Bei gefärbten Wassern lässt sich der Farbenvergleich ohne weiteres nur unvollkommen vornehmen. In diesen Fällen hilft man sich dadurch, dass man eine Wasserprobe mit der angegebenen Menge des Reagenses versetzt, darauf die Flüssigkeit in einer damit nur halb gefüllten Glasstöpfelflasche unter öfterem Schütteln so lange (1—2 Stunden) stehen lässt, bis die durch das Bleisulfid anfänglich verursachte bräunliche Färbung vollständig verschwunden ist. Beim Ausführen der Bestimmung wird dann diese Flüssigkeit als Vergleichsflüssigkeit benutzt.

Die Berechnung des Schwefelwasserstoffgehaltes des Untersuchungswassers gestaltet sich einfach: Da die Sammelflasche kalibriert ist, ergibt sich die bei der Bestimmung benutzte Wassermenge durch Abzug der hinzugefügten Reagensmenge, ferner möge bemerkt werden, dass 1 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 92,26 ccm H_2S (bei 0° und 760 mm Druck) entspricht, unter der Annahme, dass das Molarmolum des Schwefelwasserstoffs 22,16 beträgt.

Ist es nicht möglich, die Schwefelwasserstoffbestimmung an Ort und Stelle auszuführen, so verwendet man zum Nachhausebringen der Wasserproben zweckmäßig die in der Zeitschrift für angewandte Chemie ¹⁾ beschriebene Sauerstoffflasche. Es möge nur nochmals hervorgehoben werden, dass das zu untersuchende Wasser längere Zeit durch die Flasche geleitet werden muss; ferner achte man darauf, dass beim Verschluss der Flasche keine Luftblasen mit eingeschlossen werden. Zur kolorimetrischen Bestimmung wird eine ganze Flasche Wasser verwendet.

Beitrag zur Bestimmung der Chlorionen im Weine.

Von

C. von der Heide und M. Kartschmar.

(Mitteilung aus der Oenochemischen Versuchsstation Geisenheim a. Rh.)

Nach der amtlichen Anweisung soll man zur Bestimmung des Gehaltes an Chlorionen 50 ccm Wein zuerst mit Soda neutralisieren und dann zur Trockne eindampfen; hierauf soll man den Rückstand verkohlen und veraschen und schliesslich in der Asche die Chlorbestimmung gewichtsanalytisch durchführen. Bei diesem Verfahren hat man, da sich der Trockenrückstand während des Verkohlens sehr stark aufbläht, mit

¹⁾ 26, 1563 (1912).

mancher Unannehmlichkeit zu kämpfen, ja mitunter sogar infolge des Übersäumens den Verlust der ganzen Arbeit zu beklagen, besonders wenn es sich um extraktreiche Weine handelt.

Als wir zunächst prüften, ob der Sodazusatz nicht überhaupt unterbleiben könne, ergab sich, dass bei niedrigen Chlorionengehalten (bis zu etwa 5 mg Cl in 100 ccm Wein) durch Weglassung des Sodazusatzes Verluste nicht entstehen, dass aber bei höheren Gehalten stets etwas Chlor verloren geht.¹⁾

Wir beweisen dies durch folgende Versuche:

1. Versuchsreihe.

Zu diesen Versuchen diente ein gewöhnlicher, weisser Tischwein, von dem für jede Bestimmung 100 ccm in Arbeit genommen wurden.

Ver- such	Verfahren	Gefunden Cl g
1.	mit Sodazusatz verascht; AgCl gewichtsanalytisch .	0,0053; 0,0053
2.	ohne " " " " " .	0,0052; 0,0054
3.	" " " " titrimetrisch . . .	0,0052; 0,0051 0,0052; 0,0053
4.	" " " Asche 1/2 Stunde stark ge- geglüht; AgCl titrimetrisch	0,0052; 0,0052 0,0050; 0,0050

Das Chlorsilber wurde für die gewichtsanalytische Bestimmung im Neubauertiegel aufgefangen, bei 130° getrocknet und schliesslich gewogen. Für die titrimetrische Bestimmung wurde die Asche mit Wasser aufgenommen, mit einer gemessenen Menge 1/50-n-Silbernitrat-Lösung versetzt, mit Salpetersäure stark angesäuert und unter Zugabe mit 1/50-n-Rhodanammönlösung zurücktitriert.

Die Versuche zeigen, dass das titrimetrische Verfahren dem gewichtsanalytischen gleichwertig ist.

¹⁾ Auf die Bedeutung dieses Befundes für die Bestimmung des Aschengehaltes chlorreicher Weine möge hier nur hingewiesen werden. Da nach unseren Erfahrungen der Aschengehalt solcher Weine danach stets zu niedrig gefunden wird, muss eine Korrektur angebracht werden, die dem Verluste des Chlores, je nach Umständen auf Chlornatrium oder auf Chlorkalium umgerechnet, entspricht. Der Chlorverlust ergibt sich als Unterschied der Chlorgehalte im Weine und in der Asche.

2. Versuchsreihe.

100 *ccm* Wein enthalten 0,0123 *g* Cl (nach der amtlichen Anweisung bestimmt). Dem Weine wurden steigende Mengen von Natriumchlorid zugesetzt und dann die Veraschung teils mit, teils ohne Sodazusatz durchgeführt. In der Asche wurde das Chlor titrimetrisch ermittelt.

Ver- such	Verfahren	Gefunden Chlor <i>g</i>	Vorhanden Chlor <i>g</i>
5.	ohne Sodazusatz	0,0102; 0,0098	0,0123
6.	" "	0,0146; 0,0151	0,0195
7.	" "	0,0180; 0,0175	0,0267
8.	" "	0,0567; 0,0582	0,0654
9.	mit "	0,0120; 0,0122	0,0123
10.	" "	0,0197; 0,0197	0,0197
11.	" "	0,0267; 0,0270	0,0267
12.	" "	0,0653	0,0654

Nachdem sich also gezeigt hatte, dass unter Umständen bei der Veraschung ohne Sodazusatz Verluste eintreten, versuchten wir das überaus lästige Aufblähen bei der Verkohlung dadurch zu vermeiden, dass wir zur Neutralisation des Weines Kalziumhydroxyd statt Soda verwendeten. Tatsächlich geht hier die Verkohlung und Veraschung sehr ruhig und gleichmäßig von statten, besonders wenn man mit einem reichlichen Kalküberschuss arbeitet. Auch die ermittelten Ergebnisse sind als sehr gut zu bezeichnen. Wir verfahren folgendermaßen:

100 *ccm* Wein werden in einem Platinkessel zum dünnen Sirup eingedampft, dann mit einer reichlichen Menge Kalkbrei versetzt (8—15 *g* Ca(OH)₂) und nunmehr vollständig eingetrocknet.

Hierauf verkohlt man auf einem Asbestnetz und verascht vollständig über freier Flamme. Den Glührückstand nimmt man mit heissem Wasser auf, dekantiert durch ein Filter und wiederholt das Dekantieren 5—6 mal. Das Filtrat fängt man in einem 400 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben auf, in den man gleich zu Anfang 25—50 *ccm* $\frac{1}{50}$ -n-Silbernitratlösung gegeben hat. Nach dieser Behandlung ist die Hauptmenge des Chlors in Lösung gebracht, während sich im Niederschlage nur noch Spuren von Chloriden befinden. Zu ihrer Gewinnung übergießt man den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, (Platinkessel mit Uhrglas bedecken!) dekantiert durch dasselbe Filter und wiederholt diese Be-

handlung, bis der Kalk vollständig in Lösung gegangen ist. Die zurückbleibende Kohle wird auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen. Das Filtrat wird schliesslich in bekannter Weise unter Eisenaunzusatz mit $\frac{1}{50}$ -n-Rhodanlösung zurücktitriert.

3. Versuchsreihe.

100 *ccm* Wein enthalten (nach dem amtlichen Verfahren) 0,0123 g Cl. Der Wein wurde eingeeengt, mit Kalkbrei in reichlichem Überschuss versetzt, eingedampft und verascht. In der Asche wurde der Chlorgehalt titrimetrisch ermittelt.

Bei den Versuchen 14 und 15 wurden bestimmte Mengen Chlor-natrium hinzugesetzt.

Versuch	Gefunden Cl <i>g</i>	Vorhanden Cl <i>g</i>
13.	0,0123; 0,0119	0,0123
14.	0,0195; 0,0192	0,0195
15.	0,0267; 0,0262	0,0267

Obwohl das Veraschungsverfahren mit Kalkzusatz bequemer ist als das mit Sodazusatz, so schien es doch erstrebenswert, die Veraschung gänzlich vermeiden zu können. Wir gingen deshalb dazu über, die Chlorbestimmung direkt im Weine auszuführen. Da die Weine stets mehr oder weniger gefärbt sind, so mussten wir leider zunächst auf das titrimetrische Verfahren verzichten. Allein die direkt im Weine ausgeführte gewichtsanalytische Bestimmung lieferte uns stets zu hohe Resultate, weil sich offenbar dem Chlorsilber organische Stoffe beigesellt hatten.¹⁾

Da sich mithin im Weine direkt weder titrimetrisch noch gewichtsanalytisch die Chlorbestimmung in befriedigender Weise ausführen liess, so suchten wir, es durch eine entsprechende Vorbehandlung zu ermöglichen, auf titrimetrischem Wege zum Ziele zu gelangen, indem wir durch Oxydation die störenden Farbstoffe entfernten. Wir gingen dabei in der Weise vor, dass wir den Wein mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{50}$ -n-Silbernitratlösung, sowie mit Salpetersäure in reichlichem Überschuss versetzten und dann durch Zugabe von fein gepulvertem Kalium-

¹⁾ Vergleiche dazu die Angaben von Haas, Chemiker-Zeitung **22**, 661 (1898).

permanganat in der Siedehitze die organischen Stoffe mehr oder weniger vollständig zerstörten. Schliesslich entfernten wir durch Erhitzen und Zusatz von Harnstoff die Stickoxyde, liessen abkühlen und titrierten mit $\frac{1}{50}$ -n-Rhodanammionlösung zurück.

Das Verfahren gibt befriedigende Werte, wie folgende Zahlen be-
weisen:

4. Versuchsreihe.

Ver- such		Gefunden Cl <i>g</i>	Vorhanden Cl <i>g</i>
16.	{ Weisswein; mit steigenden Mengen NaCl versetzt	0,0119; 0,0112	0,0123 *
17.		0,0293; 0,0296	0,0287
18.		0,0466; 0,0463	0,0464
19.	{ Rotwein; mit steigenden Mengen NaCl versetzt	0,0068; 0,0063	0,0065 *
20.		0,0245; 0,0237	0,0244
21.		0,0423; 0,0420	0,0418

Die mit * bezeichneten Werte sind nach dem amtlichen Verfahren bestimmt; die übrigen berechnet. Nach vielfachen Versuchen, das Permanganatverfahren noch weiter zu verbessern, arbeiteten wir schliesslich folgende Vorschrift aus, die wir wegen ihrer Einfachheit, Eleganz und Genauigkeit allen anderen vorziehen:

100 *ccm* Wein werden in einem 400 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{50}$ -n-Silbernitratlösung in reichlichem Überschuss versetzt. In normalen Fällen, das heisst bei Chlorgehalten bis zu 10 *mg*, genügen 25 *ccm* der Silberlösung (1 *ccm* $\frac{1}{50}$ -n- AgNO_3 = 0,000709 *g* Cl); bei höheren Chlorgehalten verwendet man zweckmässig nur 50 *ccm* Wein und nötigenfalls entsprechend mehr Silbernitratlösung. Gleichzeitig gibt man 2—8 *g* reinsten, insbesondere chlorfreie Tierkohle zu, erhitzt auf dem Drahtnetz und erhält 10—20 Minuten im Sieden. Je tiefer der Wein gefärbt ist, um so mehr Tierkohle ist anzuwenden, bei Weissweinen genügen in der Regel 2—3 *g*; bei Rotweinen verwendet man zweckmässig mindestens 5 *g*). Alsdann gibt man 15 bis 25 *ccm* verdünnte Salpetersäure zu, setzt das Erhitzen noch weitere 10 Minuten fort und filtriert dann durch ein nicht zu kleines Faltenfilter in einen ebenfalls 400 *ccm* fassenden Kolben. Die Kohle und das Filter werden mit etwa 200—300 *ccm* heisser, stark verdünnter Salpetersäure ausgewaschen. Das Filtrat ist in der Regel wasserklar, höchstens mit einem schwachen Stich ins gelbliche. Man lässt abkühlen, gibt

nötigenfalls etwas Harnstoff zu, versetzt mit Eisenalaun und titriert mit $\frac{1}{50}$ -n-Rhodammonlösung zurück.

Hat man 100 *ccm* Wein angewandt, *a ccm* $\frac{1}{50}$ -n-AgNO₃-Lösung vorgelegt und *b ccm* $\frac{1}{50}$ -n-Rhodammonlösung zum Zurücktitrieren verbraucht, so sind enthalten in 100 *ccm* Wein *x g* Chlorionen, wobei $x = (a-b) \cdot 0,000709$.

5. Versuchsreihe.

Ver- such	Art des Weines	Gefunden Cl <i>g</i>	Vorhanden Cl <i>g</i>
22.	Weisswein	0,0056; 0,0056	0,0053 *
23.	derselbe mit NaCl versetzt . .	0,0233; 0,0237	0,0237
24.	" " " " " "	0,0406; 0,0399	0,0404
25.	franz. Rotwein	0,0054; 0,0054	0,0055 *
26.	derselbe mit NaCl versetzt . .	0,0232; 0,0230	0,0232
27.	" " " " " "	0,0425; 0,0410	0,0409
28.	ital. Rotwein	0,0060; 0,0064	0,0059 *
29.	derselbe mit NaCl versetzt . .	0,0244; 0,0241	0,0236
30.	" " " " " "	0,0411; 0,0420	0,0413
31.	ital. Rotwein	0,0042; 0,0046	0,0040 *
32.	derselbe mit NaCl versetzt . .	0,0221; 0,0222	0,0217
33.	" " " " " "	0,0400; 0,0393	0,0394

Die mit * versehenen Werte sind gewichtsanalytisch bestimmt (nach dem amtlichen Verfahren); die übrigen mit Hilfe des erfolgten Kochsalzzusatzes berechnet.

Schliesslich prüften wir noch das Verfahren von P. Dutoit und M. Duboux¹⁾, die das Chlor durch Leitfähigkeitstiteration mit Silbernitrat zu bestimmen vorgeschlagen haben. Die genannten Forscher empfehlen, dazu eine normale Silberlösung zu benützen. Nach unseren Versuchen ist es vorteilhafter mit einer $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung unter Verwendung einer in $\frac{1}{100}$ *ccm* geteilten Bürette zu arbeiten.

6. Versuchsreihe.

Ein Weisswein, dessen Chlorgehalt gewichtsanalytisch und titrimetrisch festgestellt worden war, wurde nach Dutoit und Duboux

¹⁾ L'analyse des vins par volumétrie physico-chimique Lausanne 1912, S. 65—67; vergl. diese Zeitschrift 52, 241.

auf Chlor geprüft. Zu den Versuchen wurden bekannte Mengen Chlornatrium zugesetzt. Titerflüssigkeit: $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung (unter Anwendung einer in $\frac{1}{100}$ ccm geteilten Burette).

Ver- such	Gefunden Cl <i>g</i>	Vorhanden Cl <i>g</i>
34.	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">{</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 5px;"> 0,0070 0,0070 0,0076 </div>	0,0077 gewichtsanalytisch
35.	0,0213; 0,0213; 0,0213	0,0078 titrimetrisch
36.	0,0380; 0,0385	0,0210 berechnet
		0,0384 berechnet

Bei stark zuckerhaltigen Weinen oder Mosten ist es am zweckmäßigsten, den Zucker durch Vergärung mit reingezüchteter Hefe zu entfernen. Den Gärrückstand bereitet man nach dem Veraschungsverfahren unter Zusatz von Kalkbrei zur Chlorionenbestimmung vor. Verhindert der Zusatz eines nicht flüchtigen Konservierungsmittels die Gärung, so bleibt nichts übrig, als den Most oder Wein je nach seinem Gehalt an Zucker in Anteilen von 10—20 ccm unter Kalkzusatz zu veraschen und in den gesammelten Rückständen die Chlorbestimmung durchzuführen.

Über die Fällung des Aluminiumhydroxyds und Trennung desselben von Chrom.¹⁾

Von

W. Jakób.

Die Methoden der Fällung des Aluminiums als Hydroxyd aus alkalischen Lösungen sind weder gut bekannt, noch allgemein anwendbar. Es wird gewöhnlich vermutet, dass der aus alkalischen Lösungen gefällte Niederschlag die Alkalien und die aus den Glaswänden der Gefässe stammenden Silikate mitreisst. Als Gegenbeweis für diese Ansicht könnte die Methode von Allen und Gottschalk²⁾ dienen, welche auf der Einwirkung des Kohlendioxyds auf eine alkalische Aluminiumlösung beruht. Die Resultate dieses Verfahrens sind im Allgemeinen recht brauchbar.

¹⁾ Auszug aus einer der k. k. Akademie der Wissenschaften in Krakau am 2. XII. 1912 vorgelegten Abhandlung.

²⁾ American chemical Journal 24, 292; diese Zeitschrift 44, 711.