

wasser im Extract enthalten ist, so gilt dies doch nicht von den übrigen Extractbestandtheilen, welche der Gährung nicht unterworfen sind. Es ist deshalb unbedingt nothwendig, falls man die bis jetzt noch sehr mangelhafte Untersuchungsmethode der Würze verbessern und den Vorgang der Gährung genauer verfolgen will, den Extractgehalt der Würze stets in Trockenextract auszudrücken.

Die directe Extractbestimmung in Würze und Bier ist nach der beschriebenen Methode mit relativ geringer Mühe durchzuführen; zwar werden die Resultate nicht in so kurzer Zeit erhalten wie nach der indirecten Methode, die erforderliche Arbeitszeit ist aber kaum eine grössere, besonders da bei der indirecten Methode die Bestimmung des spec. Gew. mit der grössten Sorgfalt geschehen muss. Für die Fälle aber, wo keine sehr grosse Genauigkeit gefordert wird und besonders für die Praxis ist es erwünscht, eine Extracttabelle zu besitzen, welche, sei es auch annähernd, den Gehalt Trockenextract aus dem spec. Gew. ableiten lässt. Das Aufstellen einer derartigen Tabelle, welche für Würze und Bier von verschiedener Zusammenstellung zutrifft, ist eine sehr zeitraubende Arbeit. Die Fehler, welche an der Extractbestimmung selbst haften, zusammen mit den unvermeidlichen Fehlern in der Bestimmung des spec. Gewichtes machen es schwer, das Gesetz zu entdecken, nach welchem Extractgehalt und spec. Gew. zusammenhängen.

Eine Würze von  $d_{15}^{15} = 1,05985$  spec. Gew. enthält in 100 cc 15 g Trockenextract, d. h. 1 g Trockenextract erhöht bei dieser Concentration das spec. Gew. des Wassers mit 399 Einheiten in der fünften Decimale<sup>5)</sup>. Bestimmt man diesen Factor für Würzen mit 1 bis 25 g Extract in 100 cc, so findet man ihn für stärkere Würzen kleiner, für schwächere grösser. Die Differenzen sind aber so klein, dass man geneigt sein könnte, sie Versuchsfehlern zuzuschreiben; um so schwieriger wird es, wenn es darauf ankommt festzustellen, auf welche Weise dieser Factor sich mit der Concentration ändert.

Aus einer sehr grossen Zahl von Versuchen, wobei nicht nur der Extract direct bestimmt, sondern auch die gewogene Würze mit gewogenen Mengen Wasser verdünnt wurde, habe ich als wahrscheinliche Werthe für den genannten Factor folgende abgeleitet und daraus das zugehörige spec. Gew. der

Würze bei 15° bezogen, auf Wasser von 15° berechnet.

Extract in 100 cc Würze bei 15°	Factor	Berechnetes spec. Gew. $d_{15}^{15}$
25	397,0	1,09925
20	398,0	1,07960
15	399,0	1,05985
10	400,0	1,04000
5	401,0	1,02005
1	401,8	1,004018

Auf ähnliche Weise wurde für die zwischenliegenden Werthe 24 g, 23 g u. s. w. mittels der Factoren 397,2, 397,4 u. s. w. das entsprechende spec. Gew. berechnet und aus den erhaltenen Zahlen wurde durch Interpolation nachfolgende Extracttabelle berechnet, wobei die spec. Gew. um eine Einheit in der vierten Decimale abnehmen. Ohne behaupten zu wollen, dass durch diese Tabelle die Abhängigkeit von Extract und spec. Gew. endgültig festgestellt ist, muss doch angenommen werden, dass das wirkliche Gesetz nur sehr wenig von dem hier zum Ausdruck gebrachten abweichen kann, da eine Prüfung, wozu mehr als 50 Extractbestimmungen ausgeführt wurden, die Brauchbarkeit der Tabelle bewiesen hat. Damit man den Grad der Genauigkeit besser beurteilen kann, sind diese Controlbestimmungen in Tabelle S. 297 mitgetheilt. Besonders sei darauf hingewiesen, dass die Prüfung mit Würzen von verschiedenem Ursprung und Zusammenstellung ausgeführt wurde.

(Tabellen s. S. 294 bis 298.)

Rotterdam, April 1890.

Laboratorium der Heineken Brauerei-Gesellschaft.

### Zur volumetrischen Bestimmung der Thonerde im Natriumaluminat und anderen Verbindungen desselben.

Von

G. Lunge.

In dieser Zeitschrift Heft 8 (S. 227) habe ich eine kurze Notiz über die Analyse des Natriumaluminates für technische Zwecke gegeben. Ich hatte dabei übersehen, dass das von mir angegebene Verfahren schon von Cross und Bevan vorgeschlagen worden ist, allerdings versteckt in einer einzigen Zeile eines langen Aufsatzes über den Vortheil der Verwendung von reinem Ätznatron (J. Soc. Ind. 1889

<sup>5)</sup> Auf ähnliche Weise bestimmten O'Sullivan (J. Chem. Soc. 1876, II. S. 125) und Brown und Heron (J. Chem. Soc. 1879 S. 596) die feste Substanz der Stärke-Umwandlungsproducte.

Versuch	Spec. Gew.	Extract in 100 cc		Differenz	Versuch	Spec. Gew.	Extract in 100 cc		Differenz
		Nach Tabelle	Gefunden				Nach Tabelle	Gefunden	
33	1,02945	7,36	7,32	— 0,04	41	1,01254	3,12	3,07	— 0,05
34	1,02653	6,62	6,63	+ 0,01	42	1,01136	2,83	2,84	+ 0,01
35	1,02720	6,79	6,73	— 0,06	43	1,00852	2,12	2,12	0
36	1,02118	5,28	5,23	— 0,05	44	1,00749	1,87	1,87	0
37	1,02254	5,62	5,66	+ 0,04	45	1,00775	1,93	1,93	0
38	1,01830	4,56	4,56	0	46	1,00789	1,97	1,92	— 0,05
39	1,01879	3,34	3,39	— 0,05	47	1,00380	0,95	0,95	0
40	1,01550	3,86	3,87	+ 0,01					

## Controlbestimmungen mit entalkoholtem Bier.

Versuch	Spec. Gew.	Extract in 100 cc		Differenz	Versuch	Spec. Gew.	Extract in 100 cc		Differenz
		Nach Tabelle	Gefunden				Nach Tabelle	Gefunden	
1	1,02290	5,71	• 5,68	— 0,03	13	1,02211	5,51	5,50	— 0,01
2	1,02298	5,73	5,72	— 0,01	14	1,02740	6,84	6,85	+ 0,01
3	1,02490	6,21	6,20	— 0,01	15	1,02117	5,28	5,26	— 0,02
4	1,02900	7,24	7,24	0	16	1,02158	5,38	5,38	0
5	1,02295	5,73	5,71	— 0,02	17	1,02273	5,67	5,67	0
6	1,02144	5,35	5,32	— 0,03	18	1,02649	6,61	6,64	+ 0,03
7	1,02272	5,67	5,62	— 0,05	19	1,02505	6,25	6,28	+ 0,03
8	1,02309	5,76	5,76	— 0,01	20	1,02420	6,04	6,10	+ 0,06
9	1,02264	5,65	5,67	+ 0,02	21	1,02550	6,36	6,36	0
10	1,01542	3,84	3,75	— 0,09	22	1,02370	5,91	5,91	0
11	1,02426	6,05	6,06	+ 0,01	23	1,02281	5,69	5,64	— 0,05
12	1,02253	5,62	5,60	— 0,02					

S. 253)<sup>1)</sup>. Auch ist daselbst nur eine einzige Beleganalyse gegeben. Dass zur ersten Titirung in diesem Falle jene Chemiker Lackmus, ich aber Phenolphthalein angewendet habe, fällt um so weniger in's Gewicht, als sie anderweitig ebenfalls letzteren Indicator verwenden.

Meine Aufmerksamkeit wurde auf diesen Umstand dadurch gelenkt, dass Cross und Bevan selbst vor Kurzem (a. a. O. 1890 S. 253) sich entschuldigen, dass sie die Priorität von K. J. Bayer übersehen hätten. Sonderbarerweise kennen sie dessen Arbeit nur aus dem Bull. soc. ind. de Rouen, 1889 S. 205, welches als seine Quelle den Monit. scient. 1886 S. 1133 anführt. Schlägt man diesen nach, so findet man, dass er als seine Quelle die Chem. News vom 4. Dec. 1885 angibt (52 S. 277), die den englischen Chemikern näher gelegen hätte. Aber auch hier ist noch nicht das Original zu finden, sondern in der Zeitschr. f. analyt. Chemie 1885 S. 542. Da findet man nun, dass Bayer zunächst nur von Bestimmung der Thonerde im Alaun spricht und diese so ausführt, dass er die Alaunlösung mit Normalnatronlauge bis zur Wiederauflösung des anfangs entstehenden Niederschlags versetzt, dann mit Schwefelsäure und Lackmus bis zur Röthung zurücktitrirt und eine andere

Probe mit „Tropäolin“ (mit der so oft gerügten Unbestimmtheit welches Tropäolin gemeint ist) als Indicator titrirt, bis die citronengelbe Farbe in orangegelb umgeschlagen ist. Auch erwähnt Bayer schon die Anwendbarkeit dieser Methode für alkalische Aluminatlaugen. Seine Ergebnisse sind ziemlich gut stimmend mit denen von Gewichtsanalysen, bei Zugrundelegung der Annahme, dass der Umschlag des Indicators eintritt, wenn auf 1 Mol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommen.

Auch R. T. Thomson, dessen schöne Untersuchungen über Indicatoren aus den Jahren 1883 und 1884 noch heute muthig sind, legt bei seiner Untersuchung des Einflusses der Thonerde auf die Titirung von Soda mit Methylorange u. s. w. das Verhältniss 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 3  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Grunde, indem er 5,7 cc Normalsäure = 0,097  $\text{Al}_2\text{O}_3$  setzt (Chem. N. 47, 135).

Cross und Bevan behaupteten nun in ihrem Aufsatz von 1889, dass bei der Titration von alkalischen Thonerdelösungen mit Schwefelsäure nicht das normale Sulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , sondern ein weniger saures im Verhältniss von 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu 5  $\text{SO}_3$  gebildet werde, dessen Studium als einer bisher unbekannten Verbindung sie sich sogar vorbehalten. Auch bei Anwendung von Salzsäure und Salpetersäure trete angeblich der Farbenumschlag bei dem zuletzt erwähnten Molekularverhältniss ein; man dürfe also als Umrechnungs-

<sup>1)</sup> Vgl. d. Z. 1889. 347. Red.

factor für 1 cc Normalsäure nicht 0,01716  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sondern müsse 0,0212 annehmen, worauf dann die Resultate mit der Gewichtsanalyse stimmen sollen.

Dies wäre nun allerdings eine neue Entdeckung und Cross und Bevan hätten es gar nicht nöthig gehabt, sich in der Notiz von 1890 wegen des Überschens der (ihnen augenscheinlich unvollkommen bekannten) Arbeit von Bayer zu entschuldigen, der nach ihnen dasselbe quantitative Resultat wie sie gefunden und auch mit Methyloange gearbeitet haben soll, was aber eben, wie wir gesehen haben, beides nicht der Fall ist. Da nun die Angabe dieser beiden Chemiker weder mit der von Bayer, noch der von Thomson, noch der meinigen (S. 227 d. Z.) stimmte, so habe ich diese Angelegenheit einer neuen Untersuchung unterzogen, in der ich von Herrn Herm. Rey in dankenswerther Weise unterstützt worden bin.

Als Indicatoren habe ich nur Phenolphthalein und Methyloange in Betracht gezogen, nachdem durch meine früheren, von Thomson bestätigten und erweiterten Untersuchungen die Vorzüge derselben vor Lackmus und „Tropäolin“ (d. h. jedem der so benannten Farbstoffe) unzweifelhaft in's Licht gesetzt worden waren. Da die Anwesenheit von Kieselsäure (und ebenso von Kohlensäure) die Arbeit complicirt, so haben wir uns ein reines Versuchsmaterial in folgender Weise hergestellt. Käufliche „reine“ Thonerde wurde in Salzsäure aufgelöst und mehrmals mit Überschuss daran zur Trockne abgedampft, zuletzt immer unter Anwendung des Sandbades. Es wurde dann mit Wasser aufgenommen, die filtrirte Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag durch öfteres Vertheilen in frischem Wasser gründlich ausgewaschen. Die gallertartige Masse wurde dann in chemisch reinem Natronhydrat, aus Natrium dargestellt und durch Abschaben von dem äusseren Aufluge von Natriumcarbonat befreit, unter Anwendung von Wärme und etwas Druck aufgelöst und die entstehende Lösung von reinem Natriumaluminat mit überschüssigem Natronhydrat zu den Versuchen verwendet.

Die Gewichtsanalyse zeigte in zwei Proben 2,820 und 2,816, im Mittel also 2,818 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Liter. Zur volumetrischen Analyse wurden je 10 cc der Lösung benutzt und die Proben theils mit Schwefelsäure, theils mit Salzsäure titirt. Die angewendeten Säuren waren fast genau zehntelnormal; hier sind aber gleich die auf wirkliche Zehntelnormalsäure umgerechneten Zahlen angeführt. Die benutzten Geissler'schen Büretten waren neu calibrirt und die Kugelschwimmer,

verbunden mit sehr feinen Ausflussspitzen, gestatteten Ablesungen auf 0,01 cc zu machen.

1. Titrirung bis zum Verschwinden der Phenolphthaleinfärbung.

A. Mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure.	B. Mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure.
10,58 cc	10,68 cc
10,59	10,62
10,58	10,65
10,55	10,69

Mittel 10,60 cc

als verbraucht für das freie und mit Thonerde verbundene Natron.

2. Titrirung bis zur bleibenden Röthung des Methyloange.

A. Mit $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure.	B. Mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure
27,20 cc	27,13 cc
27,15	27,02
27,20	27,24
27,25	27,21
27,27	27,17
27,21	27,10
27,24	27,22

Mittel 27,19 cc

Davon abzuziehen 10,60

bleibt für Thonerde 16,59 cc

Aus der Formel:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$  leitet sich der Factor 0,0017 für die Umrechnung der cc von  $\frac{1}{10}$  Normalsäure auf g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  her, was also ausmacht:  $16,59 \times 0,0017 \times 100 = 2,8203$  g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Liter. Die Übereinstimmung mit dem Ergebniss der Gewichtsanalyse = 2,818 ist eine äusserst befriedigende, während der Factor von Cross und Bevan:  $16,59 \times 0,00212 \times 100$  das unmögliche Resultat: 3,517  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergeben hätte.

Es ist also durch die von Rey und mir angestellten Versuche erwiesen worden, dass der Farbenumschlag des Methyloange, gerade wie der des von Bayer angewendeten Tropäolins, nicht mit der Bildung einer hypothetischen Verbindung  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$ , sondern mit derjenigen von normalem Aluminiumsulfat,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , zusammenfällt. Es fragt sich nun, wieso wohl Cross und Bevan auf ihre irrige Behauptung gekommen sein mögen. Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass daran die grosse Langsamkeit Schuld ist, mit der die Einwirkung der verdünnten Säure auf das in der Flüssigkeit schwebende oder colloidal gelöste Thonerdehydrat vor sich geht. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich, wie alle anderen Beobachter, dies auch gefunden und hatte vorgeschrieben, zu warten, bis die Farbe 5 Minuten stehen geblieben sei. Aber bei den neuerdings theils von Rey, theils von mir angestellten Versuchen zeigte sich diese Vorschrift als ganz ungenügend. Nach dem ersten Zusatz der Hauptmenge der Säure dauerte es oft eine ganze Stunde, bis die rothe Farbe wieder verschwunden war. Wenn man nun wenige Tropfen Säure zusetzte, so musste man immerhin 10 bis 15 Minuten

oder auch noch länger abwarten, bis das Roth wieder fort war, und zuletzt brauchte es gar einige Stunden dazu. Bei nöthiger Geduld kam zwar schliesslich ein Punkt, wo das Roth auch nach 12stündigem oder längerem Stehen nicht verschwand, und dieser Punkt stimmte mit dem überein, bei welchem die Verbindung  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  gebildet worden sein musste; aber es lag auf der Hand, dass eine so langsam verlaufende Titrirung für die Praxis kaum brauchbar war. Der auffällige Unterschied zwischen diesen und den früheren Titrirungen führte mich dazu, denselben in der Temperatur zu suchen. In der That hatten wir früher in einem sehr stark geheizten, diesmal aber bei ziemlich kaltem Frühjahrswetter in einem ungeheizten Raum gearbeitet. Und als wir nun dazu übergingen, die Flüssigkeiten bei Blutwärme zu titriren, so ging die Titrirung ebenso rasch, wie jede andere vor sich.

Ich habe diese Sache ausführlicher beschrieben, als es sonst nöthig gewesen wäre, um es zu erklären, warum zwei Chemiker von anerkanntem Rufe, wie Cross und Bevan, zu einem zweifelsohne ganz falschen Resultate gekommen sind. Die Wiederauflösung der aus dem Natriumaluminat abgeschiedenen Thonerde ist offenbar eine Function der Zeit, der Temperatur und der Verdünnung. Wenn nicht die Temperatur so hoch gewählt wird, dass die Zeit ein Minimum wird, so kann ein Beobachter, der die rothe Farbe längere Zeit stehen bleiben sieht, leicht auf den Gedanken kommen, dass die Reaction zu Ende sei, lange ehe dies wirklich der Fall ist. Auch die von Cross und Bevan angewendete Modification (Zusatz von Säure bis zu entschiedenem Roth und Zurücktitriren mit Natronlauge) ändert nicht das Mindeste an der Sache; denn vor wie nach wird das suspendirte oder colloidale Thonerdehydrat erst nach längerer Zeit oder aber bei höherer Temperatur von der Säure aufgenommen. Bei höherer Temperatur wird auch der Einfluss der Verdünnung nur unwesentlich sein.

Das von mir in d. Z. S. 227 vorgeschlagene Verfahren wäre also dahin zu ändern, dass man bei mässiger Wärme titirt. Am besten wird man die Titrirung mit Phenolphthalein ganz heiss vornehmen, wobei der Einfluss etwa vorhandener (immer ja nur kleiner) Mengen von Kohlensäure völlig verschwindend klein wird; nach Verschwinden der rothen Färbung liest man die verbrauchte Säure ab, setzt zu derselben Flüssigkeit einen Tropfen Methylorange (ja nicht zu viel!) und titirt weiter, wobei meist die Temperatur von selbst durch den Zufluss

der kalten Säure auf 30 bis 37° sinken wird; nöthigenfalls kühlt man auch etwas ab, oder lässt umgekehrt das Glas an einem warmen Orte stehen. Man titirt, bis der rothe Stich der Flüssigkeit einer bleibend rein gelben Farbe Platz gemacht hat und setzt den Unterschied beider Bürettenablesungen, multiplicirt mit 0,017 für Normalsäure, oder 0,0017 für  $\frac{1}{10}$  Normalsäure = g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wenn es sich nur um technische Bestimmung der Thonerde handelt, kann man etwa anwesende kleine Mengen von Kieselsäure vernachlässigen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mir erlauben, einen Vorwurf richtig zu stellen, welchen Cross und Bevan mir machen (a. a. O. 1889 S. 252), ich habe in meinem „Taschenbuch für Sodafabrikation“ (dessen englische Ausgabe mit Hurter zusammen veranstaltet ist) den Einfluss der Thonerde auf die Werthbestimmung der kaustischen Soda übergangen, indem bei der von mir vorgeschriebenen Titrirung mit Methylorange auch die Thonerde als Soda bestimmt werde. Nun muss zunächst bemerkt werden, dass das „Taschenbuch“ im Jahre 1883 erschienen ist, vor Bekanntmachung der ersten Beobachtungen in diesem Felde, was mich gewiss entschuldigen würde. Aber ich kann weiter gehen und eine Rechtfertigung beanspruchen für alle Fälle, ausser dem des „Bodensatzes“. Nur in diesem kommen irgend grössere Mengen von Thonerde vor (2 bis 3 Proc.); dagegen habe ich in den zahlreichen von mir darauf untersuchten Mustern von käuflichem Ätznatron immer nur unbestimmbare Spuren, in den hochgradigsten Sorten überhaupt gar keine Thonerde gefunden. Wenn man noch dazu berücksichtigt, dass von mir für Methylorange Titrirung in der Kälte vorgeschrieben ist und die erste eintretende Röthung als Endpunkt genommen wird, so verschwindet unter allen Umständen, ausser bei dem „Bodensatz“, der mir vorgeworfene Fehler vollständig, und liegt gar kein Grund vor, den so ausgezeichneten Indicator, das Methylorange, bei Untersuchung des Ätznatrons aufzugeben. Für den „Bodensatz“ mag man Phenolphthalein nehmen und heiss titriren.