

Korrosion kupferner Fernsprechleitungsdrähte durch Einwirkung des Staubes von Kali-düngesalzen.

Von Dr. O. HAEHNEL.

Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt.

(Eingeg. 10.4. 1924.)

An dem Fabrikgebäude eines Kaliwerkes im Bezirk Halle sind, auf Mauerstützen angebracht, vier blanke Kupferbronzedrähte in einer Höhe von etwa 6 m auf einer Strecke von 60—80 m über die Laderrampen hinweggeführt, von denen aus die Verladung der Kalisalze in die Eisenbahn erfolgt. Nach dreijährigem Hängen zeigen die Drähte, die bei ihrer Verlegung ganz neu und 1,5 mm stark waren, so starke Korrosionserscheinungen und eine so große Brüchigkeit, daß sie durch neue ersetzt werden müssen.

Wie bei allen Metallkorrosionen ist der Angriff des Kupferbronzedrahtes nicht überall gleichmäßig stark erfolgt, sondern es wechseln auf Entfernung von wenigen Millimetern Stellen stärkerer Zerstörung mit solchen schwächeren Angriffs. Das entstandene Zerstörungsprodukt umgibt die Drähte in Form einer lauchgrünen, stellenweise grasgrünen, bisweilen auch schwärzlichgrünen Kruste, die nur sehr wenig in Wasser löslich ist und den Drähten sehr fest anhaftet. Die Menge des Zerstörungsproduktes beträgt, an einem 1 m langen Stück des korrodierten Drahtes ermittelt, 12,5 Gew.-% der noch vorhandenen Kupfermenge. Die grüne Masse selber zeigt einen apfelgrünen Strich, löst sich in Salzsäure und Ammoniak auf und färbt, am Platindraht in die Bunsenflamme gebracht, diese blau-grün. Unter dem Mikroskop sind im polarisierten Licht verschiedene doppelt brechende Kristalle zu erkennen. Die Zusammensetzung ist die folgende:

Cu	48,4 %
Cl	14,7 %
SO ₄	3,8 %
H ₂ O	20,4 %

Rest nicht bestimmt.

Es unterliegt nach dem Befunde keinem Zweifel, daß der beim Verladen der Kalisalze (vorzugsweise wohl Carnallit und Sylvinit) entstehende Staub in Verbindung mit der Luftfeuchtigkeit imstande ist, die Kupferbronze des Leitungsdrahtes so stark zu korrodieren. Entsprechend der Zusammensetzung der Düngersalze hat sich als Zersetzungspunkt in der Hauptsache Atakamat gebildet. [A. 62.]

Verfahren zur Bestimmung der Lupinenalkaloide, insbesondere in den Lupinensamen.

Von TH. SABALITSCHKA und M. W. ZAHER.

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 22.4. 1924.)

Während der Kriegsjahre, seit welchen ja die Lupinen als Nahrungs- und Futtermittel eine erhebliche Bedeutung erlangten, waren im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin häufig Lupinensamen oder Lupinenmehl auf ihren Alkaloidgehalt zu untersuchen. Es wurde zu diesem Zwecke von Thoms eine Methode angegeben, die sich bei den damaligen Untersuchungen gut bewährte. Diese Methode erfuhr aber nachträglich auf Veranlassung des Reichsgesundheitsamtes eine Veränderung dadurch, daß das die Alkalioide enthaltende Chloroform-Äthergemisch wiederholt mit Wasser zur Entfernung etwa vorhandenen Alkalis ausgeschüttelt wurde, was im hiesigen Institut nicht geschehen war. Die durch das Reichsgesundheitsamt vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Alkalioide in Lupinensamen oder Lupinenmehl, nach welcher seither auch im hiesigen Institut gearbeitet wird, ist folgende¹⁾:

„In einem Pulverglas mit eingeschliffenem Stopfen werden 15 g Lupinenmehl mit 50 ccm Äther und 50 ccm Chloroform gut durchgeschüttelt und mit einer Mischung von 5 g Natronlauge (etwa 15%ig) und 5 g Wasser versetzt. Nachdem das Gemisch unter öfterem Umschütteln 24 Stunden gestanden hat, gibt man 50 ccm Äther zu und entnimmt nach nochmaligem Durchschütteln und klarem Absetzen von der Chloroform-Ätherschicht 50 ccm. Diese werden in einem Scheide-trichter nochmals mit 50 ccm Äther versetzt und zwecks Entfernung vorhandener Alkalireste dreimal mit je 20 ccm Wasser gewaschen, mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure (etwa 30 ccm) und danach 2²⁾ mal mit je 20 ccm Wasser geschüttelt.

¹⁾ Jahresbericht d. Vereinigung f. ang. Botanik 16, 51 [1918]; Arbeiten aus dem Pharmaz. Institut d. Universität Berlin 12, 287 [1921].

²⁾ Hier ist im Original ein Druckfehler; dort heißt es 20 mal anstatt 2 mal.

In den vereinigten drei Auszügen wird die freie Salzsäure mit $\frac{1}{100}$ n-Natronlauge unter Verwendung von Jodeosin in bekannter Weise titriert. Die Differenz zwischen der angewendeten und durch Titration wieder gefundenen Salzsäuremenge ist ein Maß für die vorhandenen Alkalioide. Die Berechnung des Alkaloidgehaltes erfolgt in der Weise, daß 1 ccm $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure = 0,00248 g Alkaloid entspricht. Etwas durch die Beschaffenheit der verwendeten Reagenzien bedingte Analysefehler werden durch einen „blindem Versuch“ berücksichtigt, welcher genau in der obigen Weise, aber ohne Lupinenmehl, ausgeführt wird. Der Faktor 0,00248 bezieht sich darauf, daß das Alkaloid im wesentlichen aus Lupanin besteht.“

Diese Methode dürfte genügen, „entbiterte“ Lupinen daraufhin zu untersuchen, ob das Alkaloid soweit entfernt ist, daß bei Genuß der Lupinen Giftwirkungen nicht mehr zu befürchten sind. Man wird zu diesem Zweck einfach verlangen, daß der nach dieser Methode gefundene Alkaloidgehalt der Lupinen einen festgelegten Höchstwert nicht übersteigen darf. Der so gefundene Alkaloidgehalt entspricht aber nicht dem tatsächlichen, sondern ist kleiner als dieser. Die Lupinenalkaloide sind nämlich in Wasser leicht löslich, weshalb man sie ja schon durch Auslaugen mit Wasser aus den Lupinen entfernen kann; die Alkalioide gehen auch beim Ausschütteln ihrer Äther-Chloroformlösung mit Wasser zur Entfernung etwa vorhandenen Alkalis teilweise in das Wasser über. Versetzt man das Spülwasser mit 1% Schwefelsäure und Kaliumwismutjodidlösung, so entsteht ein starker Alkaloidniederschlag.

Wir bestimmten nun den in das Spülwasser übergehenden Alkaloidanteil quantitativ. 5 g gepulverte Lupinen wurden nach dieser Methode behandelt, und die Alkaloidmengen im Spülwasser und in dem mit dem Wasser ausgeschüttelten Äther-Chloroformgemisch ermittelt. Die drei wässrigen Ausschüttelungen wurden vereint, mit Weinsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingedampft. Hierauf fügte man 10 Tropfen 20%ige wässrige Natronlauge und weiter so viel Gips zu, daß eine vollkommen pulverförmige Masse entstand. Letztere wurde mit 200 ccm Äther-Chloroformgemisch extrahiert und in dem Auszug die Alkaloidmenge in der weiter unten beschriebenen Weise bestimmt. Ebenso wurde der Alkaloidgehalt des mit Wasser ausgeschüttelten Äther-Chloroformgemisches ermittelt.

Das Spülwasser enthielt 0,24 % Alkalioide,
das Äther-Chloroformgemisch enthielt 0,77 %

zusammen 1,01 % Alkalioide,

berechnet auf die Gewichtsmenge der benutzten Lupinen. Wenn wir das Äther-Chloroformgemisch nicht durch Ausschütteln mit Wasser von etwa übergegangenem Alkali befreiten, fanden wir den Alkaloidgehalt des Lupinenmehles gleich 1,03 %. Der geringe Mehrbetrag von 0,02 % ist, abgesehen von unvermeidlichen Analysenfehlern, vielleicht auf die in letzterem Falle nicht entfernten und daher mittitrierten Alkalimengen zurückzuführen. Somit ist die Störung der Alkaloidbestimmung durch etwa in das Äther-Chloroformgemisch übergegenes Alkali kaum von Bedeutung; sicher ist sie weit geringer als die Störung der Alkaloidbestimmung durch den Verlust an Alkaloid im Spülwasser. Waren doch im Spülwasser 0,24 % von 1,01 % Alkaloid, also ungefähr ein Viertel des Alkaloidgehaltes erhalten, welches sich der Bestimmung entzieht. Ähnliche Werte ergab eine Anzahl weiterer Nachprüfungen dieser Methode, sowohl bei Verwendung von nicht entöltem, wie von entölttem Lupinenpulver. Das Entölen geschah durch Extraktion mit Petroläther, in dem die Lupinenalkaloide nicht löslich sind.

Beim Studium des Alkaloidgehaltes der Lupine in den verschiedenen Vegetationsperioden³⁾ bedurften wir einer Methode, die genauere Resultate lieferte als die soeben erläuterte. Zuerst versuchten wir das von J. Foth⁴⁾ für die quantitative Bestimmung des Nikotins in Nikotianablättern angegebene Verfahren auf die Untersuchung der Lupine zu übertragen. Dieses Verfahren erwies sich aber als wenig zweckmäßig. Die Titration des mit $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure versetzten Petroläther-Äther-Wassergemisches mit $\frac{1}{10}$ n-Lauge ist unständlich, da die erheblichen Mengen des Petroläther-Äthergemisches sich zu langsam von der wässrigen Schicht trennen, so daß die Titration bei Verwendung des vorgeschriebenen Indicators Jodeosin lange Zeit beansprucht. Durch weitere Versuche kamen wir dann zu einem nach unseren Beobachtungen brauchbaren Verfahren, das hier berichtet werden soll.

5 g des, wenn notwendig, vorher gepulverten Untersuchungsmaterials (bei geringem Alkaloidgehalt entsprechend mehr) werden in einer Porzellanschale mit 5—10 ccm 10%iger wässriger Natron-

³⁾ Pharmaz. Monatsh. 4, 171 [1923]; Ber. d. deutsch. pharmazeut. Ges. 33, 253 [1923].

⁴⁾ Rev. intern. Falsific 14, 12. C. 1901, I, 973.

lauge zu einem Brei gut verrieben; dieser wird unter ständigem Umrühren mit einem Pistill allmählich mit so viel Gips versetzt, daß eine völlig pulverige Masse resultiert. Letztere bringt man vollkommen in eine schlanke Pulverflasche, wie sie in den Präparationsammlungen benutzt wird (der Durchmesser des Halses ist nur wenig kürzer als der Durchmesser der Flasche selbst). Je schlanker diese Flasche ist, desto leichter kann man nachträglich einen Teil des Chloroform-Äthergemisches aus dem Gefäß mit der Pipette herausnehmen, ohne den Gips aufzuwirbeln. Schließt der Glasstopfen der Flasche vollkommen dicht, so benutzt man am besten diesen; andernfalls ist er durch einen gut schließenden Gummistopfen zu ersetzen.

Man läßt nun schnell aus einer Bürette 50 ccm Äther und aus einer anderen 50 ccm Chloroform in die Flasche fließen, wobei die Hähne der Büretten so weit wie möglich in die Flasche eingeführt sind, um ein störendes Verdunsten der Flüssigkeiten zu vermeiden. Sind größere Mengen von Untersuchungsmaterial und Gips zu extrahieren, so können die Mengen von Chloroform und Äther vermehrt werden; es ist dann bei der Entnahme von Teilen dieses Gemisches und der Berechnung des Titrationsergebnisses darauf Rücksicht zu nehmen. Nach Einbringen der Extraktionsmittel verschließt man die Flasche dicht und schüttelt sie kräftig. Nach Absetzen des Gipses wiederholt man das Schütteln noch 5–6 mal in derselben Weise. Hierauf läßt man die pulverige Masse gut absetzen, so daß die obere Chloroform-Ätherschicht vollkommen klar ist. Von dieser entnimmt man mit der Pipette, ohne das Pulver aufzuwirbeln, schnell 50 oder 25 ccm (je nach der vorhandenen Alkaloidmenge), gibt sie in einen Scheidetrichter, setzt einen Überschuß $\frac{1}{100}$ n.-Schwefelsäure (etwa 30 ccm) und so viel Äther zu, daß das Chloroform-Äthergemisch sich über der wässrigen Flüssigkeit ansammelt. Dann schüttelt man genügend durch, damit die Alkalioide in die saure wässrige Lösung übergehen. Nach dem vollkommenen Trennen der beiden Flüssigkeitsschichten läßt man die Schwefelsäure aus dem Scheidetrichter in das Titrationsgefäß auslaufen; es ist dabei zu beachten, daß oberhalb des Sperrhahnes noch etwas Säure bleibt. Nun schüttelt man die Chloroform-Ätherschicht noch dreimal mit je 20 ccm Wasser aus und gibt diese drei Ausschüttelungen zu der Säureausschüttelung. Das Gemisch versetzt man mit 2–3 Tropfen Methylrotlösung (1 : 1000 Alkohol) und titriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit $\frac{1}{100}$ n.-Lauge. Aus der Differenz zwischen der zugesetzten Säure und der zur Titration verbrauchten Lauge ergibt sich der Alkaloidgehalt des abpipettierten Volumens Chloroform-Äthergemisch in Gramm durch Multiplikation mit dem Faktor 0,00248 (bezogen auf Lupanin); der Alkaloidgehalt der angewandten Substanzmenge berechnet sich aus dem Verhältnis des Volumens des Chloroform-Äthergemisches, das zur Extraktion des Gipses benutzt wurde, zu dem abpipettierten Volumen dieses Gemisches, der Prozentgehalt der Substanz an Alkaloid aus dem Verhältnis der angewandten Substanz zu 100 g.

Beispiel: 5 g gepulverte Lupinensamen, 100 ccm Chloroform-Äthergemisch, davon abgehoben 25 ccm, ausgeschüttelt mit 30 ccm $\frac{1}{100}$ n.-Schwefelsäure; zur Titration verbraucht 24 ccm $\frac{1}{100}$ n.-Lauge.

Die Differenz von 6 ccm $\frac{1}{100}$ n.-Lösung entspricht 25 ccm des Chloroform-Äthergemisches; dem ganzen Chloroform-Ätherauszug entsprechen $4 \times 6 = 24$ ccm $\frac{1}{100}$ n.-Lösung. Letztere sind äquivalent $24 \times 0,00248 \text{ g} = 0,05952 \text{ g}$ Lupanin, die in 5 g Lupinensamen erhalten sind. Somit beträgt der Alkaloidgehalt der Lupinensamen $0,05952 \times 20 = 1,19\%$, berechnet auf Lupanin.

Die Methode hat sich im Verlauf unserer Arbeit bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes sowohl in Lupinensamen wie auch in allen anderen Teilen der Pflanze gut bewährt. Sie arbeitet sicher und ziemlich rasch, wenn man so viel Gips verwendet, daß die erhaltene Masse tatsächlich pulverig, nicht bröckelig ist. Ein Überschuß von Gips ist ebenfalls zu vermeiden, da man sonst auch größere Mengen Extraktionsflüssigkeit benötigt; muß doch letztere nach dem Absetzen des Gipses in solcher Höhe über diesem stehen, daß man einen Teil der Flüssigkeit ohne Aufwirbeln des Gipspulvers aus dem Gefäß entnehmen kann. Man soll die organischen Flüssigkeiten möglichst rasch in der oben angegebenen Weise in die Flasche fließen und darf die Flasche nicht unnötig offen stehen lassen, damit nicht durch teilweises Verdunsten des Lösungsmittels die Genauigkeit der Bestimmung leidet. Daß Alkali bei diesem Verfahren nicht in das Extrakt übergeht, zeigte ein „blinder“ Versuch ohne Lupinenmehl. Hier war die Differenz von Säure und Base gleich Null. Es ist auch darauf zu achten, daß der nachträglich zuzusetzende Äther frei ist von Säure; ein geringer Säuregehalt der zur Extraktion des Gipses zu benutzenden organischen Flüssigkeiten dürfte nicht stören, da diese geringen Säremengen durch das noch im Gipspulver enthaltene freie Alkali gebunden werden.

Wir sind damit beschäftigt, diese einfache und bei der Bestimmung der Lupinalkaloide im pflanzlichen Material gut brauchbare Methode auch für die Bestimmung anderer Alkaloide nutzbar zu machen.

[A. 66.]

Die Oxydation von Naphthaölen mittels Luft.

Von Ing. B. TÜTÜNNIKOFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Technologie des Technologischen Instituts in Charkoff (Rußland).

(Eingeg. 21.3. 1924)

Mit dem immer wachsenden Verbrauch von Fetten als Nahrung und für technische Zwecke steht das Steigen der Preise für dieselben und folglich auch das Teuerwerden der daraus gewonnenen Fabrikate in Verbindung. In ihrem Streben, die Fettfabrikate billiger zu machen, interessierten sich die Chemiker, die das Gebiet der Fettverarbeitung ihr eigen nennen, schon seit langer Zeit für die Frage, ob Naturfette durch synthetische ersetztbar sind. Unter Synthesen von Fetten ist hier nicht die Synthese von hochmolekularen Fettsäuren aus den Elementen zu verstehen, da dieselbe wohl schwerlich einen Vorteil aufweisen könnte, sondern die Gewinnung von Fettsäuren aus billigen Produkten, die in ihrer Fähigkeit, Seife zu geben, den Fettsäuren analog sind. Am geeignetesten sind in dieser Hinsicht die Naphthaschmieröle und Steinkohlenöle, die in großen Mengen gewonnen werden. Bisher sind viele Versuche angestellt worden, Fettsäuren hauptsächlich aus Naphthaölen zu erhalten, wobei es sich teilweise um die Gewinnung von Naphthensäuren aus Naphthadestillaten handelte, welche von einigen Forschern als Produkte der Oxydation der Kohlenwasserstoffe bei der Gewinnung, Destillation und Raffinierung betrachtet wurden. Trotzdem die Standard Oil Company für die glückliche Lösung dieses Problems eine Prämie ausgesetzt hat, blieb der Erfolg für die auf diesem Gebiete anmeldeten Patente aus.

Die Verwandlung von Kohlenwasserstoffen der Naphthaöle in Säuren besteht in der Einführung von Karboxylgruppen durch Oxydation. Je nach der Art des angewandten Oxydationsmittels kann man die Verfahren in zwei Gruppen teilen: Oxydation mittels starkwirkender chemischer Reagenzien (Chromsäure, Permanganat, Wasserstoffperoxyd usw.) und Oxydation mit Hilfe des Sauerstoffes der Luft¹⁾.

Was die Oxydation mit Hilfe von starkwirkenden Chemikalien anbetrifft, so sind in dieser Richtung ziemlich viele Arbeiten zu nennen, die hauptsächlich theoretische Bedeutung haben. Als Endresultat hat sich herausgestellt, daß unter der Einwirkung der starken Oxydationsmittel eine Zersetzung der Moleküle der Naphthakohlenwasserstoffe eintritt mit gleichzeitiger Abscheidung sehr großer Mengen Kohlensäure und eines kleinen Quantums einer niedrigmolekularen Fettsäure. Die sehr geringe Ausbeute an Fettsäuren, die großen Kosten und die Umständlichkeit der Verfahren waren die Ursache, daß keines technische Anwendung gefunden hat. Aus demselben Grunde erwies sich auch das von Zielinsky vorgeschlagene und auf der Grignard'schen Reaktion beruhende Verfahren zur Gewinnung von Säuren als unverwendbar, trotzdem es bis 60 % Säuren ergab.

Vorteilhafter ist die Anwendung von Luftsauerstoff. Dieser wirkt auf die Naphthakohlenwasserstoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Oxydation wird stark beschleunigt durch Mitwirkung von Sonnenlicht²⁾ und besonders durch Erwärmung³⁾. Engler und Bock⁴⁾ wiesen darauf hin, daß außer dem Erwärmen Atznatron eine raschere Oxydation bewirkt. Darauf beruht die von Schaal⁵⁾ patentierte Methode und das analoge Oxydationsverfahren Bolegs unter Mitwirkung von stark alkalischer Harzseife. In der Pharmazie bediente man sich schon seit langer Zeit der Oxydation von Vaseline im Autoklaven unter Druck zur Gewinnung von „Vasogen“. Aber diese Verfahren ergaben sehr geringe Mengen von Fettsäuren, worauf auch Donath hinweist.

Die Wirkung des Sauerstoffes der Luft suchte man zu verstärken, indem man ihn mit andern Oxydationsmitteln kombinierte. Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit Schwefelsäure angestellt [Raymaker's Patent⁶⁾]. Durch dieses Verfahren gelang es jedoch nicht, größere Mengen von Substanzen zu gewinnen, die sich mit Laugen verseifen ließen. Haack hat das Verfahren Raymaker

¹⁾ Anmerkung der Schriftleitung: Vgl. F. Evers, Die Oxydation d. Braunkohlegasöles m. Ozon. Z. f. ang. Ch. 37, 116 [1924].

²⁾ Ostreiko Trudi, Bakner Techn. Ges. 1895, Nr. 2.

³⁾ Waters, C. 1911, I, 1901.

⁴⁾ Ber. 12, 2186.

⁵⁾ Ber. 18, 680 [1885]. D. R. P. 32 705.

⁶⁾ Belg. Pat. 86 974/1889.