

Chemische Beurteilung und Wertbestimmung der Arsenobenzole.

Entgegnung von A. Kircher und F. v. Ruppert,
Pharmazeutisches Untersuchungs-Laboratorium der
I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst a. M.

Aus dem Versammlungsbericht in Nr. 41 der Ztschr. angew. Chem., Jahrgang 40, Seite 1154, ersehen wir, daß J. Thomann, Bern, u. a. die Zuverlässigkeit der von uns angegebenen Arsenbestimmungsmethode für die Salvarsane¹⁾ anzweifelt. Thomann behauptet nämlich, daß bei der genannten Methode, welche „allerdings noch“ bei der staatlichen Prüfung der Salvarsanpräparate in Deutschland angewendet werde, das Wegkochen der schwefligen Säure zu Verlusten an Arsen führen könne. Er bevorzugt die etwas modifizierte Methode von R. Stollé und O. Fechtig²⁾.

Wir teilten bereits im Jahre 1923 als Entgegnung auf die Ausführungen von Stollé und Fechtig³⁾ unter näheren Angaben über unsere diesbezüglichen Versuche⁴⁾ mit, daß das Arbeiten nach unserem Verfahren, auch wenn ein ungewöhnlich hoher Halogengehalt des Materials vorliegt, bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschrift keine Unterwerte an Arsen zur Folge hat. Da Einwände gegen unsere Befunde nicht gemacht wurden, so sind wir wohl berechtigt, anzunehmen, daß Stollé und Fechtig zu ähnlichen Ergebnissen gelangten.

Danach erübrigt sich eigentlich ein Eingehen auf den Vorwurf Thomanns.

In der Absicht jedoch, weiteres Beweismaterial für die Zuverlässigkeit unserer Methode zu erbringen und eine vergleichende Prüfung auf das Arsenbestimmungsverfahren von F. De Myttenaere⁵⁾ auszudehnen, ermittelten wir zunächst in einer Mischung von 25 Op. Neosalvarsan nach den genannten drei Methoden den Arsengehalt:

I. Methode De Myttenaere.

0,2743 g	verbrauchten	13,88 ccm	0,1 n-Jod	— 18,96 v. H. As.
0,1966 g	„	10,00 ccm	„	— 19,07 v. H. As.
0,2270 g	„	11,62 ccm	„	— 19,17 v. H. As.
im Mittel: 19,07 v. H. As.				

II. Modifizierte Methode Stollé-Fechtig.

0,2358 g	verbrauchten	12,00 ccm	0,1 n-Thios.	— 19,08 v. H. As.
0,2027 g	„	10,37 ccm	„	— 19,16 v. H. As.
0,1740 g	„	8,92 ccm	„	— 19,21 v. H. As.
im Mittel: 19,15 v. H. As.				

¹⁾ Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 1920, H. 8. — Arch. Pharmaz. Ges. 262, 613 [1924].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 1154 [1927].

³⁾ Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 1923, H. 1.

⁴⁾ Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 1923, H. 6/7.

⁵⁾ Journ. pharmac. Belg. 1923, No. 22.

III. Methode Kircher-v. Ruppert.

0,1993 g	verbrauchten	10,20 ccm	0,1 n-Bromat	— 19,18 v. H. As.
0,2265 g	„	11,63 ccm	„	— 19,25 v. H. As.
0,2105 g	„	10,83 ccm	„	— 19,28 v. H. As.
im Mittel: 19,23 v. H. As.				

Die Unterschiede in den Ergebnissen der drei Methoden sind praktisch belanglos. Jedenfalls liefert die Methode III. keine Unterwerte.

Ferner wurde eine Mischung aus arseniger Säure und Milchsücker, deren direkt bromometrisch ermittelter Arsengehalt — 18,70 v. H. mit dem berechneten übereinstimmt, unter Zugabe von je 1 g Chlornatrium, also bei ungewöhnlich hoher Chlorionenkonzentration nach Methode III. behandelt.

0,2078 g	verbrauchten	10,42 ccm	0,1 n-Bromat	— 18,78 v. H. As.
0,2260 g	„	11,25 ccm	„	— 18,65 v. H. As.
im Mittel: 18,71 v. H. As.				

Durch Nachprüfung unserer Ausführungen wird sich Herr J. Thomann überzeugen können, daß die Methode III. bei der Bestimmung des Arsengehaltes der Salvarsane, z. B. des Neosalvarsans zu exakten Ergebnissen führt. In der Zuverlässigkeit steht die Methode Kircher-v. Ruppert den anderen nicht nach; sie ist zur Ausführung von Serienbestimmungen der Salvarsane, wie sie hier fortlaufend zu erledigen sind, ganz besonders geeignet, da bei ihr die Mineralisierung des Materials keine stetige Beobachtung erfordert.

Nachtrag.

Zu vorstehender Entgegnung der Herren Kircher und v. Ruppert möchte ich mir zu bemerken erlauben, daß meines Wissens Stollé und Fechtig den Einwand, den sie gegen die Methode Kircher und v. Ruppert seinerzeit erwähnten¹⁾ und der mir als berechtigt erschien, nicht widerrufen haben. Diese Angaben und eigene Beobachtung haben mich zu der oben erwähnten Behauptung veranlaßt. Die Entgegnung der Herren Kircher und v. Ruppert auf die Ausführungen von Stollé und Fechtig²⁾ war mir nicht bekannt. Die oben von Kircher und v. Ruppert angeführten neueren Untersuchungen und deren Resultate werden mich aber zu erneuter Nachprüfung veranlassen; sie sind derart, daß man die Zuverlässigkeit der Methode nicht anzweifeln kann. Thomann.

¹⁾ Ber. pharm. Ges. 1923, Heft 1.

²⁾ Ebenda 1923, Heft 6/7.

Versammlungsberichte.

Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und
Fettforschung e. V.
(Wizöff)

und deutsche Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die
Fettindustrie.

(Fettanalysen-Kommission.)

In der Generalversammlung, die am 12. Dezember 1927 in Berlin stattfand und von 21 Fachvertretern besucht war, erstattete der 1. Vorsitzende, Prof. Dr. Franck, Bericht über das Geschäftsjahr 1926/27¹⁾. Er begründete den ausnahmsweise späten Termin der Generalversammlung mit der Fertigstellung des Buches „Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie, 1. Teil“²⁾, mit der die wissenschaftliche Tätigkeit

¹⁾ D. i. die Zeit vom 1. April 1926 bis 31. März 1927. — Vollständiges Presseprotokoll vgl. Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1928, Heft 2; Chem. Umschau 1928, Heft 1; Seifensieder-Ztg. 1928, Heft 3.

²⁾ Stuttgart 1927, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. — Dieser 1. Teil enthält: Untersuchung der Ölfrüchte und -saaten, Rohfette; Kennzahlen; Untersuchung der Seifen, des Glycerins.

der Wizöff im Berichtsjahr und noch im anschließenden Halbjahre vornehmlich ausgefüllt war. Zu gleicher Zeit wurde allerdings mit den Vorarbeiten für den 2. Teil des Methodenbuches begonnen, der die Untersuchung der Speisefette, gehärteten Fette, Wachse, Türkischrothöle usw. umfassen soll.

Da die bevorstehenden Aufgaben der Prüfmethode-Normung voraussichtlich erhebliche Mittel erfordern werden, dürfte der im Kassenbericht ausgewiesene Vermögensstand von 7108 M. am 31. März 1927 kaum größere Bewegungsfreiheit für andere Zwecke (z. B. Stipendienverleihung) gestatten. Obwohl Prof. Franck im jetzigen Geschäftsjahr durch radikale Einschränkung der Bürounkosten und einigen Gewinn bei der Buchherausgabe ein merkbares Gleichgewicht des Kassenbestandes erzielen konnte, hielt die Versammlung es für zweckmäßig, an Hand des Buches bei der interessierten Industrie um Mittel für die Weiterführung der Normungsarbeiten und sonstigen Wizöffbestrebungen zu werben.

Trotz der finanziellen Behinderung beschloß die Generalversammlung, die hervorragenden rhodanometrischen Forschungen des Jenaer Prof. Dr. Kaufmann mit einem einmaligen Stipendium in Form eines „Wizöffpreises für die Förderung der Fettchemie“ auszuzeichnen; dieser Preis wurde hierbei zum ersten Male verliehen³⁾. In der

³⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 37 [1928].

vorhergehenden Generalversammlung hatte Prof. Dr. Kaufmann selbst über seine rhodanometrischen Untersuchungen berichten können, diesmal wurde die Bedeutung der Arbeiten durch einen Vortrag des Herrn Dr. Stadlinger „Die Anwendung der rhodanometrischen Jodzahlbestimmung im Betriebslaboratorium“ vom allgemein fettchemischen und insbesondere vom betriebstechnischen Standpunkte beleuchtet¹⁾.

Einleitend entwickelt Dr. Stadlinger die Grundzüge der Jodometrie und Rhodanometrie der Fette. Während die Jodometrie allein (in der Huebelschen Ausführung oder einer ihrer modernen Variationen) nur einen Maßstab für den Gesamtgehalt an ungesättigten Fettsäuren liefert, gestattet die Verbindung ihrer Ergebnisse mit denen der Rhodanometrie erst einen tieferen Einblick in die Struktur des Fettes. Da das Pseudohalogene Rhodan sich nämlich in einfach wie in mehrfach ungesättigten Fettsäuren nur an eine Doppelbindung anlagert, so divergieren Jodzahl (J, nach Hanus) und Rhodanzahl (R) um so mehr, je stärker der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Linolsäure, Linolensäure usw.) ist. So ergibt sich z. B. der Linolsäuregehalt: $x = 1,104 (J - R) \%$.

Dem Referenten und seinem Mitarbeiter E. Tschirch ist es gelungen, die Arbeitsvorschrift für die Rhodanzahlbestimmung so zu vereinfachen, daß auch der Betriebs- und Handelschemiker Gebrauch davon machen kann. Die Rhodanlösungen lassen sich jetzt relativ einfach und haltbar ($\pm 3\%$ Titerabnahme in 14 Tagen) herstellen; störend bleibt allerdings die 24stündige Einwirkungsdauer, die unbedingt auf irgendeine Weise (z. B. durch Katalysatoren) abgekürzt werden muß.

Von den Arbeitsgebieten, in denen die Rhodanometrie Beachtung verdient, nennt Dr. Stadlinger die Knochenfettindustrie, Ölhärtung, Holzölkontrolle (β -Elaeostearinsäure), Degras- und Uhrenölherstellung, Oleinfabrikation u. a. Beim Olein könnte evtl. die fehlerhafte Mackeysche Erhitzungsprobe (zur Feststellung der Feuergefährlichkeit infolge Anwesenheit mehrfach ungesättigter Fettsäuren) durch die Rhodanzahlbestimmung ausgeschaltet werden. Dementsprechend ist die rhodanometrische Prüfung der Knochenfette wichtig, vor allem wenn sie auf Oleine verarbeitet werden sollen. Die sehr zweifelhafte, übliche Klassifizierung der Fette in „trocknende“, „halb- und nichttrocknende“ muß durch die rhodanometrische Ermittlung des Gehaltes an mehrfach ungesättigten Fettsäuren ergänzt werden. Es bestehen Gründe genug, der Rhodanzahl bei der Weiterbearbeitung der „Einheitlichen Untersuchungsmethoden“ ernste Beachtung zu schenken.

Nachdem in eingehender Diskussion, an der sich die Herren Dr. Auerbach, Hamburg, Prof. K. H. Bauer, Leipzig, Dr. Davidsohn, Berlin, Prof. H. H. Franck, Prof. Kindscher, Dr. Stadlinger, Dr. Spiepel, sämtlich Berlin, Dr. Verheine, Harburg, und Dr. Wolff, Berlin, beteiligten, einige Bedenken bezüglich der allgemeinen Anwendung der rhodanometrischen Methode zerstreut oder eingeengt werden konnten, resultierte die volle Wertschätzung der Rhodanometrie mit dem erwähnten Beschlusse.

Prinzipielle Fragen der Stipendienverteilung wurden ebenfalls in einer lebhaften Debatte erörtert, in der dieselben Herren wie oben und Herr Dr. Jablonski, Berlin, sprachen. Hierbei wurde die Hoffnung ausgedrückt, daß eine einsichtige, außer von einem gesunden Realismus auch von ideellen Beweggründen geleitete Industrie nicht die Mittel versagen wird, die für die einheitsanalytischen Arbeiten und noch dringender für die Förderung der Fettwissenschaft notwendig sind!

K. Rietz, Sekr. der Witzöf.

Deutsche Morgenländische Gesellschaft, Ortsgruppe Berlin.

Berlin, 9. Januar 1928.

In der Festsitzung (unter dem Vorsitz von Geh.-Rat Eduard Meyer) hielt der Direktor des Forschungs-Instituts für Geschichte der Naturwissenschaften zu Berlin, Prof. Dr. J. Rüska, einen Vortrag über „Griechisch-arabische Medizin zu Beginn der Abbasidenzeit“.

Vortr. berichtete darin ausführlicher über einen Handschriftenfund, aus dem er schon vor anderthalb Jahren anläß-

lich der durch Prof. A. Stock gemachten Mitteilungen über Quecksilbervergiftung in dieser Zeitschrift (Bd. 39, S. 790) die ersten Auszüge veröffentlicht hatte. Es handelt sich um das Buch der Gifte, das den großen Chemiker Gābir ibn Ḥajjān zum Verfasser hat und etwa um 760 geschrieben sein muß. Das umfangreiche Werk besteht aus sechs Kapiteln und umfaßt in der Abschrift 247 große Quartseiten. Im ersten Kapitel wird die Natur der tierischen Körper behandelt, die Rolle der vier Grundkräfte bei dem Lebensprozeß, ihre Beziehungen zu den abführenden Arzneien und den tödlichen Giften und die Veränderung der Zusammensetzung der Säfte des Körpers durch die Wirkung der Gifte. Das zweite handelt unter Zugrundelegung einer Einteilung nach den drei Naturreichen von den Namen und Kennzeichen der Gifte. Das dritte Kapitel bespricht die Gifte nach ihrer Wirkung, je nachdem sie auf den ganzen Organismus einwirken oder nur auf einzelne Organe oder auch nur auf bestimmte Tiere. Im vierten Kapitel werden die Vergiftungssymptome der einfachen, im fünften die der zusammengesetzten Gifte erörtert, im sechsten endlich wird ausführlich die Therapie der Vergiftungen gelehrt. Diese sorgfältige Disposition findet sich weder bei den älteren griechischen Toxikologen noch bei den späteren arabischen Ärzten. Vortr. gab eine durch zahlreiche Zitate illustrierte Übersicht über den Inhalt der ersten vier Kapitel und zeigte in seinen Schlußausführungen, wie das neu entdeckte Werk nicht nur medizinisch-geschichtlich von hervorragender Bedeutung ist, sondern auf die ganze Geschichte der Wissenschaften im Orient neues Licht wirft.

Arbeiten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auf den Gebieten der Metallforschung und der Ernährungs- physiologie der Pflanzen.

In Münster i. W. tagten unter Beteiligung führender Gelehrter die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gebildeten Kommissionen für Gemeinschaftsarbeiten auf den Gebieten der Metallforschung und der Ernährungsphysiologie der Pflanzen. Ihre Arbeit liegt im Rahmen der von der Notgemeinschaft in Angriff genommenen großen Forschungsarbeiten im Bereich der nationalen Wirtschaft, der Volksgesundheit und des Volkswohls. Die vorgelegten Berichte ergaben, daß die eingeleiteten Arbeiten über das Wesen des metallischen Zustandes, über Plastizität und Formgebung und die Herstellung feuerfester Materialien sowie die metallographischen und chemisch-metallurgischen Forschungen bereits für Wissenschaft und Wirtschaft stark befruchtend gewirkt haben. Auch die ernährungsphysiologischen Forschungen, die insbesondere das Verhalten der verschiedenen Kulturpflanzen zu den Nährstoffen, die Bedingungen des Wachstums und die Wirkungsgesetze der einzelnen Wachstumsfaktoren zum Gegenstand haben, versprechen gute Ergebnisse. Die Vertreter der Wirtschaft, die an den Sitzungen beteiligt waren, gaben der Überzeugung Ausdruck, daß die Ergebnisse dieser grundlegenden Forschungen von weittragender Bedeutung sein werden. Die eingeleiteten Arbeiten werden weitergeführt.

Reichsgründungsfeier der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.

Berlin, den 18. Januar 1928.

Prof. Dr. v. Baeyer: „Die Entwicklung der Physik.“

Die Physik greift heute mehr wie je in alle Wissenschaften und in das tägliche Leben ein. Leider wird vielfach der Zweck der Wissenschaft nicht in der Erkenntnis gesehen, sondern man fragt nach ihrer praktischen Ausnutzbarkeit, die man womöglich in Mark und Pfennig ausgedrückt wissen will. Man bezeichnet dies mit Unrecht als Amerikanisierung der Wissenschaft, denn die Amerikaner sind jetzt stark damit beschäftigt, ihre Wissenschaft, wenn man so sagen darf, zu verdeutschen, sie tun jetzt das, was wir vorher getan haben, nämlich, die Wissenschaft ihrer selbst wegen zu treiben. Vortr. verweist auf ein amerikanisches Buch, das sich mit der Physik der Milchwirtschaft beschäftigt und als Motto das schöne Wort trägt: „Die gute Theorie ist die beste Praxis“. Diese Anfänge reiner wissenschaftlicher Bewegung findet man jetzt auch in der amerikanischen Industrie und Geschäftswelt. So unterhält

¹⁾ Vgl. auch Chem.-Ztg. 1927. Nr. 69, 71 u. 73; Seifensieder-Ztg. 1927. Nr. 44 u. 45.