

chloridiösung, so erhält man eine nicht intensive, rötlich-violette Färbung; auf Zusatz von weiteren zwei Tropfen offizieller Eisenchloridiösung verschwindet diese Färbung wieder, es tritt jetzt die Ferriion-Brauniärbung ein. Dadurch unterscheidet sich der Ester von der Salicylsäure, bei der die intensive blauviolette Färbung unter diesen Bedingungen bestehen bleibt. F. Weiß⁶⁾ benutzte zum Nachweis der Ester Millons Reagens. Man versetzt die als p-Oxybenzoësäureester zu charakterisierende Substanz mit einigen Tropfen Millons Reagens, bei Gegenwart der Ester soll innerhalb 15 Minuten eine Rotfärbung auftreten. Wir erwärmen bei Benutzung des Millons Reagens auf oder im Wasserbade, um den Eintritt der Rotfärbung auch bei Anwesenheit sehr geringer Estermengen eher zu erreichen, und bekommen so noch Rottärbung mit 1 ccm Millons Reagens und 2 ccm wässriger Lösung von 0,00015% Estergehalt. Für Nickels Reagens, das speziell zum Nachweis von Vanillin dient, geben H. Kreis und J. Studinger⁷⁾ folgende Zusammensetzung an: 7 g Sublimat und 4,4 g Kaliumnitrit werden in 100 ccm Wasser gelöst, von dem in geringer Menge sich bildenden braunen Niederschlag wird abfiltriert. Dieses Reagens mischt man mit gleichen Teilen wässriger Esterlösung oder man gibt 1 ccm zu dem trockenen Ester und erhitzt im Wasserbad 15 Minuten. Der Ester gibt sich durch allmählichen Eintritt einer Rottärbung zu erkennen. Die Färbung tritt noch ein bei Anwendung einer 0,0015% Ester enthaltenden wässrigen Lösung. Dieselbe oder ähnliche Färbungen geben aber auch andere phenolische Hydroxylgruppen enthaltende Stoffe, so auch Vanillin. Die Esterfärbung und die Vanillintärbung mit Nickels Reagens kann man unterscheiden durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber Äther. Schüttelt man bei der Esterfärbung die wässrige Lösung mit Äther aus, so färbt sich dieser rotviolett, die wässrige Lösung wird braungelb, bei älterem Ausathern fast farblos. Beim Ausathern der Vanillinfärbung färbt sich der Äther blauviolett und bleibt die wässrige Lösung kirschrot. Beim Nachweis der Ester in Lebensmitteln und dgl. ist zu berücksichtigen, daß Eiweißstoffe mit Millons Reagens ähnliche Färbungen geben, daß die als Ester zu identifizierende Substanz gut zu reinigen ist. Ich möchte nur auf die dafür von F. Weiß angegebenen Methoden verweisen, ebenso auf die dort beschriebenen Verfahren zur Bestimmung der Ester.

Bei Verwendung eines Stoffes zur Konservierung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Präparaten ist auch seine Wirkung auf den Menschen zu berücksichtigen. Schon seit längerer Zeit ist von G. Jo-

⁶⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 24 [1928].

⁷⁾ Mitt. aus d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hyg. 18, 333.

achimoglu durch Versuche an Tier und Menschen festgestellt, daß die tägliche Einnahme von 1 bis 2 g Ester, monatelang durchgeführt, beim Menschen nicht die geringste Schädigung bewirkt; Versuche in der Hamburger Augenpoliklinik⁸⁾ ergaben, daß Einträufelungen von 0,1%iger Methylesterlösung ins Auge dort keinerlei Reizerscheinungen bewirken. Neuerdings studierte Schübel eingehend die Pharmakologie der Ester. Da er selbst darüber ausführlich berichtet, sei hier nur das Ergebnis seiner Versuche mitgeteilt. Es wirken beim Hund vom Methylester 2 bis 3 g pro Kilogramm Körpergewicht toxisch, 3 g pro Kilogramm Körpergewicht tödlich, vom Athylester 4 g pro Kilogramm toxisch und 5 g tödlich, vom Propylester 3 bis 4 g toxisch und 6 tödlich. Wenn man bedenkt, daß von der allgemein als praktisch ungiftig angesehenen Benzoësäure unter denselben Bedingungen 1 g toxisch und 2 g tödlich wirken, erkennt man die Unschädlichkeit der Ester bei ihrer Verwendung als Konservierungsmittel für Lebensmittel und dgl. Die Ester sind noch weniger giftig als die Benzoësäure, dieser somit auch hier überlegen. In Nr. 18 der Tabelle sind für dasselbe Material die zur sicheren Haltbarmachung benötigten Konzentrationen für die Benzoësäure, den Methylester und den Athylester der p-Oxybenzoësäure angegeben. Unter Berücksichtigung der konservierenden Konzentration und der toxischen Dosis ergibt sich hier gegenüber der Benzoësäure eine achtfache Überlegenheit des Methylesters, eine 17fache Überlegenheit des Athylesters:

| | | | |
|---------------------------------|--------------|-----|----|
| Benzoësäure | 1 : 0,125 | 8 | 1 |
| p-Oxybenzoësäuremethylester . . | 2,5 : 0,0375 | 67 | 8 |
| p-Oxybenzoësäureäthylester . . | 4 : 0,03 | 133 | 17 |

Mit dem Ansteigen der Alkylgruppe nimmt diese Überlegenheit noch weiter zu. So ergab sich z. B. unter Berücksichtigung der entwicklungsverhindernden Mindestkonzentration bei *Staphylococcus* und der pharmakologischen Wirkung eine 14fache Überlegenheit des Athylesters und eine 35fache des Propylesters über die Benzoësäure⁹⁾.

So dürften die Ester der p-Oxybenzoësäure in der Haltbarmachung der verschiedensten Materialien gegenüber den bisher benutzten Konservierungsmitteln mehrere Vorteile bieten. Für die Konservierung von Lebensmitteln ist von besonderer Bedeutung, daß die Ester gegen die Zersetzer der Lebensmittel zwar stärker wirken als die Benzoësäure, für den Menschen aber noch weniger schädlich als die Benzoësäure sind.

[A. 92.]

⁸⁾ Vgl. II. Eschenbrenner, Pharmaz. Ztg. 72, 470 [1927].

⁹⁾ Arch. Pharmaz. 267 u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 39, 290 [1929].

Beiträge zur Kenntnis der Bleicherdentone.

Von Dr. O. ECKART, Heufeld.

(Eingeg. 12. Mai 1929.)

Die immer größere Entwicklung der Bleicherde-industrie und der dadurch gesteigerte Abbau des Rohproduktes macht es wünschenswert, nähere Aufklärung über die Rohtone zu erhalten. Vor allem geht heute das Bestreben dahin, analytische Untersuchungsmethoden ausfindig zu machen, welche Schlüsse auf die Brauchbarkeit eines Tones für die Bleicherdeherstellung zulassen.

Bis jetzt ist man zur Ermittlung der Verwendbarkeit eines Tones für obengenannte Industrie auf eine reine empirische Probiererei angewiesen. Zu diesem Zwecke werden die Rohtone getrocknet, zerkleinert und Ent-

färbungsversuche angestellt. Die erzielte Entfärbung wird mit der Bleichwirkung einer als gut bekannten Fullererde verglichen.

Ahnlich liegen die Verhältnisse bei der Suche nach geeignetem Rohmaterial für chemisch aktivierte Bleicherden. Hier wird der Rohton einer Kochung mit Salzsäure unterworfen, welche genau so, wie sie in der Praxis dieser Industrie üblich ist, durchgeführt wird. Das aufgeschlossene Produkt wird dann auf seine entfärbende Wirkung Fetten und Ölen gegenüber geprüft, und die erhaltene Wirkung mit der Entfärbungskraft

einer guten Handelsmarke verglichen. Der jeweilige Ausfall dieser Proben entscheidet dann über die Beurteilung des Rohtones.

Diese Proben lassen nun, wenn sie von Personen ausgeführt werden, welche große Praxis in der Bleicherdeherstellung besitzen, wohl ein ziemlich genaues Urteil zu, immerhin aber sind auch hier durch Zufälligkeiten Fehlschlüsse nicht ausgeschlossen. Werden diese Proben aber von Stellen durchgeführt, welche mit der Materie der Bleicherdegewinnung nicht absolut vertraut sind, so ergibt sich durch Nichtbeobachtung von Kleinigkeiten eine Reihe von Trugschlüssen. Die Folgen davon sind, daß große Hoffnungen auf das Rohprodukt gesetzt werden, welche dann im Verlaufe der praktischen Auswertung der Versuchsergebnisse nicht eintreffen. Arge Enttäuschung und Geldverluste mit Vorwürfen den untersuchenden Stellen gegenüber sind meist das Ende.

Diese Erwägungen und die Wünsche von einigen Seiten, das Rohmaterial für die Bleicherdeindustrie näher zu kennzeichnen, sowie eine Untersuchungsmethode anzugeben, welche auch dem Nichtfachmann auf dem Gebiete der Entfärbungsgerden ermöglicht, ohne Aufbereitungs- und Bleichversuche ein Urteil über die Brauchbarkeit eines Tones für obengenannte Zwecke abzugeben, waren die Anregung zu folgender Arbeit.

In der Literatur ist mehrfach schon erwähnt, daß analytische Zusammensetzung keinen Rückschluß auf die Güte der Bleicherde gestattet¹⁾.

Neumann und Kober²⁾ fanden, daß die Entwässerungskurve von Fullererde Floridin XXF erheblich von der der Tone abweicht. Auf Grund ihrer Versuche kommen beide Autoren zu dem Schluß, daß bei obengenannter Fullererde die Wasserabgabe auf einen gelartigen Charakter der Substanz hinweist. Da nun meines Erachtens die Tone der bayerischen Erdvorkommen ebenfalls gelartigen Charakter haben, müssen sie sich ähnlich wie die Fullererde Floridin verhalten. Die Entwässerungskurve muß dann ein besonderes Erkennungsmerkmal gegenüber den gewöhnlichen Tonen und den Kaolinen ergeben.

In den folgenden Versuchen wurde daher eine Reihe von Tonen der Entwässerung bei verschiedenen Temperaturen unterworfen. Ehe die Tone der Erhitzung ausgesetzt wurden, wurden sie bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann so fein gemahlen, daß auf 2500 Maschen pro Quadratzentimeter kein Rückstand mehr blieb. Die Wasserabgabe wurde durch Erhitzen von 5 g Substanz in einem Tiegel bei der gewünschten Temperatur bestimmt. Die Dauer der Erhitzung war 15 Minuten. Durch Zurückwiegen der Tiegel wurde der Gewichtsverlust und damit die Wasserabgabe bestimmt. Da ich gefunden habe, daß die Wasserabgabe bei Temperaturen bis zu 500° besonders charakteristisch ist, genügte diese Versuchsanordnung. Den Tonen teilweise bis zu 4 und 5% beigemengter kohlensaurer Kalk störte weiter nicht, da dieser sich erst über 600° bei Atmosphärendruck zu zersetzen beginnt. Der Verlauf der Entwässerungskurve bei Hitzegraden über 700° ist für diese Untersuchungen belanglos.

Untersucht wurden Rohtone der drei bayerischen Bleicherdevorkommen, ferner Zettlitzer Kaolin, als Vertreter der reinen Kaoline; ein gewöhnlicher Ton oberbayerischer Herkunft, der in der Analyse dem Bleicherdeton nahekommt. Dieser letztere ist nach Angabe

des Tonfeldbesitzers nicht für keramische Zwecke geeignet; da diese Eigenschaft den Bleicherdetonen ebenfalls eigen ist, wurde er als Vergleichsobjekt gewählt. Die Zusammensetzung ist folgende:

| SiO_2 % | Al_2O_3 % | Fe_2O_3 % | MgO % | CaO % | Glühverlust % |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 53,0 | 29,15 | 10,01 | 2,49 | 0,7 | 5,8 |

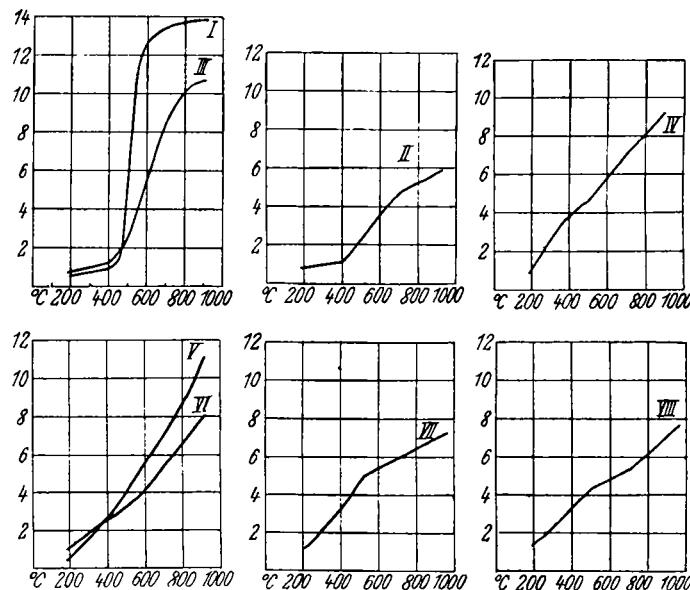
Weiter wurde noch in den Kreis der Betrachtungen ein gewöhnlicher Töpferton gezogen mit folgender Zusammensetzung:

| SiO_2 % | Al_2O_3 % | Fe_2O_3 % | MgO % | CaO % | Glühverlust % |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 62,2 | 15,5 | 6,01 | 2,7 | 4,1 | 10,6 |

Um zu sehen, ob die Wasserabgabe durch die chemische Aktivierung eine Veränderung erleidet, wurden auch zwei aufgeschlossene Erden (Edelerden) untersucht.

Die Wasserabgabe in Prozent bei den verschiedenen Temperaturen war:

| Temperatur | 200° C | 300° C | 400° C | 500° C | 700° C | 900° C | Kurvenbild |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| Zettlitzer Kaolin | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 5,62 | 13,4 | 13,8 | I |
| Oberbayerischer Ton | 0,8 | 1 | 1,14 | 2,25 | 4,7 | 5,8 | II |
| Töpferton | 0,75 | 1,1 | 1,4 | 2,4 | 8,4 | 10,6 | III |
| Roherde Landshut | 0,9 | 2,76 | 3,84 | 4,5 | 7,18 | 9,10 | IV |
| Roherde Landau | 0,5 | 1,55 | 2,73 | 4,10 | 7,2 | 10,7 | V |
| Roherde Mainburg | 1,1 | 1,8 | 2,6 | 3,2 | 5,5 | 7,9 | VI |
| Edelerde Mainburg | 1,14 | 2,1 | 3,2 | 4,78 | 5,8 | 6,9 | VII |
| Edelerde Landshut | 1,4 | 2,24 | 3,3 | 4,3 | 5,3 | 7,06 | VIII |



Aus den Versuchen ist zu ersehen, daß die Wasserabgabe bei den Kaolinen und den gewöhnlichen Tonen wesentliche Unterschiede zeigt gegenüber den Bleicherdetonen. Bis 400° ist bei Kaolin sowohl wie bei den gewöhnlichen Tonen bei Atmosphärendruck keine nennenswerte Wasserabgabe festzustellen. Diese Befunde stehen im Einklang mit denjenigen von Neumann und Kober²⁾ und Spangenberg und Rhode³⁾. Die zur Herstellung von Bleicherde geeigneten Tone verhalten sich ganz anders. Bei diesen wurde das Wasser ziemlich gleichmäßig abgegeben. Die Entwässerungskurve zeigt einen steilen Verlauf. Durch chemische Behandlung wird die Wasserabgabe nicht beeinflußt. Edelerden verhalten sich beim Erhitzen ähnlich wie die Roherden, der Verlauf der Entwässerungskurve ist ebenfalls praktisch geradlinig. In dieser Tatze erblicke ich eine Stütze meiner früher geäußerten

¹⁾ Eckart, Seifensieder-Ztg. 52, 753; Schulz, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilagenband LIV, Abt. B, 289—349; Weldes, Ztschr. angew. Chem. 40, 79.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 327.

³⁾ Sonderdruck aus der Keram. Rdsch. Nr. 21 [1927].

Ansicht*), daß durch die Aktivierung das eigentliche Tongerippe nicht angegriffen wird, sondern daß durch die Säurebehandlung nur die wirksame Oberfläche freigelegt wird. Der Verlauf der Entwässerungskurve sagt weiter, daß wir es bei den Bleicherdetonen mit Körpern gelartiger Natur zu tun haben.

Ein weiteres Charakteristikum für Bleicherdetone ist der Angriff derselben durch Salzsäure. Im folgenden soll dieser näher beleuchtet werden.

Die Versuchsbedingungen waren folgendermaßen: Die Tone wurden bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Mahlfeinheit war 2500 Maschen pro cm². 10 g des Materials wurden mit 200 cm³ einer ½-normalen Salzsäure drei Stunden gekocht. Das während der Kochdauer verdampfende Wasser wurde stets durch Zugabe von destilliertem Wasser ersetzt. Nach drei Stunden wurden 300 cm³ destilliertes Wasser zugegeben und filtriert. Im Filtrat wurde dann die in Lösung gegangene Menge Aluminium- und Eisenoxyd, sowie die Kieselsäure bestimmt. Da Vorversuche und die Praxis erwiesen haben, daß Calcium- und Magnesiumoxyd praktisch vollständig bei dieser Behandlung in Lösung gehen, so wurden diese beiden Oxyde nicht weiter berücksichtigt. Gelöst wurden von 10 g Substanz:

| Tonart | | | Gesamtmenge Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ im Ton g | Verlust v. Gesamtmenge Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ % | Gesamtmenge SiO ₂ % | Verlust von der Gesamtmenge SiO ₂ % | |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|--------------------------------------|---|------|
| | Al ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₄ % | | | | | |
| Zettitzer Kaolin . | 0,67 | 0,13 | 0,1 | 3,85 | 2,07 | 4,68 | 0,21 |
| Oberbayerisch. Ton | 5,08 | 5,76 | 1,8 | 3,91 | 27,62 | 5,3 | 3,39 |
| Töpferton | 2,89 | 2,78 | 1,53 | 2,15 | 26,37 | 6,2 | 2,45 |
| Bleicherdeton | | | | | | | |
| Mainburg | 3,86 | 1,02 | 0,7 | 2,95 | 16,54 | 5,8 | 1,2 |
| Bleicherdeton | | | | | | | |
| Landshut | 2,96 | 1,6 | 0,95 | 2,66 | 17,1 | 6,12 | 1,55 |
| Bleicherdeton | | | | | | | |
| Landau | 3,32 | 1,08 | 0,8 | 2,72 | 16,17 | 6,02 | 1,3 |

charakteristisch ist für Tone, welche zur Herstellung von aktivierter Bleicherde geeignet sind. Bei dreistündigem Kochen mit ½-normaler Salzsäure, in dem Verhältnis, daß auf 1 g des bei 110° getrockneten Tons 20 cm³ ½-n-NaCl kommen, müssen 16–18% der im Ton enthaltenen Mengen Eisen- und Aluminiumoxyd in Lösung gehen. Wird mehr oder weniger Aluminium- und Eisenoxyd bei vorstehender Behandlung gelöst, so sind die Tone nicht als Rohmaterial für die Herstellung von hochaktiven Bleicherden (Edelerden) geeignet.

Zusammenfassung.

In den vorstehenden Ausführungen wurde auf Grund von Versuchen gezeigt, daß die Entwässerungskurve der Bleicherdetone einen beinahe geradlinigen Verlauf aufweist. Charakteristisch vor allem ist der Wasserverlust bei den Temperaturen bis zu 400°. Bei diesen Hitze-graden wird von den Bleicherdetonen schon erheblich Wasser abgegeben, während Kaolin und die gewöhnlichen Tone kaum Wasser verlieren. Weiter wurde gezeigt, daß Bleicherdetone eine bestimmte Menge Al₂O₃ und Fe₂O₃ bei dreistündigem Kochen mit ½-normaler Salzsäure abgeben, welche bei der beschriebenen Versuchsanordnung 16–18% von der im Rohton enthaltenen Gesamtmenge an Eisen- und Aluminiumoxyd ausmacht. Diese Löslichkeit und die Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen sind das Erkennungszeichen für einen Bleicherdeton. [A. 80.]

Zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Die Bemerkung von Herrn Prof. Bodnár in der Ztschr. angew. Chem. 42, 826 gibt uns Veranlassung zu folgender Stellungnahme:

1. Die Veröffentlichung von Bodnár und Szép ist vor der unseren erschienen, ihre Priorität also unbestritten.
2. Die Arbeit selbst blieb uns leider unbekannt, bis wir im Mai dieses Jahres von befreundeter Seite auf sie hingewiesen wurden. Da unsere Arbeitsweise in Einzelheiten von der hier beschriebenen abweicht, werden wir in Kürze auch unsere Ergebnisse, die völlig unabhängig und ohne Kenntnis von der gleichgerichteten Arbeit der Genannten gewonnen wurden, an dieser Stelle veröffentlichen.

Dr. R. Thilenius. Dr. R. Winzer.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

26. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Koblenz, 6. und 7. Mai 1929.

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Bömer, Münster.

Prof. Dr. Tillmanns, Frankfurt a. M.: „Die Vertretung der Lebensmittelchemie an den deutschen Hochschulen.“

Vortr. ist der Meinung, daß der Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker mit der Vertretung des Fachs der Lebensmittelchemie an den deutschen Hochschulen nicht zufrieden sein kann. Es müßten zum wenigsten an einer Reihe von Universitäten und Hochschulen, insbesondere den großen, reinen Ordinarien für Lebensmittelchemie vorhanden sein, mit den dazugehörigen Instituten, welche sich nur der Lehre und Forschung zu widmen haben. —

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Juckenack, Berlin: „Die bisherige Entwicklung der reichsrechtlichen Regelung des Verkehrs mit Milch.“

In der Zeit vor dem Kriege ist zwar wiederholt angeregt worden, in einem Reichsgesetz über den Verkehr mit Milch wenigstens die Fragen zu regeln, deren einheitliche Regelung für das ganze Reichsgebiet möglich ist. Alle darauf abzielenden Bemühungen scheiterten stets von vornherein an dem Widerstand der Landwirtschaft. Das erste deutsche Gesetz zur Regelung des Verkehrs mit Milch vom 23. Dezember 1926 ist im wesentlichen heute noch in Kraft, es gestattet den Gemein-

den, den Milchhandel unter gewissen Voraussetzungen und in bestimmtem Umfang konzessionspflichtig zu machen. Weiter gibt es den obersten Landesbehörden das Recht, Anordnungen über den Fettgehalt und die äußere Kennzeichnung einzelner Käsesorten zu treffen, sowie Ausführungsbestimmungen zum Gesetz zu erlassen und dieses Recht ganz oder teilweise auf andere Behörden zu übertragen. Das neue, in Vorbereitung befindliche Gesetz will alle wichtigen Fragen im Gesetz selbst regeln und den Ausführungsbestimmungen nur das überlassen, was mit Rücksicht auf das nicht einheitliche Verwaltungsgesetz der Länder, auf die verschiedenartigen wirtschaftlichen Verhältnisse im Reichsgebiet oder aus wissenschaftlich-technischen Gründen nur in Ausführungsbestimmungen geregelt werden kann. Das Gesetz wird wahrscheinlich in Etappen in Kraft treten. Es handelt sich um sehr einschneidende Maßnahmen. Das wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß der Wert der Milchprodukte den der Kohlen- und Roheisenerzeugnisse in Deutschland weit überwiegt.

Im Anschluß an die Ausführungen von Präsidenten Juckenack wünscht Prof. Dr. Behre, Altona, daß bezüglich der Überwachungsstellen der §. 26 des Entwurfs des Milchgesetzes dahin geändert würde, daß bei der Erlassung regionaler Bestimmungen die Stadtverwaltungen mit herangezogen werden müssen. In dem Entwurf ist keine Muß-Vorschrift, sondern nur eine Kann-Vorschrift, nach der es heißt, daß die obersten Landesbehörden bestimmen können, daß die Überwachung auch anderen Stellen als den gesetzlichen Berufsvertretern der Landwirtschaft übertragen wird. Weiterhin wird der Wunsch ge-