

diese Weise den Mannschaften ein längeres Verweilen in dem abgeschlossenen Raum zu ermöglichen^{14).}

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 ansah^{15).} — *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 Wärme^{17).} — *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 Zersetzung und Synthese des Salpeters ausführte und auch zeigte, daß Kohle unter dem Einfluß des schmelzenden Salpeters Feuer fängt^{18).} — 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 Herzaktivität noch eine gewisse Zeit lang aufrechterhalten

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].

werden^{19).} — *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 Wesens^{20).}

Was nun *Bathurst* (1620–1704) anbelangt, so erklärte er um 1654, laut der im obigen wiederholt angeführten *Haeser*-schen „Geschichte der Medizin“, übereinstimmend mit seinen ärztlichen Zeitgenossen, z. B. *Henshaw* (1617–1699), als den das Blut rößenden 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* gleichaltrigen 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“.

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

²⁰⁾ *Patterson*, a. a. O. 513, 517 ff., 527; 505, 507. *Haeser* II, 320. ²¹⁾ *Haeser* II, 319, 593.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten.

Stuttgart, 12. bis 14. Mai 1933.

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

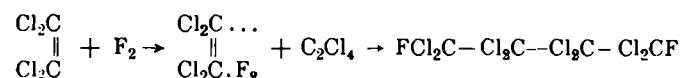
Vortr. hat in einer früheren Arbeit¹⁾ bereits gezeigt, daß sich Zink und Cadmium sehr bequem und genau — sowohl gravimetrisch als auch maßanalytisch — in Form ihrer anthranilsäuren Salze bestimmen lassen.

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. Nähre 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 $BCl_2 \cdot NR_2$ ($R = CH_3$).“ — **L. Reichel**, Karlsruhe: „Über die Aldehydase der Leber.“ — **H. W. Kollischütter**, 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 Hochfrequenzfunk.“ —

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 $-80^\circ CCl_2F_2$ 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 PbF_4 oder $ArJF_2$) typische Reaktion ein, welche wahrscheinlich über ein radikalartiges F_2 -Anlagerungsprodukt zu Verbindungen mit doppelter (oder höherer) Kohlenstoffzahl führt:



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 Porphyrinfluoreszenz 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

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 P_2O_5 und Kieselgel getrocknet und so in die Aktivierungsapparatur eingeleitet. Diese besteht aus einem gekühlten, innen mit Phosphorperoxyd 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 H_2 , 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 Trioxylglutarsäuren mit Diazomethan.“ — Hermann O. L. Fischer, Basel: „Acetonierter Glycerinsäureester und seine Verwendung für Synthesen.“ (Mitarbeiter Erich Baer⁴⁾). — 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 CO_2 , Ammoniak bzw. Amin, Aldehyde bzw. bei den Aminosobuttersäuren Aceton. Dies steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten G. Fischers⁷⁾ 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. Baer, Zürich: „Über Inhibitoren bei der Verküpfung.“

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

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 röhren 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 Zustand wurde untersucht. In frisch gegossenem Zustand weisen den höchsten Härteeffekt die Proben mit dem höchsten Phosphorgehalt auf, den geringsten die mit mittlerem Phosphorgehalten. Im gehärteten Zustand ist die Zugfestigkeit im allgemeinen stark verringert. Tempert man nach dem Härteten 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 600° 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 Härteten 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 geglättet werden, desto größer ist ihre Neigung zur interkristal-

³⁾ Angew. Chem. 45, 539 [1932].

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

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

⁶⁾ Ebenda 215, 25 [1933].

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