

Autolysate konnte früher mit einiger Ausbeute nur auf adsorptivem Wege erreicht werden. Die reinsten Präparate standen aber schließlich nur in sehr geringer Menge zur Verfügung, so daß außer den Zahlen der Mikronanalysen keine weiteren Anhaltspunkte für den chemischen Charakter des Enzyms gewonnen werden konnten. Bei der Übertragung der Adsorptionsmethoden ins Große haben sich erhebliche Schwierigkeiten herausgestellt, die einmal in der Herstellung großer Mengen gleichmäßiger Adsorptive liegen, zum andern aber in der Schwierigkeit der Verdampfung großer Flüssigkeitsmengen bei niedriger Temperatur begründet sind. Man wird also in Zukunft Fällungsmethoden, die das Enzym erfassen, den Vorzug geben. Zurzeit ist es wichtig, geeignete und möglichst selektiv wirkende Fällungsmittel

für solche Zwecke herauszufinden. Bei Fructosidase und Malzamylase hat sich Tannin außerordentlich bewährt<sup>36)</sup>. Auch bei der  $\beta$ -Glucosidase des Mandelkerns sind durch Anwendung von Tannin und Silberoxyd erhebliche Erfolge erzielt worden<sup>37)</sup>. Diese Fortschritte berechtigen zu der Hoffnung, schließlich doch zu einer so weit angereicherten Substanz zu gelangen, um dann mit Hilfe chemischer Methoden einen Einblick in das Molekül des Enzyms und den Wirkungsmechanismus zwischen Enzym und Substrat zu gewinnen. [A. 44.]

<sup>36)</sup> Weidenhagen, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 81, 501 [1931].

<sup>37)</sup> Helferich u. Mitarbeiter, Ztschr. physiol. Chem. 208, 95; 209, 272 [1932].

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Potentiometrische Methode zur Trennung von Chrom und Wolfram, insbes. zu ihrer Bestimmung in Chrom-Wolfram-Stählen.

Von Prof. Dr. H. BRINTZINGER und Dr. E. JAHN.

Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.

(Eingeg. 13. Januar 1931.)

Die von uns vor einiger Zeit beschriebene fällungsanalytische potentiometrische Methode<sup>1)</sup> zur Einzelbestimmung von Wolframat und Chromat durch Titration mit Bariumchloridlösung, wobei als Indikatorelektroden ein Wolframdraht bzw. ein verchromter Draht angewandt werden, legte den Gedanken an ein auf dieser Grundlage beruhendes Trennungsverfahren für Wolframat und Chromat nahe. Ein solches Verfahren würde für die angewandte analytische Chemie, insbesondere für die quantitative Untersuchung von Chrom-Wolfram-Stählen von großer Bedeutung sein.

Die Durchführbarkeit einer solchen Methode hatte von vornherein eine große Wahrscheinlichkeit für sich, da Bariumchromat und Bariumwolframat verschieden schwer löslich sind und unter den Bedingungen der Analyse ein Einbau von Bariumwolframat in das Kristallgitter des schwerer löslichen, also zuerst ausfallenden Bariumchromats nicht anzunehmen war.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß die neutrale, Chromat und Wolframat enthaltende Lösung mit Bariumchloridlösung titriert wurde, wobei als Indikatorelektrode für die zuerst erfolgende Reaktion  $\text{Ba}^{++} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{BaCrO}_4$ , ein verchromter Draht<sup>2)</sup> bzw. Stab diente; diese Elektrode wurde nach dem ersten Potentialsprung gegen einen die nun einsetzende Reaktion  $\text{Ba}^{++} + \text{WO}_4^{2-} = \text{BaWO}_4$  anzeigenenden Wolframdraht<sup>3)</sup> ausgetauscht, worauf die Titration bis zum zweiten Potentialsprung fortgesetzt wurde. Als Vergleichselektrode diente dabei eine  $\text{Hg}/\text{Hg}_2$ -Kalomelelektrode. Der Verbrauch an Maßflüssigkeit vom Beginn der Titration bis zum ersten Potentialsprung entspricht dann der vorhandenen Menge des Chromats, der Verbrauch vom ersten bis zum zweiten Potentialsprung der Menge des Wolframat. Notwendig für eine gute Potentialeinstellung ist gute Temperaturkonstanz der zu titrierenden Flüssigkeit. Wir hielten während der ganzen Titration die Temperatur auf 85° konstant mit Hilfe eines

in die Lösung eintauchenden, als Thermoregulator geschalteten Thermometers, der einen den Titrierbecher umfassenden elektrischen Heizofen mit sehr geringer Wärmekapazität steuert.

Eine derartige Titration ist in Tab. 1 und Abb. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

cm <sup>3</sup>	Teilstriche Differenz		Teilstriche Differenz	
	am Meßdraht	auf 1 cm <sup>3</sup> ber.	am Meßdraht	auf 1 cm <sup>3</sup> ber.
0,0	125		4,0	183,5
1,0	125		8,0	185
2,0	125		10,0	186
2,5	125		11,0	188
2,7	126		11,1	189,5
2,75	127	20	11,12	191
2,77	129,5	50	11,14	192,5
2,78	132,5	60	11,15	194
2,79	149	1 650	11,16	197
2,80	150	100	11,17	208
2,82	150,5	25	11,20	209
2,84	151,5		11,4	212
2,90	153		12,0	214
3,0	154		14,0	217
4,0	156			

Elektrodenwechsel!

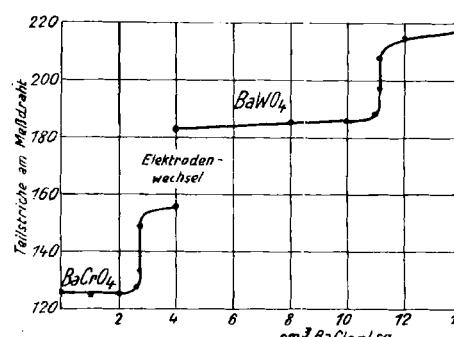


Abb. 1. Titrationsverlauf bei der unter Elektrodenwechsel durchgeführten Trennung von Chromat und Wolframat.

Im Verlauf unserer Untersuchungen zeigte sich, daß die gemeinsame Titration von Chromat und Wolframat auch durchgeführt werden kann, wenn beide Elektroden gleichzeitig in die Flüssigkeit eintauchen. Man spart sich auf diese Weise das Herausnehmen und Abspülen der Chromelektrode und das Einsetzen der Wolframelektrode während der Titration.

<sup>1)</sup> H. Brintzinger u. E. Jahn, Ztschr. analyt. Chem. 94, 396 [1933].

<sup>2)</sup> Als Chromelektrode eignen sich matt verchromte Stahldrähte sowie nach dem Verfahren der elektrochemischen Abteilung von Siemens u. Halske schwarz verchromte Stahldrähte.

<sup>3)</sup> Es ist vorteilhaft, den Wolframdraht vor Gebrauch schwach auszuglühen.

Den Verlauf einer solchen Titration zeigen Tab. 2 und Abb. 2.

Tabelle 2.

cm <sup>3</sup>	Teilstriche		Teilstriche	
	am Meßdraht	Differenz auf 1 cm <sup>3</sup> ber.	am Meßdraht	Differenz auf 1 cm <sup>3</sup> ber.
0,0	130,0		4,0	153,0
1,0	132,0		8,0	156,0
2,0	132,0		10,0	158,5
2,5	132,5		11,0	159,0
2,7	133,5		11,1	160,0
2,75	133,0		11,12	161,0
2,77	132,0	2 150	11,14	162,0
2,78	131,5		11,15	165,0
2,79	153,0		11,16	179,5
2,80	153,0		11,17	179,5
2,82	153,5		11,20	180,0
2,84	153,0		11,4	182,0
2,90	152,0		12,0	183,5
3,00	152,5		14,0	184,5

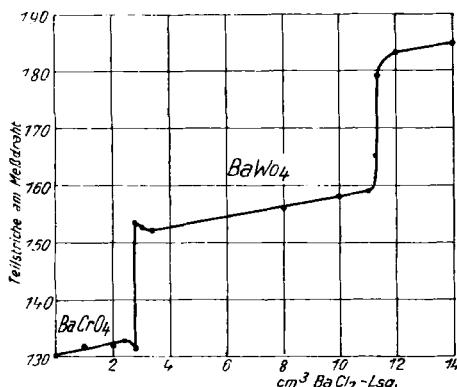


Abb. 2. Titrationsverlauf bei der Trennung von Chromat und Wolframat unter gleichzeitiger Anwendung einer Chrom- und einer Wolframelektrode.

Bei beiden Arten der Titration sind die Potential-sprünge, die die quantitative Ausfällung von  $\text{BaCrO}_4$  sowie von  $\text{BaWO}_4$  anzeigen, sehr deutlich.

In der Tab. 3 sind einige Beleganalysen aufgeführt, beide Arten der neuen Methode wurden jeweils angewandt.

Tabelle 3.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Vorhanden	{ mg Cr: 5,20	5,20	5,20	5,20	10,40	10,40	20,80	20,80
	{ mg W: 36,80	36,80	73,60	73,60	18,40	18,40	18,40	18,40
Ge-funden	{ mg Cr: 5,19	5,19	5,18	5,19	10,40	10,38	20,81	20,78
	{ mg W: 36,65	36,72	73,63	73,63	18,33	18,39	18,33	18,33

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Verein Deutscher Lebensmittelchemiker.

31. Hauptversammlung. Würzburg, 11. und 12. Mai 1934.

Vorsitzender: Prof. Dr. Nottbohm.

Im Eingang seiner Begrüßungsrede wies der Vorsitzende darauf hin, daß es drei Probleme seien, die der diesjährigen Tagung das Gepräge geben, nämlich 1. die Form der Lebensmittelgesetzgebung, 2. die Vereinigung der Lebensmittelkontrolle, 3. die Ausbildung der Lebensmittelchemiker.

Den Lebensmittelchemikern falle die Aufgabe zu, an der Ernährung des Volkes an entscheidender Stelle mitzuarbeiten und den Verkehr mit Lebensmitteln so zu überwachen, daß der Verbraucher vor Schaden bewahrt bleibt und sich der Handel mit Lebensmitteln in geordneten Bahnen abspielt. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, genüge es, wenn die Gesetzgebung durch einfache Bestimmungen über die regelmäßige Beschaffenheit der Lebensmittel und durch kurze Angaben über das, was jeweils als Verfälschung zu gelten hat, die Ziele und den Umfang der Lebensmittelüberwachung klar umrissen hätte. Hierüber sei man aber weit hinausgegangen,

Wir bestimmen nach der neuen Methode den Chrom- und Wolfram-Gehalt von Chrom-Wolfram-Stählen auf folgende Weise: Eine abgewogene Menge des Stahls wird durch Salzsäure und Wasserstoffperoxyd (oder durch Königswasser) in Lösung gebracht. Die Lösung, die Flocken von Wolframsäure und evtl. von Kieselsäure enthalten kann, ist weitgehend einzuziehen, um die Menge der Salzsäure zu verringern. Die eingezogene, kalte Lösung wird nun mitsamt den Flocken langsam zu einer Lösung von Ammoniak und Wasserstoffperoxyd gegeben, es bilden sich die löslichen Verbindungen Ammoniumchromat und Ammoniumwolframat, während Eisenhydroxyd, Mangandioxydhydrat und die etwa vorhandene geringe Menge von Kieselsäure als flockiger Niederschlag ausgefällt werden. Man filtriert vom Niederschlag ab, wäscht aus und fällt den Niederschlag noch einmal um durch Lösen in möglichst wenig Salzsäure und erneutes Fällen mit Ammoniak und Wasserstoffperoxyd, wodurch die vom Niederschlag etwa zurückgehaltenen Spuren von Chromat und Wolframat in Lösung gehen. (Der abfiltrierte Niederschlag kann in Säure gelöst werden, in der Lösung können Eisen und Mangan titrimetrisch ermittelt werden.) Die vereinigten, Chromat und Wolframat enthaltenden Filtrate werden kurze Zeit erhitzt, um das noch vorhandene Wasserstoffperoxyd zu zerstören und um den Ammoniaküberschuß zu vertreiben. Dann wird die Lösung in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, dem aliquote Teile zur Titration entnommen werden. Es erweist sich in diesem Falle, d. h. bei Anwesenheit einer gewissen Menge von Ammoniumsalz, als günstig, der zu titrierenden Lösung einige cm<sup>3</sup> Alkohol zuzugeben. Man titriert mit einer Lösung von Bariumchlorid als Maßflüssigkeit bei einer konstanten Temperatur von 80 oder 85°. Vorteilhaft ist es, zuerst eine Vortitration zur Ermittlung der ungefähren Lage der Potentialsprünge auszuführen, wobei jeweils Portionen von 0,5 cm<sup>3</sup> der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zugegeben werden. Dann wird fein austitriert mit Zugaben von 0,01 cm<sup>3</sup>  $\text{BaCl}_2$ -Lösung in der Nähe der Potentialsprünge.

Von den verschiedenen auf Chrom und Wolfram untersuchten Chrom-Wolfram-Stählen sei als Beleg folgendes Analysenbeispiel angegeben:

Nach den bisherigen Methoden ermittelt: Cr: 4,47%, W: 16,24%.  
Nach der neuen Methode gefunden: Cr: 4,47%, W: 16,31%.

[A. 10.]

was zur Folge gehabt habe, daß es schwer sei, sich in der Fülle von Gesetzen und Verordnungen zurechtzufinden. Der Verein fühle sich deshalb verpflichtet, die reichen und wertvollen praktischen Erfahrungen, die ihm zur Verfügung stünden, einzusetzen, um der stark ins theoretische Fahrwasser geratenen Lebensmittelgesetzgebung einen Weg zu zeigen, der die Wirklichkeit hinreichend beachte. Diese Gesetzgebung dürfe nicht weiterhin als Sondergebilde bestehen, sondern müsse sich als feste Stütze in den lebendigen Organismus des deutschen Volksstaates einreihen.

Eine grundsätzliche Ordnung hinsichtlich der Durchführung der Lebensmittelpolizei könne nur durch eine völlig gleimäßige Handhabung im ganzen Reiche erzielt werden. Die mit aller Energie vorgetriebene Schaffung des Einheitsstaates biete eine günstige Gelegenheit, die Lebensmittelkontrolle zu vereinheitlichen und die dafür notwendigen Einrichtungen vollständig zu verstaatlichen.

Im Zusammenhang hiermit gelte es, die Ausbildung der Lebensmittelchemiker den Bedürfnissen der Lebensmittelpolizei anzupassen und dementsprechend zu ergänzen.

Prof. Nottbohm begrüßte sodann Direktor Dr. Köpke vom Reichsgesundheitsamt als Vertreter des Reichsministeriums des Innern und des Reichsgesundheitsamts, Ministerialrat Dr.