

direktes Verfahren anzusprechen ist, ist dieser Weg noch nicht mit wirtschaftlichem Erfolg gegangen worden.

Überblickt man die Entwicklung der Verhüttung von Eisenerz auf Eisen, so ergibt sich das Bild, daß auch heute noch — wie vor Jahrhunderten — fast alles Eisenerz den Hochofen passiert. Zwar hat sich im Laufe der Zeit manches geändert, die Holzkohle ist durch Koks ersetzt worden, die Öfen werden größer gebaut, der transporttechnische und maschinentechnische Teil ist dem heutigen Stande der Technik angepaßt, aber die Metallurgie ist im Grunde die gleiche geblieben: Kohle wird mit Luftsauerstoff verbrannt, um die erforderliche Arbeitstemperatur herbeizuführen, bei der die Reduktion durch Kohle und aus ihr hervorgegangenes Kohlenoxyd erfolgt. Ein einschneidender Fortschritt war es, als 1828 der Wind vor dem Einblasen in den Ofen erhitzt wurde und wenige Jahre später zu diesem Zwecke Gichtgas verwendet wurde; aber die Ausgangsstoffe sind die gleichen geblieben.

Eine grundlegende Änderung erfolgte auch, als zu Beginn dieses Jahrhunderts der für die Wärmeerzeugung erforderliche Teil des Brennstoffes durch elektrische Energie ersetzt wurde; aber diese Art der Verhüttung spielt mengenmäßig eine untergeordnete Rolle, wie auch die Erzeugung von Eisen im Drehofen. Ob sich diese Verfahren in der Zukunft stärker durchsetzen können, ist heute nicht zu sagen; immerhin erscheint es unwahrscheinlich, daß in absehbarer Zeit der Preis für eine Kilowattstunde in maßgebenden Eisengebieten auf etwa ein Fünftel des Preises für ein Kilogramm Koks herabsinken wird, welches Verhältnis die wirtschaftliche Gleichheit zwischen Verhüttung im elektrischen und im Hochofen kennzeichnet.

Von grundlegender Bedeutung erscheint aber das Weglassen des Stickstoffs beim Einblasen von Sauerstoff in den Ofen. Kann es weitgehend verwirklicht werden, so werden Ofen und Arbeitsweise einschneidend verändert werden und sich neue Arbeitsmöglichkeiten ergeben. [A. 32.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Schweizerische Chemische Gesellschaft.

Sitzung am 15. März 1939 in Freiburg.

M. Delépine, Paris: „Über einige Anwendungen von Isomorphismus.“

Da man beim Polonium immer nur über unwägbar Mengen verfügt, kann man keine einzelnen Kristalle erhalten, die für Wertigkeitsuntersuchungen dienen könnten. Nachdem es aber Guillot gelungen ist, Polonium- und Kobalt(III)-diäthylthiosulfocarbamat zusammen zu kristallisieren, ist Polonium als dreiwertig anzusprechen. Da es auch mit Iridium^{III} oder Ir^{IV} zusammen kristallisiert, schließt man auf die Existenz von Po^{III} und Po^{IV}. Ein Po^I konnte nicht beobachtet werden.

In Untersuchungen über Dipyridino-tetrachloride hat Votr. zwei gut getrennte Reihen von Isomeren erhalten, von denen die eine rot, die andere orangegelb ist. Welche cis und welche trans ist, kann man mit chemischen Methoden nicht entscheiden, da während der Umsetzungen gewisse Umlagerungen erfolgen. Man hat aber den Fall infolge des starken Dichroismus des orangegelben Iridium-dipyridinotetrachlorids entscheiden können. Da der Dichroismus auf das Chlorid PtPy²Cl⁴ von Anderson, mit welchem es synkristallisiert, übertragen werden kann, da ferner nach Werner in diesem die beiden Pyridinmoleküle nebeneinanderliegen, hat man in den orangegelben Salzen die cis-Verbindung vor sich.

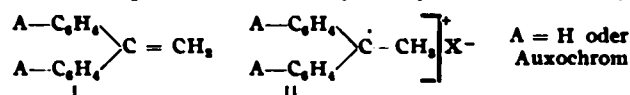
Votr. erklärte darauf den Begriff der aktiven racemischen Körper, der sich sehr einfach von der Existenz des Isomorphismus zwischen zwei racemischen Körpern A und B ableiten läßt. Wenn die Konstituenten a⁺ und a⁻, b⁺ und b⁻, von A und B unter sich selbst, a⁺ mit b⁺, a⁻ mit b⁻ isomorph sind, versteht man, daß im gewöhnlichen racemischen Produkt, a⁺ + a⁻, der Bestandteil a⁻ ganz oder teilweise durch b⁻, oder a⁺ durch b⁺ ersetzt werden kann. Wenn die spezifischen Drehungsvermögen von a⁺ und b⁻ mit den Molekulargewichten nicht in einem umgekehrten Verhältnis stehen, bleibt für a⁺ und b⁻ ein rückständiges Drehungsvermögen. Obwohl die Verbindung wie ein racemischer Körper aus zwei enantiomorphen Molekülen besteht, ist sie aktiv; daher der Name „aktiver racemischer Körper“, der auf den ersten Blick unerwartet ist. Votr. hat eine gewisse Anzahl dieser Verbindungen hergestellt.

Die Existenz der aktiven racemischen Körper erlaubt einige Fragen zu lösen. Mit einem optisch aktiven Körper a⁺, der B (aus b⁺ + b⁻ bestehend) entgegengestellt wird, ist es möglich, einen aktiven racemischen Körper a⁺ + b⁻ (mit einer gewissen Menge von B verbunden oder nicht) zu erhalten. Man hat also B gespalten. Aus der Analyse der erhaltenen Kristalle kann man auf das Drehungsvermögen von b⁻ schließen. Da sich kein anderer Vorgang abspielt, um zum Ziele zu gelangen, als eine Kristallisation, vermeidet man eine Racemisierung, so daß man für b⁻ oft weit größere Werte findet als mit den alten Methoden.

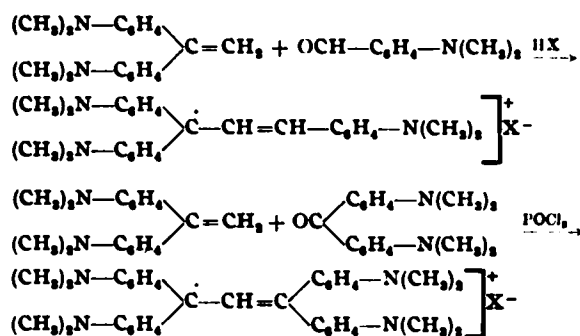
Wenn man die Assoziation a⁺ + b⁻ betrachtet, sieht man daß b⁻ nicht notwendigerweise eine linksdrehende Substanz darstellt, sondern eine Substanz, die eine mit a⁺ enantiomorphe Struktur besitzt, und die deshalb rechts- oder linksdrehend sein kann. Diese Art von Fragen war von seiten Werners der Gegenstand gewisser, mit den Löslichkeiten in Verbindung stehender Beobachtungen gewesen, die nicht von allen angenommen wurden. Der Gebrauch der aktiven racemischen Körper erlaubt, wenn der Versuch gelingt, beweisbringende Schlußfolgerungen über die Konfiguration von b in Beziehung zu a zu erhalten. Die Methode erscheint unangreifbar.

R. Wizinger, Zürich: „Über Triaryl- und Tetraarylmethine.“

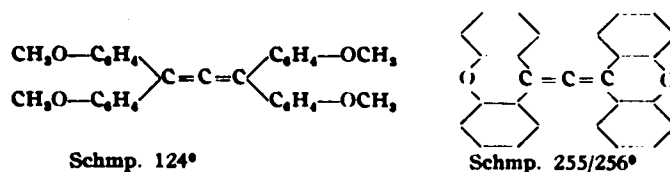
In unsymmetrischen Diaryläthylenen (I) bzw. in deren Säureadditionsprodukten, den Diarylmethylcarbeniumsalzen (II)



ist die Methylen- bzw. Methylgruppe zu den mannigfachen Kondensationsreaktionen befähigt (vgl. D. R. P. 639910), wie vom Votr. schon 1930 festgestellt wurde¹⁾. Durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden entstehen Triarylmethine, durch Kondensation mit Ketonen Tetraarylmethine, z. B.:



Durch Abspaltung von Säure lassen sich aus diesen Farbsalzen die verschiedenartigsten Triaryl- und Tetraaryllene erhalten, z. B.

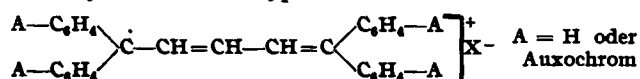


Das Verfahren ist sehr vielseitiger Anwendung fähig²⁾.

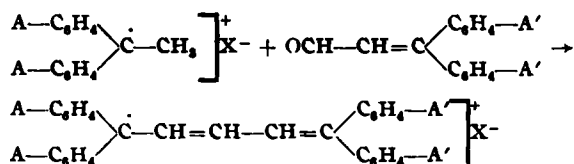
¹⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 44, 469 [1931].

²⁾ Vgl. Diss. P. Dreifuß, Bonn 1933; Diss. A. Bellefontaine, Bonn 1935, und besonders Diss. G. Renckhoff, 1937.

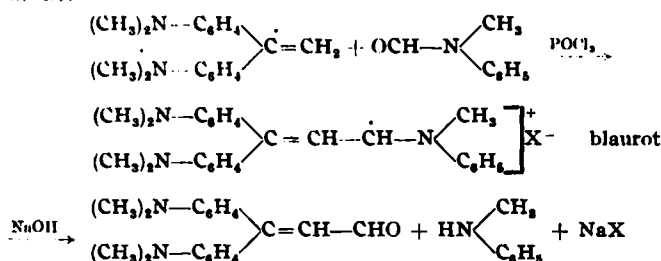
Tetraarylmethine des Typs



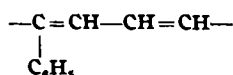
wurden aufgebaut durch Kondensation von 2 Mol Diaryl-äthylen mit Orthoameisensäureester oder durch Kondensation mit Diarylacroleinen:



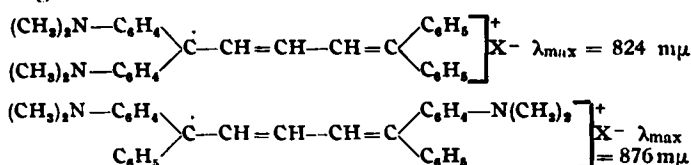
Diese Diarylacroleine wurden gemeinsam mit A. Bellefontaine, M. Coenen u. H. Lorenz synthetisiert durch Übertragung der Methode von Vilsmeier auf die Diaryl-äthylene, z. B.:



Die neuen Methinfarbstoffe sind Vinylhomologe der Triphenylmethanfarbstoffe. So leiten sich vom Malchitgrün durch Einfügung der Kette



folgende zwei isomeren Farbsalze ab:



Gegenüber den analogen Triphenylmethanfarbstoffen wurden bathochrome Effekte bis zu 290 m μ festgestellt³⁾. Von den Farbstoffen mit zwei Auxochromen absorbiert das symmetrische stets bei längeren Wellen als das unsymmetrische.

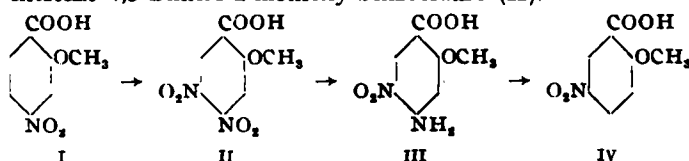
Das Kondensationsvermögen der Diaryl-äthylene und Diarylmethylcarboniumsalze ist in der gleichen Ursache begründet wie das Kondensationsvermögen der Methylpyridinium- und Methylpyryliumsalze, nämlich in der Positivierung des α -C-Atoms.

R. Signer u. F. Opderbeck, Bern: „Molekeln und Micellen in Acetylcelluloselösungen“⁴⁾.

Messungen mit der Ultrazentrifuge und Beobachtungen der Strömungsdoppelbrechung zeigen, daß gewisse Acetylcelluloselösungen neben Fadenmolekeln in geringer Menge auch stabchenförmige Teilchen wesentlich größerer Masse enthalten. Diese können durch Fraktionierverfahren angereichert werden. Beim Verdünnen der Lösungen und durch Variation des Lösungsmittels zerfallen diese „Micellen“ nicht in einzelne Fadenmoleküle. Der Chemismus dieser Teilchen ist noch nicht untersucht. U. U. handelt es sich um weniger acetylierte Faserteile, möglicherweise auch um eine Fremdschubstanz.

H. Goldstein u. A. Jaquet, Lausanne: „Einige Derivate der 4,5-Dinitro-salicylsäure.“

Durch Nitrierung von 4-Nitro-2-methoxy-benzoesäure (I) entsteht 4,5-Dinitro-2-methoxy-benzoesäure (II).



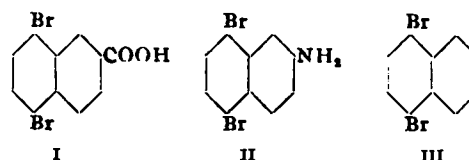
³⁾ S. Diss. H. Lorenz, Bonn 1939.

⁴⁾ Vgl. Diss. F. Opderbeck, Bonn 1937.

In der Dinitrosäure ist die in 4-Stellung befindliche Nitrogruppe labil und kann leicht durch eine Hydroxyl-, Methoxyl-, Amino-, Anilino-, Hydrazino- oder Phenylhydrazinogruppe ersetzt werden. Beim Behandeln mit konz. Ammoniak entsteht Säure III; letztere liefert durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol die bekannte 5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure (IV), wodurch die Stellung der bei der Nitrierung eingeführten Nitrogruppe festgestellt ist.

H. Goldstein u. K. Stern, Lausanne: „Über 5,8-Dibrom-2-naphthoesäure und 5,8-Dibrom-2-naphthylamin.“

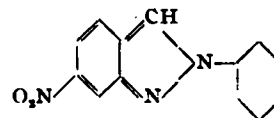
Bekanntlich erhält man durch gelinde Bromierung der 2-Naphthoesäure ein Monobromderivat; im vorigen Jahre wurde bewiesen, daß das Bromatom die Stellung 5 einnimmt⁵⁾. Bei stärkerer Bromierung entsteht eine Dibrom-2-naphthoesäure. Diese wird durch Curtiuschen Abbau in das entsprechende Amin übergeführt, welches durch Diazotieren und Kochen mit Alkohol 1,4-Dibrom-naphthalin (III) liefert; daraus ergibt sich für die neue Säure Konstitution I und für das Amin Konstitution II.



L. Chardonens u. P. Heinrich, Freiburg: „Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe.“

Es wurde früher gezeigt⁶⁾, daß im 3-Nitro-4-methyl-azobenzol (I) die Methylgruppe reaktionsfähig ist. Der Körper kondensiert sich mit p-Nitrosodimethylanilin, in siedender alkoholischer Lösung, in Gegenwart von Na₂CO₃, zum p-Dimethylaminoanil des 3-Nitro-4-formyl-azobenzols und zum diesem Azomethin entsprechenden Nitron. Er kondensiert sich auch, mit etwas besserer Ausbeute, mit p-Nitrosodiäthylanilin zum entsprechenden p-Diäthylaminoanil. In diesem Falle bildet sich aber kein Nitron. Die beiden Azomethine lassen sich mit verd. Salzsäure zum Aldehyd 3-Nitro-4-formyl-azobenzol (II) hydrolysieren, welcher durch sein Phenylhydrazon charakterisiert wurde. Der Aldehyd II liefert mit Aceton und Alkali 6,6'-Di-benzolazo-indigo. Der Farbstoff ist dunkelgrün und löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe; er ist, sogar in siedendem Chinolin, äußerst schwer löslich. Seine alkalische Hyposulfitküpe ist vorübergehend grün, wird aber bald gelb, und aus der gelben Küpe wird Baumwolle braunviolett gefärbt (Diaminoindigo).

Beim Versuch, das mit I isomere 2-Methyl-5-nitro-azobenzol (III) mit p-Nitrosodimethylanilin in üblicher Weise zu kondensieren, bildete sich in nicht geringer Menge ein hellgelber Körper vom Schmp. 150° von nur schwach basischen Eigenschaften, welchem Vortr. die nachstehende Formel eines



2-Phenyl-6-nitro-indazols zuschreiben. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man p-Nitrosodiäthylanilin an Stelle von p-Nitrosodimethylanilin verwendet, und ebenfalls, in geringer Menge, wenn man III in siedender amyalkoholischer Lösung mit SeO₂ behandelt.

Fritz Müller, Emmenbrücke: „Über neue Nachweismethoden für Oxy- und Hydrocellulose“⁷⁾.

1. Es wurde gefunden, daß oxydierte Cellulose Natriumhyposulfit addiert und daß dadurch eine ausgesprochene Verstärkung des Reduktionsvermögens, das dieses Abbauprodukt an sich schon besitzt, erzielt wird. Durch diese Vorbehandlung werden alle Nachweisreaktionen der oxydierten Cellulose beeinflusst, die auf Reduktionswirkung beruhen. Am stärksten ist dies bei der Hallerschen Goldpurpurreaktion der Fall. Alle diese Methoden sind aber nur beweisend, wenn die Abwesen-

⁵⁾ Helv. chim. Acta 21, 62 [1938].

⁶⁾ Diese Ztschr. 51, 893 [1938].

⁷⁾ Helv. chim. Acta 22, 208, 217 [1939].

heit reduzierender Verunreinigungen nichtcellulosischer Natur sicher ist (z. B. Cave Eisenoxyd). Hydrocellulose addiert kein Natriumhyposulfit.

2. Die von Witz zuerst beschriebene Reaktion von Phenylhydrazin mit Oxycellulose wurde zu einer Nachweismethode ausgearbeitet, die an Spezifität alle andern übertrifft. Der Nachweis besteht darin, daß man auf die an oxydierte Cellulose gebundenen Arylhydrazone als Kupplungskomponenten Diazokomponenten einwirken läßt, wobei sich am Ort des oxydativen Angriffes Azofarbstoffe bilden. Gewisse aromatische Hydrazine, wie die Hydrazinonaphthalin- und Hydrazinonaphtholsulfosäuren, sowie entsprechende Derivate des Diphenyls, ließen sich dabei nur mit oxydierter Cellulose, nicht aber mit Hydrocellulose in Reaktion bringen.

3. Bei Verwendung von geeigneten Derivaten des Phenylhydrazins, in erster Linie von dessen ungiftiger p-Sulfosäure, reagiert unter energischen Bedingungen (Siedetemperatur, $\frac{1}{8}$ –1 h Einwirkung) auch die Hydrocellulose. Zu deren Nachweis eignen sich aber bis jetzt praktisch nur einige „Färbesalze“ als Diazokomponenten, die in der Naphthol-AS-Färberei für Blautöne verwendet werden, wie „Echtblausalz B“ und „Variaminblausalz FG“. Andere Diazoniumverbindungen führen zu ungenügenden Ergebnissen.

4. Sämtliche Reaktionen der Oxycellulose beweisen die Existenz von geringen Mengen echter Oxydationsprodukte mit Carbonylgruppen.

5. Die Hydrocellulose enthält offenbar primär keine echten Carbonyle; diese Interpretation der Befunde stünde im Einklang mit der Heßschen Auffassung dieses Reaktionskomplexes (Cellulose A).

6. Eine neue Modifikation der Reaktion nach Fehling durch Austausch des Kupfer(I)-oxyds durch Silberoxyd nach J. Willmann wird beschrieben und auch demonstriert.

Wissenschaftlich-technische Tagung der Konservenindustrie.

Braunschweig, 26. und 27. Januar 1939.

Leiter: Dr. W. Meinecke, Braunschweig.

(Veranstalter: Fachgruppe Obst- und Gemüseverwertungsindustrie.)

Teilnehmerzahl: 400.

Dr. W. Meinecke, Braunschweig: „Aufgaben und Ziele der Konservenindustrie auf technisch-wissenschaftlichem Gebiete.“

Zwei Aufgaben stehen im Vordergrund, nämlich alle Ernteeüberschüsse an Obst und Gemüse, die nicht dem alsbaldigen Verzehr zugeführt werden können, zu erfassen, zum anderen in Verbindung hiermit eine Ernährungsreserve zu schaffen. Diese Aufgaben können nur zum Ziele gelangen, wenn die Ergebnisse der Forschungen über die Beeinflussung der Lebensmittel durch die angewendeten Erhaltungsverfahren und durch das Dosenmaterial in der Praxis ihre Berücksichtigung finden, wenn weiterhin nur bestes Erntegut zur Dauerwareherstellung herangezogen wird und die Dosenherstellung in technischer und hygienischer Hinsicht werkstoffgerecht erfolgt.

Prof. Dr. Bruns, Königsberg: „Ernährungsphysiologische Untersuchungen über Verdaulichkeit und Nährwert der Gemüse unter besonderer Berücksichtigung der Konservengemüse.“⁹⁾

Die Nährstoffe des Gemüses, das eine der Grundlagen der Volksernährung bildet, sind in Zellen fest eingeschlossen, wodurch die Aufnahme i. allg. erschwert wird. Dementsprechend sind die jungen Blattgemüse und die jungen Triebe leichter verdaulich als die an Holzfasern reichen Wurzel- und Stengelgemüse, auch wenn sie gekocht wurden. Der Kochaufschluß erfolgt bei den küchenmäßigen Zubereitungen aus frischem Gemüse nicht wesentlich anders als bei der Herstellung der Büchsenkonserven und ihrer nachfolgenden küchenmäßigen Herrichtung. Klinische Stoffwechselversuche haben ergeben, daß der Nährwert der Gerichte aus industriellen Dauerwaren, die durch Erhitzen haltbar gemacht sind, im großen und ganzen den Gerichten aus nicht haltbar gemachtem Gemüse, das lediglich in der Küche gekocht ist, bei gleichem ursprünglichen Erntegut nicht nachsteht, u. U. sogar höher ist.

⁹⁾ Vgl. Obst- und Gemüseverwertungsind. 1939, 242.

Dr. E. Nehring, Braunschweig: „Die Verwendung metallischer und nichtmetallischer Werkstoffe als Verpackungsmaterial in der Konservenindustrie“¹⁰⁾.

Die Haltbarmachung erfolgt zurzeit ausschließlich in feuerverzinnnten Weißblechdosen. Man schätzt den Devisenaufwand für diesen Zinnbedarf auf annähernd 1000000 RM. im Jahre. Die Bestrebungen, in stärkerem Maße Glasbehälter zur Verpackung heranzuziehen, stoßen auf große Schwierigkeiten. Lediglich für Tomatenpüree könnte man Glasgefäße mit Erfolg benutzen, wie amerikanische Erfahrungen zeigen. Aluminiumdosen sind noch zu teuer, und da vom Einstandspreis der Fabriken ungefähr ein Viertel auf das Verpackungsmaterial entfällt, erscheint eine solche Belastung der Industrie schwer tragbar. Auch Versuchen mit Dosen aus Kunststoff ist bisher der Erfolg versagt geblieben. Jedoch zeitigte elektrolitisch verzinnntes Blech gute Ergebnisse, wobei darauf hinzuweisen wäre, daß die Zinnersparnis, die jetzt bei 50% liegt, noch weiter erhöht werden könnte.

Prof. Dr. Scheunert, Leipzig: „Neuere Forschungsergebnisse über das Verhalten der Vitamine bei der Gemüsekonservierung“¹¹⁾.

Nach einem geschichtlichen Überblick über die Vitaminforschung des letzten Jahrzehnts wurden die in Gemüse vorkommenden Vitamine (A, B, C, D, E) und ihre Verluste bei der Dauerwareherstellung besprochen. Zur Vermeidung der Verluste ist folgendes zu berücksichtigen: 1. Von großer Bedeutung ist die Güte der zur Erhaltung bestimmten Gemüse, die so schnell wie möglich nach der Ernte aufgearbeitet werden müssen. Längere Lagerung und vor allem schlechte Lagerung und schlechte Verpackung, wobei Verletzungen der Pflanzenteile eintreten und die Absterbevorgänge gefördert werden, bedingen Oxydationsverluste. Von Wichtigkeit ist weiterhin der Reifezustand der Pflanze, der den Vitamin-C-Gehalt der Dauerware entscheidend zu beeinflussen vermag. 2. Große Verluste können beim Zuputzen und durch die Berührung mit Eisenteilen entstehen; denn gerade in dem verletzten und zerstörten Pflanzenmaterial laufen die Oxydationen rasch ab. 3. Gefahren birgt das Vorkoch- und Blanchierv Verfahren, und zwar sowohl durch die während des Temperaturanstiegs an Umfang zunehmende Oxydation als auch durch die Auslaugung, die naturgemäß bei verletzten Pflanzenzellen besonders groß sind. Es erscheint notwendig, das Blanchierwasser beim Füllen der Dosen mitzuverwenden, um die darin enthaltenen Vitamin-C-Mengen zu erhalten. Gerade im Blanchierv Verfahren liegen aber Möglichkeiten, die weiteren Oxydationsverluste zu verhindern. Die Verluste beruhen zum großen Teil auf der Wirkung derjenigen oxydierenden Fermente, die ihrerseits durch Erhitzen auf 100° vernichtet werden. Deshalb muß diese Temperatur möglichst schnell erreicht werden. Die Verwendung von Kupferkesseln zum Blanchieren hat zu unterbleiben, da Kupfer selbst in Spuren das Vitamin C weitgehend vernichtet. Auch die Kupfergrünung führt zu einer restlosen Zerstörung des Vitamin C¹²⁾. 4. Eine gute Füllung der Dosen ist erforderlich, da größere Mengen Luftsauerstoff ebenfalls zu Vitamin-C-Verlusten führen. Deshalb ist ein Evakuieren und Exhaustieren anzuraten. 5. Für die Verwendung von Gemüsekonserven ist zu beachten, daß bei ihrer Wiedererwärmung im Haushalt weitere Verluste eintreten; diese vermindern sich, wenn die Erwärmung in der Dose erfolgt.

Sicher ist, daß vitamin-C-reiche Gemüse, sorgfältig zubereitet, noch hohe Vitamin-C-Gehalte haben können, daß aber andererseits sehr niedrige Gehalte und auch vitamin-C-freie Konserven vorkommen können¹³⁾.

Der Gehalt an Vitamin A bleibt bei grünen Gemüsen praktisch gleich, unabhängig davon, ob sie roh sind, gekocht oder industriell haltbar gemacht sind, da Vitamin A luft-

⁹⁾ Vgl. hierzu Nehring, diese Ztschr. 50, 632 [1937].

¹⁰⁾ Vgl. dazu Obst- u. Gemüseverwertungsind. 1939, 209.

¹¹⁾ Vgl. u. a. S. Schmidt-Nielsen u. A. Fri, Gemüsegrünung und Vitamin C, Kong. norske Vidensk. Selsk. Forhandl. IX, Nr. 18.

¹²⁾ Vgl. Lintzel, Hoffmann u. Gores, Der Vitamin-C-Gehalt zubereiteter Gemüse und Gemüsekonserven im Winter, Die Ernährung 8, 2 [1938]; dort heißt es, daß auf Grund dieser Stichproben in bezug auf die Erhaltung des Vitamins C bei der Haltbarmachung der Gemüse in Büchsen auch heute die Erfolge noch recht bescheiden zu sein scheinen.