

des Entleimens eine Veränderung erlitten, die allerdings bei weitem nicht so bedeutend ist, wie bei der abgeglühten Substanz. Be merken will ich hierbei, dass ich das entleimte Knochenmehl vor Behandlung mit der Wagner'schen Ammoncitratlösung in einer Reibschale äusserst fein pulverisirte. Die Citratlöslichkeit bei diesen Mehlen ist also so ziemlich gleich mit derjenigen der Thomasmehle.

Woran es nun liegt, dass nach den vorliegenden Versuchen die Phosphorsäure der Thomasmehle bei weitem günstiger wirken, als die der Knochenmehle überhaupt, darüber liegen noch keine Untersuchungen vor. Holdefleiss (a. a. O. S. 92) schreibt von der Phosphorsäure des Knochenmehls, dass sie auf's innigste mit der Leimsubstanz verwachsen ist. Durch Zersetzung der Leimsubstanz im Boden wird die Knochenerde in schwammiger Form von denkbar feinsten Porosität zurückgelassen, wodurch die Angriffspunkte für die lösenden Agentien in's Unendliche gesteigert werden. Aus der faulenden Leimsubstanz entstehen nun aber Zersetzungspachte, welche sogleich lösend auf die Knochenerde einwirken können und zwar letztere um so intensiver, da sie im Entstehungsmomente in innigster Berührung mit derselben sind.

Auf Grund dieser Annahme sollte man glauben, dass die Phosphorsäure in den gedämpften, aber unentleimten Knochenmehlen eine günstigere Wirkung äussern und infolgedessen einen höheren Werth haben müsste und erscheint es dringend nothwendig, dass zur Lösung dieser anscheinenden Widersprüche weitere Versuche ausgeführt werden.

Zur Frage der Constitution der Phosphorsäure möchte ich zum Schlusse noch auf einen Punkt aufmerksam machen. Die Citratlöslichkeit derselben beträgt in den ursprünglichen Knochenmehlen, wie oben erwiesen, 80 Proc. und noch mehr, nach dem Abglühen der Substanz sinkt sie bis auf 30 Proc. herab. Wäre die Phosphorsäure von vornherein zum grössten Theil als dreibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden, so könnte ein Abglühen der Substanz eine solche Wirkung nicht hervorbringen; die dreibasisch phosphorsaure Verbindung ist jedenfalls die beständige. Eher liess sich vermuten, dass die Phosphorsäure in den Knochenmehlen zu einem grossen Theil als zweibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden ist, zum anderen Theil als 3basische Verbindung, deren dritte Base hauptsächlich durch einen organischen Körper ersetzt ist und nur zum Rest aus Kalk besteht. Durch das Abglühen wird die organische Verbindung zerstört und an ihre Stelle tritt das

aus dem kohlensauren Kalk entstandene Calciumoxyd.

Die Resultate vorstehender Arbeit, in Kürze zusammengefasst, sind folgende:

Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen erreicht nach der Wagner'schen Methode über 80 Proc. der Gesammtphosphorsäure, wenn die Knochenmehle pulvelförmig zerkleinert sind. Die Citratlöslichkeit wird bedingt von dem Grade der Feinheit der Substanz. Ein Entfetten derselben vor der Behandlung hat keinen Einfluss.

Durch Abglühen der Substanz wird die Phosphorsäure verändert, zur Bestimmung ihrer Constitution kann daher eine solche Asche nicht verwendet werden. Hierzu ist es angebracht, sich aus den Knochen die organischen Stoffe mittels Glycerin zu extrahiren. Die entleimten Knochenmehle haben zwar eine geringere Citratlöslichkeit als die nicht entleimten, gedämpften, doch beträgt sie immerhin noch etwa 70 Proc. der Gesammtphosphorsäure. Die Form der Phosphorsäure in den Knochenmehlen scheint nur zu einem geringen Theil als dreibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden zu sein.

Ein eigenartiger Fall von Selbstentzündung.

Von

Richard Kissling.

Eine Selbstentzündung im Innern eines Destillationskessels wird nicht grade zu den häufigeren Vorkommnissen im Fabrikbetriebe gehören. Ein solcher Fall, welcher sich kürzlich in einer Mineralölraffinerie ereignet hat, wurde mir zur Begutachtung vorgelegt. Da die Ergebnisse der hierdurch veranlassten Untersuchung von allgemeinerem Interesse sind, so seien dieselben hier in knapper Fassung mitgetheilt.

Der thatsächliche Vorgang ist folgender: Als bei einem etwa 10 000 l fassenden Destillationskessel einige Zeit nach Beendigung der Destillation mit dem Ausdämpfen begonnen werden sollte, und deshalb der Mannlochdeckel abgenommen wurde, bemerkte der Aufseher, dass aus dem Dome Funken auf den Boden des Kessels hinabfielen. Bei weiterer Nachforschung zeigte es sich, dass eine engbegrenzte Stelle des Domes eine ganz bedeutende Hitze ausströmte, es musste also hier eine Selbstentzündung des sich ja stets an den Wandungen absetzenden Destil-

lationsschlammes stattgefunden haben. Da ein Öffnen des Domes nicht so ohne weiteres ausführbar war, so liess man den Kessel zunächst unbenutzt, um das Erlöschen des Brandes, d. h. also des Verglimmungsprocesses abzuwarten. Als der letztere aber nach Verlauf von 2 Tagen noch immer und, wie es schien, mit unverminderter Stärke fortdauerte — es fielen bei jeder Erschütterung des Kessels nach wie vor Funken aus dem Dome herab —, entschloss man sich, den Deckel des Domes abzunehmen und das Feuer zu löschen. Es wurden nun Proben des an der Brandstelle und an verschiedenen andern Theilen des Domes abgelagerten Schlammes entnommen und mir zur Untersuchung übergeben. Hierzu sei noch bemerkt, dass die Schlammablagerung an der Brandstelle eine besonders reichliche war, und dass die Beschaffenheit dieses Schlammes eine wesentlich festere, also ölärmere war, als an den übrigen Theilen des Domes. Natürlich bezieht sich dies auf solche Schlammtheile, welche so weit von der glimmenden Masse entfernt gelagert hatten, dass eine Änderung ihrer Zusammensetzung infolge des Brandes nicht anzunehmen war. Die in unmittelbarer Nähe der Brandstelle lagernde Masse war an ihrer Oberfläche durchsetzt mit rothbraunen Klümpchen, welche aus Eisenoxyd bestanden.

Wie die Untersuchung der einzelnen Proben bald ergab, unterschieden sich dieselben nur durch ihren Gehalt an Mineralöl und Paraffin. Derselbe betrug 60 bis 80 Proc. Die durch Extraction mit Petroläther von letzteren Stoffen völlig befreite Substanz stellte ein überaus feines und lockeres schwarzes Pulver dar von folgender Zusammensetzung:

Kohle	67 Proc.
Eisen	24
Schwefel	9

Die trockne Masse besteht demnach aus feinstem Kohlenpulver (Russ), das mit Schwefeleisen und etwas metallischem Eisen durchsetzt ist, jedenfalls ein Gemisch, welches sehr zur Selbstentzündung geneigt ist.

Um das Maass dieser Neigung wenigstens annähernd zu bestimmen, wurde folgender Versuch angestellt. In ein Sandbad wurden drei Porzellantiegel gebettet, deren erster die unveränderte, also mit Paraffinöl durchtränkte Masse, deren zweiter das durch Extraction mit Petroläther von Paraffinöl befreite lockere Pulver, und deren dritter das durch Auskochen mit Salzsäure und andauerndes Nachwaschen mit Wasser von Schwefeleisen möglichst befreite Kohlenpulver enthielt. Das Sandbad wurde nun erhitzt; schon bei 150 bis 160° waren im Tiegel III

Verglimmungsscheinungen wahrnehmbar; bei etwa 250° gerieth auch der Inhalt des Tiegels II in lebhaftes Glühen, während im Tiegel I nur ein langsames Verdampfen des Paraffinöles stattfand. Als dem auf etwa 400° erhitzten Inhalt des Tiegels I eine Flamme genähert wurde, liessen sich die entweichenden Dämpfe zwar entzünden, doch war ein selbständiges Fortbrennen auch bei dieser hohen Temperatur nicht zu erzielen: die Flamme erlosch, sobald die Zündflamme entfernt wurde.

Aus diesem Versuche darf man wohl schliessen, dass eine Selbstentzündung der Masse nicht eintreten kann, so lange dieselbe mit Paraffinöl durchtränkt ist, dass aber die trockne (Paraffinöl freie) Substanz schon bei relativ mässiger Erhitzung (200°) zum Glühen kommen kann. Hierzu mag noch bemerkt werden, dass der Eintritt der Selbstentzündung anscheinend sehr von Zufälligkeiten oder, richtiger gesagt, von Faktoren, deren Regelung man nicht ohne weiteres in der Hand hat, abhängig ist. Bei drei Versuchen mit der nämlichen Substanz trat die Selbstentzündung ein a) bei 240, b) bei 300 und c) bei 340°.

Die Frage nach der Rolle, welche das Schwefeleisen bei diesem Vorgange spielt, konnte leider nicht einwandfrei gelöst werden, denn es war nicht möglich, die Substanz völlig von Schwefeleisen zu befreien. Auch nach wiederholtem und lange fortgesetztem Auskochen mit Salzsäure und sorgfältigstem Auswaschen erwies sich die Masse immer noch eisenhaltig und besass, wie aus den oben mitgetheilten Versuchen hervorgeht, die Neigung zur Selbstentzündung in unvermindertem Maasse. Aber aus gewissen Erscheinungen, welche den Verglimmungsvorgang begleiteten, kann der ja sehr naheliegende Schluss gezogen werden, dass das Schwefeleisen die Ursache der Selbstentzündung bildet. In der von der Hauptmenge des Schwefeleisens befreiten Substanz trat nämlich die Selbstentzündung nicht durch die ganze Masse ein, wie dies bei dem nicht mit Salzsäure behandelten Pulver der Fall war, sondern nur stellenweise; nach dem Erlöschen waren die Glühherde an den durch Eisenoxyd bräunlich gefärbten Stellen deutlich erkennbar.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass sich aus der von Paraffinöl befreiten Masse durch Äther eine an Schwefel sehr reiche Substanz ausziehen liess, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Was die Bedeutung der obigen Untersuchungsergebnisse für den in Rede stehenden Fall der Selbstentzündung anlangt, so

ist zunächst anzunehmen, dass an der betr. Stelle des Domes, wo sich auf einem Vorsprung sehr viel Schlamm abgesetzt hatte, ein völliges Verdampfen des Paraffinöles stattfand, so dass die Masse an der Oberfläche ganz trocken wurde. Als dann nach Beendigung der Destillation durch die Kühlenschlange Luft in den noch heißen Dom gelangte, waren alle Bedingungen für den Eintritt der Selbstentzündung gegeben. Um aber einer solchen Eventualität nach Möglichkeit vorzubeugen, soll man den Dom so construiren, dass dem Destillationsschlamm keine Gelegenheit zur Ablagerung geboten werde; es sollen also vor allen Dingen innerhalb des Domes keine wagerechten Flächen vorhanden sein. Sodann wird es zweckmässig sein, die Innenwandungen des Domes von Zeit zu Zeit zu reinigen, denn auch an den lothrechten Flächen setzt sich stets etwas Schlamm an. Endlich wird man sich nach Beendigung einer jeden Destillation in geeigneter Weise davon überzeugen müssen, dass im Innern des Domes keine Selbstentzündung eingetreten ist.

Weitere Versuche über Fettbestimmung im Brot.

Von
Mats Weibull.

Früher (d. Z. 1892, 450) zeigte ich, wie die Bestimmung des Brotfettes nach der gewöhnlich benutzten Methode (durch Extraction des Brotpulvers mit Äther) immer zu allzu niedrigen Resultaten führt, weil im Brotpulver die Fetttheile von Stärke und Dextrin derart eingeschlossen werden, dass sie für Äther nicht zugänglich sind. Um derartige Fehler zu vermeiden, wurde vorgeschlagen, das Brot mit sehr verdünnter Schwefelsäure zu kochen, bis Stärke und Dextrin in Traubenzucker übergeführt sind; nachher wird die saure Flüssigkeit mit Marmorpulver vollständig neutralisiert und zuletzt in derselben Weise verfahren, wie man die Milch nach Adams bekannter Papiermethode für Fettbestimmung behandelt. Meine Beobachtungen über die gewöhnliche Fettbestimmungsmethode wird auch von anderen Seiten, z. B. bei Brotuntersuchungen am k. Gesundheitsamt im Wesentlichen bestätigt (vgl. d. Z. 1893, 719); die Versuche mit dem neuen Verfahren sind freilich kaum besser als mit der directen Extraction ausgefallen. Als wahrscheinlichste Ursache

zu diesen niedrigen Zahlen vermutet Polenske, dass während des Trocknens wieder ein Theil des Fettes von dem nunmehr entstandenen Traubenzucker eingeschlossen wird¹⁾.

Durch diese unerwarteten Resultate und Auseinandersetzungen wurde ich veranlasst, weitere Versuche auszuführen, um die von mir vorgeschlagene Methode gründlich zu prüfen und vielleicht auch die Umstände, welche die Ergebnisse am kais. Gesundh.-Amt gegeben haben, aufzuklären. Zuerst will ich zugeben, dass meine Vorschrift a. a. O. sehr kurz gefasst ist, was absichtlich geschah, da die Methode ja sehr einfach ist. Die Versuche im k. Gesundh.-Amt haben jedoch gezeigt, dass hier zuweilen Umstände vorkommen können, an die ich nie gedacht habe. Es möge daher eine genaue Beschreibung des Verfahrens folgen.

Etwas 3 g wasserfreies oder 4 g frisches Brot, das nicht pulverisiert zu sein braucht, werden in einem etwa 70 cc fassenden Becher-glas mit 30 cc Wasser übergossen und nachher 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt. Man kocht jetzt (zuerst des Schäumens wegen sehr vorsichtig) mit einer sehr kleinen spitzen Flamme²⁾ wenigstens $\frac{3}{4}$ Stunde, indem man während dieser Zeit einige Mal etwas Wasser zusetzen muss. Das Wasser spritzt man an die Wände des Bechers und spült dadurch das hier befindliche Brot sammt Schwefelsäure in die unterstehende Flüssigkeit nieder. Am besten leitet man das Invertiren so, dass die Flüssigkeit nach Ende des Kochens kaum das halbe ursprüngliche Volumen bekommt. Die noch warme Flüssigkeit wird jetzt vollständig mit sehr feinem Marmor-pulver neutralisiert; ein grosser Überschuss von Marmor ist zu vermeiden, weil dadurch die Extraktionsmasse unnötig vergrössert wird, auch bekommt man dann leichter etwas Marmor-pulver in dem Ätherextract. Die neutralisierte Flüssigkeit sammt Bodensatz (Protein, Cellulose, Gyps und Marmor) wird jetzt an einen von den bekannten, für Milch-fettbestimmung verfertigten Papierstreifen (Schleicher & Schüll) verheilt, den man auf

¹⁾ Es erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, dass Traubenzucker das Fett einschliessen und der Einwirkung des Äthers entziehen sollte, wenn dies bei Magermilch, die ja Milchezucker und Fett in ähnlichen Verhältnissen enthält, nicht geschieht.

²⁾ Verwendet man eine kräftige, breite Flamme, so kommt es leicht vor, dass sich an den Wänden des Bechers braune Stoffe bilden, die in Äther etwas löslich sind und also das Rohfett verunreinigen. In diesem Falle ist das Ätherextract von Farbe braun und nicht vollständig in einer kleinen Menge Äther löslich.