

Die Trennung beider gelingt, indem man mit Ammoniak neutralisiert und das schwerlösliche 5-Oxyisophthalsäure Barium mit einer 10%igen Bariumchloridlösung fällt. Hieraus kann die 5-Oxyisophthalsäure rein erhalten werden. Schmp. 293° (304° corr.)^{13).}

Identifizierung: als Methyläther Schmp. 160°; mit Eisenchloridlösung schwache Gelbfärbung.

0,3383 g Sbst.: 0,0557 g H₂O.
C₈H₆O₅ · 2H₂O. Ber.: 16,50 Wassergehalt.
Gef.: 16,47

0,1437 g Sbst.: 0,2755 g CO₂; 0,0438 g H₂O.
C₈H₆O₅. Ber.: C 52,75; H 3,32.
Gef.: C 52,31; H 3,40.

p-Oxybenzoësäure ist im Säuregemisch aus jeder Fraktion in größerer Menge vertreten und konnte sehr rein erhalten werden. F.P. 212°. Die nicht mehrfach umkristallisierte Säure aus den verschiedenen Fraktionen schmilzt zwischen 202 und 210°. Mit Eisenchlorid brauner Niederschlag, löslich im Überschuß.

0,1149 g Sbst.: 0,2556 g CO₂; 0,0466 g H₂O.
C₇H₆O₃. Ber.: C 60,82; H 4,38.
Gef.: C 60,67; H 4,51.

Das Filtrat der p-Oxybenzoësäure enthält noch m-Oxybenzoësäure und die Oxyphthalsäuren. Man engt ein und kühlst ab. Am schwersten löslich ist m-Oxybenzoësäure und fällt zunächst aus. Sie ist mit p-Säure verunreinigt und gibt daher in neutraler Lösung mit Eisenchlorid noch eine Braunfärbung. Schmp. des Gemisches 170°. Durch Umkristallisieren konnte keine weitere Reinigung erzielt werden. Es bildet keine schwerlöslichen Bariumsalze und gibt bei der Resorcin-schmelze kein Fluorescein, ist also frei von Oxytricarbon-säuren (sie haben etwa die gleiche Löslichkeit wie m-Oxybenzoësäure und würden mit dieser ausfallen) und frei von Oxyphthalsäuren.

¹³⁾ Der Schmelzpunkt wird in der Literatur nur mit 284 bis 288° angegeben (Beilstein X, S. 504, und Karl Heine, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13, 494). Der reinen Säure dürfte der hier gefundene F.P. 293° zukommen.

Durch Abkühlen des stark eingeengten Filtrats der m-Oxybenzoësäure wird 4-Oxyphthalsäure gewonnen. Schmp. 165—170° unter Anhydridbildung. Mit Eisenchlorid gibt sie eine Rotfärbung, Löslichkeit in kaltem Wasser etwa 3%. Mit Resorcin entsteht eine gelbe Schmelze von Oxyfluorescein. Dies ist in Wasser mit grüngelber Fluorescenz etwas löslich, die alkalische Lösung ist dunkelrot.

Das letzte Filtrat scheidet beim Eindampfen ein zu nächst öliges Gemenge aus, das nach einiger Zeit im Exsikkator fest wird. Es schmilzt dann bei 140—145° unter Anhydridbildung. Mit Resorcin entsteht Oxyfluorescein. Mit Eisenchlorid tritt eine starke nach Violett getönte Rotfärbung auf. Die Gegenwart von 3-Oxyphthalsäure (Anh. gegen 150°, Löslichkeit kalt 20%) ist anzunehmen.

Beispiele: Fraktion 195—203°, analysierte Menge Säuregemisch 18,1 g.

Gef.: Salicylsäure 3,2 g, p-Oxybenzoësäure F.P. 202° 3,7 g, m-Oxybenzoësäure F.P. 170° 1,5 g, Oxyterephthalsäure zusammen mit 4-Oxyisophthalsäure Schmp. 308° 0,1 g und Schmp. 295° 0,4 g, Rückstand Oxyphthalsäuren enthaltend 1,5 g, Schmp. 150°.

Faktion 222—228°, analysierte Menge Säuregemisch 15 g.

Gef.: Salicylsäure Spuren, 4-Oxyisophthalsäure F.P. 305° u. Z. 0,1 g, 5-Oxyisophthalsäure F.P. 293° u. Z. 1,0 g, p-Oxybenzoësäure F.P. 210—211° 3,1 g, 4-Oxyphthalsäure Anh. 167 bis 170° 2,5 g, Rückstand 3-Oxyphthalsäure enthaltend, Anh. 138—145° 2,9 g.

Vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus meiner Dissertation, die im März 1930 an der Technischen Hochschule, Berlin, vorgelegt wurde.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle dem leider so früh verstorbenen Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Pschorr für seine liebenswürdige Unterstützung und das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszudrücken. Ferner möchte ich auch Herrn Dr. Jac. Meyer für seine mannigfachen Anregungen danken.

[A. 98.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hauptversammlung des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

Berlin, 19. bis 23. Mai 1930.

Ordentliche Hauptversammlung der Abteilung der Rohzucker-fabriken des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

Berlin 22. Mai.

Prof. Dr. Otto Auhagen, Berlin-Dahlem: „Die Sozialisierungsstendenzen in der russischen Landwirtschaft unter besonderer Berücksichtigung der Zuckerindustrie.“

Hauptversammlung des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

Berlin, 23. Mai 1930.

Bericht des Vereinsdirektoriums.

Die Mitgliederzahl beträgt 275 Fabriken. Die internationale Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung, deren auf Lebenszeit gewählter Präsident der frühere Direktor des Instituts für Zuckerindustrie, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Herzfeld, war, ist seit dem Weltkriege nicht mehr zusammengetreten. Im abgelaufenen Berichtsjahr ist der Direktor der Zuckerabteilung des Bureau of Standards, Department of Commerce, Washington, an verschiedene prominente Persönlichkeiten in Deutschland sowie auch an den Verein herangetreten, um den Wiederzusammenritt der Internationalen Zuckerkommission anzuregen. Nach Benehmen mit dem Reichsfinanzministerium und dem Reichsgesundheitsamt sowie mit den beiden Zuckerexportvereinen und dem Direktor des Tschechischen Instituts für Zuckerindustrie hat sich der Verein

für die deutsche Zuckerindustrie bereit erklärt, sich bei einem etwaigen Wiederzusammenritt der Kommission zu beteiligen, weil zweifellos eine Reihe von analytischen und technischen Fragen vorliegt, die das Interesse der gesamten Zuckerwelt beanspruchen können. —

Jahresbericht des Instituts für Zucker-industrie.

Die Unterrichtseinrichtungen des Instituts wurden im letzten Jahre wieder sehr stark in Anspruch genommen. Im analytischen Laboratorium wurden 8713 Rohzucker (gegenüber 7208 im Vorjahr) im Hinblick auf die Affinierbarkeit und Ausbeute sowie die Farbe des abgedeckten Zuckers untersucht. Die Arbeiten über die Endsättigung der Dünnsäfte wurden fortgesetzt. Die im letzten Jahresbericht erwähnten Untersuchungen einer größeren Anzahl von Melassen aus Rohzuckerfabriken, Weißzuckerfabriken und Raffinerien aus der Kampagne 1928/29 wurden zum Abschluß gebracht. Auf Einladung der englischen Regierung fand durch eine Kommission des Instituts, der sich verschiedene Herren aus der Industrie anschlossen hatten, Ende Januar 1930 eine Besichtigung des Oxfordverfahrens in Eynsham bei Oxford statt. Obwohl das Institut, wie hinreichend bekannt ist, dem Oxfordverfahren gegenüber stets eine ablehnende Haltung eingenommen hatte, entschloß es sich dennoch zu der Prüfung, weil neuere Nachrichten darauf schließen ließen, daß das Verfahren inzwischen erheblich verbessert war. Ein ausführlicher Bericht über die Prüfung in Eynsham wird erscheinen¹⁴⁾.

¹⁴⁾ Vgl. Spengler, Oxfordverfahren, diese Zeitschrift 43, 433 [1930], und Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 80, 362 [1930].

Die Versuchsfabrik wurde im Laufe des Berichtsjahres weiter ausgebaut. Vor allem wurden mehrere Filter und Zentrifugen aufgestellt, ferner eine Zuckerrohrmühle vom Krupp-Gruson-Werk. Um Wünschen aus den Kreisen der Industrie zu entsprechen, wurde auch die neue Philipsche stetige Diffusion mehrmals in der Versuchsfabrik geprüft. Während des Berichtsjahres wurde in der Versuchsfabrik im ganzen an 74 Tagen gearbeitet. Das neue Versuchsfeld von etwa neun Morgen Größe, das dem Institut auf seinen Antrag vom Minister für Landwirtschaft, Domänen und Forsten zur unentgeltlichen Benutzung für wissenschaftliche Zwecke überlassen worden ist, wurde im Berichtsjahre zum ersten Male bewirtschaftet. Spengler und Brendel hatten gezeigt, daß in den Verdampfern viel stärker oxalsäurehaltige Steinansätze gebildet werden, als man nach den in Lösung befindlichen COO^- -Ionen erwarten darf. Dr. Böttger beschäftigte sich deshalb im Laufe des Sommersemesters mit der Frage, ob durch besondere Einflüsse im Fabrikationsgang aus Zucker oder anderen organischen Substanzen Oxalsäure entstehen kann. Aus den angestellten Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß in den Dürmsäften während des Verdampfungsvorganges Oxalsäure gebildet werden kann, und zwar einerseits aus der in den Rüben vorhandenen Glyoxylsäure, andererseits, in wesentlich geringerer Menge, aus dem Zucker selbst. Im Anschluß an diese Arbeit werden zur Zeit Versuche angestellt, um den Einfluß von citronensauren Salzen und natürlicher Alkalität auf die Löslichkeit von Oxalsäureverbindungen in Zuckerlösungen festzustellen. Während des Wintersemesters führte Dr.-Ing. Herrmann umfangreiche Untersuchungen aus über den Einfluß der Kolloide, insbesondere der Pektinstoffen auf die Reinheit der Zuckersäfte, sowie über das Verhalten von E- und Z-Rüben während der Lagerung. Ende Januar übernahm Dr. Böttger die chemisch-technische Abteilung. Er beschäftigte sich bis zum Schluß der Berichtszeit mit Arbeiten über das Verhalten von Rohzuckern bei der Lagerung hinsichtlich ihrer Affinierbarkeit. Untersuchungen über die Zuckerzerersetzung und Verfärbung beim Erhitzen alkalischer Zuckerlösungen ergaben bei einer Einwirkungstemperatur von 100° starke Unregelmäßigkeiten, welche auf die Anwesenheit labiler rechtsdrehender Zersetzungssprodukte des Zuckers schließen lassen. Durch die Gegenwart von Natriumsulfit wird zwar die Verfärbung beim Erhitzen alkalischer Zuckerlösungen weitgehend verhindert, jedoch die Zuckerzerstörung nicht wesentlich beeinflußt. Es kann hieraus gefolgert werden, daß das Schwefeln von technischen Zuckersäften, trotzdem es die alkalische Verfärbung stark herabsetzt, den bei hohen Temperaturen auftretenden Zuckerverlust nicht beeinflußt. Es wurde festgestellt, daß die alkalische Zuckerverfärbung sich durch Zusatz von Cyankalium etwa bis auf den zehnten Teil verringern läßt. Hierdurch ist es wahrscheinlich gemacht, daß die alkalische Zuckerverfärbung eine Schwermetallkatalyse ist. Bei Zusatz von 1 mg Ferrosulfat auf 100 cm^3 Lösung ergaben sich so starke Zunahmen der Verfärbung, daß es sich vermutlich um eine Eisenkatalyse handelt. Die Versuche werden fortgesetzt, wobei zunächst die Frage nach dem Zusammenhang zwischen dem Zuckerverlust und der mutmaßlichen Eisenkatalyse bearbeitet werden soll. Gemeinsam mit der biochemischen Abteilung wurde ein Reaktionsmechanismus entwickelt, welcher eine einfache und einheitliche Erklärung der enzymatischen Oxydoreduktion und der anorganischen Autoxydation liefert. Die Aschengehalte von 108 Rohzuckern der Kampagne 1929/30 wurden auf elektrischem Wege gemessen und mit den durch Veraschung gefundenen Werten verglichen. Ganz allgemein zeigt dieser Vergleich, daß die Frage, welche Methode zur Kennzeichnung der Qualität von Zuckerfabrikprodukten besser geeignet ist, deswegen nicht beantwortet werden kann, weil die Differenzen zwischen Veraschung und elektrischer Aschenbestimmung bei weitem innerhalb derjenigen Grenzen liegen, innerhalb deren überhaupt eine Beziehung zwischen Aschengehalt und Qualität bzw. Zuckerausbeute vorhanden ist. Im Berichtsjahre wurden die Arbeiten über zuckerspaltende Enzyme fortgesetzt. Es konnte festgestellt werden, daß beide β -glucosidischen Bindungen des Amygdalins in Übereinstimmung mit der vor Jahresfrist aufgestellten Theorie (Jahresbericht 1928/29) durch dieselbe

β -Glucosidase des Emulsins gespalten werden. Der gleiche Beweis wurde auch für das Enzym der Hefe geliefert, so daß damit die Existenz einer „Amygdalase“ (Leibowitz) als widerlegt gelten kann. Die Arbeiten über Vorreinigung von Rübensaft, die schon im vergangenen Berichtsjahre Gegenstand eingehender Untersuchungen waren, wurden weiterhin fortgesetzt. Es wurde insbesondere festgestellt, bis zu welchem pH-Wert geschwefelt werden kann, ohne eine merkliche Inversion bei ansteigender Temperatur hervorzurufen. —

Generaldirektor Dr. Köhler, Maltsch: „Bericht über die Lage der Zuckerindustrie in wirtschaftlicher Beziehung.“ —

Direktor Dr. O. Spengler, Berlin: „Bericht über die Lage der Zuckerindustrie in technischer Beziehung.“

Infolge der Kürze der Zeit beschränkt Vortr. sich darauf, festzustellen, daß im abgelaufenen Jahr keinerlei Erfindungen von revolutionärem Charakter zu verzeichnen sind. Das Wesentliche ist die Kleinarbeit, die zu einer Qualitätssteigerung führt. Im letzten Jahr stieg der Farbdurchschnitt der im Institut untersuchten Rohzucker von 3,2 auf 4,21. Dr. Spengler verweist hier auf die in der Festnummer der „Deutschen Zuckerindustrie“ von ihm veröffentlichte Arbeit „Erfahrungen über die Bewertung der Rohzucker hinsichtlich ihrer Affinierbarkeit nach der Institutsmethode.“ Des weiteren verweist er kurz auf die Beobachtungen, die in Dormagen bei der Untersuchung des Saturierungsschlams gemacht wurden und auf ähnliche Feststellungen von Kadlec, der festgestellt hatte, daß man bei der Untersuchung des unabgesüßten Saturierungsschlams auf Zucker viel zu niedrige Werte findet, richtige Werte erhält man erst, wenn man den Schlamm absüßt und den Zuckergehalt in dem abgesüßten Schlamm und in den Absüßen bestimmt. In etwa zwei Monaten dürfte das Institut mit der Veröffentlichung einer hierauf bezüglichen neuen Methode herauskommen. Zum Schluß behandelt Direktor Dr. Spengler das Oxfordverfahren und die im Zusammenhang hiermit erfolgten Veröffentlichungen in den deutschen Tageszeitungen. Nach sorgfältiger Überlegung ist die Englandkommission des Vereins zu der Ansicht gekommen, daß dieses Verfahren in der vorliegenden Form für Deutschland ungeeignet sei. Direktor Spengler selbst steht persönlich auf dem Standpunkt, daß auch späterhin dieses Verfahren für deutsche Verhältnisse kaum Gewinn bringen dürfte. —

Prof. Dr. F. Beckmann, Bonn-Poppelsdorf: „Wirtschaftliche und finanzielle Probleme des Young-Plans.“

27. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker.

Goslar, 26. bis 28. Mai 1930.

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

Geheimrat Melior überbrachte namens des Reichsministeriums des Innern und des Reichsgesundheitsamtes die besten Wünsche und führte dann aus: „Das Lebensmittelgesetz, das ja auch für die praktische Arbeit des Vereins Deutscher Nahrungsmittelchemiker die Hauptgrundlage bildet, ist ein blutleeres Gebilde, dem erst durch die Ausführungsbestimmungen und die viel umstrittenen Vollzugsgrundsätze warmes Leben eingebracht werden soll. Mit dieser Arbeit sind wir schon etwas vorwärts gekommen, aber noch eine große Wegstrecke liegt vor uns. Das neue Weingesetz und das Milchgesetz beschäftigen bereits den Reichsrat, das neue Blei-Zink-Gesetz liegt im Entwurf vor, und das Farben- und Margarinegesetz bedürfen dringend einer Erneuerung. Das alles sind Arbeiten, für die die Lebensmittelchemiker und Ministerien sich die Hand reichen müssen, nicht nur bei der praktischen Durchführung, sondern vor allem auch bei den Vorarbeiten.“ —

Geh.-Reg. Rat Dr. Kerp, Direktor im Reichsgesundheitsamt: „Nahrungsmittelchemie und Volksgesundheit.“

Die Nahrungsmittelchemie stellt heute ein in sich abgeschlossenes Sondergebiet der angewandten Chemie dar, dessen Aufgabe in der Erforschung der stofflichen Zusammensetzung der Lebensmittel, der Rohstoffe und Naturerzeugnisse, aus denen die Lebensmittel gewonnen werden, sowie der Zwischenprodukte, die bei der Herstellung der Lebensmittel entstehen, besteht. Es ist daher notwendig, daß den Untersuchungsanstalten in Zukunft Zeit und Möglichkeit gegeben