führt in drastischer Weise vor Augen, dass bei einem unsorgfältigen Veraschen im Muffelofen ganz bedeutende Verluste eintreten können.

b) Aufnahme von Schwefelsäure aus dem Leuchtgas.

Der störende Einfluss des Leuchtgases wurde zu vermeiden versucht durch Veraschung auf einem durchlochtem Asbestkarton mit Sandverschluss. Der verwendete Asbestkarton ist quadratisch und misst 30 cm Seitenlänge. Der kreisrunde Ausschnitt besitzt einen Durchmesser von ca. 6,7 cm; er ist also etwas kleiner als der Boden einer Platinnormalschale. Um den Ausschnitt herum schüttet man feinen Seesand zu einem etwa 1 cm hohen Wall auf, setzt die Platinschale mit dem Veraschungsgut auf die Oeffnung und schiebt den Sand mit einem Glasstab dicht an die Schale. So erhält man einen genügend dichten Gasverschluss.

Man führte folgende Versuche aus:

1. 30 cm³ $\frac{n}{10}$ -Natronlauge wurden in einer Platinschale auf dem ungeschützten Wasserbade eingedampft; sodann wurde die Schale auf ein Dreieck gesetzt und mit einem Pilzbrenner 2 Stunden lang schwach erhitzt, so dass sie nur an einer Stelle in schwaches Glühen geriet. Nun wurde eine Schwefelsäurebestimmung vorgenommen. Man erhielt:

$$0,0124 \text{ g BaSO}_4 = 0,0051 \text{ g SO}_4, \text{ entsprechend } 1,06 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-SO}_4.$$

2. Der Versuch wurde wiederholt, die Schale diesmal aber stärker geglüht. Man fand:

$$0,0166 \text{ g BaSO}_4 = 0,0068 \text{ g SO}_4, \text{ entsprechend } 1,42 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-SO}_4.$$

3. Diesmal wurde die Natronlauge beim Eindampfen auf dem Wasserbade vor den Flammgasen geschützt durch Aufsetzen eines Blechkonus von 12,5 cm unterem und 15 cm oberem Durchmesser und 12 cm Höhe. Dieser Konus ist der äussere Schutzmantel einer kleinen Fruchtpresse. Um die Verbrennungsgase ganz sicher abzuhalten, wurde während des Eindampfens ein schwacher Luftstrom auf die Schale geblasen. Das nachherige Erhitzen geschah diesmal, wieder 2 Stunden lang, auf einem Asbestkarton mit Sandverschluss und zwar nur zum schwachen Glühen. Man fand:

$$0,0014 \text{ g BaSO}_4 = 0,0006 \text{ g SO}_4, \text{ entsprechend } 0,12 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-SO}_4.$$

Die verwendete Natronlauge gab direkt beim Versetzen mit Salzsäure und Bariumchlorid eine leichte Opaleszenz, aber keine Fällung.

Diese Versuche zeigen, dass die Aufnahme von Schwefelsäure aus dem Leuchtgas tatsächlich beträchtlich sein kann, worauf u. a. *Baragiola* hingewiesen hat. Sie zeigen aber auch, dass diese Aufnahme bei Verwendung des Sandverschlusses praktisch genügend verhindert wird. In der Regel dauern die Veraschungen bedeutend weniger lang, als die soeben angeführten Versuche, wodurch der Fehler noch geringer wird. Die Veraschung mit Hilfe von Alkohol- oder Benzinlampen kann somit umgangen werden.

c) Verlust an sauren Bestandteilen.

Bei Bestimmung von anorganischen Säuren in Lebensmitteln ist es gebräuchlich, die Substanz unter Zusatz von Alkalien, wie Soda, Soda-Sal-

peter, Kalk, Magnesia, zu veraschen, um Säureverluste zu vermeiden. In der Regel nimmt man verhältnismässig grosse Mengen dieser Zusätze. Beispielsweise empfiehlt *Vozarik* ¹⁾ auf 3 g Vegetabilien 0,2 g Magnesia zuzufügen, auf animalische Produkte erheblich mehr. Dieser Forscher zeigt, dass ohne basische Zusätze unter Umständen gewaltige Verluste an Phosphor eintreten können, bei Eidotter sogar 84 %.

So angenehm das Veraschen mit ansehnlichen Mengen Magnesia auch sein muss, so fallen doch für unsere Zwecke, d. h. für die Bestimmung der Asche und der Aschenalkalität diese Quantitäten ganz ausser Betracht; denn da wir in der Regel 5 g Substanz veraschen, würden wir allein zur Neutralisation der zugesetzten Base gegen 170 cm³ $\frac{N}{10}$ -Säure benötigen. Wir müssen uns deshalb an die in kleinerer Menge bereits wirksamen gelösten Alkalien halten und davon nicht viel mehr zusetzen, als nötig ist.

Es zeigte sich, dass Substanzen, welche an und für sich schwer verbrennen, sich in der Regel nach Zusatz der geeigneten Menge Natronlauge bedeutend leichter veraschen lassen. Es ist z. B. kaum möglich, 5 g Weizenmehl über einem Pilzbrenner durch schwaches Glühen zu veraschen; auch durch Auslaugen der Asche kommt man nicht zum Ziel. Man ist genötigt, eine höhere Temperatur als wünschbar anzuwenden und läuft dabei Gefahr, dass sich Alkalien verflüchtigen. Dasselbe trifft für manche andere vegetabilische Produkte zu. Setzt man aber etwas Natronlauge hinzu, so ist die Veraschung bei niedriger Temperatur ganz gut möglich, ja sie geht sogar bei niedriger Temperatur leichter vor sich, als bei höherer, weil dann kaum ein Sintern der Asche eintritt. Dieses Sintern muss peinlich vermieden werden, weil es die Veraschung ausserordentlich erschwert. Es zeigte sich nun, dass die Substanz am besten verglimmt, wenn so viel Natronlauge verwendet wird, dass die sämtlichen Säuren gebunden werden und dass noch ein gewisser nicht zu grosser Ueberschuss an Lauge bleibt, natürlich in Form von Carbonat. Mit zu viel Lauge bietet die Veraschung wieder etwas grössere Schwierigkeiten; sie geht aber bei sauren Aschen trotzdem noch bedeutend besser von statten, als ohne diesen Zusatz.

Substanzen, welche stark alkalische Aschen liefern, verglimmen in der Regel äusserst leicht. Dabei spielt aber nicht nur die Alkalität der Asche eine Rolle, sondern auch ihre weitere Zusammensetzung. Erdalkalien erleichtern die Verbrennung durch Erhöhung des Schmelzpunktes der Asche, Eisen scheint sie hauptsächlich katalytisch zu begünstigen, Phosphorsäure wirkt verzögernd, besonders bei Mangel an Erdalkalien, hauptsächlich wohl weil sie den Schmelzpunkt herunderdrückt.

Es wurden viele Veraschungsversuche unter Zusatz von steigenden Mengen Natronlauge vorgenommen. Im folgenden sollen drei dieser Versuchsreihen besprochen werden, welche in gewissem Sinne typisch sind. Die eine Reihe betrifft eine Substanz, welche eine schwach alkalische Asche liefert,

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 1911/12, 76, 429.

obgleich die sauren Bestandteile die basischen stark überwiegen. Bei der zweiten Substanz reagiert die Asche von vorneherein sauer, bei der dritten überwiegen die basischen Bestandteile die sauren.

1. *Gelber Senf*. Er liefert, ohne Zusatz verbraunt, eine sehr schwach alkalische Asche. Man führte Alkalitätsbestimmungen aus in den ohne und mit Natronlaugezusatz erhaltenen Aschen und berechnete daraus, wie auf Seite 91 angegeben wird, die Phosphorsäure. Andererseits bestimmte man in neuen Proben die Schwefelsäure. Die hier angeführte Alkalität c ist im Prinzip gleichbedeutend mit der *Farnsteiner'schen* Alkalität. Die Tabelle 1 gibt die in 5 g Senf erhaltenen Zahlen wieder.

Tabelle 1.

Nr.	Zugesetzte cm^3 $\frac{n}{10}$ - NaOH zu 5 g Substanz	Alkalität c in $\text{cm}^3 \frac{n}{10}$ - NaOH	$\text{cm}^3 \frac{n}{10}$ - PO_4	g SO_4	$\text{cm}^3 \frac{n}{10}$ - SO_4
1	0	0,15	24,5	0,0241	5,01
2	10	— 7,25	28,4	0,0419	8,72
3	20	— 16,0	28,8	—	—
4	30	— 18,9	29,2	0,0942	19,62
5	40	— 18,7	28,4	—	—

Unsere Zahlen zeigen uns deutlich, dass die Asche des gelben Senfs trotz ihrer schwach positiven Alkalität eigentlich stark sauer sein sollte. Der saure Charakter kommt hauptsächlich deshalb nicht zum Ausdruck, weil ein grosser Teil der Säure, in erster Linie Schwefelsäure, beim Veraschen entweicht.

Mit steigendem Natronlaugezusatz nimmt die Alkalität ab und die Phosphor- und Schwefelsäure zu. Von Versuch 4 zu 5 ändern sich die Zahlen schwach nach der andern Richtung. Es liegt hier ein kleiner Fehler vor, welcher vermutlich Versuch 4 betrifft. Der wahre Wert für die Alkalität mag ca. — 18,7, für die Phosphorsäure ca. 28,8 betragen. Die Bestimmung der Schwefelsäure geht dieser Fehler nichts an, da sie ja in einer besondern Probe vorgenommen worden ist. Man braucht ungefähr $30 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -Natronlauge, also einen ziemlichen Ueberschuss, um den Verlust an Säuren zu vermeiden.

Durch Zusatz von 10 cm^3 Natronlauge wird die Alkalität um $7,4 \text{ cm}^3$ herabgesetzt, die Phosphorsäure um 3,9 und die Schwefelsäure um $3,7 \text{ cm}^3$ erhöht. Zusammen nimmt die Säure also um $7,6 \text{ cm}^3$ zu, was mit der Alkalitätserniedrigung gut übereinstimmt. Durch Zusatz von 30 cm^3 Natronlauge wird die Alkalität um ca. 19 herabgesetzt, die Phosphorsäure um ca. 4,3 und die Schwefelsäure um 14,6 erhöht. Der Säuregewinn stimmt also auch hier mit der Alkalitätsverminderung überein. Dies zeigt uns, dass tatsächlich nur die beiden genannten Säuren in Betracht fallen; Salzsäure

ist jedenfalls nicht in grösserer Menge vorhanden. Die Phosphorsäure wird viel leichter zurückgehalten als die Schwefelsäure; bereits 10 cm³ Lauge genügen, um den Verlust daran nahezu aufzuheben.

2. *Weizenmehl*. Analoge Versuche wurden mit Weizenmehl vorgenommen, einem Produkt, welches eine saure Asche liefert, und zwar mit einem Typmuster von sog. «Vollmehl», welches vom eidgenössischen Oberkriegskommissariat im Frühjahr 1915 aufgestellt worden war.

Da der Aschengehalt von Mehl sehr niedrig ist, wurden diesmal je 10 g verascht. Die Zahlen der Tabelle 2 beziehen sich somit alle auf 10 g Mehl. Die Schwefelsäurebestimmung wurde diesmal nach der Titration in derselben Probe ausgeführt.

Tabelle 2.

Nr.	Zugesetzte cm ³ $\frac{n}{10}$ - NaOH auf 10 g Substanz	Alkalität <i>c</i> in cm ³ $\frac{n}{10}$ - NaOH	$\frac{n}{10}$ - PO ₄	g SO ₄	cm ³ $\frac{n}{10}$ - SO ₄
1	0	— 2,7	9,7	0	0
2	10	— 9,1	17,0	0,0047	1,0
3	20	— 11,0	17,2	0,0135	2,8
4	30	— 12,6	17,1	0,0156	3,25

Hier erhält man schon bei der Veraschung ohne Natronlaugezusatz eine negative Alkalität. Mit 20—30 cm³ tritt annähernde Konstanz in den Zahlen ein. Bei dieser Versuchsreihe stimmt die Alkalitätserniedrigung nicht gut mit der Säureerhöhung überein, wie folgende Ausrechnung zeigt:

NaOH - Zusatz	Alkalitätserniedrigung	Säureerhöhung (PO ₄ + SO ₄)
10	6,4	8,3
20	8,3	10,3
30	9,9	10,65

Der Grund der Unstimmigkeit liegt offenbar in Folgendem. Bei Versuch 1 ist eine direkt saure Asche erhalten worden. Da ist es nun nicht gut anders möglich, als dass ein Teil des sauren Orthophosphates in Pyro- oder gar in Metaphosphat übergegangen ist. Wie auf Seite 92 ausgeführt wird, gibt unser Titrationsverfahren aber bei Pyro- und Metaphosphat zu niedrige Werte. Bei Versuch 1 ist somit die Phosphorsäure zu niedrig ausgefallen; die Säureerhöhung zwischen Versuch 1 und den folgenden Versuchen ist somit zu gross gefunden worden.

Auch bei Weizenmehl zeigt es sich, dass durch den Laugezusatz bei der Veraschung der Phosphor leichter vor der Verflüchtigung geschützt wird als der Schwefel.

3. *Trockenmilch*. Als weiteres Objekt wählten wir Trockenmilch, ein Nahrungsmittel, welches eine ziemlich schwach alkalische Asche gibt, die

sich auch beim Verbrennen mit Natronlauge als wirklich alkalisch erweist. Die Verhältnisse bei Milch bieten auch insofern etwas Neues, als hier sehr viel Chlor vorhanden ist. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 3.

Nr.	Zugesetzte cm^3 $\frac{n}{10}$ - NaOH auf 5 g Substanz	Alkalität c in cm^3 $\frac{n}{10}$ - NaOH	$\frac{n}{10}$ - PO_4	g SO_4	cm^3 $\frac{n}{10}$ - SO_4
1	0	1,3	32,9	0,0073	1,53
2	10	1,1	31,6	0,0153	2,19
3	20	0,8	32,5	0,0100	2,09
4	30	0,7	32,9	0,0098	2,03

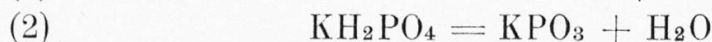
Hier ist nirgends Phosphor verloren gegangen. Dass bei Versuch 2 eine etwas niedrigere Zahl gefunden worden ist, muss auf einem Versuchsfehler beruhen. Schwefelsäure ist bei Versuch 1, also ohne Natronlaugezusatz, verloren gegangen; bei den übrigen Versuchen erhielt man praktisch dieselben Zahlen. Dass trotzdem die Alkalität noch weiter abnimmt, nach Versuch 3 hin, hat offenbar seinen Grund darin, dass bei 1 und 2 etwas Chlor verloren gegangen ist. Die Differenz in der Alkalität zwischen 3 und 4 liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenze.

Wir sehen also wiederum, dass der Phosphor leichter zurückgehalten wird als der Schwefel und ferner, dass der Schwefel weniger leicht entweicht als das Chlor. Im weiteren zeigen unsere Versuche, dass selbst bei Substanzen, bei welchen die basischen Bestandteile entschieden die sauren überwiegen, bei der Veraschung Verluste an Säuren eintreten können. Dies dürfte am besten folgendermassen zu erklären sein. Die Metalloide sind in den Nahrungsmitteln zum Teil nicht als Säuren, sondern in Form organischer Verbindungen zugegen. Bei der Verbrennung gehen sie in Säuren über. Sind nun genügend Basen, etwa in Form von Carbonaten, vorhanden, so werden die Säuren vollständig gebunden. Sind aber die Metalle als Salze starker organischer Säuren zugegen, so können die anorganischen Säuren diese Salze nicht genügend schnell zersetzen und ein Teil von ihnen entweicht. Dies findet in höherem Grade für die flüchtige Salzsäure und die aus Schwefelsäure durch Reduktion entstandene schweflige Säure als für Phosphorsäure statt. Ja, es ist sogar wohl möglich, dass die flüchtigen anorganischen Säuren durch organische Säuren, die entweder schon vorgebildet sind oder während der Veraschung entstehen, während der Veraschung aus ihren Salzen ausgetrieben werden.

Man wird also überall da, wo eine Asche mit niedriger Alkalität entsteht, den Verdacht haben müssen, dass ein Teil der Säuren entwichen ist. In allen diesen Fällen empfiehlt sich die Wiederholung der Bestimmung unter Zusatz von Natronlauge.

d) *Verlust an Konstitutionswasser.*

Bei Aschen, die theoretisch sauer sein sollten, können saure Orthophosphate durch Wasserverlust in Pyro- und Metaphosphate übergehen nach den Gleichungen:



Neben dem Verlust an Säuren können also auch diese Vorgänge zur Bildung neutraler oder nahezu neutraler anstatt ausgesprochen saurer Aschen führen. Der Aschengehalt wird dadurch herabgesetzt, die Alkalität heraufgedrückt. Diese Reaktionen sind also mit ein Hauptgrund, dass saure Aschen so selten gefunden werden. Durch Veraschung unter Zusatz von Natronlauge lässt sich der Verlust an Konstitutionswasser vermeiden und somit der saure Charakter solcher Aschen aufdecken. Man findet so gelegentlich negative Aschenalkalitäten c , welche ungefähr $\frac{2}{3}$ der Phosphorsäure äquivalent sind, was dafür spricht, dass beim gewöhnlichen Veraschen dieser Produkte annähernd alle Phosphorsäure in Metaphosphat übergegangen wäre, falls nicht der Phosphorsäureverlust eingetreten wäre.

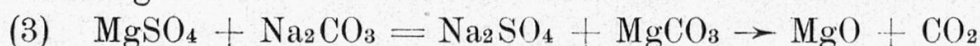
Folgende Zahlen, welche sich auf cm^3 n-Lösung auf 1 g Asche beziehen, zeigen dies:

Tabelle 4.

	Gefundene PO_4	$\frac{2}{3}$ der gefundenen PO_4	Gefundene Aschenalkalität c
Gelber Senf	14,0	9,3	— 9,2
Weizenmehl	18,0	12,0	— 12,6
Hafer, geschält	20,5	13,7	— 11,8
Haferfuttermehl	21,9	14,6	— 10,2
Gerstenspreuer	15,4	10,9	— 11,3

e) *Verlust an Kohlensäure.*

Durch den Uebergang von Carbonaten in Oxyde wird die Asche vermindert, ohne dass die Alkalität dadurch beeinflusst würde. Magnesiumcarbonat verliert, wie *Farnsteiner*¹⁾ zeigte, bereits bei schwachem Glühen Kohlensäure. Bei Ueberschuss an Alkalicarbonaten setzen sich Magnesiumsalze starker Säuren in Carbonat um, welches dann in Oxyd übergeht nach der Gleichung



Der Kohlensäureverlust hängt also nicht nur von der Menge des Magnesiums, sondern auch wesentlich von der Gegenwart von Alkalicarbonat ab. Je mehr Carbonat zugegeben wird, desto vollständiger geht das Magnesium in Oxyd über, desto mehr nimmt die Menge der Asche ab. Eine nicht gerade

¹⁾ Z. U. N. G. 1907, 13, 320.

erwünschte Folge unseres Natronlaugezusatzes besteht also in dieser Verminderung der Asche. Als sprechendes Beispiel hierfür wollen wir die Verhältnisse bei dem magnesiumreichen Kakao näher beleuchten.

Reiner, durch sorgfältiges Schälen von Bohnen erhaltener Kakao wurde mit steigendem Natronlaugezusatz verbrannt. Die Tabelle 5 gibt die Aschenwerte an, nachdem die Natronlauge in einwandfreier Weise, wie dies weiter unten gezeigt werden soll, abgezogen worden ist. Zum Vergleich setzen wir die entsprechenden Zahlen von Trockenmilch, einem magnesiumarmen Produkt, hin.

Tabelle 5.

Zusatz von cm^3 $\frac{n}{10}$ -NaOH auf 5 g	% Asche	
	in Kakao	in Trockenmilch
0	3,61	5,41
10	3,36	5,42
20	3,24	5,30
30	3,06	5,31

Wir finden bei Kakao einen Verlust von im ganzen 0,55 %. Nach den Tabellen von *R. Berg* ¹⁾ enthält reines Kakaopulver 0,374 % Asche und davon 0,614 % MgO. Dies entspricht 1,282 % MgCO_3 oder 0,668 % CO_2 bei annähernd demselben Aschengehalt, den wir gefunden haben. Wenn wir in unserm Kakao denselben Magnesiumgehalt voraussetzen, den *Berg* gefunden hat und annehmen, dass ohne Natronlaugezusatz keine Bildung von MgO eingetreten ist, eine Annahme, die in Anbetracht der nur schwach basischen Asche wenigstens annähernd zutreffen dürfte, so berechnet sich bei Zusatz von 30 cm^3 Natronlauge ein Kohlensäureverlust, der etwa 90 % des Magnesiumcarbonates entspricht.

Wenden wir uns nun der eigentlichen Alkalitätsbestimmung zu.

II. Bestimmung der Alkalität.

Unter der Aschenalkalität versteht man im allgemeinen die Säuremenge, welche von einer Asche verbraucht wird bis zum Farbenumschlag eines konventionell vorgeschriebenen Indikators. Diese Säuremenge pflegt durch Rücktitration bestimmt zu werden, indem man die Asche mit überschüssiger Säure bis zum Austreiben der Kohlensäure erwärmt und den Ueberschuss zurücktitriert.

In erster Linie werden also die Carbonate zersetzt; das in ihnen enthaltene Alkali bildet in der Regel den Hauptanteil an der Alkalität. Nun aber spielen die in allen Aschen in mehr oder weniger grosser Menge vorhandenen Phosphate eine störende Rolle, indem sie die Alkalität erhöhen und zwar um einen verschiedenen Betrag, je nach dem Indikator, welcher bei der Titration verwendet wird.

¹⁾ Die Nahrungs- und Genussmittel, Verlag von *Holze und Pahl*, Dresden, 1913, S. 53.

Eine alkalische Asche enthält ihre gesamte Phosphorsäure als Triphosphat, nehmen wir einmal an als Trikaliumphosphat. Behandeln wir die Asche mit überschüssiger Salzsäure, so wird die äquivalente Menge Phosphorsäure in Freiheit gesetzt. Fügen wir nun Methylorange hinzu und titrieren mit Natronlauge zurück, so findet der Farbumschlag statt, sobald 1 Wasserstoffatom der Phosphorsäure durch Natrium ersetzt ist. Geben wir nun Phenolphthalein hinzu und titrieren weiter, so erfolgt der Umschlag nach Neutralisation des zweiten Wasserstoffatoms, nach Bildung des Dinatriumphosphates.

Die zugesetzte Salzsäure wird also in beiden Fällen nicht vollständig zurücktitriert; infolgedessen wirken die Phosphate alkalisch, sie erhöhen den Wert für die Alkalität. *Farnsteiner*¹⁾ erblickte in diesem Umstand einen Uebelstand; er suchte die Alkalität unabhängig zu machen von dem Gehalt an Phosphaten, indem er die Phosphorsäure durch Zusatz von Ammoniak, Ammonchlorid und Calcium- oder Magnesiumchlorid als normales Phosphat ausfällte. So gelangte er zu der wahren Alkalität, welche er theoretisch definierte als die Summe des nach normaler Bindung der Basen durch die Mineralsäuren (ausschliesslich Kieselsäure) für die Kohlensäure verfügbar bleibenden Restes der Basen.

Als an die vorliegenden Untersuchungen gegangen wurde, musste man sich ernstlich fragen, ob man sich nicht darauf beschränken sollte, einfach die *Farnsteiner*'sche Alkalität in allen zugänglichen Gewürzen und gebräuchlichen Gewürzverfälschungsmitteln zu bestimmen. Ich glaubte mich aber dagegen dazu entschliessen zu sollen, da es sich zeigte, dass man auf bedeutend einfachere Weise nicht nur die *Farnsteiner*'sche Zahl, sondern noch zwei weitere Werte erhalten kann, mit welchen sich approximative Berechnungen der Phosphorsäure und des Calciums neben der Summe von Kohlensäure und Oxydsauerstoff ausführen lassen. Immerhin möge gleich hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass unsere Zahlen keine allzu grosse Genauigkeit aufweisen, ein Umstand, den sie mit der gebräuchlichen Alkalitätsbestimmungsmethode teilen. Unsere Gehaltsangaben sind nur als Annäherungswerte zu betrachten.

Das Wesen unserer Titrationsweise besteht in Folgendem. Die Asche wird in überschüssiger Salzsäure in der Hitze gelöst, die Lösung nach dem Abkühlen filtriert und mit Natronlauge vorerst unter Verwendung von Methylorange zurücktitriert. Ist der Umschlag erfolgt, so setzt man Phenolphthalein hinzu und titriert weiter bis zur Rotfärbung der Lösung. Nun fügt man Chlorcalcium hinzu, wobei die rote Färbung meist wieder verschwindet und titriert aufs neue auf rot.

Untersuchen wir nun die Vorgänge, die sich bei der Titration abspielen, wobei wir auch auf einige in der Lösung vorhandene Metalle Rücksicht zu nehmen haben.

¹⁾ Z. U. N. G. 1907, 13, 305.

Wenn nur Alkalimetalle zugegen sind, gehen nach Rücktitration der überschüssigen Salzsäure folgende Reaktionen vor sich, worauf z. T. bereits oben hingewiesen worden ist:

- (4) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Methylorange, Umschlag nach gelb);
- (5) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Phenolphthalein, Umschlag nach rot);
- (6) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{CaHPO}_4 + 2\text{NaCl}$ (Entfärbung);
- (7) $2\text{CaHPO}_4 + \text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Umschlag nach rot).

Bei der ersten Titration unter Zusatz von Methylorange wird die überschüssige Salzsäure zurücktitriert sowie $\frac{1}{3}$ der durch die Salzsäure in Freiheit gesetzten Phosphorsäure. Die Differenz zwischen der verwendeten Salzsäure und der zur Rücktitration verbrauchten Natronlauge, die wir Alkalität *a* nennen, zeigt uns somit die in der Asche vorhandene Summe von Kohlensäure und Oxydsauerstoff plus $\frac{2}{3}$ der Phosphorsäure an.

Bei der nun folgenden Titration unter Zusatz von Phenolphthalein wird ein zweites Drittel der Wasserstoffjonen der Phosphorsäure gebunden. Wir erhalten aus der Differenz zwischen der verwendeten Salzsäure und der zur Rücktitration benötigten Lauge die Alkalität *b*.

Setzen wir nun Chlorcalcium zu, so entsteht eine Trübung; sekundäres Calciumphosphat scheidet sich aus, wonach auch noch das letzte Drittel der Wasserstoffjonen der Phosphorsäure abgesättigt werden kann. Wir erhalten so die Alkalität *c*. Dieselbe ist theoretisch identisch mit der wahren Alkalität nach *Farnsteiner*; denn nun haben wir ja die Phosphorsäure vollständig neutralisiert. Die Differenz zwischen zugesetzter Säure und durch Rücktitration verbrauchter Lauge entspricht nur noch der Summe der in der Asche vorhandenen Carbonate plus Oxydsauerstoff, angegeben in cm^3 Normallösung. Folglich ist

$$\text{CO}_3 + \text{O} = c.$$

Es kommt natürlich auf eins heraus, ob wir das Resultat als «Kohlensäure» oder «Carbonat» oder «an Kohlensäure gebundene Basen» angeben, da wir ja nur mit Normallösungen rechnen.

Wir können aus unsern Zahlen aber auch die Phosphorsäure berechnen. Die Differenz $a - c$ zeigt $\frac{2}{3}$ der H-Jonen der Phosphorsäure an. Die Phosphorsäure entspricht somit $\frac{2}{3}(a - c)$, oder, wie wir aus praktischen Gründen schreiben:

$$\text{PO}_4 = 3 \left(\frac{a - c}{2} \right)$$

Nun ist aber in den meisten Aschen mehr oder weniger Calcium vorhanden. Die in Gleichung 6 und 7 angegebenen Reaktionen spielen sich deshalb zum Teil schon ab, bevor Chlorcalcium zugesetzt worden ist. Infolgedessen wird das letzte Drittel der Phosphorsäure auch schon teilweise mittitriert bei der Bestimmung der Alkalität *b*, welche dadurch vermindert

wird. Auf die Berechnung der Kohlensäure und Phosphorsäure hat dies keinen Einfluss, da wir ja dazu nur die Alkalitäten a und c benützen. Hingegen gibt es uns die Möglichkeit, nun auch das Calcium aus unsern Werten zu berechnen.

Aus Gleichung 6 und 7 geht hervor, dass 1 Mol. Natriumhydroxyd $1\frac{1}{2}$ Mol. Calcium oder 3 Äquivalenten Calcium entspricht, wobei zu beachten ist, dass in Gleichung 7 die doppelte Menge Phosphat eingesetzt ist, wie in den ersten drei Gleichungen. Ohne die Anwesenheit von Calcium wäre $a-b = \left(\frac{a-c}{2}\right)$, da b dann genau das arithmetische Mittel von a und c wäre. Jedes cm^3 Natronlauge, welches b unter diese Grösse vermindert, entspricht 3 cm^3 Calcium. Somit ist

$$\text{Ca} = 3 \left((a-b) - \left(\frac{a-c}{2} \right) \right)$$

Die Bestimmung des Calciums ist also abhängig von der Phosphorsäure. So lange die Phosphorsäure das Calcium überwiegt, so lange $a-b$ kleiner ist als $a-c$, lässt sich die soeben ausgeführte Berechnungsart anwenden. Nun gibt es aber Fälle, in denen das Calcium in grösserer Menge vorhanden ist, als die Bildung des Tricalciumphosphates es erfordert. In diesen Fällen fügen wir nach der Titration unter Zusatz von Phenolphthalein, also nach der Bestimmung der Alkalität b , welche hier mit c zusammenfällt, nicht Chlorcalcium hinzu, sondern Dinatriumphosphat. Die Wirkung ist ähnlich wie im vorhergehenden Fall. Die Lösung entfärbt sich unter Verstärkung des bereits vorhandenen Niederschlages, indem wieder nach Gleichung 4 sekundäres Calciumphosphat ausfällt. Nun können wir wiederum weiter titrieren bis zur Rotfärbung, wobei wieder der in Gleichung 5 angegebene Vorgang sich abspielt. Wir erhalten so die Alkalität d . Wir nennen diese Zahl der Einfachheit halber so, obgleich es sich hier nicht mehr um eine eigentliche Aschenalkalität handelt.

Die Berechnung des Calciums ergibt sich aus Folgendem. Erstens ist die der Phosphorsäure äquivalente Menge Calcium vorhanden, ferner ein Ueberschuss, wobei wieder jeder über c hinaus verbrauchte cm^3 Natronlauge 3 cm^3 Calcium entspricht. Somit berechnet sich das Calcium nach der Formel

$$\text{Ca} = \text{PO}_4 + 3 (c-d).$$

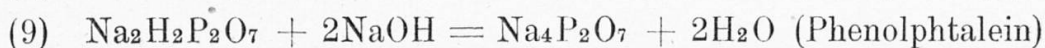
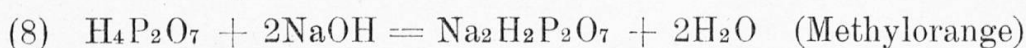
Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse bei Anwesenheit von Pyro- und Metaphosphaten, wie aus den Arbeiten von *Farnsteiner* ¹⁾ und von *Pfyl* ²⁾ hervorgeht. Für uns hat dies aber nur eine untergeordnete Bedeutung, da wir ja nur eine Bestimmung als richtig anerkennen, bei welcher eine alkalische Asche hinterbleibt, in welcher also die Phosphorsäure vollständig als Orthophosphat vorhanden ist. Immerhin benützten wir aber saure Aschen zu Hilfszwecken, um den Säureverlust gegenüber den mit Natronlaugezusatz gewonnenen Aschen festzustellen. Damit die Berechnung des Säureverlustes

¹⁾ Z. U. N. G. 1907, 13, 313.

²⁾ Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 1914, 47, 19.

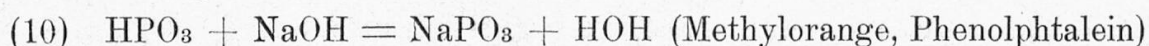
richtig ist, muss die Phosphorsäure als Orthophosphat vorliegen. Sowohl *Farnsteiner* wie auch *Pfyl* haben gezeigt, dass Meta- und Pyrophosphorsäure durch Erhitzen schon mit verdünnter Salzsäure ziemlich leicht in Orthophosphorsäure umgewandelt werden. Aus ihren Versuchen kann gefolgert werden, dass diese Umwandlung bei unserer Arbeitsweise, die wir weiter unten des genaueren angeben, durch 5 Minuten langes Kochen mit wenig überschüssiger Salzsäure, zum grössten Teil, nicht aber immer vollständig erfolgt. Das hat dann zur Folge, dass in gewissen Fällen unsere Berechnungen der Kohlensäure, Phosphorsäure und des Calciums mit einem Fehler behaftet sind, wie wir es auf Seite 86 bei Versuch 1 der Tabelle 2 gezeigt haben.

Metaphosphorsäure verhält sich bei der Titration im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:



Sowohl gegen Methylorange wie gegen Phenolphthalein verhält sich somit die Pyrophosphorsäure genau gleich wie die ihr entsprechende Menge Orthophosphorsäure. Gegenüber dem Chlorcalciumzusatz hingegen macht sich ein Unterschied bemerkbar. Während Orthophosphat diesem Reagens gegenüber seinen letzten verfügbaren Wasserstoffatom in titrierbarer Form zur Verfügung stellt, so ist das Pyrophosphat bereits zu Ende titriert, wird also nicht weiter verändert. Wir finden also, wenn wir für Orthophosphorsäure die Zeichen a , b und c , für Pyrophosphorsäure a' , b' und c' verwenden, die Beziehungen $a' = a$, $b' = b$, $c' = b$. Folglich finden wir den Wert für Phosphorsäure zu klein, denjenigen für Calcium zu gross. Aus einem zu hohen Calciumgehalt bei der Verbrennung ohne Natronlaugezusatz gegenüber der Verbrennung mit Zusatz kann man direkt darauf schliessen, dass im erstern Falle Pyrophosphat vorhanden ist. Dies zeigt sich besonders bei Senf und bei Mehl (Tabelle 10, Nr. 50—54 und Nr. 67—70; vergl. auch Tabelle 1 und 2).

Metaphosphorsäure wird bereits gegen Methylorange zu Ende titriert nach Gleichung



Sie verhält sich gegen Methylorange somit gleich wie das Orthophosphat, aus welchem sie hervorgegangen ist. Wir finden hier $a'' = a$, $b'' = a$, $c'' = a$. Folglich wird die Metaphosphorsäure bei unserer Phosphorsäureberechnung nicht mitbestimmt; letztere fällt somit entsprechend zu niedrig aus.

Wir haben gezeigt, wie sich die Orthophosphate bei der Titration theoretisch verhalten. In Wirklichkeit entsprechen alle drei Titrationswerte nicht ganz genau, sondern nur annähernd den oben gegebenen Gleichungen. Der Farbumschlag ist oft nicht scharf. Er findet in der Regel allmählich statt und zwar sind die Uebergänge je nach der Zusammensetzung der Asche mehr oder weniger verwischt. Die Berechnung ist für Calcium weniger genau,

als für die Kohlensäure und Phosphorsäure, weil hier alle drei Titrationspunkte *a*, *b* und *c* zur Berechnung notwendig sind. Es zeigte sich, dass für die Bestimmung der Alkalität *c* die Titration am besten so ausgeführt wird, dass man überschüssige Natronlauge zusetzt bis zur starken Rotfärbung und den Ueberschuss sogleich mit Salzsäure wieder zurücknimmt.

Wir haben bisher angenommen, die Asche bestehe nur aus Alkali- und Calciumsalzen. Bei der Untersuchung der Wirkung weiterer Kationen fand man, dass Magnesium auf die Titration keinen Einfluss ausübt, wohl aber Aluminium und Eisen durch Bildung basischer Phosphate während der Titration in Gegenwart von Methylorange. Dadurch werden die Alkalitäten *a* und *b* etwas verschoben; die Berechnung der Phosphorsäure wird dadurch beeinflusst.

*Pfyl*¹⁾ hat ein Verfahren der Phosphorsäurebestimmung in Aschen ausgearbeitet, welches ebenfalls auf dem hier angewendeten Prinzip der Titration vom primären zu dem durch Chlorcalcium abgeschiedenen tertiären Salz beruht. Die durch Eisen und Aluminium bewirkten Phosphatfällungen filtriert er ab, löst sie in Natriumcitrat und setzt sie der ursprünglichen Lösung wieder zu. Die Bestimmung unter Zusatz von Chlorcalcium führt er unter bestimmten Bedingungen aus, welche eine genügende Genauigkeit gewährleisten, aber ziemlich kompliziert sind. Er gelangte so zu einer offenbar einwandfreien Phosphatbestimmung.

Die Arbeitsweise von *Pfyl* konnte bei der vorliegenden Arbeit nicht angewendet werden, denn die genaue Phosphortitration lässt sich mit der Bestimmung unserer drei Alkalitäten nicht vereinigen. Zudem kam die Publikation von *Pfyl* mir erst zur Kenntnis, nachdem die meisten Bestimmungen bereits ausgeführt waren. Wir begnügen uns somit mit unsern approximativen Werten. Dazu kann bemerkt werden, dass Eisen und Aluminium in den Aschen quantitativ in der Regel sehr zurücktreten. Zudem kommt die eine dieser beiden Komponenten, das Eisen, bei unserer Arbeitsweise beinahe nicht zur Titration, da es in den Aschen meist als Oxyd vorkommt und dieses sich beim Kochen mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure kaum löst. Die Fälle, wo Eisen und Aluminium störend wirken, sind somit relativ selten.

Im Folgenden sollen eine Reihe von Titrationsen reiner Phosphatlösungen ohne und mit Zusatz anderer Salze besprochen werden.

1. *Phosphat ohne Zusatz*. Eine $\frac{1}{10}$ -molare, also $\frac{3}{10}$ -normale Lösung von KH_2PO_4 , enthaltend 13,68 g im Liter, wurde verwendet. Gegen Methylorange reagierte sie neutral, d. h. die Lösung färbte sich gelb und schlug nach Zusatz von einem Tropfen $\frac{n}{10}$ -Salzsäure nach Orange um. 5 cm³ der Lösung, mit Phenolphthalein versetzt, verbrauchten 4,82 cm³ $\frac{n}{10}$ -Natronlauge. Nach Zusatz von 1 cm³ 10%iger Chlorcalciumlösung wurde die Lösung wieder farblos und brauchte nun noch 5,03 cm³ Lauge, im ganzen also 9,85 cm³,

¹⁾ Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte, 1914, 47, 1.

um sich wieder rot zu färben. Da der Natronlaugeverbrauch einer negativen Alkalität entspricht, haben wir somit die Alkalitäten $a = 0$, $b = -4,82$, $c = -9,85$.

Nach unserer Formel berechnet sich die Phosphorsäure zu $14,79 \text{ cm}^3$ $\frac{n}{10}$ -Lösung, statt 15 cm^3 . Der Umschlag findet also etwas zu früh statt, der Wert ist somit etwas zu niedrig.

2. *Phosphat mit steigendem Zusatz von Chlorcalcium.* Aus reinem Kalkspat wird eine genau $\frac{n}{5}$ -Lösung von Chlorcalcium bereitet (10 g CaCO_3 im Liter). Zu je 5 cm^3 $\frac{3}{10}$ -normaler KH_2PO_4 -Lösung werden steigende Mengen von $2-10 \text{ cm}^3$ Chlorcalciumlösung zugesetzt. Der Uebersicht halber führen wir die Zahlen in der Tabelle als $\frac{n}{10}$ -Lösungen an. Das Calcium wurde nach der oben angegebenen Formel berechnet.

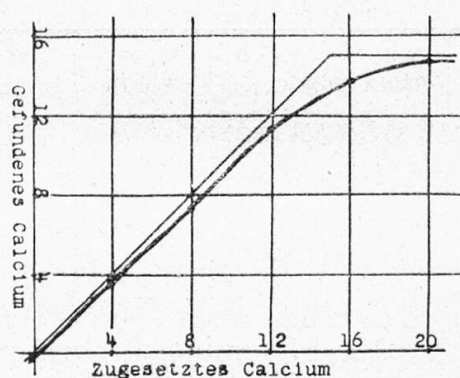
Tabelle 6.

Zusatz von $\text{cm}^3 \frac{n}{10}\text{-CaCl}_2$ zu je $15 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}\text{-KH}_2\text{PO}_4$	Alkalität			Gefundenes Ca in $\text{cm}^3 \frac{n}{10}\text{-Lösung}$
	a	b	c	
0	0	— 4,82	— 9,85	— 0,3
4	0	— 6,11	— 9,85	3,54
8	0	— 7,37	— 9,85	7,30
12	0	— 8,72	— 9,85	11,37
16	0	— 9,54	— 9,85	13,83
20	0	— 9,85	— 9,85	14,79

Die Werte für Calcium fallen etwas zu niedrig aus. Ohne Zusatz von Chlorcalcium wird ein schwach negativer Wert erhalten. Tragen wir die Zahlen in eine Kurve ein, so zeigt sich ein sehr gleichmässiges Ansteigen bis zum Zusatz von 12 cm^3 . Dann biegt die Kurve allmählich um und flacht sich bald ab.

Je stärker der Ueberschuss an Phosphat, desto genauer ist die Calciumbestimmung; je geringer der Ueberschuss, desto mehr wächst der Fehler an. Am grössten ist er bei 15 cm^3 , wo äquivalente Mengen von Phosphat und Chlorcalcium vorhanden sind. Beim Ueberschuss an Chlorcalcium nimmt der Fehler allmählich wieder ab. Dieses Verhalten erklärt sich ja ohne weiteres aus dem Massenwirkungsgesetz.

Es kann gelegentlich vorkommen, dass bei einer Asche nach der Bestimmung der Alkalität b sowohl durch Zusatz von Chlorcalcium, als auch von Na_2HPO_4 Entfärbung eintritt, dass nach beiden Zusätzen mit Natronlauge weiter titriert und sowohl aus der erhaltenen Alkalität c wie auch aus d das Calcium berechnet werden kann. Die beiden Werte pflegen dann



nicht genau übereinzustimmen. In diesen Aschen handelt es sich um Fälle, bei denen Calcium und Phosphorsäure ungefähr in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann die Reaktion hier so gut durch den Ueberschuss der einen wie der andern Komponente vollendet werden.

Ein Beispiel dafür bietet die Bestimmung in Kakaoschalen (Tab. 10, Nr. 123—124). In 5 g findet man:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Ca
1.	108,2	92,9	91,9	—	21,4
2.	108,2	92,6	—	88,7	33,6

Der höhere Wert, also der unter Zusatz von Phosphat mittelst der Alkalität *d* erhaltene, muss der richtigere sein.

3. Phosphat mit Zusatz von Magnesium.

Tabelle 7.

Zusatz von $\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{-MgSO}_4$ zu je $15 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{-KH}_2\text{PO}_4$	Alkalität		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
0	0	— 4,85	— 9,8
5	0	— 4,85	— 9,8
10	0	— 4,85	— 9,8

Unsere Zahlen zeigen, dass das Magnesium keinen Einfluss auf unsere Bestimmungen ausübt.

4. Phosphat mit Zusatz von Aluminium. Man verwendet eine $\frac{1}{60}$ -molare oder $\frac{n}{10}$ -Alaunlösung (15,86 g im Liter).

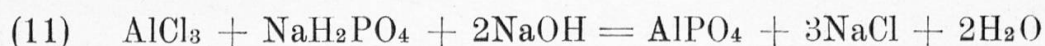
Tabelle 8.

Zusatz von $\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{-Alaun}$ zu je $15 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{-KH}_2\text{PO}_4$	Alkalität			PO ₄	Ver- minde- rung	Ca
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
0	0	— 4,85	— 9,8	14,79	} 1,74	—
5	— 3,3	— 7,7	— 12,0	13,05		0,15

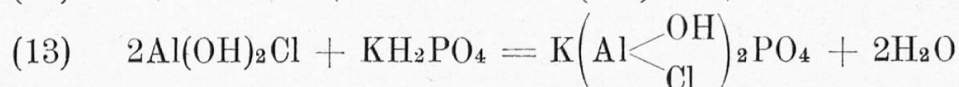
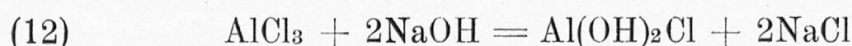
Der Aluminiumzusatz bewirkt, dass ungefähr $\frac{2}{3}$ Aequivalente Natronlauge ($3,3 \text{ cm}^3$ auf 5 cm^3 Alaun) verbraucht werden, bis das Methylorange nach gelb umschlägt. Ferner wird für jedes Aequivalent Aluminium $\frac{1}{3}$ Aequivalent Phosphorsäure zu wenig gefunden. Die Bestimmung des Calciums wird nicht beeinflusst.

Dies eigentümliche Verhältnis zwischen Aluminiumzusatz und Phosphorsäureverminderung lässt sich nicht durch einfache Bildung von normalem Aluminiumphosphat erklären, etwa nach der Gleichung ¹⁾:

¹⁾ Der Einfachheit halber schreiben wir hier Aluminiumchlorid statt Alaun.



Denn nach dieser Formel müsste die dem Aluminium äquivalente Menge Phosphorsäure sich der Bestimmung entziehen. Es scheint, dass ein komplizierterer Vorgang sich abspielt, der sich am besten durch folgende Gleichungen wiedergeben lässt:



Es entsteht also höchst wahrscheinlich ein basisches zweifaches Doppelsalz mit den Metallen Kalium und Aluminium und den Säuren Phosphorsäure und Salzsäure bzw. Schwefelsäure. Seine Ausscheidung beginnt schon, bevor der Neutralisationspunkt gegen Methylorange erreicht ist. An der entstehenden Trübung lässt sich das Vorhandensein der dreiwertigen Metalle bei der Alkalitätsbestimmung erkennen. Der Uebergang der Farbe von orange nach gelb findet hier sehr allmählich statt; der Endpunkt lässt sich aber doch mit Hilfe einer Vergleichslösung ziemlich gut erkennen.

Es ist wahrscheinlich, dass Eisen in analoger Weise wie Aluminium reagiert. Wenigstens bildet es auch ein unlösliches Eisenphosphat, worauf *Pfyl* auch schon hingewiesen hat. Genaue Versuche mit Eisen habe ich nicht angestellt.

5. Phosphat mit Zusatz von Calcium, Magnesium und Aluminium.

Tabelle 9.

$\frac{n}{10}$ - Lösungen von				Alkalität			PO ₄	Verminde- rung	Ca
KH ₂ PO ₄	CaCl ₂	MgSO ₄	Alaun	a	b	c			
15	6	10	5	— 3,3	— 9,55	— 11,55	12,39	2,4	6,36

Hier ist nun der Phosphorsäureverlust etwas grösser als bei dem vorhergehenden Versuch. Der Wert für Calcium ist etwas zu hoch gefunden worden. Diese Abweichungen dürfen weiter nicht verwundern, da ja, wie bereits mehrfach erwähnt, der ganzen Titrationsweise eine gewisse Unsicherheit anhaftet.

Von weiteren Aschenbestandteilen ist noch die Kieselsäure zu erwähnen. In alkalischen Aschen wird sie in der Regel als Silikat, etwa als kiesel-saures Kalium, vorhanden sein. Bei der Zersetzung durch Salzsäure wird daraus Kieselsäure abgeschieden, die nachher nicht zurücktitriert wird, wie die Versuche *Farnsteiners* lehren. Die Kieselsäure beeinflusst demnach die Bestimmung nicht. Sie verhält sich in bezug auf die Alkalitätsbestimmung nicht wie eine Säure, sondern wie ein neutraler Körper.

Seltenere Aschenbestandteile, wie Mangan, Kupfer, Bor, haben wir nicht in Betracht gezogen, da der Einfluss, den sie ausüben könnten, kaum grösser als der Titrationsfehler selbst ist.

Im folgenden soll nun im Zusammenhang die Ausführung der ganzen Bestimmung beschrieben werden.

Ausführung der Bestimmung.

Bei der Veraschung halten wir auseinander die leicht verbrennlichen Substanzen, bei welchen erfahrungsgemäss stark alkalische Aschen erhalten werden, und die schwer verbrennlichen, bei welchen die sauren Bestandteile überwiegen.

a) Leicht verbrennliche Substanzen.

5 g Substanz werden in einer Platinschale abgewogen, die Schale in einer gut ziehenden Kapelle, die sich in einem von Säuredämpfen freien Raum befindet, auf einen Asbestkarton mit Sandverschluss gebracht und sorgfältig erhitzt, so dass der Boden der Schale höchstens an einer Stelle eben glüht. Bald beginnt die trockene Destillation. Man lässt sie ruhig weiter gehen, ohne die Dämpfe zu entzünden. Nach einiger Zeit kommt die Masse an einzelnen Stellen ins Glühen. Nun wird die Flamme verkleinert, da durch das Glühen selbst eine beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt. In vielen Fällen verglimmt nun die Substanz zum grössten Teil zu Ende. Höher aufragende Teile wie auch Partien am Rande bleiben jedoch unverbrannt. Man nimmt nun die Schale vom Feuer, zerdrückt die noch bleibenden Kohleteilchen mit einem Achatpistill auf einer grossen Papierunterlage und erhitzt von neuem sorgfältig. Dabei wird die Asche von Zeit zu Zeit mit einem Platinspatel durchgeschaufelt. In der Regel wird die Erhitzung etwas unregelmässig sein, so dass der Boden der Schale sich etwa an einer Stelle in schwachem Glühen befindet. An dieser Stelle schaufelt man die Asche zu einem kleinen Haufen auf. Wenn nun die untern Partien momentan etwas überhitzt werden sollten, sodass Spuren von Alkalisalzen sich verflüchtigen, so sind doch die Bedingungen gegeben, dass sich diese Spuren an den oberen, niemals glühenden Partien wieder kondensieren können. Beim Umschaukeln sieht man, dass jeweilen neue Kohlepartikelchen ins Glühen kommen. Es ist nicht günstig, die Asche nun wiederum mit dem Pistill zu zerdrücken, da sie dadurch oft ihre lockere Konsistenz einbüsst und nun sehr leicht zu sintern anfängt. Ist die Hauptmenge der Kohle verbrannt, so steigert man die Temperatur allmählich ein wenig und fährt mit dem Erhitzen und Durchschaukeln fort, so lange noch etwas verbrennt. In manchen Fällen werden sich einzelne Kohlepartikelchen, oft auch verhältnismässig grössere Mengen, der Verbrennung hartnäckig widersetzen. Dies ist besonders der Fall, wenn die Temperatur zu hoch war und die Asche ins Sintern gekommen ist. Weiteres Erhitzen nützt nun nicht mehr viel; auch ein Auslaugen der Asche führt oft nicht zum Ziel, da die in die Kohle eingedrungenen Mineralstoffe, hauptsächlich aus Phosphaten bestehend, entweder wasserunlöslich sind oder infolge Adsorption in der Kohle verbleiben.

Man nimmt nun die Schale vom Feuer, lässt sie abkühlen, wischt ihren Boden sorgfältig ab, um eventuell anhaftende Sandkörner zu entfernen,

erhitzt kurze Zeit sorgfältig über freier Flamme, wobei etwa gegen den Rand zu befindliche Partikelchen wie auch Russ, der sich am Rande der Schale abgesetzt haben kann, verbrannt werden. Dann bringt man die Schale in einen Exsiccator mit Tubus, lässt erkalten, bringt nach dem Erkalten den Druck im Innern sorgfältig mit dem Atmosphärendruck in Uebereinstimmung und wägt so rasch als möglich. Exsiccatoren ohne Tubus sind unbrauchbar, da beim Oeffnen des Deckels ohne vorherigen Ausgleich des Druckes unbedingt Asche verstäubt wird.

Das festgestellte Gewicht entspricht der Asche plus eventuell vorhandenen Kohleresten.

b) Schwer verbrennliche Substanzen.

Die schwer verbrennlichen Substanzen enthalten stets mehr saure als basische Bestandteile. Sie müssen daher unter Zusatz von Natronlauge verbrannt werden. Wie gross dieser Zusatz sein muss, lässt sich nicht von vorneherein sagen. Einen Anhaltspunkt gibt unsere Tabelle 10. Dort sieht man, welcher Zusatz bei den einzelnen Drogen etwa empfehlenswert ist. Am besten fährt man natürlich, wenn man mehrere Bestimmungen mit verschieden grossen Zusätzen ausführt. Mehr als 30 cm³ $\frac{N}{10}$ -Natronlauge auf 5 g Substanz sind bei Vegetabilien wohl nur sehr selten notwendig.

Die Substanz wird abgewogen, mit der Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei umgibt man die Schale mit dem oben erwähnten Konus. Vorteilhaft ist es, zugleich von oben her einen schwachen Luftstrom auf die Schale zu blasen, wenn ein Gebläse in der Nähe zur Verfügung steht. Wenn die Masse nahezu trocken ist, bringt man die Schale auf den Asbestkarton mit Sandverschluss und fährt wie unter *a*) angegeben fort.

Die Titration wird wie folgt ausgeführt. Die Auflösung der Asche geschieht in einem nicht zu grossen Ueberschuss von $\frac{N}{10}$ -Salzsäure. In der Regel übergiesst man den Verbrennungsrückstand vorerst mit 25 cm³, bei ganz geringen Mengen mit 10 cm³ Säure und rührt mit einem Glasstab um. Nun biegt man an der Platinschale einen Winkel heraus, fettet ihn leicht ein und giesst den Inhalt der Schale in einen 150 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben von Jenaerglas. Durch Zusatz eines Tropfens Methylorange prüft man die Reaktion der Lösung und gibt, falls sie nicht deutlich sauer ist, noch eine bestimmte Menge Säure hinzu. Die Schale wird mit möglichst wenig Wasser nachgespült. Nun erhitzt man die Lösung und erhält sie 5 Minuten lang in ganz schwachem Sieden. Darauf kühlt man sie mit kaltem Wasser, setzt wieder einen Tropfen Methylorange hinzu, denn das zuerst hinzugefügte ist in der Regel durch Spuren von Kohle oder Ton absorbiert worden, und prüft die Reaktion. Sollte sie nicht sauer sein, was selten vorkommt, so fügt man nochmals Salzsäure hinzu und erhitzt wieder einige Minuten. Darauf filtriert man die Lösung durch ein aschenfreies Filterchen von 5—7 cm Durchmesser und wäscht dreimal nach. Das Filter wird

beiseite gestellt. Man kocht nun das Filtrat kurz auf, um die durch das Auswaschen hineingelangten Spuren von Kohlensäure zu entfernen und kühlt mit kaltem Wasser so gut wie möglich ab. Darauf folgt die Titration.

Die durch Methylorange rot gefärbte Lösung wird mit $\frac{N}{10}$ -Natronlauge bis zur deutlichen Gelbfärbung titriert. Zum Vergleich verwendet man mit Methylorange versetztes Brunnenwasser. In den meisten Fällen geht die Färbung ganz allmählich von rot in orange und von da in gelb über. Erst wenn sie wirklich gelb ist, wenn bei weiterem Zusatz keine Farbänderung mehr erfolgt, ist der Endpunkt erreicht. Die Vergleichung der Färbung wird gelegentlich erschwert durch Trübung infolge Ausscheidung eines Aluminium- oder Eisenphosphates. Man notiert sich die benötigte Menge Natronlauge auf (*a*), versetzt die Lösung nun mit Phenolphthalein und titriert weiter bis zur bleibenden Rotfärbung. Hier ist nun keine Vergleichslösung mehr nötig. Die Rotfärbung erscheint allmählich unter gleichzeitiger Trübung durch Bildung von sekundärem Calciumphosphat. Die Färbung muss einige Zeit bestehen bleiben; als Titrationspunkt wählen wir nicht den allerersten, kaum wahrnehmbaren Schimmer von Rötung, sondern eine deutlich sichtbare Färbung, die einen oder einige Tropfen mehr Natronlauge erfordert. Man notiert wieder den Natronlaugeverbrauch (*b*), setzt 2 cm³ 10%ige Chlorcalciumlösung hinzu, wobei sich in der Regel der Niederschlag in der Lösung verstärkt und die Farbe verschwindet. Nun titriert man weiter, diesmal bis zur starken Rotfärbung. Sodann nimmt man den Ueberschuss an Natronlauge mit $\frac{N}{10}$ -Salzsäure vorsichtig wieder zurück und notiert wieder die verbrauchte Menge Natronlauge (*c*).

Wenn nun die Punkte *b* und *c* zusammenfallen oder nur einen Unterschied von einigen Zehntel cm³ aufweisen, so führt man die letzte Titration in einem zweiten Versuch abweichend aus. Nach der Titration von *b* setzt man 2 cm³ 10%ige Lösung von Dinatriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{ aq.}$) hinzu und titriert wie bei *c* angegeben zu Ende. So erhält man den Punkt *d*.

Die vorgeschriebene Menge Chlorcalcium oder Dinatriumphosphat wird um 1—2 cm³ vermehrt, wenn der Natronlaugeverbrauch zwischen *b* und *c* bzw. *b* und *d* etwa 10 cm³ oder mehr ausmacht. Man wird nach dem erneuten Zusatz gelegentlich noch etwas nachtitrieren können.

Um die Alkalitäten zu erhalten, müssen nun die zurücktitrierten Natronlauge mengen von der angewandten Salzsäure subtrahiert werden. Da die Natronlauge stets kleine Mengen Carbonat enthält, stimmt ihr Titer gegen Methylorange nicht mit demjenigen gegen Phenolphthalein überein. Man bestimmt deshalb die beiden Titer unter Anwendung der beiden Indikatoren nach einander, benützt für *a* den Methylorangetiter und für *b*, *c* und *d* den Phenolphthaleintiter.

Durch Subtraktion der Natronlauge von der angewandten Salzsäuremenge erhält man die Alkalitäten *a*, *b* und *c*, eventuell *d*.

Das Filter mit dem unlöslichen Teil der Asche wird noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen und, wenn keine Kohle vorhanden ist, mit dem

Filter in der Platinschale verbrannt und zurückgewogen. Enthält das Unlösliche nennenswerte Mengen Kohle, so spült man es vom Filter in die Schale, verbrennt das Filter in einer Platinspirale, bringt die Filterasche auch in die Schale, dampft auf dem Wasserbade ein, erhitzt sorgfältig für einen Augenblick mit einer kleinen Flamme, um den Rückstand vollständig zu trocknen oder trocknet in einem Trockenschrank bei erhöhter Temperatur und wägt. Das Gewicht entspricht der unlöslichen Asche plus Kohle. Darauf brennt man die Kohle weg und wägt die unlösliche Asche zurück.

Berechnung.

Die Alkalitäten werden angegeben einerseits als cm^3 Normalsäure auf 100 g Substanz, andererseits als Alkalitätszahl, d. h. als cm^3 Normalsäure auf 1 g in Salzsäure löslicher Asche. Wir verwenden nicht die Gesamtasche zu unsern Berechnungen, weil die Menge des Unlöslichen oft von Zufälligkeiten abhängt. Die Summe von Kohlensäure und Oxydsauerstoff, die Phosphorsäure und das Calcium geben wir ebenfalls in cm^3 Normallösung auf 100 g Substanz, sowie auch in cm^3 Normallösung in 1 g in Salzsäure löslicher Asche an.

Eine weitere Umrechnung in Gewichtsteile ist bei der Ausarbeitung der Tabellen nicht vorgenommen worden, sie lässt sich aber leicht ausführen nach dem Ansatz

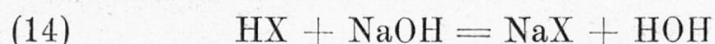
$$1 \text{ cm}^3 \text{ n-CO}_3 = 0,0300 \text{ g CO}_3$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n-PO}_4 = 0,03168 \text{ g PO}_4$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n-Ca} = 0,0200 \text{ g Ca.}$$

Bei grössern Mengen Oxydsauerstoff muss man natürlich auf die Angabe der Kohlensäure in Gewichtsteilen verzichten.

Bei der Berechnung der löslichen Asche muss verschieden vorgegangen werden, je nachdem ohne oder mit Zusatz von Natronlauge verbrannt worden ist, und auch im letzteren Falle sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Wenn die Alkalitäten a , b und c alle positiv sind, so subtrahiert man die zugesetzte Natronlauge von der Asche einfach in Form von Natriumcarbonat. Ist aber die Alkalität c negativ, liegt also eine saure Asche vor, so ist von der zugesetzten Lauge ein Teil gebunden worden. Es ist Natrium eingetreten unter Austritt von Wasserstoff nach der Gleichung



Von der Asche ist also die entsprechende Menge als $(\text{Na}-\text{H})$ zu subtrahieren und nur der Rest der zugesetzten Lauge als Carbonat. Ferner ist von der bei der ersten Wägung erhaltenen Rohasche abzuziehen die eventuell darin vorhandene Kohle und die in Salzsäure unlösliche Asche.

Am besten ist die Berechnung an Hand einiger Beispiele zu erklären.

1. *Lorbeerblätter.* Das Material verglimmt sehr leicht, ist vollständig verbrennbar. Die Asche zeigt starke positive Alkalität; Zusatz von NaOH ist daher unnötig. Der Gehalt an Calcium ist höher als derjenige von Phosphorsäure; das Calcium muss daher mit Hülfe der Alkalität d berechnet werden.

I. Gesamtasche von 5 g 0,2468 = 4,84 %

In HCl unlöslich . . 0,0228 = 0,46 %

In HCl lösliche Asche 0,2240 = 4,38 %

Die Asche wird in 50 cm³ $\frac{n}{10}$ -HCl gelöst und mit $\frac{n}{10}$ -NaOH zurücktitriert.

50 cm³ $\frac{n}{10}$ -HCl entsprechen 49,75 cm³ $\frac{n}{10}$ -NaOH mit Methylorange
und 50,05 » » » Phenolphthalein.

Die Titration ergibt . Methylorange Phenolphthalein Chlorcalcium

49,75 50,05 50,05

Rücktitriert 9,20 12,75 12,80

Auf 5 g Substanz . $a = 40,55$ $b = 37,30$ $c = 37,25$ cm³ $\frac{n}{10}$

Durch Verdoppelung findet man die Alkalitäten, ausgedrückt in cm³ n-Säure auf 100 g Substanz; durch Division durch die in HCl lösliche Asche und Multiplikation mit 10 ergeben sich die Alkalitätszahlen, ausgedrückt in cm³ n-Säure auf 1 g Substanz.

Alkalität $a = 81,1$

Alkalitätszahl $a = 18,1$

$b = 74,6$

$b = 16,7$

$c = 74,5$

$c = 16,6$

Die Gehaltsberechnung ergibt:

CO₃ + O = $c = 37,25$ cm³ $\frac{n}{10}$ auf 5 g oder 74,5 cm³ n auf 100 g Substanz
oder 18,1 cm³ n auf 1 g in HCl lösliche Asche;

PO₄ = $3\left(\frac{a-c}{2}\right) = 4,95$ cm³ $\frac{n}{10}$ auf 5 g oder 9,9 cm³ n auf 100 g Substanz
oder 2,2 cm³ n auf 1 g in HCl lösliche Asche;

Ca = $3\left((a-b) - \left(\frac{a-c}{2}\right)\right)$

Da c nahezu gleich b ist, so muss für Calcium nahezu der gleiche Wert herauskommen, wie für PO₄. Dieser Wert ist aber sehr wahrscheinlich zu niedrig, da jeder höhere Calciumgehalt dasselbe ergeben würde. Wir müssen somit das Calcium in einem neuen Versuch mit Hilfe der Alkalität d , also durch Zusatz von Dinatriumphosphat statt Chlorcalcium, bestimmen.

II. Gesamtasche von 5 g 0,2444 g = 4,89 %

In HCl unlöslich . . 0,0221 g = 0,49 %

In HCl lösliche Asche 0,2223 g = 4,45 %

Die Titration ergibt . Methylorange Phenolphthalein Na₂HPO₄

49,75 50,05 50,05

Rücktitriert 9,40 12,95 16,75

Auf 5 g Substanz . . $a = 40,35$ $b = 37,10$ $d = 33,30$ cm³ $\frac{n}{10}$

Demnach berechnet sich:

Alkalität $a = 80,7$

Alkalitätszahl $a = 18,2$

$b = 74,2$

$b = 16,7$

$d = 66,6$

$d = 15,0$

Bei der Gehaltsberechnung fehlt uns die Zahl c . Wir können, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, $b = c$ setzen, oder, was noch genauer

ist, die Differenz $b-c$, wie sie im vorhergehenden Versuch gefunden worden ist, von b abziehen, um so zu c zu gelangen. Man erhält dann:

$\text{CO}_3 + \text{O} = c = b - 0,1 = 74,1 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 100 \text{ g Substanz oder } 16,7 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche;}$

$\text{PO}_4 = 3\left(\frac{a-c}{2}\right) = 9,9 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 100 \text{ g Substanz oder } 2,2 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche;}$

$\text{Ca} = \text{PO}_4 + 3(c-d) = 32,7 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 100 \text{ g Substanz oder } 7,4 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche.}$

2. *Gerstenmehl*. Des geringen Aschengehaltes wegen wurden 10 g verbrannt. Das Material verbrennt schwer; daher bleibt auch unverbrannte Kohle zurück. Da die Asche sauer ist, muss sie unter Zusatz von Natronlauge verbrannt werden. Auf 10 g Substanz wurden $30 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10}$ -Natronlauge verwendet.

Wir stellen hier das Ergebnis der Titration voran, weil sich erst daraus die Asche berechnen lässt.

Die Asche wird in $45 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10}$ -Salzsäure gelöst. Diese Säuremenge entspricht $44,70 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10}$ -Natronlauge mit Methylorange
und $45,05 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10}$ -Natronlauge mit Phenolphthalein.

Die Titration ergibt . . .	Methylorange	Phenolphthalein	CaCl_2
	44,70	45,05	45,05
Rücktitriert	10,85	20,00	28,05
	33,85	25,05	17,00
	— 30,00	— 30,00	— 30,00

Nach Abzug der zugesetzten NaOH ist . . . $a = 3,85$ $b = -4,95$ $c = -13,00$

Der Abzug, welcher an der Asche wegen der zugesetzten Natronlauge gemacht werden muss, berechnet sich aus Folgendem. Von den 30 cm^3 Natronlauge sind 17 als überschüssig zurücktitriert worden (siehe Alkalität c). Sie sind in der Asche als Carbonat vorhanden. 13 cm^3 sind von den sauren Bestandteilen der Asche gebunden worden, treten daher als negative Alkalität c (= Acidität) auf. Beim Eintritt des Natriums ist die äquivalente Menge Wasserstoff als Wasser ausgetreten. Das Natrium muss daher als $(\text{Na}-\text{H})$ mit dem Äquivalentgewicht 22 in Abzug gebracht werden. Wir haben somit

$17 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10} \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 0,0901 \text{ g, da jeder cm}^3 = 0,0053 \text{ g}$

$13 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10} (\text{Na}-\text{H}) = 0,0286 \text{ g, » » » = 0,0022 \text{ g}$

Abzug für NaOH = 0,1187 g

Die direkt gewogene Asche beträgt	0,2789 g	Kohle und Unlösliches	0,1449
Abzug für NaOH	0,1187 g	Unlösliches	0,0026
Rohasche (mit Kohle)	0,1602 g	Kohle	0,0153
Kohle	0,0153 g		
Berechnete Gesamtasche	0,1449 g = 1,45 %		
Unlösliches	0,0026 g = 0,03 %		
In HCl lösliche Asche	0,1423 g = 1,42 %		

Die Alkalitäten sind:

Alkalität $a = 3,9$

$b = - 5,0$

$c = - 13,0$

Alkalitätszahl $a = 2,7$

$b = - 3,5$

$c = - 9,1$

Die Gehaltsberechnung ergibt:

$\text{CO}_3 + \text{O} = - 13,0 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 100 \text{ g Substanz oder } - 9,1 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche;}$

$\text{PO}_4 = 25,3 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 100 \text{ g Substanz oder } 17,8 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche;}$

$\text{Ca} = 1,1 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 100 \text{ g Substanz oder } 0,8 \text{ cm}^3 \text{ n auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche.}$

Es mag auf den ersten Blick widersinnig erscheinen, dass hier ein Kohlensäure- und Oxydsauerstoffgehalt der Asche mit einem negativen Wert auftritt. Der Ausdruck hat aber insofern seine Berechtigung, als er besagt, dass theoretisch $9,1 \text{ cm}^3 \text{ n-Carbonat}$ bzw. Base zugesetzt werden müssen, um die saure Asche zu neutralisieren.

3. *Trockenmilch*. Das Material lässt sich, wenn auch nicht gerade leicht, vollständig verbrennen. Wegen der nur geringen Alkalität der Asche ist ein Natronlaugezusatz notwendig. 5 g Material werden unter Zusatz von 20 cm^3 Natronlauge verbrannt.

Wir stellen hier wieder die Titration voran, weil man ja von vorneherein nicht weiss, ob die Asche sauer oder alkalisch sein wird.

Die Asche wird in $60 \text{ cm}^3 \frac{\text{n}}{10} \text{ HCl}$ gelöst. Dieser Säuremenge entspricht

$60,00 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ mit Methylorange
und $60,65 \text{ cm}^3$ » » » Phenolphthalein.

Die Titration ergibt . . .	Methylorange	Phenolphthalein	CaCl_2
	60,00	60,65	60,65
Rücktitriert	16,25	34,75	38,60
	43,75	25,90	22,10
	— 20,00	— 20,00	— 20,00
Nach Abzug der zugesetzten NaOH . . .	$a = 23,75$	$b = 5,90$	$c = 2,10$

Die Alkalität c ist positiv; folglich muss die zugesetzte Natronlauge vollständig als Carbonat abgezogen werden.

Die direkt gewogene Asche beträgt $0,3708$

$20 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ $0,1060$

Berechnete Gesamtasche $0,2648 = 5,30 \%$

Unlösliches $0,0008 = 0,02 \%$

In HCl lösliche Asche $0,2640 = 5,28 \%$

Die Alkalitäten sind:

Alkalität $a = 47,5$

$b = 11,8$

$c = 4,2$

Alkalitätszahl $a = 9,0$

$b = 2,2$

$c = 0,8$

Die Gehaltsberechnung ergibt:

$\text{CO}_3 + \text{O} =$	4,2	cm^3	auf 100 g Substanz oder	0,8	cm^3	n auf 1 g Asche
$\text{PO}_4 =$	65,0	»	» 100 »	»	12,3	» » » 1 » »
$\text{Ca} =$	42,1	»	» 100 »	»	8,0	» » » 1 » »

In diesem Falle wollen wir nun den Gehalt in % der Asche umrechnen, weil die Zusammensetzung der Milchasche aus der Literatur bekannt ist.

Nach *König*¹⁾ ist die Asche der Kuhmilch im Mittel folgendermassen zusammengesetzt, wobei wir die Angaben als Oxyde und Säureanhydride in Ionen umgerechnet haben:

K	Na	Ca	Mg	Fe	PO_4	SO_4	Cl
20,00	6,07	16,01	1,56	0,20	35,16	3,02	13,95

Wir haben für $\text{PO}_4 = 12,3 \text{ cm}^3$ n-Lösung gefunden. Durch Multiplikation mit $\frac{\text{PO}}{30} = 3,168$ erhalten wir 38,99 % PO_4 , also einen etwas höhern Gehalt.

Wenn wir den Wert für Calcium, $8,0 \text{ cm}^3$ n-Lösung mit $\frac{\text{Ca}}{20} = 2,0$ multiplizieren, finden wir den Gehalt von 16,00 %, also genau denselben Wert wie *König*.

Zur Berechnung der Kohlensäure (Oxydsauerstoff kommt kaum in Betracht, da so wenig Magnesium vorhanden ist) müssen wir alle Gehaltszahlen in Aequivalente umrechnen und die Säuren von den Basen subtrahieren. Man findet nach *König*:

K =	523	$\text{PO}_4 =$	1110
Na =	263	$\text{SO}_4 =$	63
Ca =	800	Cl =	393
Mg =	128	Summe der Säuren =	1566
Fe =	11		
Summe der Basen =	1725		
	1566		

Basenüberschuss = 159 cm^3 auf 100 g Asche, während wir nur 80 cm^3 gefunden haben. Unser Wert ist aber möglicherweise der richtigere. *König* gibt Zahlen an, die vielleicht beim Verbrennen ohne Alkalizusatz erhalten worden sind. Folglich ist, wie wir weiter oben (Seite 87) gezeigt haben, ein Teil der Säure verloren gegangen; die Alkalität muss daher zu hoch gefunden werden. Wenn wir den Wert für CO_2 aus unsern Versuchen ohne Natronlaugezusatz (siehe Tabelle 10, Nr. 147) in Rechnung ziehen, so finden wir 1,3, oder, ohne abzurunden, $1,33 \text{ cm}^3$ n-Lösung auf 1 g Asche, oder 133 auf 100 g Asche, was mit der nach *König* berechneten Zahl 159 ziemlich gut übereinstimmt. Natürlich ist mir nicht bekannt, ob wirklich die Zahlen nach *König* durch Verbrennen ohne Alkalizusatz erhalten worden sind; es ist dies nur eine Vermutung. Vielleicht kommt die Unstimmigkeit im Phosphorsäure- und Kohlensäuregehalt lediglich von Abweichungen in der Zusammensetzung der untersuchten Milchen nebst den Unvollkommenheiten unserer Methode.

In der Tabelle 10 bringen wir eine Zusammenstellung unserer Werte.

¹⁾ Chemie der menschlichen Genussmittel, Bd. II, S. 603.

Tabelle 10.

Nr.	Substanz	Auf 5 g zugesetzte cm ³ $\frac{n}{10}$ -NaOH	% Asche			Alkalität cm ³ n-Säure auf 100 g Substanz				Alkalitätszahl cm ³ n-Säure auf 1 g in HCl lösliche Asche				Gehaltsberechnungen cm ³ n-Säure auf 100 g Substanz						cm ³ n-Säure auf 1 g in HCl lösliche Asche			
			Gesamtasche	in HCl unlösliche Asche	in HCl lösliche Asche	Methylorange <i>a</i>	Phenolphthalein <i>b</i>	Phenolphthalein und CaCl ₂ <i>c</i>	Phenolphthalein u. Na ₂ HPO ₄ <i>d</i>	Methylorange <i>a</i>	Phenolphthalein <i>b</i>	Phenolphthalein und CaCl ₂ <i>c</i>	Phenolphthalein u. Na ₂ HPO ₄ <i>d</i>	CO ₃ + O = <i>e</i>	PO ₄ = $3\left(\frac{a-e}{2}\right)$	Ca = $\frac{(a-e)}{2}$ = $3(a-b) - \left(\frac{a-e}{2}\right)$ = PO ₄ + 3(<i>e</i> - <i>d</i>)	CO ₃ + O	PO ₄	Ca				
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O	PO ₄	Ca
																					CO ₃ + O		

D. Blüten.																			
18	a) Gewürznelken . . .	—	6,17	0,28	5,89	91,5	86,3	86,2	—	15,5	14,7	14,6	—	86,2	8,0	—	14,6	1,4	—
19	b) » . . .	—	6,08	0,29	5,79	91,6	86,6	—	74,1	15,8	15,0	—	24,1	86,5	7,7	41,6	14,9	1,3	6,8
20	a) Zimtblüten . . .	—	4,57	0,37	4,20	67,4	61,7	61,6	—	16,1	14,7	14,7	—	61,6	8,7	—	14,7	2,1	—
21	b) » . . .	—	4,65	0,36	4,29	66,4	61,6	—	58,5	15,8	14,7	—	14,0	61,5	7,4	16,4	14,7	1,8	3,8
E. Früchte.																			
22	a) Sternanis . . .	—	3,19	0,10	3,09	81,7	76,8	75,8	—	26,4	24,9	24,5	—	75,8	8,8	5,8	24,5	2,9	1,9
23	b) » . . .	—	3,19	0,10	3,09	81,3	76,7	—	76,5	26,7	25,2	—	25,1	—	8,4	5,4	—	2,8	1,8
24	a) Vanille (kleine Früchte)	—	6,53	0,04	6,49	97,7	93,3	91,0	—	15,1	14,4	14,0	—	91,0	7,1	—	14,0	1,1	—
25	b) » » »	—	6,91	0,12	6,79	100,9	94,2	—	83,3	14,4	13,4	—	11,8	—	10,5	42,3	13,0	1,5	6,2
26	a) Cardamomen . . .	—	5,68	2,60	3,08	36,0	27,4	23,7	—	11,7	8,9	7,7	—	23,7	18,5	4,4	7,7	6,0	1,4
27	b) » . . .	—	5,87	3,05	2,82	34,0	27,3	23,7	—	12,2	9,7	8,4	—	23,7	15,5	4,7	8,4	5,5	1,6
28	a) Schwarzer Pfeffer . .	10	4,51	0,42	4,09	42,9	36,4	35,6	—	10,1	8,6	8,4	—	35,6	11,0	8,5	8,4	9,8	2,0
29	b) » » . .	10	4,22	0,48	3,74	41,5	35,4	34,8	—	9,8	8,4	8,2	—	34,8	10,1	8,2	8,2	10,3	2,0
30	a) Weisser Pfeffer . . .	—	0,71	0,06	0,64	8,6	3,1	1,8	—	13,5	4,9	6,6	—	1,8	10,2	6,3	2,9	15,9	9,8
31	b) » » . . .	—	0,72	0,10	0,62	8,0	2,8	1,7	—	13,0	4,6	6,6	—	1,7	12,5	6,2	2,1	20,1	10,0
32	c) » » . . .	10	0,66	0,02	0,64	7,4	1,7	-0,1	—	11,6	2,7	-0,2	—	-0,1	11,3	5,8	-0,2	17,3	9,0
33	d) » » . . .	10	0,65	0,04	0,61	7,5	1,8	0,1	—	12,3	3,0	0,2	—	0,1	11,1	6,0	0,2	16,6	10,0
34	a) Langer Pfeffer . . .	—	7,46	1,49	5,97	78,6	67,6	67,2	—	13,2	11,3	11,3	—	67,2	17,1	—	11,3	2,8	—
35	b) » » . . .	—	7,76	1,38	6,38	79,4	70,4	—	65,2	12,6	11,1	—	10,3	70,0	14,1	28,5	11,1	2,2	4,5
36	a) Piment . . .	—	4,11	0,06	4,05	60,6	53,1	53,0	—	15,0	13,1	13,1	—	53,0	11,4	—	13,1	2,8	—
37	b) » . . .	—	4,11	0,04	4,07	61,0	53,4	—	45,6	15,0	13,1	—	11,2	53,3	11,6	34,6	13,1	2,8	8,5
38	a) Paprika . . .	—	7,22	0,34	6,88	78,8	66,3	60,7	—	11,5	9,7	8,8	—	60,7	27,2	10,3	8,8	4,0	1,5
39	b) » . . .	—	7,22	0,34	6,88	79,2	66,3	60,2	—	11,2	9,3	8,5	—	60,2	28,5	10,2	8,5	4,1	1,4
40	Cayenne-Pfeffer (Pulver)	—	5,56	0,12	5,44	64,5	50,2	41,8	—	11,9	9,2	7,7	—	41,8	34,1	8,8	7,7	6,3	1,6
41	a) Kümmel . . .	—	6,19	0,15	6,04	73,1	39,3	33,7	—	12,1	6,5	5,6	—	33,7	59,1	42,3	5,6	9,8	7,0
42	b) » . . .	—	6,14	0,17	5,97	72,8	38,5	33,0	—	12,1	6,5	5,5	—	33,0	59,7	43,2	5,5	10,0	7,2
43	a) Anis . . .	—	6,29	0,26	6,03	76,9	54,8	54,1	—	12,8	9,1	9,0	—	54,1	34,1	—	9,0	5,7	—
44	b) » . . .	—	6,29	0,26	6,03	78,6	56,6	—	51,4	12,7	9,1	—	8,3	55,9	33,9	47,7	9,0	5,5	8,0
45	a) Fenchel . . .	—	8,00	0,12	7,88	118,0	95,3	94,7	—	15,0	12,1	12,0	—	94,7	35,1	—	12,0	4,5	—
46	b) » . . .	—	8,29	0,12	8,17	118,9	96,0	—	93,1	14,6	11,8	—	10,1	95,4	35,4	63,3	11,7	4,4	7,8

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	Auf 5 g zugesetzte $\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{-NaOH}$	% Asche			Alkalität $\text{cm}^3 n\text{-Säure auf } 100 \text{ g Substanz}$				Alkalitätszahl $\text{cm}^3 n\text{-Säure auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche}$				Gehaltsberechnungen $\text{cm}^3 n\text{-Säure auf } 100 \text{ g Substanz}$ $\text{cm}^3 n\text{-Säure auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche}$					
			Gesamtasche	in HCl unlösliche Asche	in HCl lösliche Asche	Methylorange	Phenolphthalein	Phenolphthalein und CaCl_2	Phenolphthalein $\text{u. Na}_2\text{HPO}_4$	Methylorange	Phenolphthalein	Phenolphthalein und CaCl_2	Phenolphthalein $\text{u. Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{CO} + \text{O} = e$	$\text{PO}_4 = 3 \left(\frac{a-e}{2} \right)$	$\text{Ca} = \frac{3(a-b)}{2} - \frac{3(c-d)}{2}$	$\text{CO}_3 + \text{O}$	PO_4	Ca
47	a) Coriander	—	5,12	0,12	5,00	70,7	51,0	49,7	—	14,1	10,2	9,9	—	49,7	31,5	—	9,9	6,3	—
48	b) »	—	5,05	0,11	4,94	69,5	50,0	48,4	—	14,1	10,1	9,8	—	48,4	31,7	—	9,8	6,4	—
49	c) »	—	5,14	0,12	5,02	71,1	51,8	—	48,5	14,2	10,0	—	9,7	—	30,9	36,9	9,7	6,2	7,7
F. Samen.																			
50	a) Gelber Senf	—	3,70	0,04	3,66	33,0	8,8	0,3	—	9,0	2,4	0,1	—	0,3	49,0	23,6	0,1	13,4	6,4
51	b) » »	10	4,08	0,04	4,04	23,4	-3,2	-14,5	—	5,8	-0,8	-3,6	—	-14,5	56,8	23,1	-3,6	14,1	5,7
52	c) » »	20	4,11	0,04	4,07	6,4	-19,9	-32,0	—	1,6	-4,9	-7,9	—	-32,0	57,6	21,3	-7,9	14,1	5,3
53	d) » »	30	4,45	0,04	4,41	1,1	-25,0	-37,8	—	0,3	-5,7	-8,6	—	-37,8	58,4	19,9	-8,6	13,3	4,5
54	e) » »	40	4,10	0,04	4,06	0,5	-26,0	-37,4	—	0,1	-6,4	-9,2	—	-37,4	56,8	22,6	-9,2	14,0	5,5
55	Schwarzer Senf	—	3,91	0,53	3,38	29,4	9,8	5,4	—	8,7	2,9	1,6	—	5,4	36,0	22,8	1,6	10,6	6,7
56	a) Muskatnuss	—	3,07	0	3,07	47,0	34,9	34,3	—	15,3	11,4	11,2	—	34,3	19,1	—	11,2	6,2	—
57	b) »	—	3,00	0	3,00	47,2	35,1	34,5	—	15,7	11,7	11,5	—	34,5	19,1	—	11,5	6,4	—
58	c) »	—	3,11	0	3,11	47,2	35,6	—	31,6	15,1	11,4	—	10,2	—	18,3	29,4	11,2	5,9	9,4
Samenmantel.																			
59	a) Macis	—	1,61	0,02	1,59	25,4	20,4	19,1	—	16,0	12,8	12,0	—	19,1	9,4	5,5	12,0	6,0	3,5
60	b) »	—	1,61	0,02	1,59	24,9	20,4	18,8	—	15,8	12,9	11,9	—	18,8	9,2	4,3	11,9	5,8	2,7
II. Gewürz- verfälschungsmittel.																			
I. Stärkesorten.																			
61	a) Kartoffelstärke	5	0,34	0	0,34	0,2	-2,1	-3,9	—	0,6	-6,3	-11,5	—	-3,9	6,1	0,8	-11,5	18,1	2,5
62	b) »	5	0,33	0	0,33	0,1	-2,1	-3,8	—	0,3	-6,4	-11,5	—	-3,8	5,8	0,8	-11,5	17,7	2,6

63	a) Weizenstärke	5	0,28	0	0,28	0,5	-2,2	-3,6	—	1,6	-7,7	-12,8	—	-3,6	4,7	0,4	-12,8	16,9	-1,3
64	»	5	0,24	0	0,24	0,7	-2,5	-3,9	—	3,0	-10,6	-16,4	—	-3,9	4,7	0,7	-16,4	20,1	-2,8
65	a) Reisstärke	5	1,01	0	1,01	5,4	3,4	1,6	—	5,3	3,3	1,5	—	1,6	5,7	0,3	1,5	5,6	0,3
66	b) »	5	0,98	0	0,98	4,2	2,7	1,3	—	4,2	2,7	1,3	—	1,3	4,4	0,2	1,3	4,4	0,2
2. Getreide.																			
67	a) Weizenmehl (Vollmehltyp) .	—	0,74	0	0,74	4,5	-0,4	-2,0	—	6,0	-0,5	-2,7	—	-2,0	9,7	4,1	-2,7	13,1	5,6
68	b) »	5	0,93	0	0,93	2,9	-3,6	-8,5	—	3,1	-3,8	-9,1	—	-8,5	17,0	2,3	-9,1	18,3	2,5
69	c) »	10	1,05	0	1,05	-0,1	-6,7	-11,5	—	-0,5	-6,4	-11,0	—	-11,5	17,2	2,6	-11,0	16,5	2,5
70	d) »	15	0,95	0	0,95	-0,6	-6,9	-12,0	—	-0,6	-7,2	-12,6	—	-12,0	17,1	1,7	-12,6	18,0	1,7
71	a) Gerstenmehl	5	1,47	0,09	1,38	6,0	-2,6	-9,5	—	4,3	-1,9	-6,9	—	-9,5	23,3	2,6	-6,9	16,8	1,9
72	b) »	15	1,45	0,03	1,42	3,9	-5,0	-13,0	—	2,7	-3,5	-9,1	—	-13,0	25,3	1,1	-9,1	17,8	0,8
73	Hafer, geschält	30	1,78	0,04	1,74	3,2	-9,2	-20,6	—	1,8	-5,3	-11,8	—	-20,6	35,7	0,5	-11,8	20,5	2,9
74	a) Maismehl	5	1,75	0,03	1,72	7,3	-4,3	-10,0	—	4,3	-2,5	-5,9	—	-10,0	28,9	8,9	-5,9	16,8	5,1
75	b) »	5	1,80	0,06	1,74	7,3	-4,3	-9,6	—	4,2	-1,9	-5,5	—	-9,6	25,3	9,5	-5,5	14,6	5,4
76	c) »	15	1,70	0,03	1,67	5,5	-6,1	-16,6	—	3,3	-3,7	-9,9	—	-16,6	33,1	1,6	-9,9	19,8	1,0
77	d) »	15	1,67	0,01	1,66	5,6	-6,0	-16,4	—	3,3	-3,9	-9,9	—	-16,4	32,9	1,7	-9,9	19,9	1,0
3. Leguminosen.																			
78	a) Erbsmehl	—	3,01	0,32	2,69	24,1	9,3	2,3	—	8,9	3,5	-0,9	—	2,3	32,7	11,9	-0,9	12,1	4,3
79	b) »	10	3,00	0,26	2,74	22,2	5,4	-7,8	—	8,1	2,0	-2,9	—	-7,8	45,0	5,4	-2,9	16,4	1,9
80	a) Wicken	—	2,84	0,08	2,76	23,8	7,3	1,4	—	8,6	2,7	0,5	—	1,4	33,6	15,9	0,5	12,2	5,7
81	b) »	10	2,29	0,06	2,23	22,5	7,0	-4,5	—	10,8	3,1	-2,0	—	-4,5	40,5	6,0	-2,0	18,1	2,6
82	a) Bohnenmehl	20	3,94	0,18	3,76	47,8	29,3	19,3	—	12,7	7,8	5,1	—	19,3	42,8	12,5	5,1	11,3	3,3
83	b) »	30	3,92	0,26	3,66	46,5	28,7	18,9	—	12,7	7,8	5,2	—	18,9	41,4	12,0	5,2	11,3	3,3
4. Oelführende Samen.																			
84	a) Coprah (nicht entölt) .	—	2,07	0,02	2,05	14,2	8,3	3,2	—	6,9	4,0	1,6	—	3,2	16,5	1,2	1,6	8,0	5,8
85	b) »	—	2,08	0,01	2,07	14,1	8,2	3,1	—	6,8	4,0	1,5	—	3,1	16,5	1,2	1,5	8,0	5,8
5. Oelpressrückstände und andere Futtermittel.																			
86	a) Leinmehl	—	5,79	0,42	5,37	61,0	27,6	10,9	—	11,4	5,1	2,0	—	10,9	74,6	24,4	2,0	13,9	4,5
87	b) »	10	5,39	0,34	5,05	57,6	24,4	5,8	—	11,4	4,8	1,2	—	5,8	77,7	21,9	1,2	15,3	4,3

Tabelle 10 (Fortsetzung).

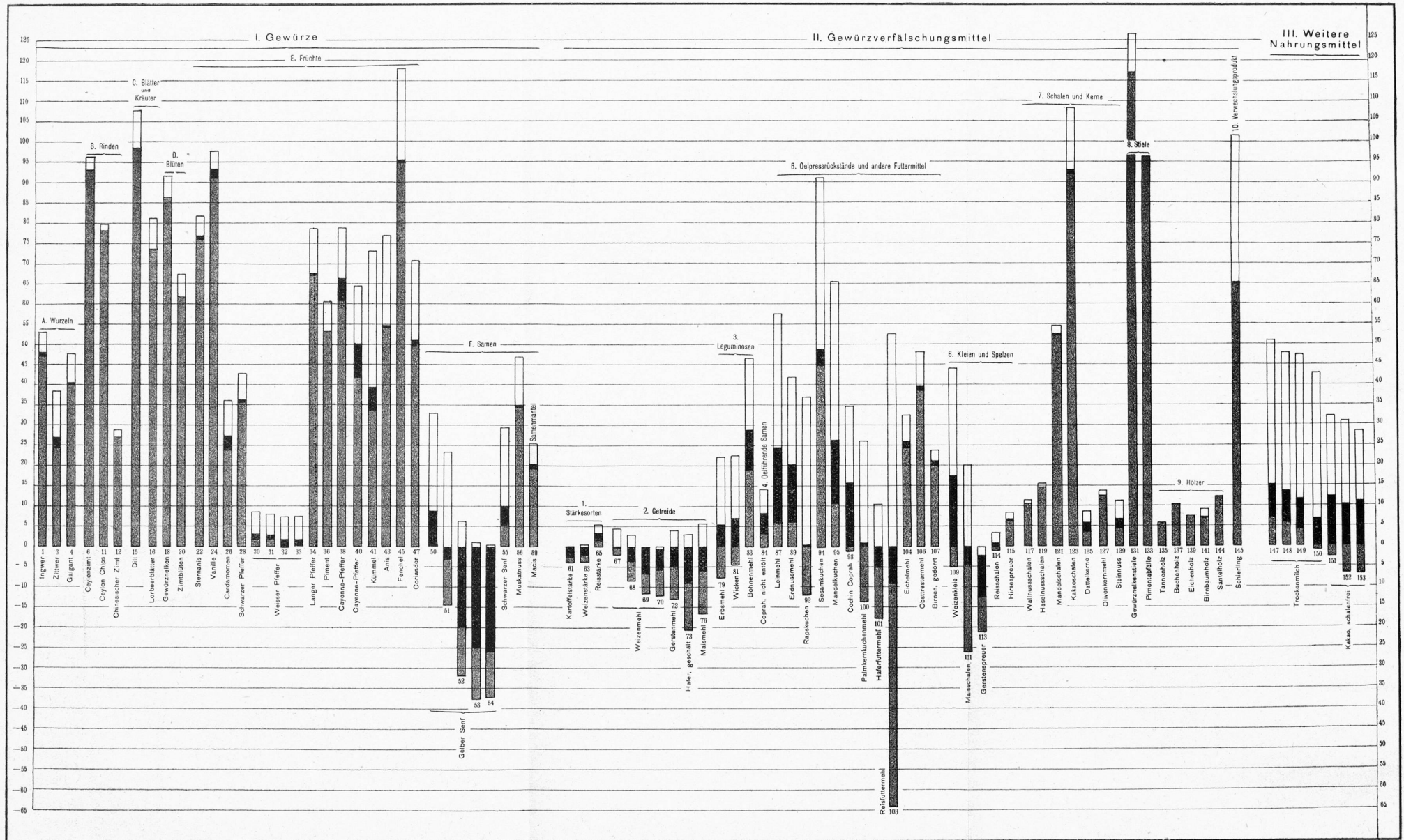
Nr.	Substanz	Auf 5 g zugesetzte $\text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{-NaOH}$	% Asche			Alkalität $\text{cm}^3 \text{ n-Säure auf } 100 \text{ g Substanz}$				Alkalitätszahl $\text{cm}^3 \text{ n-Säure auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche}$				Gehaltsberechnungen					
			Gesamtasche	in HCl unlösliche Asche	in HCl lösliche Asche	Methylorange <i>a</i>	Phenolphthalein <i>b</i>	Phenolphthalein und CaCl_2 <i>c</i>	Phenolphthalein u. Na_2HPO_4 <i>d</i>	Methylorange <i>a</i>	Phenolphthalein <i>b</i>	Phenolphthalein und CaCl_2 <i>c</i>	Phenolphthalein u. Na_2HPO_4 <i>d</i>	$\text{cm}^3 \text{ n-Säure auf } 100 \text{ g Substanz}$			$\text{cm}^3 \text{ n-Säure auf } 1 \text{ g in HCl lösliche Asche}$		
														$\text{CO}_3 + \text{O} = e$	$\text{PO}_4 = 3 \left(\frac{a-e}{2} \right)$	$\text{Ca} = 3 \left(\frac{a-b}{2} \right) - \left(\frac{a-e}{2} \right)$ $= \text{PO}_4 + 3(e-d)$	$\text{CO}_3 + \text{O}$	PO_4	Ca
88	a) Erdnussmehl	—	4,70	0,97	3,73	43,4	22,3	9,3	—	11,7	6,0	2,5	—	9,3	49,2	12,1	2,5	13,2	3,2
89	b) »	10	4,35	0,73	3,62	41,8	20,3	6,0	—	11,5	5,6	1,6	—	6,0	53,7	10,8	1,6	14,8	3,0
90	a) Rapskuchen	—	7,38	1,84	5,54	43,2	12,9	6,0	—	7,8	2,3	1,1	—	6,0	49,8	35,1	1,1	9,0	6,3
91	b) »	—	7,49	2,04	5,45	43,6	14,8	8,5	—	8,0	2,7	1,6	—	8,5	52,6	33,7	1,6	9,6	6,2
92	c) »	10	7,70	1,81	5,89	37,0	0,4	-11,8	—	6,3	0,1	-2,0	—	-11,8	73,2	36,6	-2,0	12,5	6,2
93	d) »	10	7,54	1,95	5,59	36,4	1,8	-9,1	—	6,5	0,3	-1,6	—	-9,1	68,2	35,5	-1,6	12,2	6,3
94	Sesamkuchen	—	8,02	1,28	6,74	91,2	48,8	44,6	—	13,6	7,2	6,6	—	44,6	69,9	57,3	6,6	10,3	3,6
95	a) Mandelkuchen	—	6,26	0,17	6,09	65,5	26,3	10,5	—	10,8	4,3	1,7	—	10,5	82,5	35,1	1,7	13,6	5,8
96	b) »	—	6,45	0,10	6,35	70,0	28,3	11,1	—	11,0	4,4	1,7	—	11,1	88,4	36,7	1,7	13,8	5,8
97	a) Cochin Coprah	—	5,40	0,50	4,90	37,8	18,7	3,7	—	7,7	3,8	0,8	—	3,7	51,2	6,1	0,8	10,2	1,2
98	b) » »	10	5,34	0,44	4,90	34,7	15,8	-1,2	—	7,1	3,2	-0,3	—	-1,2	53,8	2,4	-0,3	11,0	0,6
99	a) Palmkernkuchenmehl .	—	3,66	0,22	3,44	34,1	11,5	3,0	—	10,0	3,4	0,9	—	3,0	46,6	21,1	0,9	13,7	6,2
100	b) »	10	3,96	0,32	3,64	26,1	0,8	-13,6	—	7,2	0,2	-3,7	—	-13,6	59,5	16,3	-3,7	16,3	4,5
101	Haferfuttermehl	30	2,32	0,38	1,94	10,5	-5,2	-17,8	—	5,4	-2,7	-10,2	—	-17,8	42,5	4,6	-10,2	21,9	2,4
102	a) Reisfuttermehl	30	13,03	4,62	8,41	52,6	-7,5	-53,4	—	6,3	-0,9	-6,4	—	-53,4	107,0	21,4	-6,4	18,7	2,5
103	b) »	40	12,88	4,67	8,21	51,8	-9,4	-64,2	—	6,3	-1,1	-7,8	—	-64,2	174,0	9,6	-7,8	21,2	1,2
104	a) Eichelmehl	—	2,64	0	2,64	32,4	26,0	24,3	—	12,2	9,8	9,2	—	24,3	12,2	7,2	9,2	4,6	2,7
105	b) »	—	2,60	0	2,60	32,4	26,5	24,7	—	12,5	10,2	9,5	—	24,7	11,6	6,1	9,5	4,5	2,4
106	Obsttrestermehl	—	3,85	0,65	3,20	48,4	39,6	38,6	—	15,2	12,4	12,1	—	38,6	15,0	12,0	12,1	4,7	3,7
107	Birnen, gedörnt	—	1,57	0,07	1,50	23,8	21,2	20,0	—	15,9	14,1	13,3	—	20,0	5,5	2,7	13,3	3,7	1,8
6. Kleie und Spelzen.																			
108	Weizenkleie	—	4,89	0,04	4,85	47,6	19,2	0,6	—	9,9	4,0	1,2	—	0,6	70,5	14,7	1,2	14,6	3,0
109	»	30	4,27	0,06	4,21	44,2	17,4	-5,2	—	10,5	4,1	-1,1	—	-5,2	70,2	11,4	-1,1	16,7	5,4

110	a) Maisschalen (Maiskleie)	10	3,85	0,46	3,39	20,3	-2,0	-16,3	—	6,0	-0,6	-4,2	—	-16,3	54,9	12,0	-4,2	16,2	3,5
111	b) » »	30	3,77	0,06	3,71	20,1	-4,1	-26,2	—	5,4	-1,1	-7,1	—	-26,2	69,4	3,1	-7,1	18,7	0,8
112	a) Gerstenspreuer (Gerstenspelzen)	10	7,74	5,24	2,50	8,0	-6,3	-14,2	—	3,2	-3,2	-7,1	—	-14,2	33,3	9,6	-7,1	13,3	3,8
113	b) » »	30	7,43	5,54	1,89	-2,1	-12,6	-21,4	—	-1,1	-6,6	-11,3	—	-21,4	28,9	2,6	-11,3	15,4	1,4
114	Reisschalen (Reisspelzen).	10	18,60	18,45	0,15	3,4	0,9	-1,1	—	1,1	0,3	-0,4	—	-1,1	6,8	0,7	-0,4	2,3	0,2
115	a) Hirsespreuer (Hirsespelzen).	—	11,31	10,51	0,80	8,4	6,7	6,2	—	10,6	8,4	7,8	—	6,2	1,8	3,3	7,8	2,3	4,2
116	b) » »	—	11,25	10,64	0,61	8,2	6,5	—	6,5	13,3	10,6	—	10,6	—	1,8	—	—	2,9	—
7. Schalen und Kerne.																			
117	a) Wallnussschalen . .	—	0,87	0	0,87	11,6	10,5	10,4	—	13,3	12,0	11,9	—	10,4	1,8	—	11,9	2,1	—
118	b) » . .	—	0,87	0	0,87	12,2	11,2	—	10,2	14,6	13,4	—	12,2	11,1	1,7	4,5	13,3	2,0	5,2
119	a) Haselnussschalen . .	—	1,20	0	1,20	15,6	14,6	14,6	—	12,9	12,1	12,1	—	14,6	1,5	—	12,1	1,3	—
120	b) » . .	—	1,01	0	1,01	13,7	12,4	—	10,8	13,5	12,3	—	10,7	12,4	1,8	6,6	12,3	1,8	6,5
121	a) Mandelschalen . . .	—	4,34	0,02	4,32	54,7	52,6	52,3	—	12,7	12,2	12,0	—	52,3	3,6	—	12,0	0,8	—
122	b) » . . .	—	4,10	0,03	4,07	49,0	46,9	—	42,1	12,1	11,5	—	10,4	46,6	3,6	17,1	11,3	0,9	4,3
123	a) Kakaoschalen . . .	—	8,24	1,24	7,00	108,2	92,9	91,9	—	15,5	13,3	13,1	—	91,9	24,4	—	13,1	3,5	—
124	b) » . . .	—	8,21	1,38	6,83	108,2	92,6	—	88,7	15,8	13,6	—	13,0	91,6	24,9	33,6	13,4	3,7	4,9
125	a) Dattelkerne	—	0,84	0	0,84	8,7	5,8	3,5	—	10,3	6,6	4,2	—	3,5	7,8	1,5	4,2	9,2	1,8
126	b) »	—	1,01	0	1,01	9,5	5,8	2,8	—	9,3	5,6	2,7	—	2,8	10,0	1,6	2,7	9,9	1,6
127	a) Olivenkernmehl . . .	—	1,24	0,55	0,69	13,9	13,0	13,0	—	20,3	19,0	19,0	—	13,0	1,4	—	19,0	2,1	—
128	b) »	—	1,20	0,50	0,70	13,6	12,9	—	10,4	19,4	18,4	—	14,9	12,9	1,1	8,6	18,4	1,6	1,2
129	a) Steinnuss	—	1,24	0	1,24	11,3	6,8	4,3	—	8,4	5,1	3,2	—	4,3	10,5	3,0	3,2	7,8	2,2
130	b) »	—	1,39	0	1,39	11,5	7,0	4,5	—	8,2	5,1	3,3	—	4,5	10,5	3,0	3,3	7,9	2,2
8. Stiele.																			
131	a) Gewürznelkenstiele . .	—	8,76	1,07	7,69	126,6	117,1	116,9	—	16,5	15,2	15,2	—	116,9	14,6	—	15,2	1,9	—
132	b) »	—	8,62	0,98	7,64	126,2	116,4	—	100,0	16,5	15,2	—	13,0	116,2	15,0	63,6	15,2	2,0	8,3
133	a) Pimentabfälle (Stiele u. Blätter)	—	6,20	0,22	5,98	101,5	96,5	96,3	—	17,0	16,1	16,1	—	96,3	7,8	—	16,1	1,3	—
134	b) » »	—	6,29	0,20	6,09	102,1	97,2	—	76,6	16,8	16,0	—	12,6	97,0	7,6	68,8	16,0	1,3	11,3
9. Hölzer.																			
135	a) Tannenholz	—	0,34	0	0,34	5,8	5,7	5,7	—	17,0	16,7	16,7	—	5,7	0,2	—	16,7	0,4	—
136	b) »	—	0,37	0	0,37	5,9	5,8	—	5,0	15,9	15,6	—	13,4	5,8	0,2	3,8	—	0,4	10,1
137	a) Buchenholz	—	0,58	0,02	0,56	10,5	10,4	10,4	—	18,1	17,9	17,9	—	10,4	0,2	—	17,9	0,3	—
138	b) »	—	0,60	0,02	0,58	10,4	10,3	—	9,1	17,9	17,7	—	15,7	10,3	0,2	5,6	—	0,3	9,3
139	a) Eichenholz	—	0,46	0	0,46	7,5	7,3	7,2	—	16,4	16,0	15,7	—	7,2	0,4	—	15,7	0,9	—

Tabelle 10 (Fortsetzung und Schluss).

Nr.	Substanz	Auf 5 g zugesetzte $\text{cm}^3 \frac{N}{10}$ - NaOH	% Asche			Alkalität cm^3 n-Säure auf 100 g Substanz				Alkalitätszahl cm^3 n-Säure auf 1 g in HCl lösliche Asche				Gehaltsberechnungen cm^3 n-Säure auf 100 g Substanz cm^3 n Säure auf 1 g in HCl lösliche Asche						
			Gesamtasche	in HCl unlösliche Asche	in HCl lösliche Asche	Methylorange <i>a</i>	Phenolphthalein <i>b</i>	Phenolphthalein und CaCl_2 <i>c</i>	Phenolphthalein u. Na_2HPO_4 <i>d</i>	Methylorange <i>a</i>	Phenolphthalein <i>b</i>	Phenolphthalein und CaCl_2 <i>c</i>	Phenolphthalein u. Na_2HPO_4 <i>d</i>	$\text{CO}_3 + \text{O} = e$	$\text{PO}_4 = 3 \left(\frac{a-c}{2} \right)$	Ca $= 3(a-b) - \left(\frac{a-c}{2} \right)$ $= \text{PO}_4 + 3(c-d)$	$\text{CO}_3 + \text{O}$	PO_4	Ca	
140	b) Eichenholz	—	0,43	0	0,43	6,9	6,7	—	5,4	16,0	15,5	—	12,5	6,6	0,4	6,2	—	0,9	14,3	
141	a) Birnbaumholz	—	0,69	0	0,69	9,2	7,3	6,9	—	13,4	10,6	10,0	—	6,9	3,4	—	10,0	4,9	—	
142	b) »	—	0,64	0	0,64	9,2	7,6	—	6,8	14,4	11,9	—	10,6	7,2	3,0	6,0	—	4,7	9,4	
143	a) Santelholz	—	0,63	0	0,63	12,4	12,2	12,2	—	19,8	19,5	19,5	—	12,2	0,2	—	19,5	0,4	—	
144	b) »	—	0,63	0	0,63	12,6	12,4	—	9,7	19,9	19,6	—	15,3	12,4	0,2	8,2	—	0,4	13,2	
10. Verwechslungsprodukt.																				
145	a) Schierling	—	7,61	0	7,61	101,6	65,4	65,2	—	14,2	9,1	9,1	—	65,2	54,6	—	9,1	7,6	—	
146	b) »	—	7,43	0	6,43	99,3	63,7	—	59,0	14,2	9,1	—	8,4	63,5	53,7	67,2	9,1	7,7	9,6	
III. Weitere Nahrung- und Genussmittel.																				
147	a) Trockenmilch	—	5,41	0,01	5,40	51,0	15,3	7,2	—	9,4	2,8	1,3	—	7,2	65,7	41,4	1,3	12,1	7,7	
148	b) »	10	5,42	0,02	5,40	48,0	13,6	5,9	—	8,9	2,5	1,1	—	5,9	63,2	40,0	1,1	11,7	7,8	
149	c) »	20	5,30	0,02	5,28	47,5	11,8	4,2	—	9,0	2,2	0,8	—	4,2	65,0	42,1	0,8	12,3	8,0	
150	d) »	30	5,31	0,02	5,29	47,9	11,7	4,0	—	9,1	2,0	0,7	—	4,0	65,9	42,7	0,7	12,4	8,1	
151	a) Kakao, schalenfrei	—	3,61	0,14	3,47	37,3	17,2	2,4	—	10,7	5,0	0,7	—	2,4	52,4	0,7	0,7	15,0	0,2	
152	b) » »	20	3,24	0,09	3,15	36,0	15,4	-1,8	—	11,4	4,9	-0,6	—	-1,8	56,7	5,1	-0,6	18,0	1,6	
153	c) Kakao, schalenfrei	30	3,06	0,04	3,02	33,4	16,0	-2,0	—	11,5	5,3	-0,7	—	-2,0	53,1	0,9	-0,7	17,6	0,3	
154	Bourgogne (Rotwein)	—	0,256	0	0,256	1,84	1,50	1,29	—	7,1	5,8	5,0	—	1,29	0,83	0,10	5,0	3,2	0,8	
155	Priorato »	—	0,283	0	0,283	2,02	1,36	1,14	—	7,1	4,8	4,0	—	1,14	1,32	0,66	4,0	4,7	2,3	
156	Vino rosso avinato	—	0,293	0	0,293	2,06	1,51	1,37	—	7,0	5,2	4,7	—	1,37	1,04	0,31	4,7	3,6	2,0	
157	Weisswein (Mont)	—	0,244	0	0,244	2,08	1,35	1,06	—	8,5	5,5	4,3	—	1,06	1,53	0,66	4,3	6,3	2,7	
158	» (Wallis)	—	0,167	0	0,167	2,08	1,72	1,54	—	12,5	10,3	9,2	—	1,54	0,81	0,27	9,2	4,9	1,6	
159	» »	—	0,180	0	0,180	2,25	1,89	1,71	—	12,5	10,9	9,5	—	1,71	0,81	0,27	9,5	4,9	1,5	

ALKALITÄTEN a, b und c, in cm³ Normallösung auf 100 g.



Die Tabelle gibt nahezu alle Analysen wieder, die überhaupt ausgeführt worden sind. In manchen Fällen sind Doppelanalysen gemacht worden, in manchen andern Fällen Analysen desselben Produktes ohne und mit Natronlaugezusatz oder mit steigenden Mengen dieses Zusatzes. Die Abweichungen, welche dabei etwa auftreten, geben ein ungefähres Bild der Fehlergrenzen, die indessen nicht überall dieselben sind, sondern von der Zusammensetzung der Asche abhängen. Ueber den Grund der Abweichungen bei steigendem Natronlaugezusatz ist ja eingehend berichtet worden.

Es wäre gewiss vorteilhaft gewesen, alle Werte auf Trockensubstanz, statt auf lufttrockene Ware, wie es geschehen ist, zu beziehen. Man sah indessen davon ab, um die damit verbundene Mehrarbeit zu vermeiden.

In der 4.—6. Kolonne finden sich die Gehalte an gesamter, in Salzsäure unlöslicher und in Salzsäure löslicher Asche. Die in Salzsäure unlösliche Asche besteht nicht immer nur aus Sand bzw. Kieselsäure, sondern sie enthält oft noch Eisen- und wohl auch Aluminiumoxyd, da diese Oxyde nach dem Glühen in der von uns verwendeten sehr verdünnten Salzsäure schwer löslich sind. Diese Werte mögen daher in einzelnen Fällen nicht genau übereinstimmen mit auf die gebräuchliche Weise erhaltenen. Da wir nur wirklich reine Gewürze und sonstige Produkte analysiert haben, sind die Werte für in Salzsäure unlösliche Asche mit wenigen Ausnahmen recht niedrig. Bekannt sind ja die kolossalen Kieselsäuregehalte von Reis- und Hirsespelzen (Nr. 114—116). Auch Gerstenspreuer und Reisfuttermehl (Nr. 112—113 und 102—103) enthalten grosse Mengen von in Salzsäure unlöslicher Asche.

Die Kolonnen 7—10 geben die Alkalitäten *a*, *b*, *c* und *d*, ausgedrückt in cm^3 Normallösung auf 100 g Substanz, wieder. Die drei ersten dieser Zahlenreihen wurden mit einer gewissen Auswahl in der graphischen Darstellung (siehe Beilage) übersichtlich zur Anschauung gebracht. Die Zahl *d* liess sich dabei nicht gut unterbringen.

Der untere, punktierte Teil der Säulen stellt die Alkalität *c* dar, also die wahre Alkalität oder die Summe von Kohlensäure und Oxydsauerstoff. In einzelnen Fällen, bei verschiedenen Hölzern (Nr. 135, 137, 144) und bei den Pigmentabfällen (Nr. 133) macht dieser Teil so gut wie die ganze Säule aus. Es ist hier sehr wenig Phosphorsäure vorhanden; folglich fallen alle drei Alkalitäten nahezu zusammen. Wo die Alkalität *c* negativ wird, muss man sich den punktierten Teil der Säule bis zu der Nulllinie hinauf verlängert denken.

Die Alkalität *b*, welche sowohl von der Phosphorsäure wie vom Calcium abhängig ist, haben wir dadurch gekennzeichnet, dass wir die Differenz $b - c$ in schwarz ausgeführt haben; *b* ist also die Strecke vom obern, bei negativen Grössen vom untern Rand der schwarzen Zone bis zur Nulllinie. Wo die schwarze Zone gross wird, ist viel Phosphorsäure und gleichzeitig wenig Calcium vorhanden; wo sie zu einer Linie zusammenschrumpft, überwiegt das Calcium die Phosphorsäure.

Die Alkalität a wird, wenn positiv, durch die ganze Höhe der Säule bis zur Nulllinie herunter repräsentiert, wenn negativ, z. B. bei Gerstenspreuer (Nr. 113), wird sie durch die Strecke von der Nulllinie bis zum obern Rand der schwarzen Zone wiedergegeben. Die Differenz $a-c$, also die Strecke vom obern Rand der Säule bis zum untern Rand der schwarzen Zone, gibt ein relatives Mass für die Phosphorsäure. Während diese Strecke in einzelnen Fällen nahezu Null wird (bei den Hölzern, Nr. 135—144), wächst sie in andern Fällen gewaltig an (bei Reisfuttermehl, Nr. 103).

Unsere Darstellung bringt auch die Fälle gut zur Anschauung, in welchen bei allmählichem Natronlaugezusatz immer niedrigere Alkalitätszahlen erhalten werden, bis das Minimum, d. h. der richtige Wert, erreicht ist (Nr. 30—33, 50—54, 67—70, 147—150, 151—153).

Wir haben für die graphische Darstellung die Zahlen der Alkalitäten und nicht diejenigen der Alkalitätszahlen verwendet, weil es die ersteren sind, welche allein bei Mischungen zweier Produkte ohne weiteres eine Abschätzung des Gehaltes der beiden Komponenten gestatten. Die Alkalitätszahlen sind, besonders bei verschiedenen Aschengehalten, dazu weniger geeignet.

Die Alkalitätszahlen, ausgedrückt in cm^3 Normallösung auf 1 g Asche, sind in den folgenden Kolonnen, 11—14, aufgeführt. Zwei Produkte oder zwei Klassen von Drogen können in Bezug auf die Alkalitäten sehr verschieden sein; wenn wir aber ihre Alkalitätszahlen betrachten, können wir eine überraschende Uebereinstimmung gewahren. So geben die Stiele (Nr. 131 bis 134) sehr hohe Alkalitäten, die Hölzer dagegen ganz niedrige; und doch sind die Alkalitätszahlen im ganzen ungefähr dieselben. Die Stiele enthalten zwar viel mehr Asche als die Hölzer; die Asche ist aber in beiden Fällen ähnlich zusammengesetzt. Analoge Verhältnisse sehen wir auch bei den Gehaltsberechnungen, je nachdem sie sich auf 100 g Substanz oder auf 1 g Asche beziehen (Kolonne 15—17 und 18—20).

Es würde zu weit führen, die einzelnen Drogenklassen in Bezug auf alle unsere Zahlen hier eingehend zu besprechen. Das Folgende möge genügen. Die Gewürze zeigen im allgemeinen stark positive Alkalitäten; Ausnahmen davon machen weisser Pfeffer mit nur schwach alkalischer und gelber Senf mit stark saurer Asche. Von den gebräuchlichen Verfälschungsmitteln haben die Stärke- und Getreidesorten sehr geringe positive Alkalitäten a und fast durchweg negative Alkalitäten b und c . Oelpressrückstände zeigen bald alkalische, bald saure Aschen, ebenso Kleien und Spelzen. Schalen, Kerne, Stiele, Hölzer haben positive, meist sehr niedrige Alkalitäten.

Im ganzen kann man sagen, dass die Gewürze durch stärkere Zusätze der meisten der angeführten Verfälschungsmittel gewaltige Aenderungen in ihren Zahlen erfahren müssen, so dass die Bestimmung unserer drei Alkalitätszahlen wohl geeignet sein dürfte, da und dort bei der Beurteilung von Gewürzen gute Dienste zu leisten, besonders wenn man in den einzelnen Fällen je nach Umständen die Werte für Kohlensäure plus Oxydsauerstoff,

für Phosphorsäure und für Calcium, sowie auch die gesamte, die in Salzsäure unlösliche und die darin lösliche Asche noch mit berücksichtigt. Bald wird die eine, bald die andere dieser Zahlen besondere Beachtung verdienen.

Natürlich muss davor gewarnt werden, die hier gegebenen Zahlen im einzelnen etwa als massgebend anzusehen. Es ist zu erwarten, dass bei der Analyse vieler Proben derselben Droge in einzelnen Fällen ziemliche Unterschiede auftreten können. Wir haben ja hier in der Regel nur je eine Probe untersucht. Bei Zimt sind wir etwas weiter gegangen. Neben dem normalen Zimt Nr. 6—7 wurden noch einige weitere, z. T. sehr unnormale Produkte analysiert, die früher ¹⁾ bereits in anderer Richtung untersucht worden sind. Nr. 8 der Tabelle 10 ist identisch mit Nr. 3, Seite 257 der ersten der genannten Arbeiten und mit Nr. 13, Seite 52 der zweiten Arbeit; ebenso ist Nr. 9 unserer Tabelle mit Nr. 4, Seite 257 und mit Nr. 12, Seite 52, Nr. 10 der Tabelle mit Nr. 1, Seite 257 und Nr. 15, Seite 52 identisch. Hier brauchen also die etwas abweichenden Zahlen von Nr. 10, besonders im Calciumgehalt, nicht zu verwundern, da dieser Zimt sehr schleimreich, frei von Zimtaldehyd und mit einem fremden, an Koriander und Gewürznelken erinnernden Aroma behaftet ist und somit durchaus nicht die Zusammensetzung eines gewöhnlichen Zimtes besitzt.

Selbstverständlich ist unsere Arbeitsweise auch da gut zu gebrauchen, wo es sich darum handelt, alkalische Zusätze, etwa Bicarbonat in Milch oder Kaliumcarbonat in löslichem Kakao zu bestimmen. Da man sich bereits auf die Werte stützt, welche das betreffende Lebensmittel mit genügendem Natronlaugezusatz gibt, lassen sich die zugesetzten Alkalimengen, speziell auch bei saure Aschen liefernden Produkten, genauer abschätzen, als es wohl bisher der Fall war. Bei solchen Untersuchungen, besonders bei Kakao, sollten dann logischerweise die Bedingungen stets so getroffen werden, dass das gesamte Magnesium als Oxyd in die Asche gelangt, um Unregelmässigkeiten im Aschengehalt zu vermeiden.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Veraschungen werden zur Vermeidung der Aufnahme von Schwefel aus dem Leuchtgas und von Glühverlusten auf einer durchlochten Asbestplatte mit Sandverschluss mit Hilfe eines Pilzbrenners vorgenommen.

2. Die Veraschungen werden in denjenigen Fällen, wo die sauren Mineralbestandteile die basischen überwiegen oder ihnen nahezu gleich sind, unter Zusatz bestimmter Mengen Natronlauge ausgeführt. Dadurch werden Säureverluste, sowie die Bildung von Meta- und Pyrophosphaten vermieden.

¹⁾ Diese Mitteilungen, 1915, 6, 154—166; 1916, 7, 42—61.

3. Es werden 3 Alkalitätswerte bestimmt durch Rücktitration der mit Salzsäure erhitzten Asche unter Zusatz von Methylorange, von Phenolphthalein und von Chlorcalcium in Gegenwart des letzteren Indicators. In gewissen Fällen wird eine vierte Zahl durch Zusatz von Dinatriumphosphat an Stelle des Chlorcalciums erhalten. Mit Hilfe dieser Werte lassen sich annähernd berechnen Kohlensäure plus Oxydsauerstoff, Phosphorsäure und Calcium.

4. Es werden eine grössere Anzahl von Gewürzen und andern pflanzlichen Produkten, teils Gewürzverfälschungsmitteln, teils Nahrungs- und Genussmitteln, nach den genannten Gesichtspunkten untersucht.

Dosage de l'amidon dans les féculents.

G. BONIFAZI et E. ROSENSTIEHL.

(Laboratoire cantonal du canton de Vaud.)

Ce qui nous détermine à publier ce petit travail, c'est la constatation que nous avons faite de ne trouver au chapitre de la révision des «Farines et produits analogues» qu'une seule méthode pour le dosage des hydrates de carbone, méthode longue et compliquée et qui n'est pas exempte de toute critique.

Toutes les méthodes actuellement employées pour le dosage de l'amidon sont entachées des mêmes causes d'erreur, parce que pendant l'hydrolise, un certain nombre de substances (hemicellulose, pentosanes) entrent en solution et réduisent la liqueur de *Fehling*.

Pour avoir des résultats absolument exacts, il faudrait qu'à côté du dosage du sucre directement réducteur et de la dextrine, qu'on éliminerait par un lavage à l'eau froide, on fasse celui des pentosanes, et de la totalité des matières réductrices, retrancher les chiffres correspondants de ces différentes substances.

Nous savons que dans un laboratoire officiel, où le nombre d'analyses est considérable, qu'il est impossible de pratiquer de la sorte, et que toujours on choisira de travailler avec une méthode rapide donnant des résultats assez précis mais ne nuisant pas aux bases d'appréciation établies par la loi sur les denrées alimentaires.

La méthode pour le dosage de l'amidon, indiquée dans le chapitre concernant la révision des farines, est la suivante:

3 g de substance sont placés sur un creuset de Gooch recouvert de peu d'asbeste. On lave trois fois avec de l'eau froide par aspiration à la pompe pour éliminer les hydrates de carbone soluble (sucre, dextrine). Le résidu est porté dans un Erlenmeyer au moyen de 100 cm³ d'eau et placé 3—4 heures à l'autoclave à 3 atmosphères. La solution complétée à 200 cm³ et à laquelle on ajoute 20 cm³ d'acide chlorhydrique de poids spécif. 1,125