Nachteil, dass die Lösung erst im Verlaufe von einigen Tagen zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausserdem bilden sich selbst bei Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln an der Oberfläche der Flüssigkeit, wahrscheinlich infolge zu raschen Wasserentzuges, schwarzbraune Kristallkrusten, nur am Boden der Flüssigkeit einzelne, schön ausgebildete, grosse, glashelle, quadratoktaëdrische Kristalle. Diese sind aber $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Aus dem vorerwähnten Salz, $\text{AgF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, kann man auf folgende Weise das Dihydrat $\text{AgF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. $\text{AgF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur in seinem Kristallwasser. Stellt man das geschmolzene Salz in einen Exsikkator und evakuiert, so scheiden sich etwa nach 1 Stunde grosse, sechseckige Kristalltäfelchen ab. Evakuiert man kontinuierlich, so scheiden sich dünne glashelle Kristallaggregate ab.

Analyse:

Angewandte Substanzen	Gefunden	Berechnet auf $\text{AgF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
0,1765 g	65,86 % Ag	66,22 % Ag
0,1319 g	65,83 % Ag	

Der Körper zersetzt sich beim Trocknen ausserordentlich leicht.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Extraktes im Weine

Von

Dr. Vladimir Njegovan.

(Aus dem kgl. kroat.-slav. Landes-Agrikulturchemischen Institute in
Križevci, Kroatien.)

Die Methoden zur Extraktbestimmung im Weine, welche heute bei der Wein-Analyse verwendet werden, sind bekanntlich mit grossen Mängeln behaftet. Das sogenannte «direkte Verfahren» genügt weder den bescheidensten Ansprüchen der Theorie, noch entspricht es den einfachsten Anforderungen der Praxis, wie das von der Heide und Schwenk¹⁾ dargelegt haben. Die genannten Autoren schlagen deshalb vor, das direkte Verfahren ganz zu verlassen und den Extraktgehalt des Weines mit Hilfe einer Tabelle aus dem spezifischen Gewichte des

¹⁾ Diese Zeitschrift 51, 429 (1912).

entgeisteten Weines zu ermitteln (sogenanntes «indirektes Verfahren»). Dieses indirekte Verfahren scheint mir auch nicht ganz zuverlässig zu sein, da es gewisse Voraussetzungen einschliesst, die nicht für jeden einzelnen Fall mit Sicherheit anzunehmen sind. Die Methode, welche in Frankreich Anwendung findet¹⁾ und welche darin besteht, dass der Wein bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuumexsikkator bis zur Trockene verdunstet und dann über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wird, dürfte zuverlässige Zahlen liefern, sie nimmt aber mindestens 5—6 Tage in Anspruch.

Es war also angezeigt, eine Methode zu finden, bei welcher alle Mängel der bisher angewendeten Methoden fortfielen. Ganz vortreffliche Dienste liefert uns dabei das Natriumsulfat. Wasserfreies Natriumsulfat hat die Eigenschaft, 10 Moleküle Wasser zu binden, das gebildete Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) verwittert im Vakuum über Schwefelsäure in verhältnismässig kurzer Zeit.²⁾

Nach vielen und mannigfachen Versuchen habe ich folgendes Verfahren, welches nur für trockene Weine ohne weiteres gültig ist, ausgearbeitet:

In ein Wägegläschen von 60 mm Durchmesser und 30 mm Höhe werden rund 5 g (auf einer Handwage gewogen) wasserfreies Natriumsulfat gebracht und das Ganze genau gewogen. Durch leises Klopfen mit dem Gläschen auf die Tischplatte bewirkt man, dass das Salz sich gleichmässig auf dem Boden verteilt. In das so vorbereitete Wägegläschen pipettiert man sehr sorgfältig 5 ccm Wein von 15° C., so dass das Natriumsulfat ganz mit Wein benetzt wird. Jetzt stellt man das offene Wägegläschen in einen Vakuumexsikkator, in welchem sich für jede 5 ccm Wein 15 ccm konzentrierte technische Schwefelsäure (66° Bé) befinden. Nach 1—2 Stunden (je nach der Zimmertemperatur) erstarrt die Masse vollständig, und man evakuiert jetzt den Exsikkator mit einer Wasserluftpumpe auf 10—15 mm. Nach 12—14 stündigem Stehen (über Nacht) lüftet man vorsichtig den Exsikkator, indem man trockene Luft einströmen lässt, und verschliesst das Gläschen sorgfältig mit dem Deckel. Die Gewichtszunahme des Wägegläschens, mit 20 multi-

¹⁾ Pacottet: Vinification, Paris 1911.

²⁾ Näheres über die in Betracht kommenden Eigenschaften des Natriumsulfates findet man in der Biochem. Zeitschrift 43, 203 (1912); 54, 78 (1913); diese Zeitschrift 52, 786, 1913.

pliziert, gibt uns den Extraktgehalt des Weines an. Die Wägung kann man nach weiterem zweistündigem Stehen im Vakuum wiederholen. Da das wasserfreie Natriumsulfat hartnäckig kleine Mengen Wasser zurückhält, muss man an der erhaltenen Zahl eine kleine Korrektur anbringen. Die Grösse der Korrektur ermittelt man durch einen blinden Versuch mit destilliertem Wasser (siehe Tabelle).

Zu der eben beschriebenen Methode habe ich noch Folgendes zu bemerken:

Zur Bindung von 5 *ccm* Wasser sind theoretisch 3,95 *g* Natriumsulfat notwendig, um aber eine runde Zahl anzugeben und gleichzeitig die Oberfläche der zu verwitternden Masse möglichst zu vergrössern, habe ich mich für 5 *g* entschieden. Nimmt man 10 *ccm* Wein und 10 *g* Natriumsulfat, so wird die Schicht im Wägegläschen zu dick, und die Verwitterung dauert zu lange. Übrigens habe ich mich überzeugt, dass die Anwendung von nur 5 *ccm* Wein die Genauigkeit der Zahlen nicht beeinträchtigt, wenn man nur vorsichtig und genau pipettiert. Genauer scheint es, bei so kleinen Mengen den Wein in Wägegläschen zu wägen und die gewonnene Extraktzahl auf Gramme Extrakt in 100 *ccm* Wein umzurechnen. Durch vergleichende Versuche habe ich mich überzeugt, dass der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Durch den Fortfall der Wägung des Weines gestaltet sich aber das ganze Verfahren viel einfacher.

Durch Zusammenbringen des wasserfreien Natriumsulfates mit Wasser bildet sich Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), durch dessen Bildungswärme die Temperatur des Gemisches steigt, so dass dasselbe erst nach einiger Zeit erstarrt. Bevor die Masse nicht vollständig erstarrt ist, darf man den Exsikkator nicht evakuieren, da durch das Vakuum die Flüssigkeit ins Sieden gerät und so Verluste durch Verspritzen entstehen können.

Für je 5 *ccm* Wasser habe ich 15 *ccm* Schwefelsäure angegeben. Man würde vielleicht auch mit kleineren Mengen auskommen; da aber technisch konzentrierte Schwefelsäure, welche nachträglich andere Verwendung finden kann, sehr billig ist, kommt die Kostenfrage hier nicht in Betracht.

Als geeignetes Vakuum fand ich 10–15 *mm* (eventuell auch 20 *mm*), da man solches mit einer Wasserstrahlluftpumpe leicht erzielen kann. Etwas schneller geht die Verwitterung bei höherem Vakuum ($< 1\text{ mm}$) vor sich. Die Verwitterung des reinen Glaubersalzes ist in zirka 6 Stunden

beendet. Gegen die praktische Verwendbarkeit so hoher Vakua spricht aber die Tatsache, dass man dafür kostspielige Pumpen notwendig hat, und dass durch die begrenzte Arbeitszeit im Laboratorium die Fertigstellung einer Bestimmung in einem Tage ohnedies nicht ausführbar ist.

Die Verwitterungsdauer verlängert sich, wenn viele Proben in einem Exsikkator zu trocknen sind. Bei meinen Versuchen hatte ich nicht mehr als vier Proben in einem Exsikkator.

Da das Extrakt des Weines hygroskopisch ist, muss man beim Lüften des Exsikkators trockene Luft in denselben einlassen und die Wägung in sorgfältig bedeckten Gläschen vornehmen.

Was die Ursache der Zurückhaltung kleiner Mengen Wassers durch das Natriumsulfat ist, konnte ich bisher nicht ermitteln; so lange aber die Sache nicht aufgeklärt ist, wird man ohne Weiteres die früher erwähnte Korrektur anbringen müssen.

Man könnte dieser Methode vorwerfen, dass sich im Vakuum gewisse Weinbestandteile verflüchtigen und dies die Ergebnisse beeinträchtigen könne. Durch die angestellten Versuche mit wässriger Milchsäure und Essigsäurelösung in den Konzentrationen, in welchen sie im Weine gewöhnlich vorkommen, konnte ich mich überzeugen, dass die Essigsäure unter den angegebenen Verhältnissen vollständig, die Milchsäure dagegen kaum merklich flüchtig ist.¹⁾ Versuche mit 1-prozentiger Glyzerinlösung ergaben, dass das Glyzerin unter diesen Verhältnissen auch nicht flüchtig ist. Wie sich andere Weinbestandteile hier verhalten, habe ich bisher nicht untersucht.

In der Tabelle sind verschiedene bisherige Methoden zur Extraktbestimmung im Weine mit der neuen Methode verglichen. Dasselbst sind auch Versuche über das Verhalten verschiedener Weinbestandteile im Vakuum angegeben.

Die direkte und die indirekte Methode wurden nach der amtlichen Anweisung vom 25. Juni 1896 ausgeführt. Die französische Methode wurde folgendermaßen ausgeführt.²⁾ In ein zylindrisches Gläschen von 50 mm Durchmesser und 20 mm Höhe werden 10 ccm Wein pipettiert und dasselbe in einen Vakuumexsikkator gebracht, welcher auf 68—70 mm evakuiert wird. Nach 4-tägigem Stehen stellt man das Gläschen in einen Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid und wägt nach 1—2 Tagen.

¹⁾ In hohem Vakuum (< 1 mm) scheint die Milchsäure doch etwas flüchtig zu sein.

²⁾ l. c.

Laufende Nr.	Untersuchte Flüssigkeit	Versuche	Extraktzahl nach x-stündigem Stehen im Vakuum							Extrakt nach meinem Ver. mit Korrektur	Extrakt „direkt“	Extrakt „indirekt“	Extrakt im Vakuum	Titration
			10	12	14	16	18	20	22	24				
1.	Dest. Wasser	1. 2.	0,09 0,09	— —	0,08 0,07	— —	0,08 0,07	— —	— —	0,05 0,06	0,00	—	—	—
2.	Essigsäurelösung	1. 2.	0,07 0,07	— —	— —	0,07 0,07	— —	— —	— —	0,08 0,08	0,00	—	—	0,15
3.	Milchsäurelösung	1. 2.	0,42 0,43	— —	0,41 0,43	0,40 0,42	— —	0,39 0,41	— —	0,39 0,39	0,35	—	—	0,35
4.	Glyzerinlösung	1. 2.	1,29 1,44	— —	1,08 1,11	— —	1,06 1,10	— —	— —	1,05 1,09	1,08	0,99	1,02	—
5.	Burgunder (rot) 1903	1. 2.	3,23 4,25	2,42 2,43	2,42 2,42	2,42 2,41	— —	2,42 2,41	— —	2,42 2,42	2,35	2,13	2,35	—
6.	Muskateller (weiss) 1904	1. 2.	2,38 2,38	2,33 2,34	2,32 2,32	2,32 2,32	— —	2,32 2,32	— —	2,32 2,32	2,25	2,01	2,19	—
7.	Fränkischblau (rot) 1905	1. 2.	2,75 2,75	— —	2,73 2,74	— —	2,71 2,71	— —	— —	2,73 2,69	2,66	2,52	2,77	—
8.	Moslauer (weiss) 1907	1. 2.	10,86 9,55	2,47 2,51	2,44 2,45	2,45 2,47	2,43 2,45	— —	— —	2,41 2,43	2,38	2,12	2,34	—
9.	Burgunder (weiss) 1907	1. 2.	2,32 2,27	2,26 2,20	2,22 2,23	2,22 2,24	2,20 2,21	— —	— —	2,21 2,21	2,15	1,97	2,21	—
10.	Malagawein	1. 2.	— —	— —	21,58 23,89	21,50 21,82	— —	21,42 21,62	21,31 21,46	— —	?	—	20,16	—

Bei süßen Weinen, sowie bei anderen Flüssigkeiten wie Bier, Milch u. s. w. liefert die angegebene Methode nicht so präzise Werte; ich hoffe aber, durch geeignete Modifikationen das Verfahren auch für diese Flüssigkeiten brauchbar zu machen, eventuell dasselbe auch auf andere Substanzen (Butter, Honig und ähnliche) auszudehnen.

Ein schnelles Verfahren zur quantitativen Nickelbestimmung auf kolorimetrischem Wege.

Von

Dr.-Ing. V. Lindt.

Unter den bis jetzt bekannten Verfahren der Nickelbestimmung wird man die von Neumann¹⁾ speziell für die Nickelstahlanalyse angegebene elektrolytische Ausfällung wohl als die für eine rasche Betriebskontrolle geeignetste bezeichnen können, da sie in verhältnismäßig kurzer Zeit zu hinreichend genauen Resultaten führt²⁾. Mit der fortschreitenden Entwicklung der Industrie hat sich aber im Laufe der Zeit, wie aus Anfragen aus der Praxis geschlossen werden muss, das Bedürfnis herausgestellt, den Nickelgehalt erschmolzener Chargen noch rascher als bisher ermitteln zu können. Das angegebene Verfahren scheint also, was die rasche Ausführbarkeit anbelangt, nicht mehr recht zu genügen. Ausserdem wird es in Fällen, wo eine grössere Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig auszuführen ist, wegen der Verwendung von Platingefässen, die jetzt sehr hoch im Preise stehen, nicht immer anwendbar sein. Für die Bestimmung des Nickels in anderen nickelhaltigen Erzeugnissen oder in Erzen existieren nicht so rasch ausführbare Verfahren wie das oben genannte. Aus diesen Gründen wurde der Versuch gemacht, ein den gesteigerten Ansprüchen der Betriebskontrolle besser entsprechendes Verfahren auszuarbeiten, das auch gleichzeitig zur Analyse sonstiger nickelhaltiger Substanzen herangezogen werden kann. Dabei schien es angezeigt, einen Weg einzuschlagen, der schon bei der Bestimmung anderer Elemente zu guten

¹⁾ Chemiker-Zeitung 22, 731 (1898).

²⁾ Anm. Inzwischen ist mir mitgeteilt worden, dass auch eine sehr rasche Nickelbestimmung existiert, die auf der Titration mit Cyankalium beruht. Trotzdem glaube ich, auch obiges Verfahren bekannt geben zu dürfen.
D. Verf.