

ccm/l . . . . .	1,2	2,4	2,8	3,2	3,6	4,0
mg/l . . . . .	1,7	3,4	4,0	4,6	5,2	5,7
Beim Umrühren (Min.) .	1	2	3	4	5	90
Bei ruhig. Stehen (Min.)	3	15	30	60	135	Viele Stunden

Daher ist auch die quantitative Ermittlung der gelösten Gase im Speisewasser sowie im Dampf sehr angebracht. Entsprechend praktischen Erfahrungen wird man bei Gegenwart von mehr als 5 mg/l oder 3,5 ccm/l Sauerstoff im alkalischen Kesselspeisewasser zur künstlichen Entfernung des Gases schreiten. Von einer Erwähnung der in der Praxis hierzu benutzten, zum großen Teil auch zweckentsprechenden Methoden muß hier abgesehen werden.

Was die gasförmige Kohlensäure angeht, so soll zur Vermeidung von Anfressungen der Gehalt an Kohlensäure im Dampf 0,002%, entsprechend etwa 35 mg/l des zu Wasser kondensierten Dampfes nicht übersteigen.

Zweifelloos am wenigsten freie Kohlensäure, und zwar stets unter der als bedenklich angegebenen Grenze von 30—35 mg/l enthält der kondensierte Dampf beim Kalk-Sodaverfahren, weil durch die Verwendung von Kalk die freie und die Bicarbonat-Kohlensäure des Wassers gebunden wird. Die in den Dampf hineingekommene freie Kohlensäure stammt aus der hydrolytischen Zersetzung des Sodaüberschusses im Kessel.

Daß der Kohlensäuregehalt des Dampfes beim Neckarverfahren schon höher sein muß, kann aus den Enthärtungsformeln leicht abgeleitet werden.

Ähnliche Überlegungen unter Benutzung der Enthärtungsformeln erlauben die Folgerung, daß der Kohlensäuregehalt des Dampfes beim Permutitverfahren ganz besonders hoch sein muß, sobald ein an Carbonathärte reiches Wasser nach dem Permutitverfahren enthärtet wird. In solchen Fällen ist eine Entgasung vorzusehen.

### III. Kondenswasser.

In größeren Betrieben, insbesondere da, wo wenig Kochdampf benötigt wird, macht das zurückgewonnene Kondenswasser den Hauptteil des Kesselspeisewassers aus. In anderen Betrieben, die sehr viel Dampf ohne Rückgewinnungsmöglichkeit abgeben, gewinnt man unter Umständen nur 20—30% Kondenswasser zurück.

Außer den in Wasser löslichen Gasen Sauerstoff und Kohlensäure enthält nun das technische Kondensat in den allermeisten Fällen auch einen geringen Gehalt an Salzen, wie Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Gips, Eisenoxyd, Soda, Natronlauge, unter Umständen auch Natriumbicarbonat. Das Kondenswasser nimmt diese Salze auf durch Mitreißen von Wassertropfen während des Verdampfens oder auch infolge der niemals völlig zu vermeidenden Undichtigkeiten der Kondensatoren durch Aufnahme von geringen Mengen Kühlwassers (also im allgemeinen härteren Wassers). Durch die genannten Beimengungen wird praktisch das Kondensat bzw. Destillat mit einer geringen Menge von Salzen angereichert; immerhin wird aber die Wasserstoffionenkonzentration nicht merklich geändert, so daß man sie als zwischen 7—7,5 liegend, bezogen auf 20°, annehmen kann.

Berücksichtigt man nun noch, daß die eisenlösende Wirkung des Wassers mit der Zeitdauer der Berührung wächst, daß ferner erfahrungsgemäß die Wassergeschwindigkeit nicht an allen Kesselstellen gleich groß ist, und daß schließlich mit steigendem Kesseldruck der Wasserantrieb und infolgedessen auch der durch den Auftrieb erzwungene Wasserumlauf immer geringer wird, so liegt die auch durch die Praxis gestützte Folgerung nahe, daß an Stellen geringster Wasserbewegung eine Eisenkorro-

sion am leichtesten eintritt. Eine Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration des Destillats nach der alkalischen Seite hin wird demnach bei einer Verlangsamung der Wassergeschwindigkeit die Erhöhung der angreifenden Wirkung ausgleichen können.

Als eine dringende Aufgabe der wissenschaftlichen Forschung erscheint mir in diesem Zusammenhang die genaue Ermittlung der zu jeder Wasserstoffionenkonzentration gehörigen Angriffszeit.

Mit vorliegenden Darlegungen hoffe ich Anhaltspunkte gegeben zu haben, mit deren Hilfe es möglich ist, sachgemäße, den heutigen Forderungen Rechnung tragende Gutachten für die Einrichtung und den Betrieb von Kesselwasserenthärtungsanlagen abgeben zu können. Wenn meine Ausführungen auch hauptsächlich die Bedürfnisse des Großbetriebes im Auge hatten, so gelten sie in ihren Grundzügen doch auch für jeden Kleinbetrieb.

[A. 150.]

## Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten.

### 1. Mitteilung.

#### Entwässerungsversuche am Borax, Soda und Glaubersalz.

Von M. A. RAKUSIN und D. A. BRODSKI.

(Mitget. in d. Sitz. d. Abt. f. Chem. d. Ges. f. Naturf., Antropol. u. Ethnogr. in Moskau am 10. April 1926.)

(Eingeg. 1. Juni 1926.)

### I. Einleitung.

Vor etwa 3 Jahren haben Rakusin und Nesmejanow<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, daß Borax schon beim Erwärmen im Luftschrank im Monohydrat verwandelt wird. Späterhin stellte es sich heraus, daß diese Tatsache bereits bekannt war<sup>2)</sup>, und daß die genannten Forscher nur das Temperaturintervall dieser partiellen Entwässerung feststellten, und zwar entweichen die ersten 5 Mol Wasser bis 100°, während das entstandene Pentahydrat zwischen 100 und 200° noch 4 Mol Wasser abgibt. Doch entschlossen wir uns, unsere Entwässerungsversuche am Borax und anderen Metallsalzhydraten fortzusetzen, und zwar im Hinblick auf die Erforschung dieser Prozesse bei möglichst niedrigen Temperaturen. Dies schien uns um so mehr zeit- und sachgemäß, als gerade während des Krieges Jakowkin und Grojan<sup>3)</sup> sich ein Verfahren zur Entwässerung des Glaubersalzes mittels Alkohols patentieren ließen. Während der Ausführung dieser Versuche fanden wir übrigens bei Mendelejew<sup>4)</sup> eine ähnliche Angabe, namentlich daß das Tetrahydrat des Mangansulfats bei der Behandlung mit Alkohol in das Dihydrat übergeht.

### II. Verhalten des Borax gegen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Von der Einwirkung heißen Alkohols auf Borax und andere Kristallhydrate sahen wir absichtlich ab, da die Wärme ein selbständiger Entwässerungsfaktor ist. Wir arbeiteten also bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. nach der Aufgussmethode (Stehenlassen auf 24 Std.), unter Ausschluß von mechanischem Umrühren usw.

<sup>1)</sup> Mitteil. üb. d. wiss.-techn. Arb. in d. Republ. 1924. Lief. XII, 52.

<sup>2)</sup> Ullmann, Enzykl. d. tech. Chem. 2, 741 [1915].

<sup>3)</sup> Nachr. d. russ. Instit. f. angew. Chem., Lief. I, S. 7—18; Journ. f. angew. Chem. (russ.), Lief. I—II, 51—55; D. R. P. 331 489 (1921; während d. Krieg. auf d. Namen Hofmann als einer neutralen Person genommen).

<sup>4)</sup> Mendelejew, Grundl. d. Chem. 4, 1031 [1882].

Unbeschädigte Boraxkristalle verhalten sich unter diesen Bedingungen gegen 95%igen Alkohol völlig indifferent. Ebenso wirkungslos erwies sich absoluter Alkohol.

### III. Verhalten von Soda gegen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Übergießt man unbeschädigte Sodakristalle mit 95%igem Alkohol, so macht sich schon nach etwa 2 Stunden ein weißer Anflug an den Kristallen bemerkbar. Nach 24 Stunden (s. o.) gestaltet sich der Gang des eingetretenen Entwässerungsprozesses folgendermaßen:

Vers.-Nr.	Stärke des Alkohols	Versuchs-dauer	Einwägung g	Gewichtsverluste g	%	Mol
1	95,75%	24 Std.	1,3560	0,4125	30,42	4,83

Bei längerem Stehenlassen geht die Entwässerung weiter und erreicht nach 4 Tagen folgende Werte:

2	95,75%	96 Std.	1,4350	0,7753	47,06	7,47
---	--------	---------	--------	--------	-------	------

Eine vollständige Entwässerung der Soda mittels kalten Alkohols gelingt nicht.

Es sei aber bemerkt, daß eine partielle Entwässerung der Soda mittels kalten Alkohols sich auch bei geringeren Alkoholkonzentrationen erzielen läßt, wie das aus folgenden Daten erhellt:

3	79,24%	24 Std.	1,2503	0,1768	14,23	2,96
4	79,24%	96 „	1,3407	0,1913	14,23	2,96

Weitere zwei Versuche überzeugten uns, daß 60%iger Alkohol weder in 24 noch in 96 Stunden irgendeine Wirkung auf die Sodakristalle ausübt.

Es ist einleuchtend, daß die vorgeführten Daten rein theoretisches Interesse haben.

### IV. Einwirkung von kaltem Alkohol auf Glaubersalz.

Übergießt man unbeschädigte Glaubersalzkristalle mit 95%igem Alkohol, so läßt sich schon nach etwa 15 Minuten ein weißer Anflug an den Kristallen bei gleichzeitig beginnendem Zerfall derselben beobachten. Nach 24 Stunden sind die Kristalle vollständig zerfallen, und das entstandene weiße Pulver repräsentiert wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , wie das aus folgenden Zahlen zu sehen ist:

1	95,75%	24 Std.	1,2785	0,7144	55,90	10
---	--------	---------	--------	--------	-------	----

Unter gleichen Bedingungen läßt sich die vollständige Entwässerung des Glaubersalzes auch mittels schwächeren Alkohols erzielen, wie das folgende Versuche beweisen:

2	79,17%	24 Std.	1,4861	0,7711	53,23	9,6
3	79,17%	48 „	1,2364	0,6992	55,35	9,9

60%iger Alkohol übt keine Wirkung aus, wie das zwei Versuche im Laufe von 24 resp. 48 Stunden bewiesen.

Diese Versuchsdaten haben natürlich auch praktischen Wert, denn die Entwässerung geht ohne jeglichen Energieaufwand (s. o.) vor sich, und der Alkohol läßt sich als solcher oder als entsprechend verdünnte Alkohollösung (mit chemisch reinem Wasser) leicht regenerieren. Des weiteren ist zu bemerken, daß das so gewonnene wasserfreie Natriumsulfat keiner weiteren Zerkleinerung bedarf, wie das bei jeder heißen Entwässerungsmethode wegen des Schmelzens im Kristallwasser usw. der Fall wäre. Ferner ist es klar, daß sich als Apparatur für ähnliche Entwässerungsprozesse ein jeder Apparat zur Darstellung von Branntwein verwenden läßt; nur sind die Filterzylinder mit Glaubersalz statt Holzkohle zu beschicken und die Abflähne

nach Übergießen der Kristalle mit Alkohol 24 Stunden geschlossen zu halten. Nach dem Ablassen des durch Kristallwasser verdünnten Alkohols sind die letzten Spuren des anhaftenden Alkohols durch indirekten Dampf zu vertreiben.

### V. Einwirkung eines Luftstroms auf die Dekahydrate von Borax, Soda und Glaubersalz bei gewöhnlicher Temperatur.

Bekanntlich gelang es Jakowkin und Grojan<sup>3)</sup> Glaubersalz nicht nur durch die Dämpfe von Äthylalkohol, sondern auch durch die von Methylalkohol oder Ammoniak zu entwässern. Es war uns deshalb wahrscheinlich, daß man zu gleichem Ziel auch jedes andere indifferente Gas oder Dampf verwenden kann. Da wir aber auch hier die Wärme als selbständigen Entwässerungsfaktor aus unseren Versuchen eliminieren wollten, so haben wir dieselben mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die erzielten Resultate gestalten sich wie folgt, wobei die Luft bis zum konstanten Gewicht geleitet wurde.

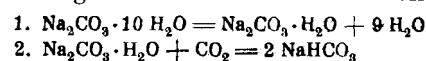
**Borax.** Eine abgewogene Menge von unbeschädigten Boraxkristallen wurde in ein Glaskölbchen gebracht, und durch das Kölbchen ein trockner Luftstrom derart durchgesaugt, daß das Einleitungsröhrchen nicht bis zum Boden reicht sondern sich etwas oberhalb der Kristalle befindet. Im Laufe von 2 Stunden erlitten die Kristalle weder eine Gewichts- noch eine Gestaltsveränderung.

**Soda.** Das Verhalten der unbeschädigten Sodakristalle gegen einen kalten Luftstrom erwies sich als überaus merkwürdig. Schon nach etwa 1 Stunde erschien an den Kristallen ein weißer Anflug, und als Endprodukt erhielten wir das Monohydrat („Crystal carbonate“ der Engländer), wie das folgende Daten veranschaulichen:

Einwägung = 1,9775; Kölbchen + Einwägung = 28,2085					
Versuchs-dauer:	Kölbchen + Einwägung	Gewichtsverlust			
		g	%	Mol	
1,5 Std.	27,8420	0,3665	18,53	2,94	
5,5 „	27,4224	0,7851	40	6,54	
7 „	27,2778	0,9037	45,74	7,25	
9 „	27,1534	1,0551	53,40	8,47	
10 „	27,1284	1,0801	54,16	8,59	
12 „	27,0966	1,1119	56,24	8,93	
14 „	27,0882	1,0882	56,65	8,99	

Unter den beschriebenen Bedingungen waren also zur Überführung des Dekahydrats in Monohydrat 14 Stunden erforderlich. Es ist somit anzunehmen, daß das Dekahydrat stets Neigung zur Dissoziation in das Monohydrat und 9 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  hat. Gemäß den Ansichten von A. Werner wäre die Formel des Dekahydrats  $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .

Die obigen Versuche, sowie die daraus gezogenen Schlüsse stehen übrigens im besten Einklange mit dem bekannten Verhalten der Soda gegen einen Kohlendioxidstrom, der dieselbe in Bicarbonat verwandelt, wobei ebenfalls 9 Mol Wasser abgespalten werden. Dem Prozeß der Bicarbonatbildung geht somit eine Entwässerung, wie bei der Einwirkung eines Luftstroms, voraus, so daß wir uns den Prozeß der Bicarbonatbildung in Form von folgenden zwei Stadien vorstellen müssen:



Hieraus läßt sich aber auch der praktisch wichtige Schluß ziehen, daß die dem beschriebenen analogen Entwässerungsprozesse sich in einer Apparatur durchführen lassen werden, die bei der Bereitung des Bicarbonats zur Verwendung kommt.

Die Methode der Entwässerung der Soda bis zum Monohydrat mittels eines Luftstroms könnte auch von hohem praktischen Wert sein, wenn der Leblanc-Sodaprozeß seine frühere Verbreitung hätte.

Da übrigens die Möglichkeit der praktischen Verwertung des Entwässerungsverfahrens nicht ausgeschlossen ist, so möchten wir auch darauf hinweisen, daß das Entwässerungsprodukt an der Luft recht beständig, also transportfähig ist, wofür folgende Vergleichsdaten der Aufbewahrung von Soda und Monohydrat (Kristallcarbonate) an der Luft sprechen:

Versuchsdauer:	Dekahydrat			Monohydrat		
	Einwägung = 1,018			Einwägung = 1,0320		
	Gewichtsverlust:			Gewichtszunahme:		
	g	%	Mol	g	%	Mol
21 Tage	0,3948	38,78	6,31	0,0340	3,33	0,55
45 "	0,5689	51,63	8,19	0,0680	6,66	1,1
60 "	0,5689	51,63	8,19	0,0680	6,66	1,1

Wir kommen somit zu den praktisch wichtigen Schlüssen, daß Soda beim Lagern an der Luft verwittert und in das beständige Dihydrat (45 Tage) verwandelt wird, während das Monohydrat („Crystal carbonate“) unter Wasseraufnahme ebenfalls in Dihydrat übergeht (ebenfalls 45 Tage). Soweit die Literatur ausreicht, machten wir auch diese Beobachtungen zuerst.

**Glaubersalz.** In auffallender Weise wird Glaubersalz durch einen trocknen Luftstrom vollkommen entwässert, und zwar mit noch größerer Geschwindigkeit, was unsere obige theoretische Annahme noch mehr bekräftigt. Der Versuch wird, wie bereits angegeben, ausgeführt. Schon nach etwa 10 Minuten merkt man den weißen Anflug an den unbeschädigten Kristallen (Einwägung = 1,5577) unter beginnendem Zerfall derselben und nach 8,5 Stunden ist die Entwässerung beendet:

Versuchsdauer	Gewichtsverlust:			Versuchsdauer	Gewichtsverlust:		
	g	%	Mol		g	%	Mol
0,5 Std.	0,1920	12,04	2,07	5,5 Std.	0,7940	51,04	9,13
1,5 "	0,4788	30,74	5,5	6,5 "	0,8226	52,81	9,45
2,5 "	0,5645	36,24	6,48	7,5 "	0,8646	55,5	9,9
3,5 "	0,6679	42,94	7,67	8,5 "	0,8690	55,79	9,97
4,5 "	0,7482	48,03	8,77				

Der Fall einer vollständigen Anhydrierung eines Kristallhydrats durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur steht unseres Wissens einzig in der Literatur da. Hofmann und Wanjukow<sup>5)</sup> haben ihrerseits 10 Metallsalzhidraten auf ihr Verhalten gegen einen Luftstrom untersucht, aber 1. berühren ihre überaus wertvollen Versuche nicht die von uns untersuchten drei Dekahydrate und 2. haben die genannten Forscher keinen einzigen Fall einer vollständigen Anhydrierung eines Kristallhydrates beobachtet.

Es ist bemerkenswert, daß auch das wasserfreie Natriumsulfat an der Luft recht beständig, also transportfähig ist. Im Laufe von 10 Tagen haben wir keine Gewichtszunahme beobachtet. Diese Tatsache ist um so mehr zu bewundern, als wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ein wasserentziehendes Mittel ist, wovon man bekanntlich vielfache Verwendung macht (Entwässerung von ätherischen Ölen, sowie überhaupt von organischen OH-haltigen Verbindungen). Es sei übrigens bemerkt, daß Bergmann<sup>6)</sup> die langsame Hydratisierung (Wiederwässerung) der

entwässerten Kristallhydrate für eine nicht seltene Erscheinung hält.

Die Entwässerung des Glaubersalzes durch einen Luftstrom könnte auch praktischen Wert haben (man beachte nur, daß man in der Praxis mit nicht unbeschädigten Kristallen, die eingeschaufelt werden, zu tun hat, so daß die Entwässerung noch rascher verlaufen wird), aber wir selbst kamen auf eine andere, noch einfachere Entwässerungsmethode, die auf der leichten Verwitterungsfähigkeit des Glaubersalzes an der Luft beruht. Letztere wird aus folgenden Vergleichsdaten klar:

Aufbewahrung an der Luft		
Borax:	Soda:	Glaubersalz:
65 Tage unverändert	45 Tage Dihydrat Im Exsiccator über $\text{H}_2\text{SO}_4$	6 Tage $\text{H}_2\text{O}$ -frei
65 Tage 5,2 Mol	6 Tage Monohydr.	4 Tage $\text{H}_2\text{O}$ -frei

Anmerkung: Um Raum zu sparen, werden die entsprechenden Wägungsresultate nicht angeführt.

Das Verhalten des Glaubersalzes an der Luft (und über Schwefelsäure) steht mit dem Verhalten gegen einen Luftstrom im besten Einklang. Das scheint aber auch neu zu sein, denn noch vor kurzem brachte Grum-Grzymailo<sup>7)</sup> eine Trockenvorrichtung speziell zur Überführung des Mirabilits in Thenardit in Vorschlag.

Im Gegensatz zu unseren Angaben über das Verhalten des Borax gegen Aufbewahrung über Schwefelsäure steht die Beobachtung von Lescœur<sup>8)</sup>, der die Unveränderlichkeit des Borax beim Aufbewahren über Schwefelsäure konstatierte. Auf dieses merkwürdige Sachverhalten werden wir noch zurückkommen.

#### VI. Zusammenfassung der Resultate und Schlußbetrachtung.

Die vorgeführten Ergebnisse der Entwässerungsversuche an Metallsalzhydraten auf kaltem Wege lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen:

1. Kalter 95%iger Alkohol entwässert vollständig (Aufgußmethode, 24 Stunden) nur Glaubersalz.

2. Ein trockner Luftstrom entwässert bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nur Glaubersalz.

3. Soda wird durch einen Luftstrom in das Monohydrat übergeführt, welches an der Luft allmählich in das beständige Dihydrat übergeht.

4. Unter gleichen Bedingungen verläuft die Entwässerung des Glaubersalzes mittels eines Luftstroms mit größerer Geschwindigkeit, als die der Soda.

5. Unbeschädigte Glaubersalzkristalle verwittern rasch an der Luft und tritt schon nach 6 Tagen vollständige Entwässerung ein.

6. Borax erwies sich als beständig sowohl gegen kalten Alkohol, als gegen einen kalten Luftstrom, oder beim Aufbewahren an der Luft.

Worin liegt die Ursache des so verschiedenen Verhaltens der von uns untersuchten drei Kristallhydrate? Uns scheint, daß die Ursache für diese drei Fälle in erster Linie in den thermochemischen Daten zu suchen wäre. Folgende Zusammenstellung soll das Gesagte klarlegen:

Verh. geg. kalt. Alkohol:	Verh. geg. trock. Luftstrom:	Hydrationswärme
Keine Wirkung	Borax Keine Wirkung	+ 36,0 Cal. <sup>9)</sup>
4,83 Mol in 24 Std.	Soda 9 Mol in 14 Std.	+ 21,8 "
10 Mol in 24 Std.	Glaubersalz 10 Mol in 8,5 Std.	+ 18,82 "

<sup>7)</sup> Journ. f. chem. Ind. (russ.), I. Nr. 2, 13—14 [1925].

<sup>8)</sup> Ann. chim.-phys. (7), 9, 543 [1896].

<sup>9)</sup> J. Thomsen (Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tab. 896, 897 [1912]).

<sup>5)</sup> Jahresstab. physik., chem. u. techn. Konst. Leipzig 3, 354 [1912]; zit. nach v. Rechenberg: Einf. u. frakt. Destill. in Theor. u. Praxis 56. Leipzig 1923.

<sup>6)</sup> Journ. d. russ. physiko.-chem. Ges. 56, 184 [1925].

Nach Anhäufung größeren Tatsachenmaterials hoffen wir die Frage auch im Lichte der Tensionsdaten einer Kritik unterziehen zu können. Zu diesem Behufe sind Versuche an folgenden Sulfaten im Gange, die ihrem Abschlusse nahekomen: Magnesium- und Zinksulfat, Nickel-, Kobalt- und Kupfersulfat und Alaun. [A. 151.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Lupinensamen nach verschiedenen Methoden.

Von CARL BRAHM und GERTRUD ANDRESEN.

Tierphysiologisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 10. Juni 1926.)

Die Ermittlung des Gehaltes eines Pflanzenteils an Alkaloiden ist auf verschiedene Art möglich. Am einfachsten wäre es wohl, der betreffenden Droge das Alkaloid durch ein geeignetes Lösungsmittel zu entziehen, das letztere zu verjagen und den Rückstand zur Wägung zu bringen. Dieses Verfahren wird auch im Prinzip zur quantitativen Bestimmung verwendet, doch muß man einige störende Momente ausschalten. In erster Linie kommt hier in Betracht, daß durch das Lösungsmittel dem betreffenden Pflanzenteil nicht nur das betreffende Alkaloid entzogen wird, sondern, daß auch noch andere Stoffe mit in Lösung gehen, wie Fett, Harze, Farbstoffe. Dies kann man nun dadurch umgehen, daß man die betreffende Lösung mit einer verdünnten Säure schüttelt, dadurch erreicht man, daß die basischen Stoffe von der Säure aufgenommen werden, während die Beimengungen in der Extraktionsflüssigkeit bleiben und dadurch von der Pflanzenbase getrennt werden können. Macht man daher die saure Lösung alkalisch, so wird das Alkaloid abgeschieden und kann durch ein geeignetes Lösungsmittel aufgenommen und durch Ausschütteln isoliert werden. Da die Alkaloide den typischen Charakter der Basen tragen, so kann man auch die Bestimmung maßanalytisch gestalten. Man hat nur nötig, das Alkaloid in überschüssiger titrierter Säure zu lösen und den Überschuß der Säure zurückzutitrieren und erfährt dadurch, wieviel Säure gebunden wird, und daraus auch, wieviel Alkaloid vorgelegen hat. Eine andere Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide beruht auf der Fähigkeit derselben, mit gewissen Stoffen unlösliche Verbindungen zu geben und dadurch ausgefällt zu werden. Auf diesen beiden Prinzipien beruhen die bisher beschriebenen Methoden zum Nachweis der Alkaloide in Lupinensamen. Da die Lupinen in steigendem Maße als Futtermittel für landwirtschaftliche Nutztiere in Anwendung kommen, muß Wert darauf gelegt werden, ein Verfahren zu besitzen, welches in zuverlässiger Weise den Entbitterungsgrad der Lupinen zu bestimmen gestattet. Die in Frage kommenden Methoden sind das Verfahren des Reichsgesundheitsamts-Thoms, das Verfahren von Sabalitschka und Zaher und das Verfahren nach Mach und Lederle. Die Ausführungsformen dieser Verfahren seien kurz mitgeteilt.

#### Verfahren des Reichsgesundheitsamts-Thoms<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 Scheidetrichter nochmals mit 50 ccm Äther versetzt und zwecks Entfernung vorhandener Alkalireste dreimal mit je 20 ccm Wasser gewaschen, mit einer gemessenen Menge  $\frac{1}{100}$  n-Salzsäure (etwa 30 ccm) und danach zweimal mit je 20 ccm Wasser ausgeschüttelt. 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 wiedergefundenen Salzsäuremenge ist ein Maß für die vorhandenen Alkaloide. Die Berechnung des Alkaloidgehaltes erfolgt in der Weise, daß 1 ccm  $\frac{1}{100}$  n-Salzsäure = 0,00248 g Alkaloid entspricht. Etwaige durch die Beschaffenheit der verwendeten Reagentien bedingte Analysenfehler werden durch einen „blinden Versuch“ berücksichtigt, welcher genau in der obigen Weise, aber ohne Lupinenmehl ausgeführt wird.“

#### Verfahren nach Sabalitschka und Zaher<sup>2)</sup>.

5 g des, wenn notwendig, vorher gepulverten Untersuchungsmaterials (bei geringem Alkaloidgehalt entsprechend mehr) werden in einer Porzellanschale mit 5–10 ccm 10%iger wässriger Natronlauge zu einem Brei gut verrieben; dieser wird unter beständigem Umrühren mit einem Pistill mit soviel Gips versetzt, daß eine völlig pulvrige Masse entsteht. Letztere bringt man vollkommen in eine schlanke Pulverflasche, wie sie in den Präparatensammlungen 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, nur 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 fünf- bis sechsmal in derselben Weise. Hierauf läßt man 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 Alkaloide 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 beobachten, daß oberhalb des Sperrhahnes noch etwas Säure bleibt. Nun schüttelt man die Äther-Chloroformschicht 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

<sup>1)</sup> H. Thoms und H. Michaelis, Über Lupinenverwertung. Jahresber. der Vereinig. f. angew. Bot. 16, 38–60 [1918].

<sup>2)</sup> Th. Sabalitschka und M. W. Zaher Verfahren zur Bestimmung der Lupinenalkaloide, insbesondere in den Lupinensamen. Z. ang. Ch. 37, 299–300 [1924].