

Wie aus Tabelle 8 zu erkennen ist, ist die Cellon-film-Verleimung im Gegensatz zu der Tegofilm-Verleimung weitgehend unabhängig vom Wassergehalt der Furniere, der nach unten den Wert von 0 erreichen darf. Da die Acetylcellulose in Wasser unlöslich ist, wird sie nicht wie der Tegofilmbelag vom Wasser fortgenommen. Aus diesem Grund scheint ein abnorm

Tabelle 9.

Biegefähigkeit und Leimfestigkeit nach Biegung. Verleimung mit Cellonfilm Nr. 1073 a von 0,07 mm Stärke. Leimungsduer 5 min. Temperatur 120—125°. Druck 20 kg/cm<sup>2</sup>. Probstäbe 20 mm breit, 200 mm lang. Anfangsbiegeradius 60 mm.

| Holzart                 | Sperrholz-dicke mm | Bruchbiegeradius längs der Faser        | Scherfestigkeit kg/cm <sup>2</sup> quer der Faser         | Scherfestigkeit kg/cm <sup>2</sup> |      |                         |
|-------------------------|--------------------|---|---|------------------------------------|------|-------------------------|
|                         |                    |   |   | vor Biegung trock.                 | naß  | nach Biegung trock. naß |
| Birke<br>0,48×0,48×0,48 | 1,31               | 20 mm<br>(15 faches d. Sperrholz-dicke) | 10 mm<br>(7,5 faches d. Sperrholz-dicke noch nicht gebr.) | 33,7                               | 18,1 | 33,5 17,0               |
| Buche<br>0,65×0,65×0,65 | 1,76               | 30 mm<br>(15 faches d. Sperrholz-dicke) | 10 mm<br>(5,5 faches d. Sperrholz-dicke)                  | 34                                 | 20,8 | 34 20,3                 |

hoher Wassergehalt der Furniere nur dann zu stören, wenn durch die Erhitzung über 100° Blasenbildung auftritt.

Wie zu erwarten, sind die mit Acetylcellulosefilmen verleimten Platten durch besonders gute elastische Eigenschaften ausgezeichnet (vgl. Tabelle 9). Die Prüfung (vgl. S. 235) erfolgte an Birken- und Buchenfurnieren nach fünftägiger Lagerung der verleimten Platten.

Im allgemeinen sei zum Schluß bemerkt, daß die Filmverleimungen ohne Frage bei genauer Einhaltung, also laufender Kontrolle der geschilderten Bedingungen, bedeutende Vorteile bieten. Sie erfordern aber auch größere Ebenheit und Gleichmäßigkeit der Oberfläche der Preßplatten und Gleichmäßigkeit der Beheizung in allen ihren Teilen, als dies bei Naßverleimungen der Fall ist. —

Den Herren Dr. Heidrich, Dr. Wiemann und Dr. Graf Triangi bin ich für die Durchführung der Versuche, von denen nur ein kleiner Teil hier veröffentlicht werden konnte, zu bestem Dank verpflichtet.

[A. 22.]

### Analytisch-technische Untersuchungen

#### Zur colorimetrischen Wolframbestimmung.

Von Dr. G. HEYNE,

Studien-Gesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.

(Eingeg. 9. Februar 1931.)

Zur Bestimmung von Wolfram mengen von der Größenanordnung von 0,1 mg sind die bisher vorgeschlagenen Arbeitsweisen<sup>1)</sup> wenn überhaupt, so nur mit Schwierigkeit zu verwenden.

Möglichkeiten zu einem einfachen colorimetrischen Bestimmungsverfahren boten sich einerseits in den Farbreaktionen, die Wolframate, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Phenolen, zumal Phenol und Hydrochinon, geben<sup>2)</sup>, andererseits in der Färbung von Wolframsäure mit Rhodamin B<sup>3)</sup>. Die erste dieser Reaktionen ist inzwischen von de Boer zur quantitativen Untersuchung von Glühlampenbeschlägen verwendet worden<sup>4)</sup>, ohne daß er die Analysemethode eingehender beschrieben hat. Die Rhodaminmethode ist, soweit sich feststellen ließ, nur qualitativ verwertet. Vor kurzem hat auch A. Petrowski eine colorimetrische Wolframbestimmung, beruhend auf der Rotfärbung phosphorsäurehaltiger Wolframlösung durch metallisches Blei, beschrieben<sup>5)</sup>.

Es sollen hier nur die eigene Arbeitsweise und Erfahrungen mit der Hydrochinon- und Rhodaminmethode geschildert werden.

Um die Hydrochinonfärbung hervorzurufen, wird die Wolframsäure, die z. B. in stark verdünnter ammoniakalischer Lösung vorliegt, mit einer gemessenen kleinen Menge Kalilauge (0,5 cm<sup>3</sup> 10%iger Lösung) versetzt, ein-

gedampft und mit 0,55 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure bis zum Rauchen erhitzt. Färbt sie sich dabei braun, so wird sie durch einige Körnchen Kaliumpersulfat entfärbt. Nach diesem Zusatz muß weiter erhitzt werden, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, also das Persulfat sich völlig zersetzt hat. Die wasserhelle Lösung von Wolframsäure in Schwefelsäure läßt man im Exsikkator völlig erkalten und versetzt sie dann mit 1 cm<sup>3</sup> Hydrochinon-schwefelsäure (10 g Hydrochinon auf 100 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure), röhrt um und bringt sie in ein Glasröhrchen mit eingeschliffenem Stopfen (Dmr. 12 mm, Länge 60 mm). Je nach der vorhandenen Menge Wolfram wird bei dem Hydrochinonzusatz die Lösung mehr oder weniger rot. Im allgemeinen steht ein Colorimeter mit schwefelsäurefestem Aufnahmegeräß nicht zur Verfügung. Will man also aus dieser Rottfärbung zahlenmäßig das Wolfram ermitteln, so muß man die durch bekannte Mengen Wolfram hervorgerufenen Färbungen in gleichen Glasröhrchen mit der Analysenlösung vergleichen. Für die Vergleichslösung werden 63 mg WO<sub>3</sub> in 25 cm<sup>3</sup> 10%iger Kalilauge gelöst, zur Trockne gedampft, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in einen 50-cm<sup>3</sup>-Meßkolben überführt und mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Marke angefüllt. 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung enthält 1 mg W. Davon werden abgestufte Mengen von 0,02 bis 0,1 cm<sup>3</sup> in Glasröhrchen, wie oben beschrieben, gebracht, mit einer Lösung von Kaliumsulfat in konzentrierter Schwefelsäure (16 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst und mit der gleichen Säure zu 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt) auf 0,5 cm<sup>3</sup> ergänzt<sup>6)</sup> und mit je 1 cm<sup>3</sup> Hydrochinon-schwefelsäure versetzt.

Die gefärbten Lösungen werden im durchfallenden Lichte verglichen (sie halten sich etwa einen Tag). Die

<sup>1)</sup> Zusammengestellt in A. Rüdisüle: Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. II, S. 184, Bern 1913, und R. B. Moore: Die chemische Analyse seltener technischer Metalle, S. 128—132. Übersetzt von H. Eckstein, Lpz. 1927.

<sup>2)</sup> M. E. Defacqz, Compt. rend. Acad. Sciences 123, 308—310 [1896]; s. a. R. D. Hall u. E. F. Smith, Proceed. Amer. Phil. Soc. 44, 177 [1905].

<sup>3)</sup> Eegri'e, Ztschr. analyt. Chem. 70, 400—403 [1927].

<sup>4)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 979—983 [1929].

<sup>5)</sup> Shurnal chimicheskoi Promyschlennosti 7, 905—907 [1930], durch Chem. Ztrbl. 1930, II, Bd. 101, S. 2924.

<sup>6)</sup> Der Zusatz von Schwefelsäure ist hier etwas knapper bemessen als bei der Analysenlösung, da bei dieser mit einem geringen Verlust beim Abrauchen gerechnet werden muß.

Farbunterschiede sind bei den schwach gefärbten Lösungen am deutlichsten.

Die Schwefelsäurelösung darf nicht Wasser anziehen, weil sonst die Färbungen blasser werden. Das Hydrochinon muß beim Ansetzen seiner Lösung weiß oder höchstens schwach röthlich sein, da man andernfalls dunkle Lösungen erhält, die bei der Farbvergleichung stören. Auf diese Weise durchgeführte Bestimmungen weichen höchstens um 10—20% der vorhandenen Wolframmenge voneinander ab.

Geringe Mengen Alkalien und Phosphorsäure stören die Färbungen nicht, ebensowenig Nickel. Nitrat müssen vor dem Hydrochinonzusatz restlos zerstört werden. Es stören ferner Eisen (3), Titan (4)<sup>7</sup>), Niob, Chromate, Perrhenate<sup>8</sup>) und Molybdate. Die Molybdate färben in konzentriert schwefelsaurer Lösung je nach den Versuchsbedingungen rot, braun oder blau. Wolfram neben Molybdän oder auch Wolfram und Molybden gemeinsam mit Hydrochinon zu bestimmen, ist also ohne weiteres nicht möglich.

Dagegen bewährt sich in diesem Falle die andere oben erwähnte Wolframfarbreaktion mit Rhodamin B besser. Eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Wolframatlösung läßt die Farbe einer solchen Lösung von gelbrot fluoreszierend nach violett umschlagen, wobei die Fluorescenz zurücktritt, und zwar um so ausgesprochener, je mehr Wolfram vorhanden ist. Salzsäure stört nur in ganz großem Überschusse, Natriumchlorid und -silicat stören nicht. Molybden gibt zwar die gleiche Reaktion, aber erst, wenn es in 10- bis 20mal höherer Konzentration vorliegt. Ist also weniger Molybden als Wolfram vorhanden, so läßt sich eine Wolframbestimmung nach dieser Methode durchführen. Bei größeren

<sup>7)</sup> Defacq, a. a. O.; Carnot u. Goutal, Compt. rend. Acad. Sciences 125, 75 [1896].

<sup>8)</sup> Alterthum, A gte, Becker, Heyne u. Moers, Ztschr. anorgan. allg. Chem., im Druck.

Molybdenmengen sind diese für sich nach einer geeigneten colorimetrischen Methode<sup>9</sup>) zu bestimmen und der gefundene Wolframwert entsprechend zu korrigieren.

Zur quantitativen Wolframbestimmung wird die zu untersuchende eben sauere Lösung auf 0,5 cm<sup>3</sup> gebracht, mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure stärker angesäuert und mit 2 cm<sup>3</sup> Rhodamin-B-Lösung (0,1 g auf 1 l Wasser) versetzt. Ebenso werden Vergleichslösungen mit abgestuften Wolframmengen angesetzt. Verglichen wird im durchfallenden oder auffallenden Lichte.

Die Bestimmung des Wolframs auf diesem Wege ist nicht so scharf wie die mit Hydrochinon. Die Genauigkeit beträgt schätzungsweise 20—33%. Die Färbung ist an der Luft stundenlang haltbar. Nach einigen Tagen setzen sich violette Flocken ab, beim Kochen schon in wenigen Minuten.

Ist diese Bestimmungsweise auch weniger empfindlich, so hat sie vor der erstgenannten außer der geringen Möglichkeit zu Störungen noch den Vorteil, daß in wässriger und nicht in konzentriert-schwefelsaurer Lösung gearbeitet wird.

Nach den angegebenen Arbeitsweisen konnte die Wolframmenge bestimmt werden, die von hellglühenden Wolframdrähten verdampft und sich auf den Gefäßwänden niederschlägt. So wurde vielfach die Menge des Wolframs an der Glockenwand geschwärzter Glühlampen gemessen. Es handelt sich dabei um Mengen von einigen hundertstel Milligramm bis zu etwa 1 mg. So wurde in drei sehr schwach geschwärzten Glocken von verschieden lange gebrannten Nitrallampen von 40 W 220 V gefunden: 0,048, 0,035 bzw. 0,040 mg/W; in mittelstark geschwärzten Glocken derselben Type: 0,065, 0,070 bzw. 0,082 mg/W; in stark geschwärzten: 0,15, 0,14 bzw. 0,16 mg/W. [A. 20.]

<sup>9)</sup> Die neuen Methoden sind referiert von Schröder, Ztschr. analyt. Chem. 74, 122—131 [1928].

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Fachausschuß für die Forschung in der Lebensmittelindustrie.

Berlin, 5. März 1931.

Der vor kurzem beim Verein Deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker gegründete Fachausschuß für die Forschung in der Lebensmittelindustrie hielt im Hause des Vereins Deutscher Ingenieure unter Vorsitz von Prof. L und von der Tierärztlichen Hochschule Hannover seine erste Tagung ab, auf der in einer Reihe von Vorträgen gezeigt wurde, was auf den bisher in Angriff genommenen Arbeitsgebieten der Fleisch-, Fisch- und Milchwirtschaft durch Zusammenarbeit von Technik und Wissenschaft erreicht werden kann. Als weitere Gebiete sollen in den Forschungsbereich Fragen der Eier-, Geflügel-, Obst- und Gemüsewirtschaft einbezogen werden. —

Reg.-Rat Dr. Merres, Berlin: „Das Lebensmittelgewerbe einst und jetzt.“

Von einem Lebensmittelgewerbe im eigentlichen Sinn kann man bis ins Mittelalter hinein noch kaum sprechen. Erst um das 12. Jahrhundert hat es sich herausgebildet. Urkundlich nachgewiesen sind Metzger erst im 13. Jahrhundert, Bäcker noch später, Bierbrauerzünfte finden wir erst im 14. Jahrhundert erwähnt. Als weitere Gewerbe wurden die Käserei und die Kellerwirtschaft betrieben. Eine besondere Stellung nahm die Müllerei ein. Solange die Lebensmittel von den Verbrauchern selbst in der eigenen Wirtschaft hergestellt wurden, konnte dies uneingeschränkt von obrigkeitlichen Vorschriften erfolgen. Mit der Entwicklung des Verkehrs von Lebensmitteln wurde aber auch eine behördliche Überwachung notwendig, und so sind uns schon aus dem Mittelalter eine Reihe von lebensmittelpolizeilichen Vorschriften überliefert, die meist örtlichen

Charakter zeigen. Die Kontrolle und die Überwachung der Vorschriften lag hauptsächlich in den Händen der Zünfte. Im 19. Jahrhundert entstanden verschiedene Großindustrien zur Herstellung und Zubereitung von Lebensmitteln, die früher im Haushalt bereitet wurden. Hierher gehört die Obst- und Gemüsekonservenindustrie. Das Metzgergewerbe wird auch heute noch zum großen Teil handwerksmäßig betrieben, zum Teil aber auch schon in Großindustrien. Die früher nur in landwirtschaftlichen Betrieben vorgenommene Behandlung und Verarbeitung der Milch wird heute in Großmolkereien und Milchhöfen durchgeführt, deren Ausbildung auch durch die Fortschritte der Technik möglich wurde, so durch die Einführung der Tiefkühlanlagen, der Maschinen zur Erzeugung von Kälte, der maschinell bewegten Fässer zur Buttererzeugung usw. Zum Schluß verweist Vortr. auf die Bedeutung des neuen Lebensmittelgesetzes, das die Bahu freigemacht hat für den Erlaß von Ausführungsbestimmungen, durch die der Verkehr mit den einzelnen Lebensmitteln geregelt wird. —

Ministerialdirektor Prof. Dr. v. Ostertag, Stuttgart: „Fragen der Industrialisierung des Milchwirtschaftsbetriebs vom Standpunkt der Milchhygiene aus betrachtet.“

An vier Beispielen will Vortr. zeigen, wie Industrie und Technik zur Milchhygiene beitragen können. Vom Standpunkt der Milchhygiene sind die Fragen der „Aufstellung“ der Milchkühe im Kurzstand, der Wirkung von Melkmaschinen, der Auswendung der Kälte in der Milchwirtschaft und der Erhitzungsanlagen zur längeren Frischerhaltung und zur Brauchbarmachung der Milch (bei bestimmten Krankheiten der Milch liefernden Tiere) von grundlegender Bedeutung. Eine saubere Milchgewinnung ist nur bei Aufstellung der Kühe auf den Kurzständen gewährleistet. Der Milchschmutz besteht in der Hauptsache aus Kuhkot und Kuhharn neben Casein, Fett usw. Durch die Herstellung von Kurzständen wird der Kot möglichst