

Reaktion noch schwach sauer ist, und andererseits aus der schädlichen Wirkung, welche selbst kleine Alkaliüberschüsse beim Neutralisieren und Stehenlassen auf die Löslichkeit haben, wonach es eher anzunehmen ist, daß die Bildung von Oleinseifen der Löslichkeit der vorhandenen Glyceride nachteilig als förderlich ist. Auch der opalisierende Charakter der Lösungen und die Ausscheidung von Ölaugen oder einer Ölschicht bei Gleichgewichtsstörungen aus alkalischer Flüssigkeit zeigt, daß neben dem Rotöl und der aus der freien Fettsäure entstandenen Seife noch Glyceride vorhanden sind, die durch selbst beträchtliche Erhöhungen des Alkalizusatzes allein nicht mehr in Lösung zu bringen sind, während sich freie Fettsäuren nur aus einer sauren Lösung ausscheiden könnten und in überschüssigen Alkalien löslich sein müßten. Aus alkalischen Gemischen wäre nur eine Ausfällung der Seifen möglich, die aber durch Verdünnen und Erwärmen wieder in Lösung gehen müßte.

Was nun die Tournanteöle betrifft, so wurde bereits erwähnt, daß deren Löslichkeit durchaus nicht vom Gehalt an freier Ölsäure abhängt, indem Gemische von 73% Neutralfett mit 27% Ölsäure, die bezüglich Acidität den löslichen Tournanteölen entsprechen würden, immer nur Emulsionen geben, und man im Handel Tournanteöle mit teils höherer, teils geringerer Acidität findet, die ebenfalls nicht löslich sind. Über das Wesen des Prozesses, der beim Ranzigwerden der Öle stattfindet, sind die Ansichten immer noch geteilt, indem zwei Möglichkeiten bestehen: Beginnt der Vorgang mit einer Zersetzung des Glycerins, so zerfällt das betreffende Molekül Triglycerid in 3 Mol. freier Fettsäure, und es resultiert ein Gemisch aus dem noch übrigen Triglycerid mit freien Fettsäuren, das anscheinend in Rotölen unter den angegebenen Bedingungen ebenso wenig löslich ist, wie eine aus reinem Öl und freier Ölsäure bereitete Mischung.

Handelt es sich dagegen um eine Hydrolyse, so kann diese stufenweise verlaufen, indem aus dem Triglycerid zuerst durch Abspaltung eines Moleküls freier Fettsäure ein Diglycerid und weiterhin ein Monoglycerid entsteht, ehe alles zu freiem Glycerin und freien Fettsäuren zerfällt. Rechnet man die Zusammensetzung eines 27% freie Ölsäure enthaltenden Gemisches nach der ersten Annahme, so hätte man daneben ca. 73 Teile unverändertes Triglycerid, während im zweiten Falle ca. 60 Diglycerid und nur 13 Triglycerid vorhanden wären. Daß Gemische dieser Art, die unter Umständen neben freier Fettsäure nur Diglycerid, jedoch wenig oder gar kein Triglycerid enthalten, ein anderes Verhalten bezüglich Löslichkeit zeigen können, ist leicht erklärlich, besonders wenn man auch das Verhalten des Oxyölathers in Betracht zieht und berücksichtigt, daß beim Ranzigwerden Hydrolyse und Oxydation nebeneinander verlaufen und sowohl die abgespaltenen, wie auch die noch mit Glycerin verbundenen Fettsäuren Oxykörper bilden können. Da Diglyceride in manchen ranzigen Fetten nachgewiesen wurden, während bezüglich des freien Glycerins, welches ja auch durch nachträgliche Oxydation zerstört werden kann, die Untersuchungsergebnisse keinen sicheren Anhaltspunkt bieten, würde diese Annahme eine Erklärung für

die Verschiedenheiten im Verhalten der Tournanteöle bieten.

Sollte es der chemischen Industrie gelingen, Diglyceride im Großen leicht und billig herzustellen, so dürfte nicht nur unsere Erkenntnis über die Natur der Tournanteöle, sondern auch über Konstitution der Türkischrotöle und Verlauf des Sulfurierungsprozesses durch Verwendung dieser Körper als Ausgangsmaterialien eine wesentliche Förderung erfahren, da auch bei letzterem zweifellos Diglyceride und deren Sulfoderivate als Zwischenstufen eine wichtige Rolle spielen, wie dies schon Liechi und Suida bei ihren vor 25 Jahren durchgeführten Arbeiten über die Theorie dieser Prozesse angenommen haben und Bogaevsky im Jahre 1897 neuerdings ausgesprochen hat.

## Zinnbestimmung in Weißblech.

Mitteilung aus DETLEFSEN & MEYERS  
Laboratorium, Kopenhagen.

(Eingeg. d. 5/12. 1908.)

Von den in den letzten Jahren veröffentlichten Methoden zur Zinnbestimmung in Weißblech (Lunge und Marmier, diese Z. 8, 429 [1895], Mastbaum, diese Z. 10, 329 [1897], Angenot, diese Z. 17, 521 [1904]) gestattet eigentlich nur die Methode von Mastbaum, genügend große Mengen Material in Arbeit zu nehmen. Weil aber diese Methode ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt, hat Karl Meyer die folgende neue Methode ausgearbeitet, welche gestattet, die Arbeit in kürzester Zeit, höchstens 20 Minuten von Anfang bis Ende, und unter Verwendung einer großen Menge Weißblech zu vollenden.

20—50 g von Schmutz und Fett befreites Blech, entweder in Stücken von ca. 50 qcm oder in Schnitzeln, werden in einer geräumigen Schale mit so viel Wasser übergegossen, daß sie ganz davon bedeckt sind. Sodann wird bis ungefähr 80° erwärmt und nun unter fortwährendem Erhitzen für je 20 g Blech ca. 1 g Natriumperoxyd zugegeben, mit einem Glasstäbe umgerührt, und sobald das starke Aufbrausen ein wenig nachgelassen, noch 1 g Natriumperoxyd zugegeben. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wird die Flamme entfernt; man sieht dann leicht, ob alles Zinn gelöst ist. Sollte dies nicht der Fall sein, kann man noch ein wenig Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeben und unter Umrühren noch einen Augenblick kochen. Sodann wird mit Wasser und zuletzt mit Alkohol abgespült, getrocknet und gewogen. Es ist unbedingt notwendig, wirkliche Kochhitze anzuwenden, sonst löst sich das Zinn zu langsam.

Natürlich wird durch diese Methode auch das im Zinn etwa vorhandene Blei gelöst und als Zinn mitbestimmt, aber für gewöhnlich will man ja doch nur die Gesamtmenge des Überzuges bestimmen. Will man aber den wirklichen Zinngehalt bestimmen, dann geschieht dies sehr leicht nach Löenthal's Methode in der vom Eisen abgespülten und filtrierten Flüssigkeit. Nur muß der Kochprozeß dann in einem Kolben vorgenommen werden, um die sonst unvermeidlichen Verluste durch Spritzen zu verhindern.

Unter anderen Versuchen wurde der folgende angestellt. Eine Platte Weißblech, welche kaum nachweisbare Spuren von Blei enthielt, wurde, mit Ausnahme der dicken, sogen. Tropfkante, in Schnitzeln von ca.  $7 \times 25$  mm geschnitten; die Schnitzel wurden gut durchgemischt und als Ausgangsmaterial für die Analyse benutzt. Die gewonnenen Resultate sind unten aufgeführt, wobei zu bemerken ist, daß in den behandelten Schnitzeln nie Zinn nachgewiesen werden konnte.

Wenn man das Kochen nicht zu lange fortsetzt, wird nur eine Spur von Eisen oxydiert und beim Abspülen mit abgewaschen. Es wurde bei den angeführten Analysen höchstens 0,009% Eisen als

abgelöst gefunden. Die Methode eignet sich selbstverständlich auch für die Untersuchung von verbleitem und verzinktem Eisen. Ob sich ein Zusatz von Natriumperoxyd oder Hydroperoxyd bei der technischen Entzinnung von Weißblech mittels Natronlauge lohnen wird, lassen wir dahingestellt.

Abgewogen g	Gewichts- verlust g	Ent- sprechend % Zinn	gefunden nach
			Löwenthal
24,697	0,367	1,23	—
20,116	0,2495	1,24	—
20,354	0,2438	1,20	1,18
50,1797	0,6202	1,24	—
19,9651	0,2518	1,26	1,26

## Referate.

### I. 4. Agrikultur-Chemie.

#### Verfahren zur Umwandlung von citratunlöslichem Calciumphosphat in streubares, citratlösliches Phosphat. (Nr. 203 758. Kl. 16. Vom 17./1.

1908 ab. Heinrich Schröder in Neindorf b. Hedwigsburg.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Umwandlung von citratunlöslichem Calciumphosphat in streubares citratlösliches Phosphat, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst das Rohmaterial in bekannter Weise mittels Chlорcalcium bildender Reagenzien aufschließt und darauf das bei der Aufschließung gebildete Chlорcalcium durch Zusatz der erforderlichen Menge Calciumoxyd in reiner oder vermischter Form in Calciumoxychlorid überführt. —

Durch das Verfahren wird die Anwesenheit von Chlорcalcium im aufgeschlossenen Phosphat vermieden, welche den Nachteil hat, daß alkohollösliches Chlor vorhanden ist, das wegen seiner Schädlichkeit für die Pflanzen den Wert des Düngemittels herabsetzt. Das in manchen Fällen mögliche Auslaugen mit Wasser hat den Nachteil, daß, abgesehen von der Umständlichkeit und dem Entstehen einer lästigen Endlauge, erhebliche Verluste an Phosphorsäure eintreten. Gleichzeitig wird durch vorliegendes Verfahren das Phosphat aus einer feuchten, klebrigen Masse in ein frockenes, maschinenstreubares Produkt übergeführt. *Kn.*

**Vogel. Die Einwirkung des Kalkes auf das Bakterienleben im Boden.** (Tonind.-Ztg. 32, 755—756. 9./5. 1908. Bromberg.)

Daß der Kalk die Wirkung der Ammoniakdüngung unterstützt, ist vielfach erwiesen worden. Der Übergang von Ammoniumsalzen in Salpeter wird durch Kalk gefördert. Eine zu starke Kalkarmut des Bodens kann unter Umständen sogar zu einem ungewöhnlichen, „krankhaften“ Bestand an Mikroorganismen führen. Namentlich wird die Entwicklung der wichtigsten nitrifizierenden Bodenbakterien, der Azotobakterarten, von der Art und Menge der vorhandenen Kalkverbindungen beeinflußt. Das Vorkommen von Azotobakter ist an einen Minimalgehalt des Bodens an Kalk, etwa 0,1% CaO, gebunden. Zur besseren Aufklärung der Kalkwirkung ist es erforderlich, die Änderung der bakteriellen Kräfte des Bodens unter der Einwirkung der Kalkung weiter zu studieren. *M. Sack.*

**O. Schreiner und E. C. Shorey. Die Isolierung von Dihydroxystearinsäure aus dem Boden.** (J. Am. Chem. Soc. 30, 1599—1607. Oktober 1908. Washington.)

Nach Ansicht der Verff. steht die Fruchtbarkeit eines Bodens im engen Zusammenhange mit seinem Gehalt an organischen Substanzen und deren durch Makro- und Mikroorganismen hervorgerufenen Veränderungen. Daher ist die Erforschung dieser Substanzen, deren Natur zum allergrößten Teile unbekannt ist, von großer Wichtigkeit, zumal ihnen etwaige Giftwirkungen des Bodens zuzuschreiben sind. Nachdem bereits vor einiger Zeit die Isolierung der Picolincarbonsäure aus einer Bodenart gelungen ist, haben die Verff. nunmehr eine Anzahl von Bodenarten einem chemischen Verfahren unterworfen. Durch Behandlung mit 2%iger Natronlauge, Ansäuern des alkalischen Extraktes mit Essigsäure und Ausschütteln des Filtrats mit Äther erhielten sie ein Gemisch einer harzartigen Substanz mit wohl definierten Krystallen, welch letztere in reinem Zustande gewonnen und als Dihydroxystearinsäure identifiziert wurden, und zwar als diejenige der vier bekannten Isomeren, welche bereits von *S a y t z e f f* beschrieben wurde und durch Oxydation der Elaidinsäure mittels übermanganosauren Kaliums in alkalischer Lösung entsteht. Die Lösungen dieser Säure in Wasser (20, 50, 100 und 200 Teile auf 1 Mill. Teile Wasser) zeigten Giftwirkungen auf Samengewächse von Weizen, so daß die Schädlichkeit dieser Substanz erwiesen ist, deren Bildung im Boden aus pflanzlichen, Ölsäure enthaltenden Fetten unschwer zu erklären ist. *pr.*

### I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

**XX. Jahresbericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des Allgem. österr. Apotheker-Vereines (1907/08).** Verfaßt vom Direktor der Anstalt Dr. M. Mansfeld. Wien 1908. 15 S. 8°. Die Anstalt erledigte im Berichtsjahre, dem 20. ihres Bestehens, die Untersuchung von 1153 Proben,