ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 347-356

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 321

17. Juni 1933, Nr. 24

Anstrichtechnische Bedeutung von Natur- und Kunstharzen.

Von Dr. WILHELM KRUMBHAAR, Institut für Lackforschung, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 8. Juni 1933. (Eingeg. 12. April 1933.)

Die deutsche Lackindustrie beobachtete schon seit einigen Jahren, welchen enormen Aufschwung der Gebrauch von synthetischen Harzen zur Herstellung von Anstrichmitteln in Amerika nahm. Erfahrungen auf dem Gebiete der Nitrocelluloselacke ließen es sehr ratsam erscheinen, dieser Entwicklung auch unsererseits alle Aufmerksamkeit zu schenken. Die praktischen Erfahrungen, die man mit Kunstharzlacken machte, verliehen der deutschen Kunstharzfrage in Deutschland jedoch ein anderes Aussehen als in U.S.A. und verhinderten, daß die synthetischen Harzprodukte eine alles überragende Bedeutung für die Zwecke der Lackfabrikation gewannen. Die deutschen Anforderungen an die Dekorationswirkungen von Anstrichmitteln sind höher als in anderen Ländern; die ältere Kultur hat unsere Verbraucher in ihren Ansprüchen verwöhnt, und man verlangt Eigenschaften, die oft gerade mit Lacken auf Kunstharzbasis schwer zu erzielen sind.

So kann man heute in Deutschland keineswegs von irgendeiner Verdrängung der natürlichen durch die künstlichen Harze sprechen; man läßt heute im Gegenteil den natürlichen Harzen und Kopalen noch den weitesten Spielraum in der Anwendung. Die praktische Auslese hat schließlich dazu geführt, daß man sämtliche zur Verfügung stehenden Harztypen, die natürlichen wie die künstlichen, gebraucht und jede für ihren eigensten, wohl ausprobierten Sonderzweck nutzbar macht.

Die harten Kopale, welche in früheren Jahrzehnten zu Kutschen- und Schleiflacken verarbeitet wurden, haben auch heute noch ihre Stellung behauptet; ähnliches gilt auch für den allerersten Harzrohstoff der Lackfabrikation, den Bernstein, der auch heute noch für mancherlei Zwecke verarbeitet wird. Die Ansicht, die man öfter äußern hört, daß für Lacke auf Hartkopalbasis in der heutigen Zeit kein Bedürfnis mehr vorhanden sei, trifft tatsächlich nicht zu. An die Stelle der altmodischen Kutsche ist heute als Anstrichobjekt die Konservendose getreten; nur mit Öllacken, die auf der Grundlage von harten Kopalen hergestellt sind, lassen sich wirklich einwandfreie Lackierungen des Innern von Lebensmittelkonservendosen erzielen. Jedenfalls wird noch weitgehend mit harten Kopalen gearbeitet, und zwar für teure Lacke mit Sierra Leone, Madagaskar, Pontianak und Hartmanila, für Massenware mit dem preiswerten Kongo und gewissen ostindischen Borneosorten. Interessant ist auch die Verwendung des halbfossilen Buschkauris zur Öllackfabrikation. Dieser Kopal wird nicht vorher für sich ausgeschmolzen, sondern direkt bei 310° im öl aufgelöst. Daß man in diesem Fall besonders sorgfältig kontrollieren muß, ob der Kopal völlig im Öl gelöst ist, ist selbstverständlich. Von einzelnen Lackfabriken wird Kongo in großen Mengen in eigens dafür konstruierten Großschmelzanlagen ausgeschmolzen und im Anschluß daran durch Behandlung mit Glycerin in Kopalester übergeführt. Derartige Kopalesterprodukte haben sich wegen der Wasserbeständigkeit und guten Farbenmischbarkeit für viele Zwecke sehr bewährt. Man findet sie insbesondere in den bunten Emaillelackfarben.

Die mit harten Kopalen richtig bereiteten Lacke zeigen einen besonders hohen Glanz und guten Verlauf und dabei keine Neigung zur Hauchbildung. Voraussetzung zur Erzielung dieser Effekte ist allerdings eine längere Lagerung der Öllacke während 6 bis 12 Monate, wobei die Lacke einen Reifungsprozeß durchmachen. Worauf dieser beruht, ist nicht geklärt; es handelt sich nicht eigentlich um ein Absetzen von suspendierten Partikeln oder überpolymerisierten Ölanteilen, sondern wahrscheinlich um eine Molekularvergrößerung ohne Viscositätszunahme. Jedenfalls ist der Unterschied im Aussehen der Anstriche von frischem und abgelagertem Kopallack ganz auffallend. Wäre die Wirkung des Reifungsprozesses nicht so groß, würden die Lackfabrikanten nicht die erheblichen Kosten, welche durch Lagerung und Zinsen entstehen, dafür aufwenden.

Spritlöslicher Weichmanila findet Anwendung zur Herstellung von Spritlacken aller Art. Dammar ist nach wie vor nach richtiger Entwachsung in Nitroemaillen wegen seiner Verträglichkeit mit Nitrocellulose, seinem Glanzeffekt und seiner guten Haltbarkeit beliebt. Eine besondere Rolle beginnt nach der ausgiebigen Preissenkung der natürliche Schellack in seinen verschiedenen Formen wieder zu spielen, wobei die hier und da aufgetauchten synthetischen Schellackersatzprodukte bald wieder verschwanden. Eine Wiederbelbung des Schellackverbrauches kann besonders in England beobachtet werden, das bekanntlich ein Monopol in der Schellackproduktion hat.

Gewöhnliches Kolophonium wird in großem Umfange gebraucht; man benutzt in gleichem Maße amerikanisches und französisches Harz, daneben auch spanisches und russisches Kolophonium. Alle diese Sorten werden aber qualitativ überragt durch das deutsche Harz, das nach neueren Arbeitsmethoden geharzt und neuerdings in besonderen Apparaturen als sehr helles Produkt gewonnen wird. Es scheint, als ob sich dieses gute Inlandsprodukt auch preislich wird durchsetzen können. Das amerikanische Holzharz, das durch Extraktion gewonnen ist, hat ebenfalls vielfach Eingang gefunden. Mit Glycerin verestertes Kolophonium ist in der Lackfabrikation sehr beliebt.

In dem Veresterungsprozeß sind mancherlei Fortschritte gemacht worden, vor allem hat man die Säurezahl weiter herabgesetzt und die Kristallisationsneigung vermindert. Man verestert gewöhnlich amerikanisches und nicht französisches Harz, weil das erstere härtere Produkte liefert; die Veresterung wird vielfach am Rückflußkühler vorgenommen, derart, daß die Kühlschlange in Wasser von etwa 90° liegt, wobei dann wohl Wasser abdestilliert, das Glycerin aber wieder zurückfließt. Man gelangt so zu Säurezahlen von nur etwa 5 bei einem Zusatz von 10 bis 11% 99% igen Glycerins.

Viel Beachtung finden neuerdings auch die speziell gehärteten Harzester, die sohergestellt werden, daß man den Glycerinharzester noch 1 bis 2 h bei 260° mit etwa 10% einer zweibasischen Säure, z. B. Maleinsäure, erhitzt und reagieren läßt.

Diese gehärteten Ester, welche schon eine Art Kunstharz darstellen, haben Schmelzpunkte, welche ebenso hoch liegen, wie diejenigen der mit Phenolformaldehydkondensationsprodukten veredelten Harzester, doch ist ihre Trockenfähigkeit trotz des hohen Schmelzpunktes meist geringer als diejenige der zuletzt genannten Harzprodukte. Durch gleichzeitige Mitverarbeitung von Calciumoxydhydrat oder andern Metallverbindungen wird die Trockenfähigkeit verbessert, jedoch legt man durchweg Wert darauf, derartige gehärtete Ester ganz aschefrei zu halten. Im übrigen sind diese phenolfreien Harzester in den meisten Fällen lichtbeständiger und gilben weniger nach als phenolhaltige Harzprodukte.

Das Cumaronharz ist in der europäischen Lackindustrie seit nunmehr fast 20 Jahren bekannt und gilt daher schon nicht mehr als eigentliches synthetisches Harz, obgleich es natürlich zu dieser Gruppe zu rechnen ist. Es wird für alle die Zwecke in der Lackindustrie gebraucht, wo es darauf ankommt, nicht verseifbare wasserfeste Lacke herzustellen und wo das starke Nachgilben und das Durchschlagen von Cumaronharzüberzügen nicht stört, insbesondere also für Betonanstrichzwecke, für einige Blechdosenlacke und in verschiedenen Schwarzlacktypen. Im übrigen sollten die deutschen Cumaronharzerzeuger ihre Harze durch Erhöhung des Schmelzpunktes und Beseitigung der nachgilbenden Eigenschaft verbessern.

Die Verwendungszwecke der Naturharze lagen seit langem fest; für die mannigfachen Kunstharze aber mußte der rechte Verwendungszweck immer erst gesucht und gefunden werden. Es hat verhältnismäßig lange gedauert, bis unter der großen Zahl von Harzprodukten die für unsere Industrie brauchbaren und nützlichen herausgefunden wurden, und dieser Ausleseprozeß dauert auch heute noch an. Immerhin sind aber für deutsche Verhältnisse die Zeiten vorbei, in denen man aus dem Wust von Namen und Nummern jede Übersicht über das Kunstharzgebiet verlieren mußte. Die Praxis hat das Bild sehr vereinfacht, und es sind heute im Grunde nur noch zwei Harztypen, die wirkliche industrielle Verwertung finden: Die Phenolharze und die Phthalsäureharze, und wenn heute dem Lackfabrikanten Kunstharze angeboten werden, verlangt dieser daher ohne weiteres eine unzweideutige Erklärung über die Natur des betreffenden Harzmateriales, evtl. auch Angabe der Patente, auf welche sich die Herstellung gründet, um über das in seinem Betriebe zu verarbeitende Material orientiert zu sein. Wo eine solche Erklärung nicht gegeben werden kann oder soll, lehnt man es ab, sich mit den Produkten zu beschäftigen.

Außer den Phenol- und Phthalsäureharzen sind eigentlich nur noch die Vinylharze erwähnenswert; sie beschäftigen zwar noch nicht die eigentlichen Fabrikationsbetriebe, wohl aber die Versuchslaboratorien. Vinylharze sind wasserempfindlich, und man hat von zuständigster Seite Versuche angestellt, diese Empfindlichkeit durch Kombination mit Standölextrakten zu beseitigen, ohne bisher praktisch brauchbare Resultate zu erhalten.

Bei den Phenol- und Phthalsäureharzen überwiegen mengenmäßig die Phenolharze und unter diesen wiederum die mit Kolophoniumester kombinierten Typen. Diese Phenolformaldehydkolophoniumprodukte haben sich in allen Ländern der Welt einen großen Markt erobert; es ist Standardpraxis geworden, diese Kunstharzprodukte überall dort anzuwenden, wo man Trockenfähigkeit, Härte und Wasserfestigkeit besonders herausarbeiten will.

Der Verbrauch an derartigen Phenolformaldehydharzen wäre in Deutschland noch wesentlich größer geworden, als er heute ist, wenn sich unsere Anstreicher in demselben Maße für die Vierstundenlacke interessiert hätten, wie es die amerikanischen und andere getan haben. Tatsächlich aber haben sich die sogenannten amerikanischen Vierstundenlacke bei uns nicht durchsetzen können; ihre Konsistenz war zu dünn, das Hautziehen in der Dose lästig, Glanz und Verlauf im Aufstrich ungenügend, Hauchfreiheit und Wetterbeständigkeit nicht ausreichend.

Von den reinen kolophoniumfreien Phenolharztypen interessieren die bekannten spritlöslichen Harze die europäische Lackindustrie nur wenig. Man hat solche Harze hergestellt, welche bei 170° eingebrannt werden und nach dem Einbrennen sehr elastisch und wetterfest, sowie auch beständig gegen Alkohol, Benzin und Benzol sind. Sehr aussichtsreich erscheinen dagegen diejenigen 100% igen Phenolharze, welche öl- und benzinlöslich sind und bei dem gemeinsamen Verschmelzungsprozeß mit Ölen und Harzen unter Bildung komplexer Körper reagieren und so den Anstrichfilm wetter- und wasserfester machen, ihn also im wahren Sinne veredeln. Die bisherigen Erfahrungen haben gelehrt, daß es schon durch geringe Zusätze derartiger 100%iger Phenolharze möglich ist, die lacktechnischen Eigenschaften von Ölharzschmelzen deutlich zu verbessern. Insbesondere wird Holzöl ungewöhnlich rasch und bei ungewöhnlich niedriger Temperatur so verändert, daß es glatt und glänzend auftrocknet, der Schmelzpunkt von Kolophoniumester wird wesentlich erhöht, die Säurezahl gleichzeitig verkleinert, Lackschmelzen dicken bei der Verkochung stärker ein, und die Quellbarkeit der Öllackfilme, d. h. also ihre Wasserempfindlichkeit, wird erheblich herabgesetzt. Alle diese Effekte werden vor allem bei der Herstellung von Bootslacken ausgenützt.

Wir wissen, daß die Phthalsäureharze in Amerika eine große lacktechnische Bedeutung gewonnen haben, und die Lackindustrie von Deutschland hat sich ernsthaft bemüht, der Entwicklung durch Nutzbarmachung dieser Harze zur Herstellung von Industrielacken aller Art zu folgen. Die ursprünglich so große Zahl der verschiedenartigsten Phthalsäureharztypen hat sich allmählich verringert, und damit hat sich für den verarbeitenden Lackfabrikanten die Lage wesentlich geklärt und vereinfacht. Man unterscheidet heute die nicht, schwach und gut trocknenden Phthalsäureharze. Die nicht trocknenden Sorten haben den Charakter einer Mischung aus Weichmacher und Harz und werden entsprechend benutzt; sie haben diesen Mischungen gegenüber jedoch den Vorteil besserer Haftfestigkeit und Polierfähigkeit in Kombination mit Nitrocellulose. Die schwach trocknenden Typen gelten als das gegebene Bindemittel für ofentrocknende Spachtel und Grundierungen und in Kombination mit Nitrocellulose für Nitroemaillen der verschiedenartigsten Anwendungszwecke. Den amerikanischen Vorschlägen, wetterbeständige transparente Nitrolacke auf diese Weise herzustellen, indem man auf einen Teil Nitrocellulose das mehrfache Harzgewicht benutzte, ist man in Europa gefolgt, und die erzielten Resultate sind im allgemeinen nicht schlecht. Allerdings gibt es immer noch Zweifler, welche an die Wetterfestigkeit, vor allem die Lichtbeständigkeit derartiger transparenter Nitrolacke nicht glauben wollen. Die gut trocknenden Phthalsäureharztypen werden durchweg ohne Nitrocellulose benutzt, lediglich in Xylol und ähnlichen Lösungsmitteln gelöst und durch Verreibung mit Pigmenten zu Emaillen verarbeitet. Sie trocknen im Ofen bei 110-120° auch ohne

Sikkativ hervorragend auf und werden heute für einige Spezialzwecke sehr geschätzt. So stellt man auf diese Weise bunte stanzfähige Emaillen für Blechlackierung her, die unübertroffen in Widerstandsfähigkeit sind, und fabriziert vor allem auf dieser Basis weiße Tubenemaillen in einer früher nicht gekannten Qualität der weißen Färbung, Haltfestigkeit, Elastizität und chemischen Widerstandsfähigkeit. Auch für solche Lacke und Lackfarben, die ohne Anwendung von Wärme an der Luft trocknen, sind Phthalsäureharztypen entwickelt worden, ein Gebiet, das allerdings noch recht ausbaufähig ist. Die Lebensdauer der meisten dieser synthetischen Produkte ist größer als die der alten Ölemaillen, vor allem wohl deshalb, weil bei den synthetischen Produkten der eigentliche Oxydations- und Polymerisationsprozeß sehr bald fast ganz zum Stillstand kommt, während er bei Ölemaillen dauernd fortschreitet. Auch ist es bekanntlich möglich, bei Phthalsäureharzen die Weiteroxydation durch kleine Mengen von Antioxydantien zu verhindern.

Aus demselben Grunde scheinen sich auch die Phthalsäureharzemulsionen, in denen trocknende Phthalsäureharze in geeigneter Weise mit Wasser emulgiert sind, für Anstrichzwecke zu bewähren. Die bisherigen Erfolge sind hervorragend, vor allem für den Anstrich von Hausfassaden, wo das Bindemittel mit dem Mörtelputz reagiert und Überzüge liefert, welche waschfest sind und eine viel größere Wetterbeständigkeit aufweisen als alle anderen für diesen Zweck bisher benutzten Anstrichmittel.

Wer die Patentliteratur auf diesem Gebiete verfolgt, weiß, welche außerordentliche wissenschaftliche und technologische Arbeit auf dem Gebiete der Kunstharze dauernd geleistet wird, und nach den Erfahrungen auf anderen Gebieten darf damit gerechnet werden, daß langsam aber sicher die synthetischen Materialien immer mehr an Boden gewinnen werden. Ein wesentliches Hindernis für diese Bewegung ist nur der Umstand, daß alle natürlichen Rohstoffe einen abnorm niedrigen Preisstand haben. [A. 53.]

über Alkoxypyridin-arsinsäuren.

Von Prof. Dr. A. BINZ, Dr. H. MAIER-BODE und Dr. K. MORISAWA.

XVII. Mitteilung zur Kenntnis des Pyridins von A. Binz und C. Räth aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen
Hochschule Berlin. (Eingeg, am 8. Januar 1933.)

Die vorige Mitteilung¹) hatte N-Alkyl-2-pyridonarsinsäuren (I) zum Gegenstand, die durch Alkylieren von 2-Pyridon-5-arsinsäure mit Alkyljodiden in methanolischem Kali gewonnen waren. Wir haben jetzt durch Umsetzen von 2-Chlorpyridin-5-arsinsäure mit Natriumalkoholaten die isomeren 2-Alkoxy-pyridin-5-arsinsäuren (II) dargestellt.

Die Berechtigung der Formulierungen I und II (s. die Tabelle) ergibt sich aus dem, was von analogen Um-

setzungen bekannt ist2).

Von den 2-Alkoxypyridin-5-arsinsäuren, die wir in Form ihrer Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl-, i-Amyl-, sec.-Octyl-, Laurylver-bindungen kennenlernten, lösen sich die erste und die letzte leicht in Wasser, die anderen schwer. Die Amylverbindung fällt durch ihre Löslichkeit in Äther und ihren relativ niedrigen Schmelzpunkt auf. Die anderen Glieder dieser Reihe sind bei 260° noch nicht geschmolzen, im Gegensatz zu den Isomeren vom Typus I, welche alle meßbare Schmelz- oder Zersetzungspunkte zeigen. Weitere rein chemische Einzelheiten sind aus dem experimentellen Teile ersichtlich.

Die Prüfung der biochemischen Eigenschaften der beiden isomeren Reihen I und II war von Interesse, um die etwaige Abhängigkeit der Wirkungen sowohl von der Länge der Alkylketten als auch von ihrer Stellung einmal am Sauerstoff, das andere Mal am Stickstoff festzustellen. Wir beschränken uns einstweilen auf die Mitteilung der für die Verträglichkeit resp. Giftigkeit geltenden Zahlen. Angaben über die Heilwirkungen sollen in anderem Zusammenhange erfolgen.

Die Zahlen der Tabelle bedeuten Milligramm Arsinsäure pro Gramm Maus bei intravenöser Anwendung. Die Arsinsäuren wurden in Natronlauge gelöst. Im allgemeinen genügte so viel, wie den Mononatriumsalzen entspricht, nur die N-Äthyl-, Propyl-, Butyl-2-pyridon-5-arsinsäuren wurden als Dinatriumsalze gelöst.

Es bedeuten: D. tox.: Dosis toxica; D. tol.: Dosis maxima bene tolerata.

1) Siehe XVI. Mitteilung, Binz, Maier-Bode u. Rost, Ztschr. angew. Chem. 44, 835 [1931].

²) H. Meyer, Monatsh. Chem. 28, 47 [1907]. Magidson u. Menschikoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 113 [1925]. Späth u. Koller, ebenda 58, 2124 [1925]. Pieroni, Chem. Ztrbl. 1927, I, 3003. C. Räth, Liebigs Ann. 484, 52 [1930].

Die Injektionen fanden auch subcutan statt. Die betreffenden Zahlen finden sich für die Arsinsäuren II im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit, für Arsinsäuren I in der vorhergehenden Mitteilung. Sie sind teils identisch mit den intravenös gewonnenen Zahlen, teils, der bekannten Erfahrung entsprechend, etwas höher und geben vergleichsweise ungefähr dasselbe Bild wie die Zahlen der Tabelle, die wir deshalb mit jenen Werten nicht belasten.

Applied Message of Applied to the second of	NaHO ₃ As-		NaHO ₃ As-	
enifo e faction estantidificad stanti indiche	(I)	N R	(II)	—OR
R	D. tox.	D. tol.	D. tox.	D. tol.
$\begin{array}{cccc} Wasserstoff & . & \\ Methyl & . & . & . \\ Athyl & . & . & . \\ n-Propyl & . & . & . \\ n-Butyl & . & . & . \\ i-Amyl & . & . & . \\ sec. Octyl & . & . & . \\ Lauryl, C_{12}H_{25} & . & . \\ \end{array}$	4,5 4,17 2,5 1,67 1,0 0,71	3,79 3,33 2,0 1,25 0,71 0,5	4,5 1,67 0,1 0,05 (1,025 0,005 1,67 0,5	3,79 1 0,05 0,025 0,01 0,0025 1 0,25

Bei der ersten in der Tabelle aufgeführten Verbindung ist R ein Wasserstoffatom. Es handelt sich hier also um die Stammsubstanz beider Reihen, die 2-Pyridon-5-arsinsäure, die man sich auch als tautomere 2-Oxypyridin-5-arsinsäure³) vorstellen kann. Die betreffenden Zahlen³) sind deshalb für diese Verbindung zweimal aufgeführt. Ein Vergleich mit den Verbindungen in den Vertikalspalten, den alkylierten Verbindungen vom Typus I und II, zeigt:

Durch Alkylierung am Stickstoff sowohl wie am Sauerstoff sinken die zur Vergiftung notwendigen Mengen und entsprechend die verträglichen Maximalmengen, und zwar ist bis zu den Amylverbindungen der Abfall um so größer, je länger die Kohlenstoffkette ist. Bei der 0-Octylverbindung erfolgt ein Anstieg und darauf wieder ein Abfall⁵).

Es besteht also eine ähnliche biochemische Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten, wie sie, wenn auch in anderer Weise, in der Reihe der alkylierten Hydro-

3) Binz u. Räth, Liebigs Ann. 455, 129 [1927].

4) Binz, Räth u. Wilke, Biochem. Ztschr. 223, 180 [1930].

5) Die Octyl- und Laurylverbindungen vom Typus I haben wir nicht untersucht, weil wir aus äußeren Gründen die Arbeit unterbrechen mußten. cupreine von Morgenroth und Tugendreich beobachtet

Vergleicht man miteinander die Verbindungen in den Horizontalreihen der Tabelle, so ergibt sich:

2. Die Alkylierung am Sauerstoff bewirkt eine viel größere Giftigkeit als die am Stickstoff.

Das Mononatriumsalz der 2-i-Amyloxypyridin-5-arsinsäure (24,1% As) dürfte die giftigste aller bekannten Arsenverbindungen sein, ebenso wie das Mononatriumsalz der 2-Oxypyridin-5-arsinsäure (resp. der 2-Pyridon-5-arsinsäure), mit 31,3% As, fast die ungiftigste⁷).

Ersteres Salz war bei unseren Versuchen intravenös (s. die Tabelle) 900 mal giftiger als das letztere. Subcutan (s. experim. Teil) fanden wir einen noch viel größeren Unterschied, nämlich das 1428fache. Diese große Spanne, bei relativ geringem Unterschied im Arsengehalt, läßt den Einfluß der Moleküle als Ganzes erkennen und zeigt, welche Mannigfaltigkeiten durch Verbindung von Arsen mit stickstoffhaltigen Ringsystemen noch zu erwarten sind, entsprechend dem von Binz aufgestellten Arbeitsprogramm⁸).

Wir versuchten in einem Falle - bei dem ebenfalls sehr giftigen Na-Salz der 2-Butoxypyridin-5-arsinsäure - zu ermitteln, ob die Giftigkeit dem Arsensäurerest oder dem Alkoxyrest in Verbindung mit dem Pyridinring zukommt. In ersterem Falle war zu erwarten, die Giftigkeit werde sich durch Reduktion zum 2-n-Butoxypyridin-5-arsinoxyd wesentlich steigern lassen. Tatsächlich erwies sich diese von uns dargestellte Verbindung als rund doppelt so giftig (Dos. tox. des Dinatriumsalzes intrav. 0,01, subc. [Nekrose] ebenfalls 0,01, Dos. tol. 0,005 mg), was allerdings für den Übergang einer Arsinsäure in das Arsinoxyd nicht viel ist. Inwieweit der Alkaloidcharakter des arsenfreien Teiles des Moleküls für die Giftigkeit in Betracht kommt, ließ sich nicht einwandfrei feststellen, da das von uns dargestellte 2-n-Butoxypyridin sich nicht in Wasser löst und nicht so wie die Arsenderivate eingespritzt werden kann. 0,1 g, in 20 cm3 Olivenöl, subcutan der Maus beigebracht, zeigten bei dreiwöchiger Beobachtung keine Giftwirkung. Dies sagt indessen nichts Abschließendes, da man nicht weiß, inwieweit die Substanz resorbiert wurde.

Experimenteller Teil.

2-Methoxypyridin-5-arsinsäure).

5 g 2-Chlorpyridin-5-arsinsäure10) wurden mit einer Lösung von 1,8 g Natrium in 50 cm3 Methanol 13 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Ansäuern mit methanolischem Chlorwasserstoff, Abfiltrieren vom Natriumchlorid, Eindampfen zur Trockne, Entfernen des HCl-Restes über Ätznatron im Vakuum bei 100°, Lösen in wenig Wasser, Entfärben mit Tierkohle, Einengen, Umlösen aus Methanol ergaben sich 1,5 g farblose Blättchen, die bis 260° nicht schmolzen. Leicht löslich in Wasser.

Ber.: C 30,90; H 3,46; As 32,14. Gef.: C 30,79; H 3,61; As 31,95. C₆H₈O₄NAs. Subcutan (als Mono-Na-Salz): Dos. tol. 1 mg/g Maus.

2-Äthoxypyridin-5-arsinsäure.

Die Darstellung geschah, wie im vorigen Falle, mit Äthanol statt mit Methanol. Ausbeute 1,6 g. Aus Wasser Nadeln, bei 260° noch nicht geschmolzen. Etwas schwerer in Wasser löslich als die Methoxyverbindung.

Ber.: C 34,00; H 4,08; As 30,34. Gef.: C 33,94; H 3,70; As 29,73. C7H10O4NAs.

Subcutan (als Mono-Na-Salz): Dos. tox. 0,25, Dos. tol. 0,1 mg/ g Maus.

6) Biochem. Ztschr. 79, 257 [1917].

7) Noch weniger giftig ist das Mononatriumsalz der N-Acetamino-4-pyridon-5-arsinsäure (Binz, Maier-Bode, Rost, a. a. O.).

8) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 452 [1930], und 1. Mitteilung, Liebigs Ann. 453, 238 [1927].

9) Über die Darstellung der isomeren N-Alkyl-2-pyridon-5arsinsäuren (Alkyl = CH $_3$ bis C $_4$ H $_9$) siehe Binz, Räth u. Maier-Bode, Liebigs Ann. 478, 22 [1930].

10) Binz u. Rüth, ebenda 455, 132 [1927].

2-n-Propoxypyridin-5-arsinsäure.

Darstellung wie oben, mit 1,8 g Na in 70 cm3 Propylalkohol¹¹). Ausbeute 3 g. Aus Wasser mit Tierkohle Nadeln. Bei 2600 ungeschmolzen. In Wasser schwerer löslich als die Äthoxyverbindung.

Ber.: C 36,77; H 4,63; As 28,71. Gef.: C 36,52; H 4,71; As 28,43. C₈H₁₂O₄NAs.

Subcutan (als Mono-Na-Salz): Dos. tox. 0,05, Dos. tol. 0,025 mg/g Maus.

2-n-Butoxypyridin-5-arsinsäure.

Darstellung wie oben, mit 1,8 g Natrium in 50 cm3 Butylalkohol. Aus Wasser mit Tierkohle 2,1 g Nadeln. Schwerer in Wasser löslich als die Propoxyverbindung. Bei 2600 ungeschmolzen.

 $C_0H_{14}O_4NAs$. Ber.: C 39,26; H 5,13; As 27,25.

Gef.: C 39,09; H 5,40; As 27,19. Subcutan (als Mono-Na-Salz): Dos. tox. 0,025, Dos. tol. 0,01 mg/g Maus.

2-n-Butoxypyridin-5-arsinoxyd.

0,5 g 2-n-Butoxypyridin-5-arsinsäure, in 20 cm3 Wasser aufgeschlämmt, wurden bei Gegenwart von wenig JH unter Eiskühlung mit SO2 behandelt, wobei Lösung eintritt. Nach Austreiben des SO2 mit CO2 und Alkalisieren mit NH3 scheidet sich das Arsinoxyd aus. Schmp. 186°. Undeutlich kristallin. Ausbeute 0,4 g. Schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge und in Salzsäure.

> C9H12O2NAs. Ber.: N 5,81; As 31,10. Gef.: N 6,24; As 31,28.

2-n-Butoxypyridin.

1,3 g Natrium, mit 10 cm3 Butanol umgesetzt, wurden mit 5 g 2-Chlorpyridin im Einschlußrohr 5 Std. bei 200° erhitzt. Nach dem Aufnehmen mit Äther, Filtrieren und Verjagen des Äthers ging das 2-Butoxypyridin bei 2000 über. 1,1 g farbloses Öl.

> C9H13ON. Ber.: C 71,47; H 8,67; N 9,27. Gef.: C 72,07; H 8,45; N 8,87.

2-i-Amyloxypyridin-5-arsinsäure.

5 g 2-Chlorpyridin-5-arsinsäure ergaben bei sechsstündigem Erhitzen mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in 20 g i-Amylalkohol (γ-Methyl-n-butylalkohol) auf 180° (Ölbadtemp.), Reduktion mit HCl, unterphosphoriger Säure und etwas HJ zur Arsenoverbindung und Reoxydation mit H2O2, aus Wasser 2,5 g farblose Blättchen vom Schmp. 115°. Auffallend ist außer dem niedrigen Schmelzpunkt der Arsinsäure ihre Löslichkeit in Äther, was bei keiner der dargestellten homologen Verbindungen beobachtet wurde.

> C₁₀H₁₆O₄NAs. Ber.: C 41,51; H 5,57; As 25,92. Gef.: C 41,63; H 5,49; As 26,40.

2-sec.-Octyloxypyridin-5-arsinsäure.

Darstellung wie bei der vorigen Verbindung, mit 1,5 g Natrium in 20 g sec. Octylalkohol (sec. Methyl-n-hexylcarbinol) bei 200°, 6 Std. Aus Wasser 3 g Blättchen, bei 260° nicht geschmolzen.

C₁₃H₂₂O₄NAs. Ber.: C 47,11; H 6,61; As 22,62. Gef.: C 46,91; H 6,81; As 22,69.

2-Duodecyloxypyridin-5-arsinsäure.

Darstellung wie bei der vorigen Verbindung, mit 1,5 g Natrium in 20 g Laurinalkohol, 4 Std. bei 200°. Aus Wasser 1,2 g Blättchen, die bis 275° nicht schmelzen.

C₁₇H₃₀O₄NAs. Ber.: C 52,68; H 7,81; As 19,35. Gef.: C 52,58; H 7,91; As 20,45.

Die N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure und die entsprechende N-Äthylverbindung ergaben bei der Maus nervöse Erscheinungen, die subcutane Injektion der ersteren Verbindung war schmerzhaft und verursachte Haarausfall und struppiges Fell. Alle übrigen Verbindungen wurden bis zur Dosis maxima bene tolerata reaktionslos ertragen. -

Die Tierversuche wurden in vortrefflicher Weise von Frau Gerda Nossack ausgeführt.

11) Zu den Umsetzungen wurden die im Handel erhältlichen, als "reinst" oder "rein" bezeichneten höheren Alkohole (Fränkel u. Landau) verwendet.

Einige Bemerkungen zu "R. Bathurst, ein unbekannter Vorläufer Lavoisiers".

Von Prof. Dr. Edmund O. von Lippmann.

In dem Aufsatze obigen Titels1) verweist die Verfasserin auf die 1654 erschienene Dissertation des in der chemischen Literatur völlig unbekannten Arztes und Priesters A. Bathurst (1620-1704), in der dieser u. a. ausführt, daß die nämlichen Gesetze für das Brennen und Atmen gelten, und daß letzteres nicht, wie man sehr allgemein annimmt, zur Abkühlung des Blutes dient; vielmehr entfernt das Ausatmen schädliche Stoffe aus dem Körper, während das Einatmen ihm den erforderlichen nitrosen Nährstoff zuführt, das "pabulum nitrosum". das frei in der Luft vorhanden ist, alles durchdringt und sich als unentbehrlich für Tiere und Pflanzen erweist. Jene nehmen es zumeist aus der Luft auf oder, wie die Fische, aus dem Wasser, und derselbe Unterschied gilt betreffs der gewöhnlichen und der Wasserpflanzen. Die Gewächse vermögen auch ohne Erde zu gedeihen und sich zu entwickeln, nur auf Kosten von Wasser und Luft, sofern das "pabulum" freien Zutritt hat; wird ihm dieses aber "entzogen", z.B. in einem verdunkelten Zimmer, so gehen sie zugrunde. Für Tiere und Menschen ist es deshalb besonders wichtig, weil es beim Einatmen Nerven, Herz und Lunge am Leben erhält; seine Zufuhr wäre daher dort nützlich, wo es an frischer Luft fehlt, z. B. in den Räumen der Unterseeboote. Im Wasser gelöst, so im Regenwasser, wirkt es bleichend, z. B. auf die Wäsche; "fixiert" oder gebunden ist es auch in erdigen und mineralischen Stoffen vorhanden, namentlich im Salpeter.

Bathurst war, gemäß Gmelins "Geschichte der Chemie"2), dem Kreise Boyles zugehörig und ein Mitbegründer des "Collegiums", aus dem später die "Kgl. Societät der Wissenschaften" hervorging; von seinen einschlägigen Schriften weiß auch Poggendorffs biographisches "Handwörterbuch" nur die Dissertation von 1654 anzuführen3), auf die hin er zum Dr. med. promovierte. Seine Ansichten sind daher durchaus vom ärztlichen Standpunkte aus zu beurteilen und knüpfen in den wesentlichen Punkten an die der Antike entstammenden Überlieferungen an, wenngleich sie diese in manchen Beziehungen durch neuere Erfahrungen ergänzen.

Die Erkenntnis, daß Luftzutritt zur Verbrennung nötig ist und sie fördert (durch Zufächeln, An- und Einblasen usw.), sich aber auch für die Atmung als unentbehrlich erweist, ist naturgemäß eine ganz allgemeine, sehr alte und Völkern jeden Stammes gemeinsame; hieraus erklären sich die allerorten auftauchenden Vergleiche des Lebens mit einer Flamme, die beim Tode entsprechend dem Entweichen der körperlichen Wärme allmählich erlischt, oder mit einem Lichte, das sich nach und nach verzehrt (s. die Redensart "Einem das Lebenslicht ausblasen"); selbst als uralte Überlieferung eines nordamerikanischen Indianerhäuptlings teilt Frazer in seinem einzig dastehenden kulturhistorischen Sammelwerke "The golden bough" mit: "Leben im Leib und Feuer im Haus sind das nämliche und von gleicher Dauer."4) - In Griechenland lehrten schon seit dem 5. Jahrhundert v. Chr. die Verfasser der hippokratischen Schriften, daß die Luft durch den ihr innewohnenden belebenden geistigen Hauch, das Pneuma, die Wärme des Körpers erhalte, weshalb ihre Zufuhr die wichtigste Aufgabe des Atmens sei⁵). Nach dem hervorragenden Arzte Herophilos von Alexandria (um 300 v. Chr.) erfolgen rhythmisch wie bei der Musik die Diastole und Systole der Lungen, das Ein- und Ausatmen, und führen so den Arterien die erforderliche Luft mit ihrem Pneuma zu6). Dieser richtigen Anschauung gegenüber erhält sich aber dauernd auch die volkstümliche und der großen Menge sehr einleuchtende, daß die Atmung zur Abkühlung des "heißen Herzblutes" diene, wie das auch betreffs des so "kalten" Gehirnes zutreffe; die ungeheure

1) Siehe diese Ztschr. 46, 199 [1933].

2) Göttingen 1792; II, 97, 195.

Autorität des Aristoteles, der diese Theorie billigte7), förderte ihre Einflüsse in hohem Maße. Bei den Ärzten behielt jedoch die erstgenannte zumeist die Oberhand, und nach Galenos, dessen gegen 200 n. Chr. abgeschlossenes medizinisches System für fast 1500 Jahre allgemein maßgebend blieb, nehmen die Lungen mit der Luft deren Pneuma auf und führen es dem Herzen und dem Blute zu; anläßlich seiner Erörterungen "spricht Galenos mit einer glücklichen Ahnung die Hoffnung aus, es werde dereinst gelingen, den Bestandteil der Luft zu entdecken, der das Pneuma bildet, auf dessen Gegenwart ebenso der Vorgang der Verbrennung wie der des tierischen Lebens beruht"8).

Was die Verbrennung anbelangt, so erwähnen bereits im 2. Jahrhundert v. Chr. Philon von Byzanz und sein angeblicher Zeitgenosse Heron die Tatsache (und zwar keineswegs als eine neue), daß die brennende Flamme der Luft bedarf und sie aufbraucht: die Kerze brennt in einem Hohlgefäße, das man in Wasser einsenkt, und dieses steigt, dem Fortschreiten des Vorganges entsprechend, im Gefäße empor⁹). Der eindrucksvolle Versuch blieb seither unvergessen, noch im 12. Jahrhundert gedenkt seiner der Magister Salernus (gest. 1167 zu Salerno) und fügt hinzu, daß bekanntlich die Luft das "nutrimentum" (der Nährstoff) der Flamme sei; weiterhin taucht er immer wieder auf, auch noch bei den Autoren der Neuzeit, so bei Pedemontanus Ruscelli (1555), Leurechon (1591?-1670) und Schwenter (1636)10). - Lionardo da Vinci (1452-1519) weiß, daß die für Feuer und Atmung unentbehrliche Luft durch beide verzehrt wird, aber nicht ganz, und daß in "verdorbener" Luft, in der keine Flamme mehr brennt, auch kein Tier mehr zu atmen vermag, und umgekehrt; der von ihm erdachte Lampenzylinder "soll der Flamme reichlichere frische Luft zuführen und zugleich die unbrauchbar gewordene, diese Exhalation der Flamme, ableiten". Allein von Luft, und zwar auch von "verdorbener", vermögen sich die Gewächse zu ernähren: ein-Kürbiskeimling, in einer passenden Wasserschüssel wachsend, ließ sich zu einer völlig entwickelten Pflanze mit vielen Früchten aufziehen¹¹). - Nach Paracelsus (1493-1541) ist Luft "des Feuers Leben . . . und gibt solches auch vielen anderen Dingen"; die Schrift über die Bergkrankheiten ("De morbis metallicis . . . "), verfaßt wohl gegen 1535, stellt fest, "daß beim Atmen ein Teil der Luft verbraucht und verzehrt wird, ein anderer aber als eine Art Exkrement ausgeschieden"12).

Seit Beginn des 17. Jahrhunderts beschäftigte die Ärzte in zunehmender Weise die Frage, wodurch denn eigentlich beim Atmen die Veränderung und Rötung des dunklen Blutes bewirkt werde, und zur Beantwortung stellten sie mannigfache Hypothesen auf, teils mechanischer Natur, teils chemischer¹³). Hinsichtlich letzterer erlangte der Salpeter eine wichtige Rolle, denn seine Verwendung zur Herstellung des Schießpulvers und sein Verhalten beim Erhitzen (für sich und zusammen mit allerlei Stoffen) hatten schon frühzeitig die Aufmerksamkeit auf das besondere, ihm innewohnende Pneuma gelenkt; auch besaß man eine gewisse Kenntnis davon, daß er beim Schmelzen eine Art festes (fixes) Alkali zurücklasse, während je nach den Umständen bald eine Säure entweiche (Salpetersäure), bald ein gewisser Dunst, dessen "Kräfte" man auch bei der Herstellung von Arzneimitteln auszunutzen suchte. Da man ferner seit langem wußte, daß der Salpeter u. U. an den Oberflächen feuchten Mauerwerkes usf. als eine Art Ausschwitzung "effloresziere", so lag die Annahme nahe, daß er seinen wesentlichen Bestandteil der Luft entnehme, die man hiernach als die eigentliche Quelle dessen ansah, was man späterhin kurz als "spiritus nitro-aëreus" bezeichnete, als "nitrösen Luftgeist". Es ist sehr beachtenswert, daß schon der hervorragende und vielseitige niederländische Gelehrte Cornelius Drebbel (1572-1648) schmelzenden Salpeter anwandte, um die verbrauchte Luft im Innern des von ihm erbauten Unterseebootes "aufzufrischen" und auf

³⁾ Leipzig 1863; I, 114.
⁴⁾ XI, 157. Vgl. Boette im "Handwörterbuch des Deutschen Aberglaubens" V, 969 (Berlin 1933).

⁵) Haeser, "Lehrbuch der Geschichte der Medizin" (Jena 1875) I, 531; übereinstimmend auch in anderen Geschichtswerken. 6) Ebenda I, 236.

⁷⁾ Siehe meine "Abhandlungen und Vorträge" (Leipzig 1913) II, 91, 123.

⁸⁾ Haeser, a. a. O. I, 360.

⁹⁾ Siehe meinen Aufsatz in dieser Ztschr. 33, 301 [1920]; und in meinen "Beiträgen z. Gesch. d. Naturwiss...." (Berlin 10) Ebenda.

^{11) &}quot;Abhandlungen und Vorträge" (Leipzig 1906) I, 362, 368; Haeser II, 593.

¹²⁾ Tractat I, cap. 2.34 (13) Haeser V, 318.

diese Weise den Mannschaften ein längeres Verweilen in dem abgeschlossenen Raume zu ermöglichen¹⁴).

Unter den führenden Geistern der Zeit nach 1600 war sich De la Boë (Sylvius, 1614-1672), der ausgezeichnete Leidener Mediziner und Chemiker, ganz klar darüber, daß Verbrennung und Atmung analoge Erscheinungen und ohne Luft unmöglich seien; als Ursache ihrer Wirksamkeit und der beim Atmen erfolgenden Rötung des Blutes betrachtete er ihre "salpetrigen Bestandteile", die er als ein feinst verteiltes salzartiges Wesen ansah¹⁵). — Willis (1622—1675), der treffliche Londoner Arzt, schließt sich im ganzen Sylvius an, geht aber in vielen Punkten weit über ihn hinaus16); das "pabulum nitrosum" der Luft erklärt er als unentbehrlich zur Erhaltung der Flamme wie des Lebens und zeigt, daß entgegen der Ansicht des Sylvius - die sogar der große Leidener Kliniker Boerhaave (1662-1738) noch teilte (!) - die Atemluft nicht zur Abkühlung des Blutes dient, vielmehr die Ursache des Verbrennungsvorganges ist und hiermit die Quelle der tierischen Wärme¹⁷). - Boyle (1627-1691) lehrte ebenfalls die Notwendigkeit der Luft für die Atmung (auch die der Fische) und die Verbrennung, ließ aber die Art des Vorganges, und daher auch die Mitwirkung salpetriger Bestandteile, ganz auf sich beruhen, obwohl er zuerst die Zerlegung und Synthese des Salpeters ausführte und auch zeigte, daß Kohle unter dem Einfluß des schmelzenden Salpeters Feuer fängt18). - Nach Hooke (1635-1702) enthält die Luft einen Stoff, der dem im Salpeter fixierten ähnlich oder sogar mit ihm identisch ist und bei geeigneter Temperatur alle brennbaren Körper "auflöst", und zwar je nach den Umständen die einen plötzlich unter Feuererscheinung, die anderen ganz allmählich; durch Einblasen von Luft in die Lungen kann daher selbst bei sterbenden Tieren die Rötung des Blutes und die Herztätigkeit noch eine gewisse Zeit lang aufrechterhalten

werden¹⁰). — Mayow (1643?—1679) besaß nach Pattersons ausführlichen Darlegungen, entgegen allen bisherigen Annahmen, keine richtigen Begriffe von der Rolle der Luft bei Verbrennung und Atmung; der zu seiner Zeit schon wohlbekannte "spiritus nitro-aëreus" ist ihm zufolge im Salpeter und in der Luft vorhanden, in dieser aber nicht als einer ihrer (gasförmigen) Bestandteile, vielmehr in äußerster Zerteilung; man hat ihn daher nicht als ihr selbst zugehörig anzusehen, sondern als aus ihr abscheidbar, etwa in Gestalt des feinen salpeterartigen Salzes oder Wesens²⁰).

Was nun Bathurst (1620-1704) anbelangt, so erklärte er um 1654, laut der im obigen wiederholt angeführten Haeserschen "Geschichte der Medizin", übereinstimmend mit seinen ärztlichen Zeitgenossen, z. B. Henshaw (1617-1699), als den das Blut rötenden Bestandteil der Luft den "Grundstoff" des Salpeters21); diese Substanz ist nach ihm, wie eingangs erwähnt, im Salpeter "fixiert" vorhanden, in der Luft frei, und bildet das "pabulum nitrosum", den nitrösen Nährstoff, der zur Verbrennung und Atmung dient, daher für Tiere und Pflanzen unentbehrlich ist, so daß auch letztere zugrunde gehen, wenn man sie in ein dunkles Zimmer bringt, also (durch dessen Verschluß!) den Luftzutritt absperrt. Alle diese noch sehr unvollkommenen Vorstellungen sind sichtlich ganz die nämlichen, die sich, an noch ältere anschließend, bei den mit Bathurst gleichalterigen Fachleuten vorfinden; er vermochte sie weder weiterzubilden noch über ihre Unklarheiten in irgendeinem wesentlichen Punkte hinauszukommen. Hiernach kann er wohl keinen Anspruch auf selbständige Bedeutung erheben, und es scheint nicht gerechtfertigt, ihn als Vorläufer Lavoisiers anzusehen und als Träger von Gedanken, deren Fortbildung "geraden Weges zur Theorie Lavoisiers führte".

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Stuttgart, 12. bis 14. Mai 1933.

H. Funk, München: "Über die quantitative Bestimmung verschiedener Metalle mittels Anthranilsäure."

Vortr. hat in einer früheren Arbeit¹) bereits gezeigt, daß sich Zink und Cadmium sehr bequem und genau — sowohl gravimetrisch als auch maßanalytisch — in Form ihrer anthranilsauren Salze bestimmen lassen.

Diese Methode ist weiterhin für die Bestimmung des Kobalts, Nickels, Kupfers und Mangans ausgearbeitet worden. Diese Metalle werden aus neutraler oder ganz schwach essigsaurer Lösung mit einer 3%igen Lösung von anthranilsaurem Natrium als kristalline Anthranilate gefällt und nach dem Auswaschen entweder zwecks gravimetrischer Bestimmung bei 105 bis 110° getrocknet oder in 4-n HCl gelöst und mit eingestellter Bromid-Bromat-Lösung titriert. Infolge der großen Auswaagen, die das Fünf- bis Sechsfache der vorhandenen Metallmenge betragen, bzw. infolge der günstigen Umrechnungsfaktoren bei der maßanalytischen Bestimmung sind die Resultate sehr genau. Nähere Einzelheiten demnächst in der Zeitschrift für analytische Chemie. —

H. Gall, München: "Eine einfache Makro- und Mikrobestimmung des Natriums." — A. Heymons, Frankfurt: "Eine einfache Methode zur Darstellung von d.l-Prolin." — E. Wiberg, Karlsruhe: "Über zwei Verbindungen der Zusammensetzung BCl₂. NR₂ (R=CH₃)." — L. Reichel, Karlsruhe: "Über die Aldehydrase der Leber." — H. W. Kohlsch ütter, Freiburg: "Beziehungen zwischen Struktur und katalytischen Eigenschaften bei pseudomorphem Eisenhydroxyd." — L. Dede, Bad Nauheim: 1. "Über innere Molekülverbindungen." 2. "Demonstration einer Apparatur zur Erzeugung von Hochfrequenzfunken." —

W. Bockemüller, Würzburg: "Über die Einwirkung von elementarem Fluor auf organische Verbindungen."

Organische Verbindungen wurden in verdünnter Lösung der Einwirkung von Fluor unterworfen. Als Lösungsmittel kam für gew. Temperatur CCl_4 , für Temperaturen bei — 80° CCl_2F_2 zur Anwendung. Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden durch Fluor substituiert, ebenso aliphatische Carbonsäuren, wobei eine Fluorierung in α -Stellung nie gefunden wurde. Bei aliphatischen ungesättigten Verbindungen konnte Fluor an die C—C-Doppelbindung angelagert werden. Gleichzeitig trat noch eine andere, für Fluor (wie für PbF4 oder ArJF2) typische Reaktion ein, welche wahrscheinlich über ein radikalartiges F_2 -Anlagerungsprodukt zu Verbindungen mit doppelter (oder höherer) Kohlenstoffzahl führt:

$$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C} \\ \parallel \\ \text{Cl}_2\text{C} \end{array} + \text{F}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C} \dots \\ \parallel \\ \text{Cl}_2\text{C} \cdot \text{F}_2 \end{array} + \text{C}_2\text{Cl}_4 \rightarrow \text{FCl}_2\text{C} - \text{Cl}_2\text{C} - \text{Cl}_2\text{C} - \text{Cl}_2\text{CF} \end{array}$$

Aus Crotonsäure entstanden durch Cis- und Trans-Addition an die Doppelbindung zwei raumisomere α - β -Difluorbuttersäuren neben höhermolekularen Reaktionsprodukten, welche ihre Entstehung dem angedeuteten Reaktionsverlauf verdanken. Aromatische Verbindungen, wie Benzol oder Benzoesäure, verhalten sich gegen Fluor wie Cyclohexatrienderivate und geben nach dem für Olefine gefundenen Polymerisationsverlauf hochmolekulare, fluorhaltige Reaktionsprodukte. —

H. Fink, München: "Neuere Ergebnisse über Porphyrinfluorescenz und ihre Anwendung bei physiologischen Arbeiten." — G. Hahn, Frankfurt: "Synthese des Mezcalins." —

H. Kroepelin, Erlangen: "Die Darstellung von aktivem Wasserstoff für präparative Zwecke bei Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber."

Zur Hydrierung solcher Substanzen, die katalytisch schwer hydrierbar sind, sollte atomarer Wasserstoff verwendet werden. Dr. E. Vogel und ich stellten uns die Aufgabe, eine Apparatur²) zu entwickeln, die hinreichende Mengen atomaren Wasserstoffs

¹⁴⁾ Tierie, "Cornelius Drebbel" (Amsterdam 1932).

¹⁵⁾ Haeser II, 319. 16) Ebenda II, 382. 17) Ebenda II, 594.

¹⁸⁾ Patterson, "Isis" XV, 50, 61 ff. [1931].

¹⁹) Haeser II, 319; vgl. auch schon Kopp, "Geschichte der Chemie" (Braunschweig 1845) III, 133.

Patterson, a. a. O. 513, 517 ff, 527; 505, 507. Haeser II, 320.
 Haeser II, 319, 593.

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 91, 332 [1933].

²⁾ Naturwiss. 20, 821 [1932].

bei Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber liefert, und es so ermöglicht, Stoffe mit höherem Dampfdruck sowie Lösungen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit H zu untersuchen. Der verwendete Wasserstoff wird durch Permanganatlösung geleitet, dann getrocknet, an einem Platinkontakt von Sauerstoff befreit, nochmals über P2O5 und Kieselgel getrocknet und so in die Aktivierungsapparatur eingeleitet. Diese besteht aus einem gekühlten, innen mit Phosphorpentoxyd ausgekleideten Gefäß, in dem sich eine weißglühende Wolframwendel befindet. Der an der Wendel teilweise in Atome zerlegte Wasserstoff kühlt sich an den Wänden ab, ohne zu rekombinieren und wird dann in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Die Ausbeute hängt ab von der Temperatur der Wolframwendel, vom Druck und von der Strömungsgeschwindigkeit. Die in der Zeiteinheit aktivierte Menge ist oberhalb einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit von dieser nicht mehr abhängig. Es werden Konzentrationen von 2 bis 8%, berechnet auf H2, ohne weiteres erreicht.

Genauer verfolgt wurde die Hydrierung von Ölsäure³), die gleichzeitig zur Bestimmung der H-Ausbeute diente. Vorwiegend werden die Doppelbindungen hydriert, die Säuregruppe wird nur verhältnismäßig wenig reduziert. Etwa ein Fünftel der Ölsäure wird polymerisiert; das Polymerisat hat dieselbe Jodzahl wie die Gesamtmenge der behandelten Substanz (meist wurde bis zur halben Sättigung hydriert). Das Polymerisat ist ein dunkles Öl vom mittleren Molekulargewicht etwa 2500 und stellt eine Säure mit dem Äquivalentgewicht 380 dar. —

K. Fischbeck, Tübingen: "Über Farbstoffaufnahme und Farbstoffgleichgewichte der Viscose." — K. Ziegler, Heidelberg: "Kettenreaktionen bei Oxydat. Vorgängen." — W. Jander, Würzburg: "Der Verlauf von Reaktionen im festen Zustand." — A. Winterstein, Heidelberg: "Über das Terpenglucosid des Safrans. Beitrag zur Biogenese der Carolinoide." — H. Brockmann, Heidelberg: "Über die Konstitution des Rhodoxanthins." — G. Wagner, Würzburg: "Über die polymorphen Umwandlungspunkte der Halogensalze des Cäsiums." (Nach gemeinsam mit Herrn Lippert ausgeführten röntgenographischen Messungen.) — O. Schmidt, Heidelberg: "Methylierung von Trioxyglutarsäuren mit Diazomethan." — Hermann O. L. Fischer, Basel: "Acetonierter Glycerinsäureester und seine Verwendung für Synthesen." (Mitarbeiter Erich Baer.)4). — G. M. Schwab, München: "Bemerkung zur Kettentheorie der Enzymwirkung." (Nach Versuchen mit B. Rosenfeld und L. Rudolph.) —

F. Bergel, Freiburg: "Einwirkung von Ozon auf Aminosäuren." (In gemeinschaftlicher Arbeit mit K. Bolz.)

Nach Harries und Langheld⁵) sind aliphatische α-Aminosäuren gegen Ozon beständig. Im Anschluß an Untersuchungen über die Autoxydation von Aminosäuren⁶) wurde jedoch festgestellt, daß nicht nur N-Dialkylaminosäuren, sondern auch die natürlichen α-Aminosäuren von Ozon angegriffen werden. Es entstehen dieselben Reaktionsprodukte wie bei der Autoxydation, nämlich CO₂, Ammoniak bzw. Amin, Aldehyde bzw. bei den Aminoisobuttersäuren Aceton. Dies steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten G. Fischers?) über die Ozonisation gesättigter Substanzen. Für den Reaktionsverlauf wurden einige Möglichkeiten diskutiert. —

S. Skraup, Würzburg: "Neues über die Bedeutung organischer Oxonium-Verbindungen." — W. Dirschel, Heidelberg: "Photochemische Bildung von Butyroin und Phenylacetylcarbinol." — P. Ruggli, Basel: "Beziehungen zwischen Molekulargröße und Eigenschaften von Azofarbstoffen." —

E. Baur, Zürich: "Über Inhibitoren bei der Verküpung."

Lösungen von Methylenblau und Phenosafranin werden mit Platinmohr unter Wasserstoff geschüttelt und die Geschwindigkeit der Bildung des Leukosalzes (Verküpung) gemessen. Desgleichen die Farbstoffbildung aus dem Leukosalz unter Sauerstoff (Entküpung). Beide Reaktionsgeschwindigkeiten werden herabgesetzt durch Zusatz von Redox-Systemen (Inhibitoren). Als Inhibitoren wirken dieselben Stoffe, die als Desensibilitoren bei Photolysen auftreten. Auch die Konzentrationsfunktion der

3) Angew. Chem. 45, 539 [1932].

6) Ebenda 215, 25 [1933].

beiderlei Wirkungen ist dieselbe. Daher ist anzunehmen, daß die Wirkungsweise der aktiven Moleküle bei Dunkelreaktionen übereinstimmt mit derjenigen bei Lichtreaktionen. —

Hans Fischer, München: Zusammenfassender Vortrag: "Über Chlorophyll." —

Hauptversammlung des Iron and Steel Institute.

London, 5. Mai 1933.

Erster Bericht des Stahlguß-Forschungsausschusses.

Untersuchungen des Department of Scientific and Industrial Research zur Verbesserung der Qualität von Stahlguß, besonders hinsichtlich Gußblasen, Porosität, Risse und nichtmetallischer Einschlüsse. Die Hohlräume rühren entweder von den aus dem Stahl in Freiheit gesetzten Gasen durch unvollkommen desoxydierten Stahl her oder aus Gasen, die der Gußform entstammen. Schrumpflöcher werden durch natürliche Kontraktion beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand bewirkt und lassen sich durch geeignete Gießverfahren beseitigen. Für die Vermeidung von Fehlern unter Einhaltung vernünftiger Kosten ist eine werkstoffgerechte Konstruktion von größter Bedeutung. Der Bericht schließt mit umfangreichen Literaturangaben über Arbeiten, die sich mit den angeschnittenen Fragen befassen.

C. C. Hodgson, Preston: "Risse an den Auspuffventilen von Explosionsmotoren."

Für stark beanspruchte Auspuffventile kommen hauptsächlich zwei Stahlsorten heute in Frage, die Silicium-Chrom-Stähle und die austenitischen Stähle. Für die Lebensdauer der Auspuffventile ist die Konstruktion des Motors und des Ventils von Einfluß. Brüche sind auf Korrosionsermüdung zurückzuführen. Die Faktoren, die zur Verzunderung führen, dürften wahrscheinlich niemals beseitigt werden können, denn selbst die besten zur Zeit hergestellten Stähle können den starken Anforderungen nicht vollkommen entsprechen. Würde man in der Lage sein, die Schwierigkeiten zu überwinden, so würde dies wahrscheinlich zu sehr stark erhöhten Kosten führen.

J. E. Hurst, Sheffield: "Der Einfluß von Phosphor auf die Eigenschaften von gehärtetem und getempertem Gußeisen."

Mit Chrom legiertes Gußeisen mit von 0,035 bis 1,56% wechselndem Phosphorgehalt in frisch gegossenem, stabilisiertem, angelassenem, gehärtetem und getempertem Zustande wurde untersucht. In frisch gegossenem Zustand weisen den höchsten Härteeffekt die Proben mit dem höchsten Phosphorgehalt auf, den geringsten die mit mittleren Phosphorgehalten. Im gehärteten Zustand ist die Zugfestigkeit im allgemeinen stark verringert. Tempert man nach dem Härten bei steigenden Temperaturen, so tritt eine ständige Verringerung der Brinellhärte auf. In allen Fällen behalten die Proben mit hohem Phosphorgehalt die höchste Härte, bis bei einer Tempertemperatur von 6000 alle Proben praktisch die gleiche Härte annehmen. Mit dem Tempern tritt eine sofortige Wiedererhöhung der Zugfestigkeit und des Elastizitätsmoduls auf. Technisch von Bedeutung ist die sichtliche Abnahme der Dauerfestigkeit durch das Härten und Tempern. In der Regel war das Anlassen mit einer Steigerung der Zugfestigkeit verbunden. -

L. B. Pfeil und D. G. Jones, Birmingham: "Beitrag zum Studium der Eigenschaften von austenitischen Stählen."

Die hohe allgemeine Korrosionsbeständigkeit von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen macht sie für viele technische Verwendungszwecke besonders geeignet. Die sehr rasche Härtung der Stähle bei der Bearbeitung, die erforderlichen hohen Glühtemperaturen zum Wiederweichmachen sowie die Neigung der Stähle zur interkristallinen Korrosion bei bestimmten Bedingungen der Wärmebehandlung sind störend. Die Mond Nickel Co. Ltd. hat Untersuchungen an austenitischen Chromnickelstählen durchgeführt, um die Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Härtung bei der Bearbeitung, Glühtemperatur und Neigung zur interkristallinen Korrosion festzustellen, unter besonderer Berücksichtigung der Rolle des Nickels. Die Erweichungstemperatur fällt stark mit steigendem Nickelgehalt. Zusatz von Molybdän und Titan zu Stählen mit 18% Chrom und 8% Nickel bzw. 18% Chrom und 15% Nickel erhöhen die Erweichungstemperatur und die Härte im wiedererweichten Zustand. Bei je höherer Temperatur die austenitischen Stähle geglüht werden, desto größer ist ihre Neigung zur interkristal-

⁴⁾ Helv. chim. Acta XVI, 534 [1933], 3. Heft.

⁵) Ztschr. physiol. Chem. 51, 373 [1907].

⁷⁾ Liebigs Ann. 476, 233 [1929]; 486, 80 [1931].

linen Korrosion, was zwei Ursachen haben kann: Zunächst werden die Korngrenzen verringert, und zweitens steigt die Menge des in fester Lösung aufgenommenen Kohlenstoffs. Fast jeder austenitische Stahl kann durch geeignete Wärmebehandlung nach der Kaltbearbeitung im Gebiete von etwa 650° ohne Verlust seiner interkristallinen Korrosionsbeständigkeit erhitzt werden. Die höchste Glühtemperatur, die man anwenden kann, ohne eine Neigung zu interkristalliner Korrosion herbeizuführen, schwankt je nach der Zusammensetzung. Zusätze von Titan sind sehr günstig, und bei geeigneter Zusammensetzung sind Glühtemperaturen bis zu 1150° zulässig. Höherer Chromgehalt bei gleichzeitigem Zusatz von Silicium verleiht einem bis zu 1150° geglühtem Material eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Auch Zusatz von Molybdän erhöht die zulässige Glühtemperatur. Eine erhöhte Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion kann auch durch Änderungen in der Zusammensetzung erzielt werden. Zusatz von Molybdän, Titan und Silicium verringert die Korngröße, und man versucht, die geringere Neigung der mit diesen Elementen legierten Stähle zu interkristalliner Korrosion durch die geringere Korngröße zu erklären. Die Wirksamkeit des Titans ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß dieses Element die Carbidlöslichkeit oder die Lösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit der Carbide ändert. Zum Schluß wird auf die Beständigkeit austenitischer Stähle gegen allgemeine Korrosion hingewiesen. Änderungen, die zu einer gesteigerten Widerstandsfähigkeit gegen interkristalline Korrosion führen, können unter Umständen eine Verringerung der allgemeinen Korrosionsbeständigkeit zur Folge haben. So verringert Einführung von ferritbildenden Elementen die allgemeine Korrosionsbeständigkeit. In der Regel ist jedoch diese Beständigkeit so hoch, daß eine kleine Verringerung für viele Anwendungszwecke zulässig ist.

Prof. A. M. Portevin und R. Perrin, Paris: "Beitrag zum Studium der Einschlüsse in Stahl."

Die hauptsächlichste Ursache für die Unterschiede in den Stahlqualitäten ist in den im Stahl enthaltenen Einschlüssen zu suchen. Um die Rolle der Einschlüsse zu erkennen, ist eine Ermittlung der chemischen Elementarzusammensetzung notwendig. Weiter muß man die Konstitution oder die chemische Natur der Bestandteile der Einschlüsse feststellen, und endlich muß die Struktur, d. h. die morphologischen Eigenschaften der Einschlüsse, festgestellt werden. Die chemische Zusammensetzung wird durch analytisch-chemische Methoden ermittelt, für die Strukturermittlung werden mikroskopische Methoden herangezogen. Die Hauptelemente in den Einschlüssen sind Schwefel und Sauerstoff, z. T. Stickstoff. Ein sicheres Mittel zur Beseitigung der Einschlüsse ist daher die Vermeidung der Verunreinigungen Schwefel und Sauerstoff. Die Schwefelbestimmung kann allgemein und leicht durchgeführt werden, die Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes erfordert lange und mühevolle Bestimmungen. Die Einschlüsse bilden sich im Gleichgewicht zwischen Metall und den anderen im Stahl enthaltenen Elementen. In der normalen Hochofenpraxis stellen sich der raschen Erreichung des Gleichgewichtes drei Faktoren entgegen: 1. Die langsamen Diffusionsgeschwindigkeiten im Metall und in der Schlacke, 2. die kleine Berührungsfläche zwischen Schlacke und Metall und 3. der Einfluß der Atmosphäre. Die Verwendung der Hochfrequenzöfen schaltet die langsame Diffusion im Metall aus, jedoch nicht in der ungenügend erhitzten Schlacke. Das ist schon ein merklicher Fortschritt, aber die anderen Faktoren bleiben dadurch vollkommen unberührt. Nach Ansicht der Vortr. besteht das beste Verfahren zur Erzielung des Gleichgewichtes in einer Emulgierung der Schlacke im Metall nach dem kürzlich von Perrin vorgeschlagenen Verfahren1). Die Reaktionen treten dann in sehr kurzer Zeit ein; man darf aber nicht vergessen, daß dieses Verfahren nur für dünnflüssige Schlacken anwendbar ist. Durch das Studium der Gleichgewichte in den Schlacken kann man einen Einblick in Natur, Eigenschaften und Struktur der unter gegebenen Bedingungen gebildeten Einschlüsse gewinnen. -

E. C. Rollason, Wednesbury: "Intergranulare Korrosion an austenitischen Chrom-Nickel-Stählen."

Für die technische Anwendung der rostfreien Stähle ist nicht nur ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe,

1) Rev. Métallurgie, Mémoires 30, 4 [1933].

sondern auch die Leichtigkeit der Bearbeitung von Bedeutung. Die austenitischen Chrom-Nickel-Stähle sind gegen Korrosion sehr beständig, und die Rostfreiheit wird durch den Grad der Oberflächenpolitur weniger beeinflußt als bei den martensitischen Stählen. Leider treten bei diesen austenitischen Chrom-Nickel-Stählen die sogen, "Schweißrisse" auf. Die Bezeichnung ist nicht ganz richtig, da diese Fehler auch unter anderen Bedingungen als beim Schweißen auftreten. So werden Stähle, die auf 500 bis 9000 erhitzt und dann abgekühlt werden, durch die meisten korrodierenden Medien interkristallin angegriffen. Die geringst notwendige Erhitzungszeit, die zu den Rissen führt, liegt bei Temperaturen zwischen 650 und 750°. Die tatsächliche Temperatur scheint eine Funktion des Kohlenstoffgehaltes zu sein, da Stähle mit gleichem Gehalt an Chrom und Nickel mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt eine größere Neigung zur Rißbildung zeigen. Zusatz von 0,59% Wolfram und 0,15% Kohlenstoff zu 18/8 Chrom-Nickel-Stählen führt zu erhöhter Widerstandsfähigkeit. 2,02% Kupfer erhöht die allgemeine Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Salzsäure und Schwefelsäurelösungen sowie gegen Ammonchlorid, die Widerstandsfähigkeit gegen intergranularen Angriff nach Wiedererhitzen auf 500 bis 750° wird jedoch herabgesetzt. Die Vorbehandlung der Legierungen beeinflußt die Widerstandsfähigkeit gegen intergranulare Korrosion. von 4,1% Molybdän macht den Stahl magnetisch und widerstandsfähig gegen Rißbildung bei der Abkühlung in Luft von 1050°; der Stahl ist aber weniger widerstandsfähig, wenn er von 1100 und 1180º abgeschreckt wird. Zusatz von 1,4% Silicium mit höherem Chromgehalt oder 0,47% Titan bei 0,59% Wolfram machen die Legierung magnetisch und vollständig widerstandsfähig gegen intergranulare Korrosion bei 600°. Die Widerstandsfähigkeit gegen intergranularen Angriff wird stark herabgesetzt, wenn man solche Elemente, die bei Legierung mit Eisen ein kleines 7-Gebiet bilden, zu einer austenitischen Chrom-Nickel-Eisen-Legierung in ausreichender Menge zusetzt, um in der Legierung nach dem Abschrecken von 1000 bis 1200° ein δ-Eisen zu erzeugen. -

L. Tronstad und J. Sejersted, Trondheim: "Der Einfluβ von Schwefel und Phosphor auf die Korrosion von Eisen."

Örtliche Korrosion von Metallen ist auf Diskontinuitäten, schwache Stellen in der natürlichen Oxydhaut, zurückzuführen. Alle Bestrebungen, diese gefährlichen Angriffe zu vermeiden, setzen eine Kenntnis der Einschlüsse voraus, an welchen der örtliche Angriff einsetzen kann. Palmaer hat nachgewiesen, daß an Eisen, welches Graphitteilchen enthält, rund um diese Einschlüsse beim Eintauchen des Metalls in Säuren ein heftiger Angriff einsetzt, er konnte auch eine Beziehung zwischen Graphitgehalt und Lösung des Eisens aufstellen. Vortr. haben die Korrosion von Eisen mit verschiedenen Gehalten an Phosphor und Schwefel in 2-n-Kochsalzlösung, welche Sauerstoff oder Chromate enthielt, untersucht. In gewöhnlichem Stahl und Eisen hat der Phosphorgehalt keinen merklichen Einfluß auf die Korrosion, da Phosphor in der Hauptsache in fester Lösung enthalten ist. Eine Reihe von sulfidischen Einschlüssen regen den anodischen Angriff des Metalls in ihrer unmittelbaren Nähe an und führen zu örtlicher Korosion. Ein großer Teil der Sulfideinschlüsse ist ganz oder beinahe inaktiv. Die Aktivität der anderen Sulfideinschlüsse ist vor allem auf das Vorhandensein von Rissen zurückzuführen. Die Untersuchungen über den Gewichtsverlust und die Sauerstoffabsorption lassen annehmen, daß die aktiven Zentren aus Eisen- und Mangansulfiden bestehen. Eine sehr empfindliche mikrochemische Reaktion zum Nachweis der Sulfide beruht auf ihrer Eigenschaft, die Reaktion $2NaN_3 + J_2 = 2NaJ + 3N_2$ zu katalysieren. In einem viscosen Film bildet sich daher an jedem aktiven Sulfideinschluß eine Gasblase. Sulfid wurde durch Nitroprussidnatrium nachgewiesen, Mangan durch Benzidin, Eisen durch Kaliumthiocyanat, Silicium konnte nicht nachgewiesen werden, ebenso ließ sich nach der Oxydation mit Benzidin und Ammoniummolybdat kein Phosphid nachweisen. Demnach führen hauptsächlich Eisen-Mangan-Sulfid-Einschlüsse zum örtlichen Angriff, was auch C. E. Homer mit dem Ferroxylindikator festgestellt hat. Die aktiven Sulfideinschlüsse scheinen als Kathoden für die Korrosion mit Wasserstoffentwicklung zu wirken, während bei der Korrosion mit Sauerstoffabsorption der kathodische Vorgang an den nichtkorrodierten Stellen auftritt.

RUNDSCHAU

Eine Gedenkfeier zu Ehren Angelo Angelis, des vor zwei Jahren verstorbenen bedeutenden italienischen Forschers, fand in der Aula Magna der Universität Florenz am 27. Mai dieses Jahres statt. Mit Angelo Angeli, dem langjährigen Inhaber des Lehrstuhls für organische Chemie an der florentinischen Universität, verlor Italien einen seiner glänzendsten und fruchtbarsten Vertreter unseres Faches, dessen Pionierarbeiten, namentlich in der Chemie der Pyrrole, ein hohes Zeugnis für den Stand der italienischen Forschung ablegen. Mit der deutschen Forschung war Angeli durch zahlreiche persönliche und freundschaftliche Beziehungen verbunden. (12)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für "Angewandte" Mittwochs, für "Chem. Fabrik" Sonnabends.)

Verliehen: Prof. Dr. H. Staudinger, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. von der Reale Accademia Nazionale dei Lincei in Rom, anläßlich einer Festsitzung vom 4. Juni, der Cannizzaro-Preis "in Anerkennung seiner Arbeiten über die Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Stoffe, Kautschuk und Cellulose".

Gestorben: Dr. A. Thiele, Magdeburg, Inhaber des gleichnamigen Handelslaboratoriums, am 4. Juni im 73. Lebensjahr.

Ausland. Im Vorraum der Aula der Universität Graz wurde eine Büste des verstorbenen Nobelpreisträgers Prof. Dr. F. Preglenthüllt.

NEUE BUCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Wilhelm August Lampadius, ein Vorgänger Liebigs. Ein Beitrag zur Geschichte des chemischen Hochschulunterrichtes von Dr. Alfred Seifert. Verlag Chemie, Berlin 1933. Preis RM. 4,—.

Von dem als Entdecker des Schwefelkohlenstoffs bekannten Chemiker Lampadius (1772-1844) wußte man, daß er ein tüchtiger Mineralchemiker war und sich außerdem um die Einführung der Gasbeleuchtung und Rübenzuckergewinnung bemüht hat. Aus dieser auf sorgsamem Quellenstudium beruhenden, auf Anregung des Dresdener Chemiehistorikers R. Zaunick entstandenen Arbeit erfahren wir, daß er auch auf dem Gebiete des chemischen Hochschulunterrichts bis zu einem gewissen Grade bahnbrechend gewirkt hat. Bereits mit 22 Jahren an die Bergakademie Freiberg berufen, widmete er die große Leistungsfähigkeit seiner besten Jahre neben einer vielgestaltigen chemischen Forschung und einer vielleicht etwas zu fingerfertigen Schriftstellerei dem praktischen Unterricht der jungen Bergbaubeflissenen. Und er brachte ihnen nicht nur die Anfangsgründe der chemischen Analyse bei, sondern versuchte sogar, mit ihnen zusammen chemische Probleme zu lösen, sie also zu selbständigen Forschern heranzubilden. Wenn sich Lampadius an Umfang und Erfolg auch nicht mit Liebig messen kann, so muß man ihn doch als seinen Vorläufer bezeichnen. Bereits 1795 hat er als "erster in ganz Europa" einen praktischen analytischen Lehrgang eingerichtet. Daß Liebig mit seiner Behauptung, zur Zeit seines Studiums habe es keinen Laboratoriumsunterricht an deutschen Hochschulen gegeben, nicht recht hatte, darauf ist in den letzten Jahren schon wiederholt hingewiesen worden. Die vorliegende gründliche Arbeit bildet hierzu einen neuen, besonders wertvollen Beitrag.

Lockemann. [BB. 73.]

Wege zur physikalischen Erkenntnis. Reden und Vorträge. Von Max Planck. IX, 279 Seiten. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1933. Preis geh. RM. 6,—, geb. RM. 8,—.

Einer der bahnbrechenden Führer der modernen Naturwissenschaft gewährt hier einem breiteren Publikum Ausblicke auf die Grundfragen und philosophischen Grenzgebiete seiner Wissenschaft. Das Buch ist eine Neuausgabe der "Physikalischen Rundblicke" Plancks. Es übernimmt vier Aufsätze aus der älteren Sammlung und fügt sieben dem letzten Jahrzehnt

entstammende Reden hinzu, die vornehmlich die Grundfragen der Quantentheorie und die anschließenden Probleme der Kausalität behandeln (Statistische Gesetze, Unschärferelation, Willensfreiheit u. a.). An der deterministischen Weltauffassung möchte Planck trotz der Heisenbergschen Unschärferelation festhalten. Überhaupt zieht sich durch das ganze Buch wie ein roter Faden eine vorsichtige Ablehnung mißverständlicher positivistischer Formulierungen. Gewiß sei der Positivismus darin im Recht, daß es keine Erkenntnisquelle gebe außer den Sinnesempfindungen; der Naturforscher müsse jedoch stets über die jeweils gegebenen Beobachtungen hinaus in das noch Unbekannte extrapolieren und die Möglichkeit solcher Extrapolation voraussetzen. Ohne diese Voraussetzung - Planck nennt sie "metaphysisch" - sei die Forschung zur völligen Sterilität verurteilt: "diejenige Weltauffassung aber ist die beste, welche die reichsten Früchte trägt." E. Zilsel. [BB. 80.]

Hochschmelzende Hartstoffe und ihre technische Anwendung. Von Dr.-Ing. Karl Becker. (Metallisch leitende Carbide, Nitride und Boride und ihre Legierungen.) Nebst Anhang: Durchschnittliche Zerspanungsbedingungen für das Bearbeiten der einzelnen Werkstoffe mit Widia oder Sinterhartmetallen ähnlicher Leistung. 227 Seiten mit 99 Abbildungen und 57 Tabellen. Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, 1933. Preis geb. RM. 21,—.

Der Verf. gibt auf Grund mehrjähriger technischer Erfahrungen eine zusammenfassende Darstellung der Grundlagen der Technologie der neuen Hartmetalle, die auf der Verwendung gewisser hochschmelzender Metallverbindungen der metallisch leitenden Carbide, Nitride, Boride, Silicide hochschmelzender Metalle, wie Wolfram, Molybdän, Tantal, Titan u. ä., beruhen. Ausführliche Kapitel befassen sich mit der Herstellung dieser Verbindungen und mit ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, ebenso mit den Zweistoff- und Dreistoffsystemen, denen diese Verbindungen für sich oder zu zweien gleichzeitig vorhanden angehören. Das dem Widia zugrunde liegende System Metallcarbid-Bindemetall ist naturgemäß besonders eingehend behandelt, da Hartmetalle von diesem Typus (Widia, Carboloy, Ramet, Titanit) in den letzten Jahren eine außerordentliche Bedeutung gewonnen haben und die Zerspanungstechnik und damit die Metallwirtschaft überhaupt auf eine neue Basis geführt haben. Breiten Raum nimmt dann die Schilderung der Anwendung der neuen Hartmetalle für Schneidewerkzeuge (für metallische Werkstoffe, für Isoliermaterialien, für Glas und Porzellan usw.) ein. Auch einzelne Anwendungsgebiete, wie Bergbau, Installationsgewerbe sind für sich behandelt. Den Chemiker dürfte die Anwendung von Hartmetallen interessieren für Gegenstände, die keiner Abnutzung unterliegen sollen (Meßwerkzeuge, Düsen, Mörser, Elektroden u. dgl. m.). Auf Grund dieser Anwendung und der allgemeinen Anwendung in der Zerspanungstechnik überhaupt wird das Buch auch weitere Kreise erfassen, die der Metallurgie ferner stehen. Ein Kapitel mit einer Zusammenstellung der Patente des Hartmetallgebietes ist für diejenigen von Bedeutung, die sich mit der Entwicklung neuer Hartmetalle befassen. Disposition und Darstellung des Buches, das als erstes über diesen Gegenstand, soweit es sich um ausführlichere Schilderung gerade der Hartmetalle handelt, erscheint, sind zu loben. F. Skaupy. [BB. 84.]

Ternäre Systeme. Elementare Einführung in die Theorie der Dreistofflegierungen. Von Priv.-Doz. Dr. G. Masing. VI, 164 Seiten, 166 Abbildungen im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C1, 1933. Preis brosch. RM. 8,30, kart. RM. 9,60.

Für die technische Beherrschung von Mehrstofflegierungen genügt die Kenntnis der binären Legierungsreihen ihrer Komponenten in vielen Fällen nicht. Zahlreiche Dreistoffsysteme sind bisher ganz oder teilweise ausgearbeitet und müssen als unentbehrliche Grundlage für die technische Legierungskunde gelten. Dreistoffdiagramme und ihre Beschreibung zu lesen oder gar selbständig auszuarbeiten, ist aber eine Kunst geblieben, die nur wenige Fachleute ganz beherrschen. Eine genügend ausführliche Darstellung der Grundlagen einer Theorie der Dreistoffsysteme lag bisher nicht vor. Das vorliegende Werk füllt somit eine der bedeutsamsten Lücken aus, die eine Auswertung wissenschaftlicher Legierungsuntersuchungen für die Praxis bisher erschwerten.

Das Buch stellt nicht geringe Anforderungen an die Konzentration des Lesers. So klar und anschaulich die Darstellung ist und so sorgfältig auch alle Schwierigkeiten, die dem Anfänger begegnen, berücksichtigt sind — nur der wird allen Gewinn aus dem Buche ziehen, der in der Theorie der Zweistoffsysteme zu Hause ist.

Einleitend werden grundlegende thermodynamische und geometrische Zusammenhänge behandelt und am Beispiel eines mechanischen Gemenges ohne Verbindungs- und Mischkristallbildung im festen Zustand die Elemente ternärer Raumdiagramme gegeben: Gang der Kristallisation, Zustandsräume und deren Grenzflächen, isotherme Schnitte und zur Konzentrationsebene senkrechte Schnitte (36 S.). Es folgt eine ausführliche Darstellung einfacherer theoretischer Systeme (90 S.), in denen die wichtigsten Konstitutionsfälle vorbildlich klar und gründlich herausgearbeitet werden. Hier gibt der Verfasser nicht nur eine trocken-sachliche Belehrung, sondern auch eine strenge begriffliche Schulung für das methodische Eindringen in kompliziertere Systeme, die auch dem mit der Materie von vornherein etwas mehr vertrauten Leser Genuß bereiten wird. 'Am Schluß sind einige technisch wichtige Beispiele, die Fe-Si-Al- und Sn-Zn-Cu-Legierungen sowie die eisenreichen ternären Legierungen (Sonderstähle) so besprochen, daß der Leser auch in die praktische Handhabung der gesamten Elemente der Dreistofflegierungen eingeführt wird (40 S.):

Weite Kreise der technischen Wissenschaft und Praxis werden dem Verfasser und seinen Helfern wie auch dem Verlag für das wertvolle Werk Dank wissen. J. Weerts. [BB. 68.]

Eigenart und Bedeutung der deutschen kosmetischen Industrie. Von Dr. Roswitha Urban. 94 Seiten. Verlag Chemie G.m. b. H., Berlin 1933. Preis RM. 3,—.

Ausschlaggebend für den Aufschwung sind nicht spezielle technische Fortschritte, sondern die veränderte, dem Verbrauch günstige Einstellung des Publikums gegenüber kosmetischen Mitten. Die aus dem Handwerksmäßigen entwickelte Industrie findet ihren inneren Antrieb in wissenschaftlicher Forschung, die wirtschaftliche Förderung in der sozialen Umschichtung, der Entwicklung des Sports und im Vorbild des Films. — Struktur des geschäftlichen Aufbaus, Reklame und Absatz, die Markenartikelfrage u. a. werden in einer für Fabrikanten, Wiederverkäufer und Volkswirtschaftler gleich fesselnden Weise besprochen und durch statistische Angaben belegt.

A. Ellmer. [BB. 87.]

Kläranlage und Fischteiche für die Münchener Abwässer. Von Oberregierungsrat Dr.-Ing. Kurzmann. Veröffentlichungen der Mittleren Isar A.-G. Heft 6. 44 Seiten 24×31 cm, mit 85 Abbildungen. Verlag R. Oldenbourg, München 1933. Preis brosch, RM. 4,—.

Die Reinigungsweise der Münchener Abwässer, zuerst "mechanisch" in einer Absetzanlage und sodann "biologisch" in der größten hierzu dienenden Fischteichanlage der Welt, wobei Verwertung der Abwasserstoffe teils in Gestalt des dungwertigen Faulschlammes, teils des bei der Schlammfaulung anfallenden Gases (Methan), teils durch Erzeugung von Fischfleisch in großem Maßstabe stattfindet, begegnet schon seit Jahren lebhaftem Interesse nicht nur der Abwasserfachleute im engeren Sinne, sondern auch dem der Wasserbauingenieure, Chemiker, Biologen, Hygieniker, Volkswirtschaftler usw. In dem prächtig ausgestatteten Heft wird knapp und anschaulich über Entstehungsgeschichte, Ausbau und Leistungen des einzigartigen Unternehmens der Mittlere Isar A.-G. in acht Abschnitten berichtet. Die Anschaffung kann jedem Interessenten wärmstens empfohlen werden.

Bach, Essen. [BB. 74.]

Über Vergiftungen mit Nitrobenzol. Von Dr. med. Wilhelm Schneider, Stauchitz (Sachs.). Veröff. a. d. Geb. d. Medizinalverwaltung, XXXIX Band, 7. Heft. Verlag Richard Schoetz, Berlin 1933. Preis RM. 3,60.

Nitrobenzol und Dinitrobenzol wirken bei jeder Aufnahmeform, besonders auch durch die Haut hindurch, als ernste Blutund Nervengifte dank ihrer Lipoidlöslichkeit. Von 274 Vergiftungsfällen der Literatur verliefen 73 tödlich. Abgesehen von der fälschlichen Verwendung zu Abtreibungszwecken und von verbrecherischer Anwendung, geschehen Vergiftungen durch Unkenntnisse und bei gewerblicher Verwendung. Strengere Signierungsvorschriften auch für den Großhandel scheinen nötig, die verschleiernde Bezeichnung des NB als Mirbanöl wird verworfen. Fleißige Monographie aus der sehr verstreuten Literatur.

Gerbis. [BB. 86.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Oberrheinischer Bezirksverein. Sitzung am 15. Februar 1933 in Mannheim.

Dr. E. Clar, Herrnskretschen (Elbe): "Die Konstitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Berücksichtigung der Absorptionsspektren."

Vortr, diskutiert auf Grund der von ihm aufgestellten Hypothese der Diyl-Zustände die Konstitution der aromatischen Kohlenwasserstoffe, beziehungsweise die Verteilung der Doppelbindungen in ihnen. Es hat sich beispielsweise als notwendig erwiesen, die Armstrong-Hinsbergsche o-chinoide Form des Anthracens ins Gleichgewicht zu setzen mit einer Diyl-Form.

Mit ähnlichen chemisch und optisch wirksamen Diyl-Zuständen und mit Hilfe der Abstands- und Serienregel wird auch das Verhalten der Perylene, Phenanthrene, Naphthaline und des Benzols erklärt. Auch für den Porphinkern wird nach einer gemeinsamen Arbeit mit Felix Haurowitz eine neue Formulierung mit zehn Doppelbindungen und zwei zweiwertigen Stickstoffatomen aufgestellt. —

Oberrheinischer Bezirksverein, Ortsgruppe Freiburg. Gründungssitzung der Ortsgruppe am 21. Januar im großen Hörsaal des Chemischen Instituts.

Als Vorsitzender wurde gewählt: Prof. Dr. H. Staudinger, Direktor des Chemischen Instituts Freiburg, als derzeitiger Vorsitzender der Freiburger Chemischen Gesellschaft mit der Bestimmung, daß der jeweilige Vorsitzender der Gesellschaft auch den Vorsitz der Ortsgruppe übernehmen soll.

Direktor Dr. G. Kränzlein, Hoechst: "Werden, Sein und Vergehen im Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe" (mit Demonstrationen).

Vortr. gab einen interessanten Überblick über die modernen Errungenschaften in der Farbenindustrie und die Aufgaben, die dem Farbenchemiker durch das Bedürfnis nach lichtechten Farbstoffen (Indanthrenfarben) und durch das Aufkommen von Kunstseide gestellt werden.

Rheinischer Bezirksverein.

Bernhard Heymann +

Am 10. Mai 1933 verschied an den Folgen einer Operation unser langjähriges Mitglied Dr. phil. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. Bernhard Heymann, früheres Vorstandsmitglied der I.G. Farbenindustrie A.-G. Sein Lebenswerk wurde bei Gelegenheit seines 70. Geburtstages in der Ztschr. angew. Chem. 44, 355 [1931], ausführlich gewürdigt. Leider ist der dabei ausgesprochene Wunsch, daß ihm noch viele gesunde und frohe Jahre beschieden sein mögen, nicht in Erfüllung gegangen, wohl aber hat er in der kurzen Spanne Zeit, die ihm noch vergönnt war, weiterhin regen Anteil an den Fortschritten der chemischen Wissenschaft und Technik genommen und bis zuletzt seine Kräfte in den Dienst der Bestrebungen gestellt, die dem chemischen Nachwuchs das Durchhalten zu erleichtern bemüht sind. So war er seit Bestehen des Liebig-Stipendium-Vereins bzw. der Justus-Liebig-Gesellschaft Mitarbeiter des Vorsitzenden, Geh.-Rat Duisberg, und Geschäftsführer dieser Gesellschaft und vor allem deren Stipendieneinrichtung. Aus ihr konnten im vergangenen Jahre 86 Stipendien an Liebig-Assistenten gewährt werden. In ähnlicher Weise war er bei der Verwaltung der von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Ende des vorigen Jahres gemachten, den gleichen Zwecken dienenden Stiftung tätig und lieh auch ihr seinen Rat und seine reichen Erfahrungen bis in seine letzten Lebenstage.

1) E. Clar, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 202 [1933].