

feucht und hat nach kurzer Zeit einen dummen Geruch. Auf diese, durch Nachlässigkeit und Mangel an nöthigen Trockenapparaten veranlassten Fehlerquellen, welche in gut geleiteten Brauereien nicht vorkommen werden, will ich nicht näher eingehen und möchte nur darauf hinweisen, dass die bisweilen beobachtete geringere Verdaulichkeit der Treber, welche ich besonders bei Trockenentrebern englischer Herkunft beobachtete, vorzugsweise durch die Beschaffenheit des Malzes bedingt sein dürfte.

Die Verdaulichkeit der Proteinstoffe wird — wie ich durch andere Arbeiten nachgewiesen habe — durch längeres Erwärmen der betreffenden Substanzen auf höhere Temperaturen, bei Abwesenheit von Wasserdampf, beeinträchtigt. Es kann unmöglich gleichgültig sein, ob ein helles Malz bei 50 bis 60° abgedarrt wurde, wie dies z. B. in böhmischen und vielen norddeutschen Brauereien üblich ist, oder ob ein dunkles Malz bei 90 bis 110° gedarrt wurde.

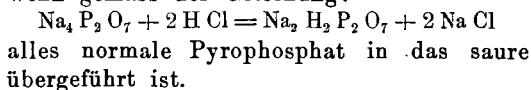
Die löslichen Stoffe des Malzes gehen beim Maischen in die Flüssigkeit über, aus welcher das Bier erzeugt wird. Die unlöslichen Substanzen verbleiben in den Trebern und zwar enthalten diese die wichtigen Proteinstoffe theils in einem durch die Verdaulungssäfte löslichen und einem darin unlöslichen Zustande. Die Menge der letztgenannten Proteinstoffe wird auf Kosten der verdaulichen vergrössert, wenn die Temperatur während der Darrung des Malzes auf mehr als 100° steigt. Die Engländer pflegen mit Vorliebe dunkle Biere zu trinken, zu deren Herstellung man sich eines stark gedarrten Malzes bedient, und ist es daher erklärlich, dass die englischen Treber, welche in Nord- und Westdeutschland häufig im Handel vorkommen, nicht den gleichen Nährwerth besitzen, als beispielsweise die in Dortmunder oder Pilsener Brauereien getrockneten Treber, an welchen Orten man ein helles Bier erzeugt, bei dessen Bereitung ein schwach gedarrtes Malz Verwendung findet. In den meisten Fällen werden wir daher — abgesehen vom Geruch — nach der Farbe der Trockenentreber deren Qualität beurtheilen können und dürfte im Allgemeinen den hellen, aus schwach gedarrtem Malz hervorgegangenen Trebern der Vorzug einzuräumen sein.

## Über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure.

Von  
Dr. G. v. Knorre.

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Untersuchung der verschiedenen polymeren Modificationen der Metaphosphorsäure beschäftigt, über deren Ergebnisse demnächst an anderer Stelle berichtet werden soll. Im Verlaufe dieser Untersuchungen habe ich Gelegenheit gehabt, einige Versuche über die Trennung und Bestimmung der Pyro- und Metaphosphorsäure anzustellen, welche in dieser Zeitschrift beschrieben seien.

**Bestimmung der Pyrophosphorsäure.** Das saure Natriumpyrophosphat ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) reagirt neutral auf Methylorange und Tropäolin. Lässt man daher zu einer Lösung von normalem Natriumpyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) nach Zusatz des Indicators Säure hinzufiessen, so tritt die Endreaction erst ein, wenn gemäss der Gleichung:



1. 0,4440 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (frisch dargestellt durch Glühen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ) wurden in Wasser gelöst und nach Zusatz von Methylorange mit  $\frac{1}{10}$  Normalsalzsäure titriert. Verbraucht wurden 33,35 cc HCl; da 2 Mol. HCl 1 Mol.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  anzeigen, so entspricht 1 cc  $\frac{1}{10}$  Normalsalzsäure 0,0133 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; gefunden demnach  $33,35 \times 0,0133 = 0,4436$  g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (statt 0,4440 g).

2. 1,8060 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wurden in 500 cc Wasser gelöst und zu den einzelnen Versuchen je 100 cc (entsprechend 0,3612 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) verwandt. Nach Zusatz von Tropäolin wurde mit Schwefelsäure titriert, welche im Liter 4,854 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielt und von welcher demnach 1 cc 0,013175 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entspricht.

Zur Erzielung der Endreaction wurden bei 3 Versuchen 27,45, 27,4 und 27,35 cc (im Mittel also 27,4 cc) Schwefelsäure verbraucht. 27,4 cc entsprechen  $27,4 \times 0,013175$  oder 0,3610 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (statt 0,3612 g).

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich, dass neutrale lösliche Pyrophosphate durch Titration mit Säure unter Zusatz von Methylorange oder Tropäolin als Indicator bestimmt werden können; 2 Mol. HCl (bez. 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) entsprechen 1 Mol.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

3. Eine Lösung von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wirkt auf Phenolphthalein stark alkalisch. Die

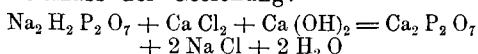
Lösung von 0,1806 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wurde mit Phenolphthalein versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  Normal-salzsäure bis zum Verschwinden der Roth-färbung versetzt. Verbraucht wurden 4 cc Salzsäure.

Hat man den Gehalt einer Lösung an saurem Pyrophosphat (z. B.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) zu ermitteln, so erhält man in Folge dessen zu niedrige Resultate, wenn man nach Zusatz von Phenolphthalein mit Kalilauge bis zur Rothfärbung titriert, da die Endreaction bereits auftritt, ehe das saure Pyrophosphat vollständig in das neutrale übergeführt ist.

Bei Anwendung von 0,3598 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurden z. B. 15,8 cc  $\frac{1}{10}$  Normal-kalilauge verbraucht; das entspricht nur  $15,8 \times 0,0165 = 0,260$  g des Salzes; ferner wurden bei der Titration von 0,6876 g des Salzes 32,7 cc KOH verbraucht, entsprechend 0,539 g (statt 0,6876 g).

Es wurde nun versucht, die Titration von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit Kalkwasser unter Zusatz von neutraler Chlorcalciumlösung auszuführen.

Gemäss der Gleichung:



würde sich dann die Pyrophosphorsäure als unlösliches Calciumsalz ausscheiden und die alkalische Reaction von  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  könnte nun nicht mehr störend einwirken.

4. Die Lösung von 0,3438 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde mit überschüssiger neutraler Chlorcalciumlösung versetzt (dabei bleibt die Flüssigkeit klar), und nach Zusatz von Phenolphthalein mit Kalkwasser titriert, von welchem 1 cc 0,4563 cc  $\frac{1}{10}$  Normal-salzsäure entsprach.

Bis zur Rothfärbung mussten 45,65 cc Kalkwasser zugesetzt werden; das entspricht  $45,65 \times 0,4563 \times 0,0165 = 0,3440$  g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  (statt 0,3438 g).

Auf diese Weise gelingt es also, den Gehalt einer Lösung an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zu ermitteln.

5. Endlich wurden 4,3294 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  in 500 cc Wasser gelöst. Zu jedem Versuche wurden 25 cc, entsprechend 0,2165 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  angewandt.

Bei der Titration unter Anwendung von Tropäolin als Indicator wurden bei drei Versuchen 16,2, 16,25 und 16,3 cc  $\frac{1}{10}$  Normal-salzsäure verbraucht; 16,3 cc Salzsäure entsprechen  $16,3 \times 0,0133 = 0,2168$  g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (angewandt 0,2165 g).

Nach der Titration mit Salzsäure wurde nun bei jedem Versuch das gebildete saure Pyrophosphat durch Titration mit Kalkwasser (nach Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  und Phe-

nolphthalein) ermittelt. Die Menge des zugesetzten Kalkwassers — auf  $\frac{1}{10}$  Normal-lösung umgerechnet — betrug 16,3, 16,3 und 16,35 cc.

Man ist also auf diese Weise im Stande, sowohl  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als auch  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  neben-einander maassanalytisch zu bestimmen. Ent-hält eine Lösung gleichzeitig saure und nor-male Pyrophosphate, so lässt sich durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange oder Tropäolin als Indi-cator der Gehalt an normalem Pyrophosphat und darauf nach Zusatz von Phenolphthalein und Chlorcalcium durch Titration mit Kalk-wasser die Gesammtmenge der Pyrophosphor-säure ermitteln.

Nachweis der Pyrophosphorsäure bei Anwesenheit von Metaphosphorsäure. Bei meinen Untersuchungen über Metaphosphate war es häufig wünschens-werth, Pyrophosphorsäure neben Metaphosphorsäure bequem nachweisen zu können.

Am besten eignet sich für diesen Zweck das verschiedene Verhalten der Pyro- und Metaphosphate gegen Zinklösungen.

Versetzt man eine Lösung von dem gla-sigen, amorphen Natriummetaphosphat<sup>1)</sup> in der Kälte mit Zinksulfatlösung im Über-schuss, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar; fügt man nun eine Lösung von neu-tralem oder saurem Natriumpyrophosphat hinzu, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag von pyrophosphorsaurem Zink.

Es lassen sich auf diese Weise durch Zinksulfat, oder besser noch durch Zink-acetat, selbst kleine Mengen von Pyrophos-phorsäure bei Anwesenheit von Hexameta-phosphorsäure nachweisen; man kann z. B. mit dieser Reaction leicht zeigen, dass sich bei längerem Stehen einer Lösung von Natriumhexametaphosphat allmählich  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bildet; während eine frisch be-reitete Lösung in der Kälte auf Zusatz von Zinkacetat klar bleibt, entsteht nach Ver-lauf einiger Tage bereits ein Niederschlag.

Eine quantitative Trennung von Pyro-phosphat und Hexametaphosphat lässt sich indessen auf diesem Wege nicht durch-führen, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

Zunächst wurde ermittelt, ob die Pyro-phosphorsäure durch Zinklösungen quanti-tativ ausfällt.

Eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurde mit überschüssigem Zinksulfat ver-setzt und der entstandene Niederschlag nach 1 Stunde abfiltrirt; im Filtrate liess sich indessen Pyrophosphorsäure durch Erhitzen

<sup>1)</sup> Nach Fleitmann Natriumhexameta-phosphat ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ).

mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat nachweisen, und beim Erwärmen des Filtrats bis zur Siedhitze fiel noch Zinkpyrophosphat aus.

Man erhält indessen auch in der Kälte eine quantitative Ausfällung der Pyrophosphorsäure, wenn man die Lösung mit überschüssigem Zinksulfat und Natriumacetat oder mit Zinkacetat versetzt. Bereits nach einer halben Stunde kann der Niederschlag abfiltrirt werden, ohne dass sich im Filtrate Pyrophosphorsäure nachweisen lässt.

Es wurden nun 2,1590 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  in 300 cc Wasser und 3,8120 g frisch dargestelltes Natriumhexametaphosphat in 250 cc Wasser gelöst.

Von den Lösungen wurden zu den verschiedenen Versuchen je 50 cc verwandt (entsprechend 0,3598 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,7624 g  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ).

Zunächst wurden 50 cc der Pyrophosphatlösung mit Zinksulfat- sowie Natriumacetatlösung versetzt und der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt. Gefunden wurden 0,3345 g  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (berechnet 0,3315 g). Die Pyrophosphorsäure fällt demnach quantitativ aus.

Nun wurden je 50 cc der beiden Lösungen gemischt und die Fällung in der Kälte wie oben vorgenommen<sup>2)</sup>. Das Gewicht des nach 24 Stunden abfiltrirten Niederschlags ergab sich indessen jetzt bei zwei Versuchen zu 0,4380 und 0,4790 g. Es ist demnach ein Theil der Hexametaphosphorsäure mit ausgefallen, was auch schon durch die äussere Beschaffenheit des Niederschlags angezeigt wurde, der gelatinös war, während das reine Zinkpyrophosphat krystallinisch ist.

Bei relativ grossen Mengen von Pyrophosphat neben wenig Metaphosphat kann es sogar vorkommen, dass alle Phosphorsäure in den Niederschlag übergeht, so dass sich im Filtrate überhaupt keine Phosphorsäure mehr nachweisen lässt.

Es wurde endlich noch versucht, ob vielleicht bei schnellerem Abfiltriren des Niederschlags bessere Resultate zu erzielen sind.

0,4181 g  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  wurden zusammen mit 0,6638 g  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  in kaltem Wasser gelöst, die Fällung mit Zinkacetat vorgenommen und der Niederschlag nach

<sup>2)</sup> Man muss unbedingt in der Kälte operieren, denn erhitzt man eine klare Mischung der Lösungen von  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  und Zinkacetat zum Sieden, so entsteht in Folge der Zersetzung des Metaphosphats eine starke, weisse Fällung. — Versetzt man eine Lösung von  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  mit Natriumacetat, so entsteht eine starke Trübung, aber auf Zusatz von  $\text{ZnSO}_4$  wird die Flüssigkeit wieder klar.

1 1/2 Stunden abfiltrirt; gefunden wurden 0,4226 g  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , dagegen berechnen sich für 0,4181 g Pyrophosphat 0,3852 g  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Eine quantitative Trennung von Pyrophosphat und Hexametaphosphat lässt sich also auf diesem Wege nicht ausführen, wenn sich auch die Reaction zum qualitativen Nachweis selbst geringer Mengen von Pyrophosphorsäure bei Anwesenheit von Metaphosphorsäure eignet.

Es ist bereits erwähnt worden, dass sich eine Lösung des glasigen Natriummetaphosphats beim Aufbewahren leicht unter Bildung von Pyrophosphat ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) zersetzt; in der Kälte lässt sich bereits nach einigen Tagen die Zersetzung durch Zusatz von Zinkacetat nachweisen, und noch weit schneller erfolgt die Bildung der Pyrophosphorsäure bei Siedhitze. Aber nicht nur die Natriumverbindung, sondern auch die meisten anderen Salze der Hexametaphosphorsäure sind leicht zersetzblich. Versetzt man z. B. eine Lösung des amorphen Natriumsalzes mit überschüssiger Chlorcalciumlösung und fügt nach Zusatz von Phenolphthalein Kalkwasser bis zur Rothfärbung hinzu, so verschwindet die Färbung nach einiger Zeit (sofort bei Siedhitze) in Folge der Zersetzung des ausgeschiedenen, terpentinartigen Calciumhexametaphosphats. Fügt man bei Siedhitze allmählich so lange Kalkwasser hinzu, bis zuletzt eine dauernde Rothfärbung erreicht ist, so entspricht die Menge des verbrauchten Kalks annähernd der Überführung des Hexametaphosphats in Calciumpyrophosphat gemäss der Gleichung:  $\text{Ca}_3\text{P}_6\text{O}_{18} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 = 3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Schliesslich noch einige Worte über die Darstellung des sauren Natriumpyrophosphats ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ); es lässt sich dieses Salz in einfacher Weise dadurch erhalten, dass man zu einer heiss gesättigten Lösung des käuflichen normalen Natriumpyrophosphats nach Zusatz von Methylorange so lange tropfenweise Salpetersäure hinzufügt, bis die Flüssigkeit eben fleischroth gefärbt ist. Nach einiger Zeit schiesst das Salz in grossen, durchsichtigen, platten hexagonalen Säulen an; die Krystalle sind durch Abspülen mit möglichst wenig kaltem Wasser von der Mutterlauge zu befreien.

#### Analysen:

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$	Anschuss I		Anschuss II	
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
	18,79	43,03	38,18	43,56
				38,22
				38,27
			100,00	

Charlottenburg, den 3. October 1892.