

tion: Da sich beim Destillationsprozeß aus der Cellulose durch die kochende Schwefelsäure flüchtige Säuren bilden, deren Menge abhängig ist von der Konzentration der Schwefelsäure, so kann der Säuregehalt der Celluloseester leicht zu hoch ausfallen, wenn eine Korrektur unterbleibt. Ost²¹⁾ und Schliemann²²⁾ destillierten bei gleichbleibendem Volumen der destillierenden Flüssigkeit 4 Stunden, in welcher Zeit bei ihren Versuchsbedingungen die Essigsäure vollständig übergetrieben wurde. Sie destillierten hierauf nochmals 4 Stunden, zogen den zweiten Titrationswert vom ersten ab und erhielten so den wahren Essigsäuregehalt.

Nach einer späteren Veröffentlichung²³⁾ ist alles in den ersten 4 Stunden Übergegangene beim Titrieren ohne Abzug in Rechnung zu ziehen, wenn das Wasser des Dampftops vorher ausgekocht und mit etwas Natronlauge versetzt ist, und ferner die Konzentration der Schwefelsäure entsprechend niedrig gehalten wird.

Da bei den Verseifungen der Celluloseester der Homologen der Essigsäure stärkere Konzentration als 1 : 1 angewandt wird, und ferner die organischen Säuren um so langsamer mit Wasserdampf überdestillieren, je größer das Volumen im Destillierkolben ist, so wurde bei den folgenden Versuchen von einer Korrektur nicht abgesehen; sie wurde jedoch nicht auf die Zeit, sondern auf die Menge Destillat bezogen. Einige, willkürlich aus der Reihe der Destillationen herausgegriffene Beispiele mögen alles Nähere zeigen.

1. Beispiel (Acetylcellulose).

Volumen der destillierenden Flüssigkeit ccm (abgerundet)	Volumen des Destillates ccm (abgerundet)	Zeit Min.	Ablesung an der Burette ccm	KOH ccm
150	100	6	0	15,00
150	200	13	26,90	11,90
155	100	7	28,90	2,00
155	100	7	30,00	1,10
155	100	8	30,68	0,68
155	100	6	31,22	0,54
150	100	6	31,69	0,47
150	100	7	32,03	0,34
150	100	7	32,34	0,31
150	100	7	32,58	0,24
150	100	6	32,88	0,30
155	100	21	33,12	0,24
155	100		33,40	0,28
155	100		33,64	0,24
150	100	—	33,91	0,27

0,26 i. Mittel

32,34 — 10 · 0,26 = 29,74 ccm KOH
= 29,74 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (29,74 · 0,983).
29,24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprechen 29,24 · 0,006 = 0,175 44 g Essigsäure.
0,3931 g angewandte Substanz; also 44,63% Essigsäure.

2. Beispiel (Acetylcellulose).

Volumen des Destillates ccm (abgerundet)	Ablesung an der Burette ccm	KOH ccm
	0	
500	17,50	17,50
100	17,97	0,47
500	20,00	2,03
100	20,38	0,38
100	20,72	0,34
100	21,11	0,39
100	21,49	0,38

0,37 im Mittel

20,00 — 11 · 0,37 = 15,93 ccm KOH
= 16,78 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (15,93 · 1,053).
16,78 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprechen 0,100 68 g Essigsäure.
0,1829 g angewandte Substanz; 55,05% Essigsäure.

²¹⁾ Ost, Angew. Chem. **19**, 995 (1906).

²²⁾ Schliemann, Dissertation, Hannover 1910, S. 48.

²³⁾ Ost und Katayama, Angew. Chem. **25**, 1469 (1912).

3. Beispiel (Butyrylcellulose).

Volumen des Destillates ccm (abgerundet)	Zeit Minuten	Ablesung an der Burette ccm	KOH ($\frac{1}{10}$ -n.) ccm
		0	
100	17	11,90	11,90
100	17	13,56	1,66
100	16	13,95	0,39
100	17	14,21	0,26
100	18	14,43	0,22
100	20	14,66	0,23
100	17	14,90	0,24
100	17	15,10	0,20
100	16	15,39	0,29
100	17	15,64	0,25

0,24 im Mittel

14,21 — 4 · 0,24 = 13,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.
13,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH entsprechen 13,25 · 0,0088 = 0,116 60 g Buttersäure.
0,2668 g angewandte Substanz; 43,70% Buttersäure.

Da Klein²⁴⁾ betreffs der Ausführung der Analysen einige Bedenken äußerte, so sei kurz auf folgendes hingewiesen. Für eine Analyse wurden mehrere Titrations von je 100 ccm Destillat ausgeführt, und so hätte leicht ein Fehler durch Übertitrieren entstehen können; um dies zu vermeiden, wurden die Einzelproben vor der Titration zu dem schon titrierten Teil hinzugegossen. Ob die angewandte $\frac{1}{10}$ -n. Lauge einen Vorteil vor $\frac{1}{5}$ -n. Lauge bietet, möge dahingestellt bleiben. Barytwasser wäre wohl zweckmäßiger gewesen, weil bei Kalilauge geringe Mengen Kohlensäure vorhanden sind, die einen Farbumschlag des Phenolphthaleins unscharf machen und leicht Übertitrieren hervorrufen können. Kleinere Mengen als 1 g Substanz, wie Ost angab, liefern ebenfalls gute Werte, wenn auf konstantes Volumen der destillierenden Flüssigkeit geachtet und die Menge des Destillates zur Anbringung der Korrektur genau berücksichtigt wird.

Gr.-Mochbern bei Breslau.

[A. 197.]

Über die Bestimmung des Säuregehaltes von Mehl, Grieß und Brot unter Berücksichtigung der Bakterien- und Enzymwirkung.

Von Dr. O. RAMMSTEDT.

(Eingeg. 27./9. 1913.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über Mais- und Maismahlprodukte¹⁾ hatte ich Säuregehaltsbestimmungen auszuführen. Von den bekannten Methoden befriedigte mich keine vollständig, weder bei Weizen und Roggen, noch bei Mais, am wenigsten die Methode von Hilger und T. Günther²⁾, welche auch scheinbar bei den Vff. des Artikels „Mehl und Brot“ der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel keine Gnade gefunden hat. Ferner habe ich die Methoden von Kreis-Arragon³⁾, Planchon⁴⁾ und die von Josef Schindler⁵⁾ durchgeprüft; die hierbei gesammelten Erfahrungen und Resultate mögen im folgenden mitgeteilt werden, vielleicht geben sie Veranlassung dazu, daß man sich mit diesem etwas vernachlässigten Thema der Nahrungsmittelchemie mehr beschäftigt und sich für die Festsetzung einer Einheitsmethode entschließt, deren Mangel auch von A. Beythien⁶⁾ in seinem neuen „Handbuche

²⁴⁾ Klein, Privatmitteilung, vgl. auch ¹⁵⁾.

¹⁾ Z. öf. Chemie **19**, Heft 15, 16, 17 (1913).

²⁾ Mitteilg. a. d. pharm. Institut Erlangen 1889, Heft II, S. 13. Vereinbarg. Heft II, S. 10. Springer, Berlin 1899.

³⁾ Schweiz. Wochenschrift 1900, 64; 1901, 304.

⁴⁾ J. Pharm. Chim **20**, 299 (1889); Chem.-Ztg. **13**, Rep. S. 308 (1889).

⁵⁾ Z. landwirtschaftl. Versuchswesen Österreichs **12**, 751 (1909).

⁶⁾ A. Beythien, C. Hartwich, M. Klimmer, Handb. d. Nahrungsmittelunters. Tauchnitz, Leipzig, 1913, 393.

der Nahrungsmitteluntersuchung“ besonders hervorgehoben wird.

Nach Hilger und Günther werden 10,0 g Mehl mit der gleichen Menge reinen Sandes innig gemischt; die Mischung wird in eine Papierpatrone gebracht und 12 Stunden lang im Soxhlet mit absolutem Alkohol ausgezogen. In einem aliquoten Teile des auf 100,0 ccm gebrachten Auszuges wird die vorhandene Säure unter Benutzung von Lackmuspapier bestimmt und dabei der Säuregehalt des ursprünglich verwendeten Alkoholes in Abzug gebracht. Dies ist die Vorschrift, welche die „Vereinbarungen“ anführen. Nach den Angaben Beythiens, dem offenbar das Original von Hilger und Günther zur Verfügung stand, wird der alkoholische Auszug zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser auf 100,0 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil der Lösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytlauge unter Verwendung von Lackmus als Indicator in der Siedehitze titriert. Nach Beythiens Angabe habe ich gearbeitet, nur verwendete ich statt der Barytlauge Kalilauge; der Säuregehalt wurde in 50,0 ccm der Flüssigkeit bestimmt. Nach dieser Methode verbrauchten 50 ccm der Flüssigkeit aus weißem, mittelfeinem Maisgrieß 1,5 ccm ein Hundertstel Lauge, aus Hartweizengrieß Nr. 3 = 3,0 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lauge und aus Weizenmehl 3 gleich 4,5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Lauge. Diese Zahlen sind so unwahrscheinlich niedrig, daß ich die Methode nicht weiter verfolgt habe, zumal sie außerdem noch viel Zeit und Mühe erfordert.

Kreis-Arragon, deren Methode vom schweizerischen Lebensmittelbuch aufgenommen wurde, arbeiten folgendermaßen: 10,0 g Mehl werden in einem Becherglase mit 100,0 ccm Wasser angerührt, mit einem Uhrglase bedeckt und während 30 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gesetzt. Hierauf fügt man 0,5 ccm einer 2%igen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung. Der Säuregehalt des Mehles wird wie bei Brot⁷⁾ angegeben durch die Anzahl Kubikzentimeter Normallauge, welche zur Titration von 100,0 g Mehl erforderlich sind.

Die Methode von Kreis-Arragon hat zwei Nachteile: Beim Anrühren des Mehles mit Wasser beginnt sofort die Enzymwirkung und in deren Folge eine Änderung des Säuregehaltes. Hierauf deutet auch A. Beythien⁸⁾ hin und gibt die einschlägigen Literaturstellen an, die sich inzwischen um eine vermehren lassen. Annibal Ferraro⁹⁾ hat nämlich seine diesbezüglichen Studien fortgesetzt und kommt nach einem Referat von C. Grimme¹⁰⁾ zu dem Resultate, daß die Bestimmung des Säuregehaltes von Mehl und Mehlpriparaten nur im Auszuge mit neutralem Alkohol richtige Werte liefert, da im wässrigen Auszuge sich infolge Gehaltes von Diastase Säuren bilden, so daß zu hohe Werte gefunden werden. Diese Befunde werden durch meine unten angeführten Versuche bestätigt. Ein zweiter Übelstand bei der Kreis-Arragonschen Methode ist der, daß der Farbumschlag mit Phenolphthalein in der mit Mehl und Grieß durchsetzten Flüssigkeit unscharf ist und besonders bei gelbem Maismehl- und Gries schwer zu sehen ist, so daß man auch deswegen gewöhnlich mehr Lauge gebraucht als der vorhandenen Säuremenge entspricht.

Nach Planchon¹¹⁾ werden 5 g Mehl nach und nach mit 50 ccm Wasser verteilt, der erhaltene Brei wird mit 2–3 Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge titriert. Die Säure wird als SO_3 berechnet und der normale Gehalt zu 0,105–0,133% angegeben. Diese Methode leidet an demselben Fehler wie die von Kreis-Arragon, sie schließt die Enzymwirkung nicht aus; der Farbumschlag ist dagegen besser zu sehen, zumal, wenn sich das Mehl usw. zu Boden gesetzt hat, was in diesem

Falle leicht geschieht, da nach dem Verfahren von Planchon eine Verkleisterung, wie bei Kreis-Arragon, nicht eintritt. Substanzen, deren Säuregehalt nach Planchon bestimmt werden soll, müssen fein gemahlen sein (Müllergaze 6), da sie sonst nicht völlig ausgezogen werden, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Die Methode liefert also bei grobkörnigen Substanzen, trotzdem die Enzymwirkung dicht ausgeschaltet ist, zu niedrige Resultate.

Bezeichnung	ccm $\frac{1}{100}$ -n. Kalilauge	
	ursprüngliche Substanz	gemahlene Substanz Müllergaze Nr. 6
Weißer Maisgrieß, grob	1,65	$\left\{ \begin{matrix} 4,30 \\ 4,25 \end{matrix} \right\}$ 4,28
Weißer Maisgrieß, mittel	0,90	$\left\{ \begin{matrix} 4,35 \\ 4,20 \end{matrix} \right\}$ 4,28
Weißer Maisgrieß, fein	0,80	3,15
Gelber Maisgrieß	0,70	2,85

Nach Schindler werden 10,0 g des fein vermahlenden Mehles in ein mit eingeriebenem Stöpsel verschließbares Glaskölbchen (Glaszylinder) gebracht und 50 ccm Alkohol von 85 Maßprozent zugesetzt. Das luftdicht verschlossene Gefäß wird bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen und während dieser Zeit einige Male durchgeschüttelt. 25 ccm der über dem Mehle stehenden alkoholischen Flüssigkeit, ev. des Filtrates, werden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{20}$ -n. alkoholischer Kalilauge titriert. Unter Säuregraden versteht Schindler die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -n. Alkalilauge, die 100,0 g Substanz entsprechen.

Das Schindlersche Verfahren ähnelt demjenigen von Balland¹²⁾: 5 g Mehl werden mit 25 ccm Alkohol von 85–90% geschüttelt, nach zwölfstündigem Stehen filtriert und 10,0 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{20}$ -n. alkoholischer Natronlauge unter Verwendung von Curcuma als Indicator titriert.

Ich habe nur die Schindlersche Methode, nicht aber die Ballandsche nachgeprüft. Zunächst wurde die Substanz, ein alter Maisgrieß, mit auffallend hohem Säuregehalt, mit Alkohol verschiedener Konzentration ausgezogen, die Resultate fielen nicht gleichmäßig aus, sie lassen nicht erkennen, weshalb mit 85%igem Alkohol der höchste Wert gefunden wurde. Die Tabelle 2 gibt die Versuche wieder:

Tabelle 2.

Bezeichnung	Konzentration des Alkohols in Volumprozenten	Säuregrad nach Schindler
Weißer feiner Maisgrieß	96%ig	30,7
Weißer feiner Maisgrieß	91%ig	30,2
Weißer feiner Maisgrieß	85%ig	34,8
Weißer feiner Maisgrieß	75%ig	31,9
Weißer feiner Maisgrieß	50%ig	31,4

Durch Zusatz von Wasser zu dem Filtrat der alkoholischen Ausschüttung wurde der Farbumschlag noch deutlicher, und zwar war er am schärfsten bei einer Verdünnung zu gleichen Teilen, während bei größerem Wasserezusatz die Schärfe des Umschlages wesentlich abnahm. Folgende Tabelle 3 (S. 679) illustriert diesen Versuch:

Durch weitere Versuche wurde festgestellt, daß auch bei Benutzung der Methode von Schindler die Substanz sehr fein gemahlen sein muß, damit sie vollständig ausgezogen wird.

Um die genannten Unannehmlichkeiten und Unzuverlässigkeiten auszuschalten, möchte ich folgende Säurebestimmung vorschlagen, die außerdem noch den Vorteil hat, daß sie innerhalb einer Stunde ausgeführt werden kann: 10,0 g fein gemahlene Substanz (mindestens Müllergaze 6), Grieße muß man vorher zerkleinern, werden mit 100,0 ccm

⁷⁾ K. B. Lehmann, Säurebestimmung im Brot. *Ar. f. Hygiene* **19**, 363 und *Vereinbarg. z. einheitl. Unters. d. Nahr. u. Genußm.* Heft II, 20.

⁸⁾ A. Beythien, loc. cit. S. 393, 394.

⁹⁾ *Boll. Chim. Farm.* **50**, 910–912 (1911).

¹⁰⁾ *Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **23**, 698 (1912).

¹¹⁾ *J. Pharm. Chim.* **20**, 299 (1889); *Chem.-Ztg.* **13**, *Repert.* 308 (1889).

¹²⁾ Balland, *J. Pharm. Chim.* **28**, 159 (1893); *Ber. Beckurts* **3**, 53 (1897), zit. nach Beythien, loc. cit.

Tabelle 3.

Bezeichnung	Kubikzentimeter des alkoholischen Maisauszuges (85 % iger Alk.)	Höhe des Wasserzuges ccm	Schärfe des Farbumschlages	Säuregrad nach Schindler $\frac{1}{10}$ -n. Lauge für 100,0 g Substanz ccm.	$\frac{1}{10}$ -n. Lauge für 50 g Substanz ccm
Weißer Maisgrieß, fein	25,0	0,0	gut	31,30	3,13
Weißer Maisgrieß, fein	25,0	25,0	besser	29,60	2,96
Weißer Maisgrieß, fein	25,0	50,0	{ noch schärfer }	29,10	2,91
Weißer Maisgrieß, fein	25,0	75,0	gut	31,90	3,19
Gelber Maisgrieß . .	25,0	0,0	gut	23,90	2,39
Gelber Maisgrieß . .	25,0	25,0	besser	22,80	2,28
Gelber Maisgrieß . .	25,0	50,0	{ noch schärfer }	22,80	2,28
Gelber Maisgrieß . .	25,0	75,0	gut	23,40	2,34

siedendem, absolutem, neutralem Alkohol übergossen und 30 Minuten lang am Rückflußkühler auf siedendem Wasserbade gekocht, dann filtriert und der Filtrerrückstand dreimal mit je 10,0 ccm absolutem, neutralem Alkohol nachgewaschen; das Filtrat samt der Nachwaschflüssigkeit wird unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge titriert. Als Säuregrad bezeichnet man die Anzahl Kubikzentimeter Normallauge, welche zur Titration des Säuregehaltes von 100,0 g Substanz gebraucht werden, ebenso drücken die „Vereinbarungen“, K. B. L e h m a n n und K r e i s - A r r a g o n den Säuregrad aus. Da die Natur der Säure nicht bekannt ist, so verdient diese Berechnungsweise den Vorzug vor denjenigen, die das Titrationsresultat in $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ -n. Lauge ausdrücken.

Arbeitet man nach der von mir angegebenen Weise, so wird jegliche enzymatische Beeinflussung des Säuregrades ausgeschlossen; der Farbumschlag ist gut zu sehen. Die Substanz muß aber trotz, des Ausziehens mit siedendem Alkohol, fein gemahlen sein. In der folgenden Tabelle 4 sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 4.

Bezeichnung	Säuregrad-Kubikzentimeter Normal-lauge für 100,0 g Substanz	
	ursprüngliche Substanz	nochmals gemahlene Subst. (Müllergaze 6)
Weißer Maisgrieß, grob . .	2,25	2,88
Weißer Maisgrieß, grob . .	2,10	2,60
Weißer Maisgrieß, mittelfein	1,55	2,25
Weißer Maisgrieß, fein . .	1,70	2,35
Gelber Maisgrieß	1,85	2,25

Die Ermittlung des Säuregehaltes durch Auskochen mit absolutem Alkohol wurde auch auf Brot angewendet, und Methode, sowie Resultate verglichen mit der Methode nach L e h m a n n, sowie mit einer Methode, die ich den beiden Methoden nach K r e i s - A r r a g o n und nach L e h m a n n ¹³⁾ nachgebildet habe. Nach K. B. L e h m a n n wird der Gesamtsäuregehalt im Brote in der Weise bestimmt, daß der wässrige Brotbrei aus 50 g rindenfreier Brotkrume und etwa 200 ccm Wasser mit $\frac{1}{4}$ -n. Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert wird. L e h m a n n drückt den Säuregehalt eines Brotes durch die Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge aus, welche zur Titration von 100,0 g frischer Krume erforderlich sind. Diese Methode habe ich folgendermaßen mit der Arragonschen Methode der Säuregehaltsbestimmung in Mehl kombiniert: 20,0 g Brotkrume werden in einem Becherglase mit 100,0 ccm Wasser angerührt, mit einem Uhrglas bedeckt und während 30 Minuten auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach Zusatz von 0,5 ccm einer 2%igen Phenolphthaleinlösung wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Na-

¹³⁾ Vereinbarungen Heft II, 20.

tronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Sowohl nach L e h m a n n s Methode wie auch nach der kombinierten ist der Farbumschlag sehr schwer zu erkennen, erst nach längerem Absetzenlassen der Brotmassen kann man den roten Farbenschimmer erkennen.

Die Ermittlung des Säuregehaltes von Brot durch Auskochen mit Alkohol wird am besten nach folgender Vorschrift ausgeführt: 20,0 g Brotkrume werden in einem Erlenmeyerkölbchen nach und nach mit 175,0 ccm siedendem, absolutem, neutralem Alkohol derart übergossen, daß zunächst nur so viel Alkohol zugegeben wird, daß die Brotkrume gleichmäßig durchtränkt ist; dann zerdrückt man die Krume mit einem Glasstabe und setzt den Rest des siedenden Alkohols nach und nach zu, so daß die Krume gleichmäßig zerfallen ist und infolgedessen vom Alkohol gut ausgezogen werden kann. Nun wird 30 Minuten lang am Rückflußkühler auf kochendem Wasserbade erhitzt, filtriert und der Rückstand dreimal mit je 25,0 ccm neutralem, absolutem Alkohol nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator titriert; der Umschlag ist sehr gut zu erkennen. Der Säuregrad wird angegeben in Kubikzentimeter Normal-lauge für 100,0 g Brotkrume.

Die Resultate der drei verschiedenen Methoden der Säuregehaltsbestimmung in Brot sind in folgender Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Bezeichnung	Säuregrad nach Methode		
	Lehmann	Lehmann, Kreis-Arragon kombiniert	neue Alkoholmethode
1. Dresdener Schwarzbrot, 3. Sorte	—	9,95	6,84
2. Dresdener Schwarzbrot, 3. Sorte	9,74	10,48	7,85

Ich habe schon erwähnt, daß beim Anrühren des Mehles mit Wasser sofort die Enzymwirkung und in deren Folge eine Änderung des Säuregehaltes eintritt. Am auffallendsten ist dies bei ausgewachsenem Weizen, in welchem die Enzymwirkungen besonders rege sind; in Tabelle 6 führe ich dafür ein typisches Beispiel an:

Tabelle 6.

Bezeichnung	Säuregrad nach Methode	
	Kreis-Arragon	neue Alkoholmethode
Ausgewachsener Weizen (Schrot)	5,80	1,61
Daraus hergestelltes Mehl . . .	3,60	1,21
Dabei erhaltene Kleie	10,85	2,66

Um den Einfluß der Enzymwirkung auf den Säuregehalt exakt festzustellen, habe ich Weizenhartgrieß und Weizenmehl einmal mit Wasser, einmal mit Wasser und Toluol, schließlich mit Wasser und Chloroform 3, 6, 24, 48 Stunden lang bei 17,5° unter zeitweiligem Umschwenken stehen gelassen; der Zusatz von Toluol und Chloroform bezweckt, Bakterienwirkung hintanzuhalten, um auf diese Weise den Einfluß der Enzymwirkung, getrennt von der Bakterienwirkung, auf die Höhe des Säuregehaltes kennen zu lernen. Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

I. 30,0 g Grieß resp. Mehl wurden mit 150,0 ccm Wasser in einem Erlenmeyerkölbchen angeschüttelt bzw. bei Mehl fein angerieben und mit Wattebausch verschlossen unter zeitweiligem Umschwenken 3, 6, 24, 48 Stunden lang bei 17,5° stehen gelassen, dann schnell durch ein Faltenfilter filtriert, mehrmals nachgewaschen, Filtrat nebst Waschwasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Teile der Flüssigkeit der Säuregehalt bestimmt und für 100,0 g Substanz in Kubikzentimetern Normallauge angegeben.

II. und III. wurde ebenso untersucht, nur wurde dem Gemisch aus 30,0 g Grieß resp. Mehl mit 150,0 ccm Wasser

einerseits 5,0 ccm Toluol, andererseits 5,0 ccm Chloroform zugesetzt.

Die Ergebnisse — Normallauge für 100,0 g Substanz — sind in folgender Tabelle 7 mit den nach K r e i s - A r r a g o n , sowie mit den nach der Alkoholmethode gewonnenen Resultaten zusammengestellt worden.

T a b e l l e 7.

Bezeichnung	8 Stunden bei 17,5°	6 Stunden bei 17,5°	24 Stunden bei 17,5°	48 Stunden bei 17,5°	Direkt nach Kreis- Arragon	Direkt nach neuer Alkohol- methode
30 g Hartweizengrieß + 150 ccm Wasser .	2,56	2,62	3,11	3,33	3,70	1,05
30 g Hartweizengrieß + 5 ccm Toluol . .	2,22	2,22	2,33	2,22	—	—
30 g Hartweizengrieß + 5 ccm Chloroform	2,22	2,22	2,00	2,00	—	—
30 g Weizenmehl + 150 ccm Wasser .	—	—	—	3,78	3,50	1,05
30 g Weizenmehl + 5 ccm Toluol . .	—	—	—	2,33	—	—
30 g Weizenmehl + 5 ccm Chloroform	—	—	—	2,00	—	—

Daß eine Enzymwirkung in Betracht kommt, erkennt man deutlich an der Differenz der nach dem Alkoholverfahren gewonnenen Werte und den Zahlen der Toluol- und Chloroformversuche. Andererseits sieht man aber auch außer der Enzymwirkung noch eine Bakterienwirkung an der Differenz der Versuche mit und ohne Toluol und Chloroform. Interessant ist die Tatsache, daß nach K r e i s - A r r a g o n höhere Zahlen gefunden werden als z. B. bei dem 48stündigen Versuche, es ist das aber leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß nach K r e i s - A r r a g o n 30 Minuten lang auf einem Wasserbade erhitzt wird. Die Mehl-Wassermischung erreicht eine Temperatur, bei der Enzyme und Bakterien unwirksam sind, nur allmählich, so daß genügend Zeit für Enzym- und Bakterienwirkungen vorhanden ist, die natürlich zwischen den Temperaturen 25—50° sehr intensiv sind. Um den Einfluß dieser günstigen Temperaturen auf den Säuregehalt zu zeigen, habe ich einerseits 30,0 g Mehl resp. Grieß mit 150,0 ccm Wasser angeschüttelt und im mit Wattebausch verschlossenen Erlennmeyerkölbchen 12 Stunden lang bei 45—50° stehen lassen, filtriert, nachgewaschen und auf 1000,0 ccm aufgefüllt; 150,0 ccm dieses Filtrates wurden titriert. Andererseits habe ich 10,0 g Grieß resp. Mehl nach K r e i s - A r r a g o n mit 100,0 ccm Wasser angerieben, gleichfalls bei 45—50° 12 Stdn. lang stehen lassen und dann dieses Gemisch, ohne weitere Erhitzung, direkt titriert. In Tabelle 8 sind die so erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten nach K r e i s - A r r a g o n verglichen.

T a b e l l e 8.

Bezeichnung	Methode nach Kreis- Arragon	12 Stunden bei 45—50° Filtrat titriert	12 Stunden bei 45—50° Mehl- Wasserbrei direkt titriert	Neue Alko- holmethode
Hartweizengrieß	3,70	2,91	3,79	1,05
Weizenmehl . .	3,50	3,13	4,34	1,05

Man sieht, daß bei Temperaturen um 45° herum Bakterien- und Enzymwirkungen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß haben, der auch bei der Methode von K r e i s - A r r a g o n eine Rolle spielt und für die hohen Säuregrade, welche nach dieser Methode gefunden werden, verantwortlich zu machen ist. Es kann deshalb das Verfahren von K r e i s - A r r a g o n nicht ohne weiteres zur Bestimmung des Säuregehaltes eines Mehles usw. verwendet werden. Einwandfreiwerte liefert das Auskochverfahren mit Alkohol und Titration des Filtrates, es gibt uns den ursprünglichen Säuregehalt an, während man nach K r e i s - A r r a g o n einen bei Gegenwart von Wasser durch Enzym- und Bakterienwirkung nachträglich erhöhten Säuregehalt findet. Handelt es sich aber darum, den prä-

existierenden Säuregehalt kennen zu lernen, so möchte ich das Alkoholverfahren empfehlen. Handelt es sich aber darum, das Verhalten des Mehles bei der Gärung kennen zu lernen oder seine enzymatischen Verhältnisse zu studieren, so würde sich das Verfahren von K r e i s - A r r a g o n neben dem Alkoholverfahren bewähren, und die Differenz zwischen den Resultaten der beiden Methoden dürfte vielleicht zur Beantwortung verschiedener Fragen der Mehl- und Brochemie beitragen. [A. 212.]

Zur Kaliendlaugenfrage.

Von Dr. C. L. REIMER.

(Eingeg. 15./9. 1913.)

In Nr. 63 dieser Zeitschrift, Wirtschaftlicher Teil, S. 532, ist von Prof. C. M a i das Gutachten von Prof. D u n b a r , betr. die Versalzung der Flüsse durch die Abwässer der Kaliindustrie“ in empfehlendem Sinne besprochen worden. Da das genannte Gutachten eine ganze Anzahl exakter Untersuchungen des bekannten Vf. zu seinem Thema bringt, bildet es ohne Zweifel einen wertvollen Beitrag zur Frage der Kaliabwässer; insoweit kann man dem ihm von dem Referenten gespendeten Lobe durchaus zustimmen. Die Schlußfolgerungen, die Prof. D u n b a r aus seinen Versuchen zieht und am Ende seines Gutachtens zusammenstellt, bekunden indes eine gewisse einseitige Stellungnahme gegen die Kaliindustrie und fordern teilweise zum Widerspruch heraus. Es sei mir daher gestattet, im folgenden auf einige Punkte des Gutachtens näher einzugehen.

Es scheint mir zweckmäßig, zunächst einen kurzen Überblick über die wichtigsten Arbeiten zur Endlaugenfrage zu geben, die in den letzten Jahren erschienen sind. Gegen die Ableitung der Kaliabwässer in die Flüsse wird bekanntlich von gewissen Seiten seit mehreren Jahren lebhaft agitiert. Welche Rolle bei dieser Agitation Unkenntnis und unbegründete Vorurteile gespielt haben, hat Bergassessor Dr. S e l l e kürzlich treffend dargelegt¹⁾. Durch gründliche Untersuchungen verschiedener Forscher, auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht, hat sich mehr und mehr herausgestellt, daß die seitens der Landwirtschaft und Fischerei bezüglich der Versalzung der Flüsse vorgebrachten Befürchtungen grundlos oder mindestens sehr übertrieben waren. Größere praktische Bedeutung wird man den Bedenken zuschreiben müssen, die von den Einwohnern einiger auf die Benutzung des Elb- bzw. Weserwassers zu Trinkzwecken angewiesener Großstädte erhoben werden. An ein zu menschlichen Genußzwecken dienendes Wasser werden mit Recht strengere Anforderungen gestellt wie an ein nur als Viehtränke zu benutzendes. Es fragt sich nur, wo die Grenze für den zulässigen Gehalt des Trinkwassers an Salzen zu ziehen ist.

Als der bedenklichste Bestandteil der Kaliabwässer gilt von jeher das Chlormagnesium, weil es in genügender Konzentration unstreitig dem Wasser einen unangenehmen bitteren Geschmack verleiht. Man hat daher die Konzentration zu ermitteln gesucht, bei welcher dieser Geschmack sich bemerkbar zu machen anfängt. Derartige Feststellungen leiden natürlich an großer Unsicherheit, weil der Geschmacksinn der einzelnen Menschen recht verschieden entwickelt ist, und weil die Geschmacksbeurteilung desselben Genußmittels durch denselben Menschen zu verschiedenen Zeiten ungleich ausfallen kann; schließlich kommt es dabei auch auf die Art an, in welcher die betreffenden Versuche angestellt werden. Prof. D u n b a r gibt auf S. 54 seines Gutachtens eine interessante Zusammenstellung der von verschiedenen Forschern angegebenen Geschmacksgrenzen für Chlormagnesium, die sich zwischen 28 und 1500 mg MgCl₂ im Liter bewegen. Im Jahre 1907 beschäftigte sich der Reichsgesundheitsrat mit diesem Gegenstande²⁾ und erklärte, daß durch einen Chlormagnesiumzusatz von 110 mg pro Liter eine nachweisbare Geschmacksveränderung des

¹⁾ Angew. Chem. 25, 1665 (1912).

²⁾ Gutachten über den Einfluß der Ableitung von Abwässern aus Chlorkaliumfabriken auf die Schunter, Oker und Aller. 1907.