

## 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 <sub>4</sub> . . . . .	3,8 %
H <sub>2</sub> 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 folgende<sup>1)</sup>:

„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 2<sup>2)</sup> mal mit je 20 ccm Wasser geschüttelt.

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

<sup>2)</sup> 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 Vegetationsperioden<sup>3)</sup> bedurften wir einer Methode, die genauere Resultate lieferte als die soeben erläuterte. Zuerst versuchten wir das von J. Foth<sup>4)</sup> 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-

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

<sup>4)</sup> Rev. intern. Falsific 14, 12. C. 1901, I, 973.