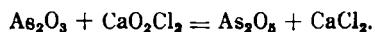
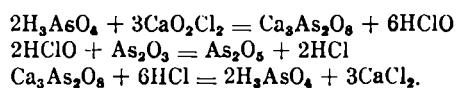


denden unterchlorigen Säure zu vermeiden. Und ferner ist besonders wichtig die Einhaltung der richtigen Acidität, d. h. es soll weder freie Salzsäure auftreten, noch darf infolge von Basenüberschüß Inhomogenität des Mediums durch vorzeitigen Niederschlag entstehen. Wir benutzten eine klare, durch Chlorieren von Kalkmilch erhaltene Bleichlauge der Celluloseindustrie (mit 7,1% aktivem Chlor bzw. Sauerstoff, als Chlor gerechnet), die genau das richtige Basenverhältnis aufweist. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen allmählich zu dem in wenig Wasser suspendierten Arsenik hinzugegeben, der unter Oxydation rasch in Lösung geht, ohne daß Chlorentwicklung merkbar wird. Die Bruttoformel der Reaktion ist folgende:



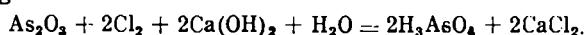
Im Gegensatz zu den Verfahren, die stärker basisch arbeiten, kann ein Niederschlag nur vorübergehend in der Einlaufzone auftreten, wird aber rasch wieder gelöst:



Naturgemäß wird die zunächst äußerst rasch verlaufende Reaktion gegen Ende erheblich verlangsamt, so daß es sich zur Ersparung von Zeit und Oxydationsmittel empfiehlt, in der Praxis etwa 10% des Arseniks unoxydiert zu lassen, wodurch die Operation im kleinen

sich schon in wenigen Minuten durchführen läßt. Man zieht von dem ungelösten Arsenik ab, der sich sehr leicht absetzt, und läßt ihn für den nächsten Ansatz im Oxydationsgefäß.

Naturgemäß kann auch Chlorgas in eine Mischung von Arsenik und Kalkmilch eingeleitet werden, wobei die Menge letzterer nicht größer sein darf, als zur Bindung der Salzsäure hinreicht:



Immerhin aber scheint uns die Verwendung fertiger Hypochloritlösung als das einfachere Vorgehen. Endlich können die geschilderten Prinzipien auch noch auf die Herstellung anderer Arseniate angewendet werden, so beispielsweise der Magnesiumverbindung.

Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung der Arsenäurelösung haben wir nichts Neues beigetragen, doch bietet diese nach unserem Vorgehen erhaltene Lösung die günstige Möglichkeit, durch Variieren der Fällbedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) ein Endprodukt mit bestimmten Eigenschaften (Arsengehalt und spez. Gewicht) zu bekommen. Es sei hierzu nur noch bemerkt, daß bekanntlich der Arsengehalt des Calciumarsenats 30—40% As_2O_5 nicht übersteigen soll. Ein höherprozentiges Produkt erleidet nämlich beim Lagern Veränderungen, so daß bei Berührung mit Wasser hydrolytische Abspaltung sauren Arsenats eintritt, wodurch Pflanzenschädigungen bewirkt werden können. [A. 36.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Chemische Gesellschaft.

Berlin, 12. Juni 1933.

Vorsitz: Geh.-Rat Prof. Dr. K. A. Hoffmann.

Prof. Dr. Richard Kuhn, Direktor des Instituts für Chemie des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg: „Elektrospin und Magnetismus in ihrer Bedeutung für die organische und biologische Chemie“.

Wie die atomphysikalischen Ergebnisse der letzten Jahre gezeigt haben, sind diejenigen Atome bzw. Moleküle paramagnetisch, die eine unpaare Elektronenzahl haben, und diamagnetisch diejenigen mit paarer Elektronenzahl. Das magnetische Moment röhrt in der Regel²⁾ vom Elektronenspin³⁾ her. Bei paarer Elektronenzahl findet Kompensation je zweier Spins statt, und das magnetische Moment verschwindet, der Körper ist diamagnetisch. Wie schon 1925 von G. N. Lewis gezeigt wurde, sind — im Einklang mit der Spintheorie — von den Verbindungen N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 diejenigen mit einer Stickstoffatom paramagnetisch, die mit zwei Stickstoffatomen diamagnetisch. Die Elektronenzahl von Sauerstoff ist gerade, die von Stickstoff ungerade, es können also von den genannten Verbindungen nur die mit einem Stickstoffatom eine unpaare Elektronenzahl haben.

Vortr. hat nun gemeinsam mit H. Katz eine große Anzahl organischer Stickstoffverbindungen auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden, daß diejenigen Verbindungen, in denen der Stickstoff eine paare Elektronenzahl hat — das trifft für solche mit dreiwertigem Stickstoff (N_{III}) und für solche mit vierwertigem positiv geladenem Stickstoff (N_{IV}^+) zu (alle Amine, Betaine, Aminoxyde) —, diamagnetisch sind, und die, in denen der Stickstoff eine unpaare Elektronenzahl hat — das trifft für solche mit zweiwertigem Stickstoff (N_{II} , 7 Elektronen), dreiwertigem positiv geladenem Stickstoff (N_{III}^+ , 7 Elektronen) und vierwertigem Stickstoff (N_{IV} , 9 Elektronen) zu —, paramagnetisch sind. Von organischen Stickstoff-Radikalen erwiesen sich Diarylstickstoffe und das Trinitrodiphenyl-

¹⁾ Zur Einführung vgl. den Aufsatz „Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen“ von W. Klemm, diese Ztschr. 44, 250 [1931].

²⁾ Ausnahmen O_2 , S_2 , die paramagnetisch sind.

³⁾ Über den Spin vgl. diese Ztschr. 46, 179 [1933].

hydrazyl (St. Goldschmidt), Verbindungen mit N_{II} , als paramagnetisch. Die Molekularsuszeptibilität entspricht 1 Bohrschen Magneton. Tritolyamminiumperchlorat (N_{III}^+) und Dianisylstickstoffoxyd (N_{IV}) sind paramagnetisch, ihre Molekularsuszeptibilität entspricht ebenfalls 1 Bohrschen Magneton. Umgekehrt läßt das magnetische Verhalten einer Verbindung Schlüsse auf ihre Konstitution zu. Besonders aufschlußreich sind die Untersuchungen an den Merichinon-di-imonium-Salzen. Entgegen anderen Auffassungen kann für das Oxydationsprodukt des Dimethyl-p-phenylenediamins, das Wurstersche Rot, infolge seines Diamagnetismus keine Radikalstruktur angenommen werden, während dagegen das bei der Oxydation von Tetramethyl-p-phenylenediamin entstehende Wurstersche Blau paramagnetisch ist und dementsprechend ein Radikal darstellt. Auch Trimethyl-p-phenylenediamin gibt im Gegensatz zu dem Dimethylderivat ein paramagnetisches Oxydationsprodukt. Wie aus den magnetischen Untersuchungen, so folgt auch aus den Absorptionsspektren, daß die Farbsalze aus p-Phenylenediamin, dessen Mono- und Dimethylderivat in festem Zustand bimolekular sind; in konzentrierten Lösungen sind die Farbsalze der ersten beiden diamagnetisch, die des Dimethyl-p-phenylenediamins dissoziieren bei sehr hoher Verdünnung. Alle untersuchten Chinhydrone sind in festem Zustand diamagnetisch. — Ferner hat Vortr. solche Metallkomplexe organischer Verbindungen untersucht, die in Beziehung zum Blutfarbstoff stehen. Für Häm wird eine magnetische Suszeptibilität entsprechend 5 Bohrschen Magnetonen gefunden. Überträgt man die von Sidgwick und Bose für anorganische Durchdringungskomplexe aufgestellte Regel auf organische Fe-Komplexe, so ergibt sich für die Bindungsart des Eisens im Hämimolekül eine andere Formulierung als die von Willstätter gegebene, das Fe ist im Molekül an alle vier N-Atome gleichmäßig gebunden, eine fünfte Wertigkeit wird durch Cl abgesättigt. Die magnetische Suszeptibilität des Hämins in Pyridin nimmt mit der Zeit ab, es wird langsam diamagnetisch, durch Kochen der Lösung wird die alte Suszeptibilität wieder erhalten. Häm ist sehr empfindlich gegen Wasser, Zusatz von einem Tropfen Wasser zur trockenen Lösung in Pyridin bewirkt Umschlag von Para- in Diamagnetismus und Farbumschlag von Braun nach Kirschrot. — Da den paramagnetischen Häminverbindungen ein anderer Typus des Absorptionsspektrums eigen ist als den diamagnetischen, so kann man bei solchen Häminverbindungen, bei denen nur das Spektrum bekannt ist, wie bei den Fermenten, aus dem Absorptionsspektrum auf das magnetische Verhalten schließen. Katalase zeigt ein Absorptionsspektrum,

wie es für paramagnetische, Peroxydase und die CO-Verbindung des Warburgschen Atmungsfermentes besitzen Absorptionspektren, wie sie für diamagnetische Hämine typisch sind. — Zum Schluß weist Vortr. darauf hin, daß auch für chemische Reaktionen das magnetische Verhalten maßgebend ist. Stoffe mit unpaaren Elektronenzahlen sind gute Katalysatoren. Auch die biologischen Oxydationen sind vielleicht mit Hilfe des Elektronenspins zu deuten.

30. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker. Eisenach, 23. und 24. Mai 1933.

Vorsitzender: Prof. Dr. Bömer, Münster.

Der Vorsitzende, Prof. Dr. Bömer, wies in seiner Eröffnungsansprache, in der er die Vertreter der Reichs- und Staatsbehörden sowie der den Bestrebungen des Vereins nahestehenden Organisationen, insbesondere des Vereins deutscher Chemiker, des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker und des Bundes Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und Händler begrüßen konnte, darauf hin, daß die diesjährige Tagung in Eisenach für den Verein eine besondere Bedeutung hat. Der Verein und seine Vorgängerin, die am 26. Mai 1883 gegründete freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie, kann in diesem Jahr auf ein 50jähriges Bestehen zurückblicken. Die Gründungsversammlung der aus der freien Vereinigung hervorgegangenen freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker hat, wie die heutige 30. Hauptversammlung, 1902 in Eisenach gefagt.

In der geschlossenen Mitgliederversammlung wurde, den politischen Verhältnissen entsprechend, die Gleichschaltung des Vorstandes vorgenommen. Den Vorsitz übernimmt Prof. Dr. Nottbohm, Hamburg, der bisherige Kassen- und Geschäftsführer, Prof. Dr. Gerum, Würzburg, behält dieses Amt auch weiter, der bisherige Vorsitzende, Prof. Dr. Bömer, Münster, sowie Prof. Dr. Beythien, Dresden, Prof. Dr. Freenius, Wiesbaden, und Geh.-Rat Prof. Dr. Juckenack, Berlin, wurden zu Ehrenmitgliedern des Vereins gewählt.

Prof. Dr. Nottbohm legt eine von der Versammlung angenommene Entschließung vor:

„Die deutschen Lebensmittelchemiker unter nationalsozialistischer Führung.“

Der amtlichen Lebensmittelkontrolle ist mit dem Übergang der Regierungsgewalt in die Hände des Volkskanzlers eine besonders verantwortliche Aufgabe zugefallen. Adolf Hitlers Sorge um Arbeit und Brot legt den Lebensmittelchemikern Pflichten auf, die eine restlose Hingabe an den Beruf erfordern. Sie tragen einen großen Teil der Verantwortung dafür, daß die Lebensmittel, auch wo sie vorübergehend nur knapp zur Verfügung gestellt werden können, wenigstens in einwandfreier, vollwertiger Beschaffenheit und preiswert zur Verteilung kommen. Die beamteten Chemiker werden die Lebensmittelkontrolle so handhaben, daß dem Ärmsten sein Recht wird und daß daneben auch die wirtschaftlichen Belange der Erzeuger einen gerechten Ausgleich finden. Diese Aufgabe im Rahmen des Volksganzen kann aber nur dann ihre Erfüllung finden, wenn die Organisation der Lebensmittelkontrolle auf eine einheitliche Grundlage gestellt wird. Bisher ist sie noch unvollkommen, ein Abbild der politischen Zerrissenheit unserer Vergangenheit. Eine einheitliche, lediglich auf das Wohl der Bevölkerung gerichtete Durchführung der Lebensmittelüberwachung in die Wege zu leiten, ist eine große und dankbare Aufgabe der nationalsozialistischen Führung des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker.“

Als Ort der nächstjährigen Tagung wurde Würzburg bestimmt. —

Prof. Dr. A. Beythien, Dresden: „Der Kampf gegen die Geheimmittel.“

Abgesehen von der eigentlichen Domäne, der Lebensmittelkontrolle, sind fast alle Gebiete der Hygiene auf die Mitwirkung der chemischen Untersuchungsanstalten angewiesen. Ein wichtiges Gebiet der Tätigkeit ist auch die Bekämpfung der Kurfürscherei und des Geheimmittelschwindels. Die Mißstände, die hier bestehen, schildert Vortr. an Hand einiger drastischer Beispiele aus seiner eigenen Tätigkeit, aus denen hervorgeht,

dass der Geheimmittelschwindel eine ungeheure Gefahr für das Volkswohl darstellt und nicht nur die Gesundheit schädigt, sondern auch dem Volksvermögen Unsummen entzieht. Allein aus dem Auslande werden Jahr für Jahr Hunderte von Doppelzentnern Geheimmittel eingeführt, und zur Schätzung der dadurch verlorengehenden Werte wird die Angabe genügen, daß allein der gezahlte Einfuhrzoll sich auf Hunderttausende von Mark beläuft. Die älteren Ministerialerlassen und Verordnungen, die nach dem Vorbilde des Bundesratsbeschlusses vom 23. Mai 1903 in den einzelnen deutschen Staaten und Provinzen erlassen wurden, konnten nur eine geringe Wirkung ausüben, weil sie sich auf 95 einzeln namhaft gemachte Mittel bezogen und durch einfache Abänderung der Bezeichnung leicht zu umgehen waren. Auch die schärferen Vorschriften mehrerer Bundesregierungen und Polizeiverwaltungen, die ganz allgemein die öffentliche Ankündigung von Geheimmitteln, wenn diesen über ihren wahren Wert hinausgehende Wirkungen beigelegt wurden, verboten, erwiesen sich bei dem geschäftlichen Raffinement der Hersteller meist als unzureichend. Einen großen Fortschritt bedeutete demgegenüber der nach Zustimmung des Bundesrates am 18. November 1910 dem Reichstage zugeleitete Entwurf eines Gesetzes gegen Mißstände im Heilgewerbe; der Entwurf ist aber niemals Gesetz geworden. Es folgte dann die Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 22. März 1917, die den Handel mit Arzneimitteln von einer besonderen Erlaubnis abhängt, aber die Ausnahme der bereits vor dem 1. August 1914 in Geschäften befindlichen Personen, ferner der Kleinhandelsbetriebe usw. ließ auch diese Vorschriften illusorisch erscheinen. Wie es dem neuesten, im Jahre 1931 veröffentlichten Entwurf der Reichsregierung zu einem Arzneimittelgesetze ergehen wird, bleibt abzuwarten, allzu günstig dürften auch seine Aussichten nicht sein. Jedenfalls harrt eine Frage der Volksgesundheit ihrer Lösung, so wichtig wie die Bekämpfung der Cholera und der Tuberkulose, und der Staat, der für die Gesundheit seiner Bürger verantwortlich ist, hat die Pflicht, unbekümmert um den Widerstand der Kurfürscher und Geheimmittelschwindler die notwendigen Maßnahmen zu treffen. —

Prof. Dr. F. E. Nottbohm und F. Mayer, Hamburg: „Die Verwendung phosphatidhaltiger Präparate zur Herstellung von Lebensmitteln.“ (Vorgetragen von Nottbohm.)

Die im Handel befindlichen Präparate werden am besten eingeteilt in: 1. lecithinhaltige Präparate aus Eigelb und 2. phosphatidhaltige Präparate aus Pflanzen. An erster Stelle finden in der Lebensmittelherstellung immer noch die verschiedenen Sorten technischen Eigelbs Verwendung. Daneben spielen auch reine Lecithinpräparate und Mischungen von Lecithin mit Eieröl und anderen Grundstoffen eine Rolle. Lecithin aus Eigelb hat eine ganz einheitliche Zusammensetzung, die in einer Phosphatid-Lecithin-Zahl (P.L.-Zahl) von 1.4 ihren Ausdruck findet. Diese Zahl liegt bei Pflanzenphosphatiden wesentlich höher, d. h. bei ihnen überwiegt der Kephalinanteil. Damit ist die Möglichkeit gegeben, beide Sorten von Phosphatiden in Lebensmitteln nachzuweisen und mengenmäßig zu ermitteln. Während Pflanzenphosphatide anfangs 20—40% arteigenes Öl enthielten, stellt man sie heute nahezu ölfrei her und mischt sie für ihre Verwendung in der Schokoladenindustrie von vornherein mit Kakaobutter. Ein Zusatz von geringen Mengen Pflanzenlecithin wirkt beschleunigend auf die Herstellung der Schokolade. Die amtliche Lebensmittelkontrolle sieht für eine solche Verwendung keinerlei Deklaration vor. Vegetabilische Speiseöle und ausgelassene tierische Fette haben bei ihrer Verwendung zu Bratzwecken den Nachteil, daß sie spritzen und sich nicht bräunen. Schon ein Bruchteil eines Prozentes Eigelb oder Pflanzenlecithin schafft Abhilfe. Der Zusatz erfolgt demnach auch hier lediglich aus technischen Gründen und sollte entsprechend der Verwendung bei der Schokoladeherstellung nicht kenntlich gemacht werden. Damit würde für die Margarine-industrie ein Hinweis auf die Verwendung von Eiern in Fall kommen müssen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Teigwaren. Die im Entwurf zu einer Verordnung über Teigwaren vorgesehene „Lecithin-Teigware“ verliert ihre Existenzberechtigung, da für sie nur 1,5 g Pflanzenlecithin auf 1 kg Mehl vorgesehen ist. Es fragt sich auch, ob eine Verwendung von 3 Eiern auf 1 kg Mehl die Bezeichnung Eierteigwaren rechtfertigt, nachdem sich herausgestellt hat, daß das Weizenmehl viel reicher an Lecithin ist, als bisher angenommen