

Sitzungsberichte

der

königl. bayer Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1865. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1865.

In Commission bei G. Franz.

chemische Formation. Das Eisenoxyd des Hisingerit ist im Jollyt durch Thonerde vertreten. So verhält es sich nach Rammelsberg's Analyse des Hisingerit, welche freilich der von ihm gegebenen Formel nicht ganz entspricht, gleichwohl dürfte diese Formel die wahre Mischung bezeichnen und der Jollyt giebt einen weiteren Beleg dazu.

Der Jollyt kommt häufig mit Pyrit verwachsen vor, ganz reine frische Stücke sind selten.

Am leichtesten ist der Jollyt vom Hisingerit, Gillingit und Thraulit durch die grünliche Farbe des Pulvers, welches bei diesen braungelb ist, zu unterscheiden. Auch werden die genannten Species durch Schmelzen und Glühen im Reductionsfeuer magnetisch und wirken stark auf die Magnethadel, während der Jollyt nach solcher Behandlung gar nicht oder kaum merklich magnetisch wird, wie bereits oben gesagt wurde.

Herr Vogel jun. trägt vor:

„Ueber die Phosphorsäurebestimmung im Biere“.

Dickson hat zuerst durch eine Reihe von Analysen in den Aschen englischer Biere nicht unbedeutende aber sehr wechselnde Mengen von Phosphorsäure nachgewiesen¹⁾. Meine eigenen zahlreichen Untersuchungen über den Phosphorsäuregehalt des Bieres haben keine so grossen Schwankungen, wie sie sich nach den Analysenresultaten englischer Biere herausgestellt, ergeben. Vielmehr zeigte die sehr sorgfältig

1) Knapp's Technologie S. 356.

hergestellte Asche aller bisher von mir untersuchten Biere, wobei indess vorläufig nur Münchener Winterbiere und einige Sorten Münchener Doppelbiere zur Untersuchung kommen konnten, einen ziemlich constanten Gehalt an Phosphorsäure und zwar durchschnittlich zwischen 28 und 30 proc. Ebenso ergab sich der Aschengehalt des bei 120° C. getrockneten Bierextraktes aller bisher geprüften Biere sehr übereinstimmend zu 3 bis 3,5 proc. Es hängt somit die in einem Liter Bier enthaltenen Menge Phosphorsäure, wenigstens nach den Resultaten meiner bisherigen Beobachtungen, sehr nahe mit der verhältnissmässigen Menge des Extraktgehaltes zusammen.

Durchschnittlich habe ich im Münchener Winterbiere per Liter 0,5 Grm. Phosphorsäure, im Doppelbiere, 0,9 Grm. gefunden. Diese Zahlen stehen den von Keller²⁾ in Pfälzer Bieren gefundenen sehr nahe, nach dessen Versuchen in dem Sommerbiere etwas mehr Phosphorsäure, als in dem Winterbiere enthalten war, — sind aber etwas niedriger, als die von W. Martius³⁾, welcher in Erlanger Lagerbier 0,937 Phosphorsäure per Liter nachgewiesen hat.

Was die Methode der Phosphorsäurebestimmung im Biere betrifft, so erhält man allerdings die zuverlässigsten Resultate nach der auch von Keller schon angewendeten Methode durch direkte Fällung der aus der Asche mittelst essigsauren Bleioxydes abgeschiedenen Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia. Zu dem Ende wird eine gewogene Menge des auf Phosphorsäure zu untersuchenden Bieres, ungefähr 300 Gr., zur Trockne abgeraucht und eingäschert, die salpetersaure Lösung der Asche mit Ammoniak versetzt und der in Essigsäure gelöste Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Nach der Zersetzung des

2) Neues Repertor. d. Pharm. B. V. S 400.

3) Ebendas.

Bleiniederschlag mit Schwefelammonium bestimmt man im Filtrate die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia.

Die Umständlichkeit dieser Methode kann dadurch sehr wesentlich vermindert werden, dass man die Asche mit essigsaurem Bleioxyd oder Eisenchlorid titrirt, wodurch der direkten Fällung sehr nahestehende Resultate erhalten werden. Das essigsaure Bleioxyd könnte selbstverständlich bei Bieraschen, welche schwefelsaure Salze enthalten, wenigstens unmittelbar nicht zur Anwendung kommen. Der verschwindend kleine Gehalt der Münchener Bierasche an schwefelsauren Salzen konnte indess in diesem Falle kein Hinderniss sein. Da aber hiemit noch nicht das Zeit raubende und auch manche Fehlerquelle mit sich führende Einäschern des Bieres umgangen wird, so schien es wünschenswerth, diese Art der Untersuchung durch ein directes auf das Bier unmittelbar anwendbares Titrirverfahren zu vereinfachen.

Hiezu eignet sich nun weder das essigsaure Bleioxyd, noch das Eisenchlorid, ersteres desshalb nicht, da das Bleioxyd sich mit den organischen Bestandtheilen des Extraktes verbindet, letzteres ist nicht wohl anwendbar, wahrscheinlich wegen des Gerbsäuregehaltes im Biere, welche obgleich in bayerischen Bieren nur in Spuren vorkommend, doch modificirend auf die Analysenresultate in diesem Falle einzuwirken scheint. Dagegen habe ich die in neuerer Zeit vielfach gebrauchte Titirmethode mit essigsaurem Uranoxyd nach Pincus zur Phosphorsäurebestimmung im Biere sehr geeignet gefunden.

Es entsteht auf Zusatz von essigsaurem Uranoxyd im Biere ein sehr voluminöser Niederschlag von schmutzig gelber Farbe, welcher sich bei mehrmals wiederholtem Aufkochen bald senkt, so dass es leicht möglich wird, die Beendigung des Versuches durch die braune Fällung eines herausgenommenen Tropfens durch Blutlaugensalz zu er-

kennen. Um das Schäumen zu vermeiden, ist es nöthwendig, das Bier vorher durch Schütteln in einer offenen Flasche möglichst von Kohlensäure zu befreien.

Vergleichende Phosphorsäurebestimmungen in derselben Biersorte mit dieser Titrimethode und der direkten Fällung haben sehr übereinstimmende Resultate gegeben, so wie auch die Controlversuche durch Glühen und Wägen des Niederschlages eine entsprechende Genauigkeit erkennen liessen.

Von einer Biersorte z. B., welche nach vorhergehender direkter Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia 0,584 Grm. Phosphorsäure pro Liter enthielt, ergaben sich durch Titrirung mit essigsaurem Uranoxyd 0,604 Grm.; in einem weiteren Beispiele waren statt 0,654 Grm. durch die Titrimethode 0,666 Grm. Phosphorsäure erhalten worden, u. s. w. Man erkennt hieraus, dass dieses Titrirverfahren, welches im Vergleich zu anderen Methoden in kürzester Zeit die Ausführung von Phosphorsäurebestimmungen im Biere gestattet, bei gehöriger Sorgfalt gegründete Aussicht zu erfolgreicher Anwendung in diesem Falle darbietet.

Wollte man dieser Methode wegen des bei deren häufig wiederholter Ausführung bedeutenden Uranverbrauches den Vorwurf der Kostspieligkeit machen, so darf dagegen bemerkt werden, dass nach einem von Mohr angegebenen Verfahren das Uranoxyd aus den gesammelten Niederschlägen dieser Bestimmungen sehr einfach wieder gewonnen werden kann. Aus den mit Weinsteinkohle geglühten Niederschlägen lässt sich die Phosphorsäure vollständig mit Wasser ausziehen und man erhält durch Behandeln des kohligen Rückstandes mit Salpetersäure salpetersaures Uranoxyd, welches durch Fällen mit Ammoniak zur Darstellung des essigsauren Uranoxydes verwendet werden kann.

Aus meinen weiteren quantitativen Bestimmungen hebe

ich noch folgende allgemeine Resultate hervor. Ein Liter Münchener Winterbier enthält durchschnittlich 1,8 Grm. Asche, darunter 1,4 Grm. Phosphate und zwar 1 Grm. in Wasser lösliche Phosphate und 0,4 Grm. phosphorsaure Erden, dabei vorwaltend phosphorsaure Magnesia, phosphorsaurer Kalk nur sehr wenig. Natron konnten kaum Spuren nachgewiesen werden. Dass ein Theil des Kali's im Biere an eine organische Säure gebunden sei, wie ich selbst früher annehmen zu dürfen glaubte, hat sich aus meinen bisherigen Versuchen nicht herausgestellt. Der wässrige Auszug einer grösseren Menge Bierasche beinahe bis zur Trockne abgeraucht, zeigt mit Säuren kaum ein bemerkbares Aufbrausen, jedenfalls dürfte daher die an organische Säure gebundene Menge von Kali nur eine äusserst geringe sein. Ueberdiess entspricht auch die in der Bierasche gefundene Phosphorsäuremenge den darin enthaltenen Salzbasen quantitativ bis auf ein Minimum. Diess schliesst indess den Gehalt anderer Biere an Kalisalzen mit organischen Säuren keineswegs aus, da sich diese Angaben natürlich nur auf die bisher von mir untersuchten Biersorten beziehen.

Dass die in dem Biere nachgewiesene Phosphorsäuremenge nicht ohne Bedeutung sein dürfte für die Ernährung, ergibt sich aus dem Vergleiche derselben mit dem Phosphorsäuregehalte des Fleisches. Nach meinen Versuchen enthält 1 Zollpfund frisches Ochsenfleisch durchschnittlich 2 Grm. Phosphorsäure. Setzen wir nun den Gehalt eines Liters Bier in runder Zahl zu 0,6 Grm. Phosphorsäure, so würde durch die Consumption von $3\frac{1}{2}$ Liter Bier dem Organismus ebenso viel Phosphorsäure zugeführt, als durch ein Pfund Fleisch, oder 8 bis 10 Loth Fleisch liefern so viel Phosphorsäure, als 1 Liter Bier. Beim Doppelbier, dessen Gehalt an Phosphorsäure 0,9 Grm. pro Liter beträgt, stellt sich das Verhältniss zum Fleische in dieser Beziehung

natürlich noch günstiger heraus. Von diesem Doppelbier ersetzen 2,3 Liter ein Pfund Fleisch und umgekehrt 14 Lothe des Fleisches einen Liter dieses Doppelbieres an Phosphorsäuregehalt.

Herr Buchner referirte über die Abhandlung des correspondirenden Mitgliedes Herrn Mohr in Coblenz:

„Ueber die Zusammensetzung der im Meerwasser enthaltenen Luft, nebst einigen daraus gezogenen Schlüssen“.

Wir besitzen eine ausführliche Untersuchung der im Meerwasser enthaltenen Luft von B. Lewy ¹⁾, welche jedoch nur den naturhistorischen Standpunkt festhält, die Unterschiede zu den verschiedenen Tageszeiten zu ermitteln. Andere Schlüsse hat der Verfasser nicht daraus gezogen. Wir werden jedoch im Verlaufe sehen, dass in den gefundenen Zahlen der Schlüssel zu einer der merkwürdigsten geologischen Thatsachen liegt.

Die Analyse machte Lewy in der Art, dass er 4,45 Liter Meerwasser in einem Ballon auskochte und die entwickelte Luft über ausgekochtem Wasser auffing, welches mehrere Tage mit Luft geschüttelt war, nachdem es vorher durch Kochen von allen Gasen befreit war.

Alle Luft war aus dem Apparate und den Röhren entfernt, denn nach dem Auskochen liess er die Wasserdämpfe sich condensiren und den Ballon wieder sich mit Wasser anfüllen. Offenbar musste ein Theil Meerwasser bei dem Kochen in das Auffanggefäss übersteigen. Wie es damit gehalten worden ist, geht nicht deutlich aus der Beschreib-

1) *Annalen der Chem. u. Pharm.* 58, S. 326.