

Triacetylalloylchlorid erhalten. Wesentlich ist dabei, daß man absolut trockene Materialien verwendet und die Chlorverbindung möglichst bald weiterverarbeitet. Man erhält dann mit Natronlauge aus gleichen Molekülen obiger Verbindung und der gleichzeitig hergestellten Diacetylallussäure die Pentaacetyl-*m*-Digallussäure und aus dieser durch Verseifen mit Ammoniak *m*-Digallussäure. Wir haben sie in der von Fischer beschriebenen schönen kristallinen Form erhalten, vom Schmelzpunkt 267° (Fischer 271°). Beizt man mit diesem Produkt Baumwolle, so zieht es ähnlich wie bei β -Naphthol oberflächlich auf die Faser auf und bildet auch mit Brechweinstein eine unlösliche Verbindung. Färbt man nun mit basischen Farbstoffen, so werden diese zwar aus dem Bade sehr gut ausgezogen, aber die Verbindung mit der Baumwollfaser ist eine nur sehr lose. Spült man, so geht der größte Teil des Farbstoffes wieder herunter, und wenn man gar die Färbung einer Wäsche unterzieht, so bleibt fast nichts mehr übrig. Einen Vergleich mit Tannin hält also die so hergestellte Digallussäure in keiner Weise aus.

Wir haben nun die Arbeiten von E. Fischer weiter verfolgt und aus der so erhaltenen synthetischen Digallussäure auch das Tannin selbst nach den Angaben dieses Forschers hergestellt. Das so erhaltene Tannin stimmt in allen Reaktionen mit dem von Fischer hergestellten und dem natürlichen Tannin überein. Beizt man mit dieser Verbindung Baumwolle, dann zieht sie genau wie Tannin auf, bildet mit Brechweinstein einen unlöslichen Lack, und wenn man nun färbt, dann erhält man Färbungen, die sich den Tanninfärbungen völlig analog verhalten. Sie sind recht gut waschecht, allerdings nicht ganz so gut wie die Färbungen auf Schaumtannin, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das Tannin kein einheitlicher Körper ist, sondern noch verschiedene andere Verbindungen enthält, die die Waschechtheit erhöhen.

Nun gingen wir noch weiter und haben aus Gallussäure und Traubenzucker die Pentagalloylglucose hergestellt, die nach Angaben von E. Fischer den Hauptbestandteil des türkischen Tannins ausmacht. Auch diese Verbindung zieht wie Tannin auf die Faser, bildet mit Brechweinstein einen Lack und zieht basische Farbstoffe fast ebenso gut aus dem Färbepade aus wie das Digalloylprodukt. Die Waschechtheit dieser Verbindung ist wegen ihrer etwas schweren Löslichkeit besser als bei der erstgenannten. Daß das synthetisch hergestellte

Glykosid der Gallussäure sich wie Tannin verhält, ist wohl der beste Beweis, daß ein Zerfall des Tanninmoleküls beim Färben nicht eintritt. Denn wie Viktoroff mitteilt, und auch wir nur bestätigen können, hat die Gallussäure selbst nicht die geringste Affinität zur Baumwollfaser.

Des ferneren müßte man, falls ein Zerfall des natürlichen Tannins beim Beizen in Digallussäure und Traubenzucker eintritt, diesen in dem Beizbade unbedingt nachweisen können, da die Chemie bekanntlich sehr scharfe Reaktionen zum Nachweis von Zucker besitzt. Viktoroff erwähnt hiervon nichts, und auch wir konnten bei wiederholten Versuchen feststellen, daß keine Spur Zucker im Beizbade nachweisbar ist. Auch wenn man Tannin mit Essigsäure stundenlang erhitzt, tritt kein Zerfall des Moleküls ein. An sich ist es auch, nach allem was wir über die Baumwollfärberei wissen, im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß ein verhältnismäßig kleines Molekül, wie die Digallussäure, sich auf der Baumwollfaser fixieren soll; dazu sind nur höhermolekulare, kolloidartige Körper befähigt. Ebenso haben Pyrogallol und Resorcin keine Affinität zur Baumwollfaser. Kondensiert man jedoch diese Verbindungen mit Formaldehyd, wobei sich wahrscheinlich größere Komplexe bilden, so ziehen diese Produkte in alkalischer oder neutraler Lösung gut auf die Baumwollfaser und sind auch befähigt, basische Farbstoffe waschecht zu fixieren. Für die Technik haben diese Verbindungen als Beize für basische Farbstoffe keine Bedeutung erlangt, da sie im Licht sehr unbeständig sind.

Als weiteren Beweis, daß sich nur höhermolekulare Verbindungen auf Baumwolle fixieren können, kann man noch anführen, daß das Dioxy-diphenyl-disulfid, das man durch Verschmelzen von Phenol und Schwefel in alkalischer Lösung gewinnt, keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser besitzt. Erhitzt man jedoch länger, wie es z. B. im D. R. P. Nr. 348 530 Kl. 8m beschrieben ist, so erhält man höhermolekulare Verbindungen von kolloidartigem Charakter, die sich vorzüglich als Beize für basische Farbstoffe bewährt haben und unter dem Namen Katanol in den Handel gekommen sind.

Aus diesen Erwägungen heraus kommen wir zu dem Schluß, daß das Tannin unzersetzt von der Baumwollfaser aufgenommen wird und auch nach der Behandlung mit Brechweinstein oder nach dem Färben keine Spaltung erleidet.

[A. 100.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Rohrzuckerlösungen als Eichflüssigkeit für Viskosimeter.

Von Dr. E. v. MÜHLEND AHL,

Laboratorium der Fa. Wolff & Co., Walsrode.

(Eingeg. 3. März 1927.)

Wohl jedem, der sich mit Viskositätsmessungen befaßt hat, ist bekannt, wie unsicher und schwierig das Eichn der Viskosimeter mit Flüssigkeiten bekannter Zähigkeit ist, besonders wenn höhere Viskositäten gemessen werden sollen. Meistens wird hierzu Paraffinöl oder Ricinusöl benutzt. Doch haben diese beiden Flüssigkeiten den Nachteil, daß sie keine chemisch definierten einheitlichen Körper sind, und daher nicht immer in der gleichen Qualität erhalten werden können. Andererseits dient auch Glycerin als Eichflüssigkeit. Hier hat man es zwar mit einer wohldefinierten Substanz zu tun; nur ist das Glycerin so hygroskopisch, daß

man jedesmal vor Gebrauch die Konzentration neu feststellen und während der Arbeit für Luftabschluß sorgen bzw. mit getrockneter Luft arbeiten muß. Denn gerade bei hochkonzentriertem Glycerin bedingt schon eine geringfügige Änderung des Wassergehaltes eine unverhältnismäßig große Änderung der Zähigkeit.

Es wurde nun gefunden, daß Rohrzuckerlösungen alle diese Nachteile nicht aufweisen. In genügender Reinheit ist der Zucker überall erhältlich. Es genügt für praktische Zwecke, die Lösung einmal zu filtrieren, um sie klar und frei von unlöslichen mechanischen Beimengungen zu erhalten. Auch ist sie nicht hygroskopisch,

und die durch Verdunsten verursachte Konzentrationsänderung ist so gering, daß sie nicht berücksichtigt zu werden braucht. Als dritter Vorteil kommt hinzu, daß sich die Zähigkeit durch Konzentrationsänderung beträchtlich variieren läßt.

In der Literatur habe ich keine Angaben über die Zähigkeit von Zuckerlösungen hoher Konzentration gefunden. H. Ost¹⁾ hat die Viskosität einer 50%igen Zuckerlösung bestimmt, leider nicht in absolutem Maß, sondern nur auf Wasser bezogen, ohne dabei die Dichte und den Druck zu berücksichtigen. In den Tabellen von Landolt-Börnstein sind nur Werte bis zu einer Konzentration von 40 % enthalten. Die Zähigkeit mußte daher neu bestimmt werden.

Zur Messung wurde ein Ostwald-Viskosimeter benutzt, bei dem die Durchflußzeit von 25 cm Flüssigkeit durch eine 185 mm lange Kapillare unter dem Druck des Gewichtes der Flüssigkeit selbst bestimmt wurde. Die Eichung erfolgte mit Wasser. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Eichversuche zusammengestellt. Hierbei bedeutet

t = die Versuchstemperatur in C°,

z = die Durchflußzeit von 25 cm Wasser bei t° in Sekunden,

d = die Dichte von Wasser bei t°,

η = die Zähigkeit von Wasser bei t° in cp²⁾,

F = eine Apparatkonstante,

die wie folgt gefunden wird.

Nach dem Poiseuille'schen Gesetz ist

$$\frac{\eta_x}{\eta} = \frac{d_x \cdot z_x}{d \cdot z}$$

wobei η und η_x die Zähigkeit einer bekannten und einer unbekannten Flüssigkeit bedeuten, d und d_x die entsprechenden Dichten, z und z_x die Durchlaufzeiten. Daraus folgt

$$\eta_x = d_x \cdot z_x \left(\frac{\eta}{d \cdot z} \right)$$

oder

$$\eta_x = d_x \cdot z_x \cdot F.$$

F ist also eine Apparatkonstante, die sich, wie die Versuche zeigen, mit der Temperatur ändert.

Tabelle 1.

t	z	d	η	F
14,5	45,2	0,9992	1,155	0,02558
15,0	44,4	0,9991	1,140	0,02569
16,0	43,7	0,9990	1,110	0,02542
19,0	41,1	0,9985	1,035	0,02521
20,5	40,1	0,9981	1,000	0,02499
22,5	38,7	0,9977	0,950	0,02465
24,0	37,4	0,9974	0,920	0,02467
25,5	36,6	0,9970	0,880	0,02412
28,0	35,4	0,9963	0,840	0,02382
30,0	34,5	0,9958	0,800	0,02328

Durch rechnerische Interpolation wurde gefunden, daß sich F als Funktion von t durch folgende Gleichung ausdrücken läßt:

$$F = (21,63 + 0,028t - 0,004t^2)10^{-3}.$$

In Figur 1 sind die gefundenen und errechneten Werte von F eingetragen.

Mit dem gleichen Apparat wurde dann die Durchflußzeit von Rohrzuckerlösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen gemessen, und daraus und aus der Dichte³⁾ die Zähigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2–5 enthalten.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 24 II, 1843 [1911].

²⁾ Interpoliert nach Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik 1923, S. 774.

Tabelle 2.

60%ige Lösung = 150 g Zucker / 100 g Wasser.

t	z	d	F	η	lg η
16,0	1960	1,2885	0,02556	64,5	1,810
17,0	1895	1,2880	0,02546	62,1	1,793
19,0	1665	1,2870	0,02523	54,1	1,733
21,0	1480	1,2860	0,02496	47,5	1,677
23,0	1335	1,2850	0,02466	42,3	1,626
25,0	1180	1,2840	0,02433	36,9	1,567
28,0	1010	1,2825	0,02378	30,8	1,489

Tabelle 3.

62%ige Lösung = 163 g Zucker / 100 g Wasser.

t	z	d	F	η	lg η
15,5	2920	1,3005	0,02561	97,2	1,998
17,0	2635	1,2995	0,02546	87,2	1,940
19,5	2295	1,2985	0,02516	75,0	1,875
22,0	1970	1,2970	0,02481	63,4	1,802
24,0	1740	1,2960	0,02450	55,3	1,743
26,5	1480	1,2950	0,02405	46,1	1,664
29,0	1305	1,2940	0,02358	39,8	1,600

Tabelle 4.

64%ige Lösung = 178 g Zucker / 100 g Wasser.

t	z	d	F	η	lg η
16,0	4240	1,3125	0,02556	142,2	2,153
18,0	3640	1,3115	0,02535	121,1	2,083
20,0	3270	1,3105	0,02510	107,5	2,031
22,5	2755	1,3090	0,02474	89,3	1,951
24,0	2505	1,3085	0,02450	80,3	1,905
27,0	2085	1,3070	0,02397	65,3	1,815
29,0	1810	1,3060	0,02358	55,7	1,746
31,5	1580	1,3045	0,02304	47,5	1,677

Tabelle 5.

66%ige Lösung = 194 g Zucker / 100 g Wasser.

t	z	d	F	η	lg η
19,0	5700	1,3230	0,02523	190,3	2,279
23,0	4200	1,3210	0,02466	136,8	2,136
25,5	3665	1,3195	0,02424	117,2	2,069
29,0	2850	1,3180	0,02358	88,6	1,947

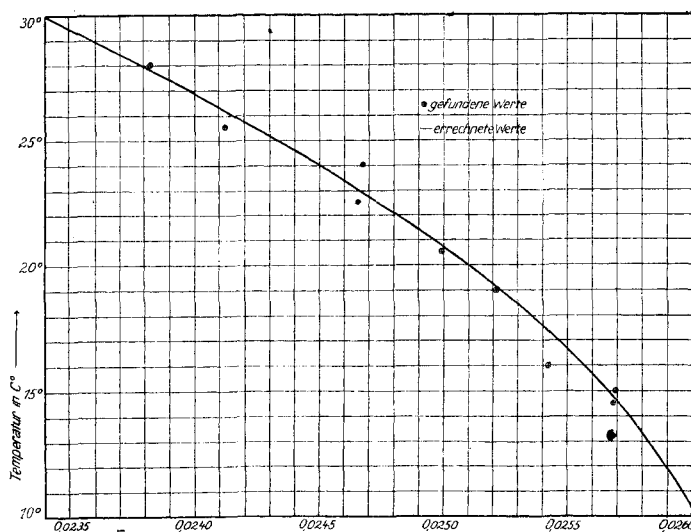


Abb. 1.

Aus den erhaltenen Werten geht hervor, daß innerhalb des untersuchten Gebietes der Logarithmus der

³⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 1923, S. 464.

Zähigkeit eine lineare Funktion sowohl der Temperatur als auch der Konzentration — in g Zucker / 100 g H₂O ausgedrückt — ist, und zwar gilt annähernd:

$$\lg \eta = -0,0315 + 0,01505 c - 0,00455 t - 0,000146 c \cdot t.$$

Das heißt, der Logarithmus der Viskosität steigt proportional der Konzentration und umgekehrt proportional der Temperatur.

In Figur 2 sind die nach obenstehender Formel errechneten und die gefundenen Werte eingetragen.

Ob diese Formel auch für einen größeren Bereich gilt, ist nicht untersucht worden; zu weite Extrapolationen lassen sich jedenfalls nicht ausführen. Setzt man z. B. $c = 0$ und $t = 0$, so ergibt sich $\eta = 0,920$, während der wahre Wert 1,797 ist.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Messungen keinen Anspruch auf äußerste Genauigkeit erheben, sondern aus der Praxis für die Praxis gemacht worden sind, um einem auftretenden Bedürfnis schnell abzu-
helfen. [A. 34]

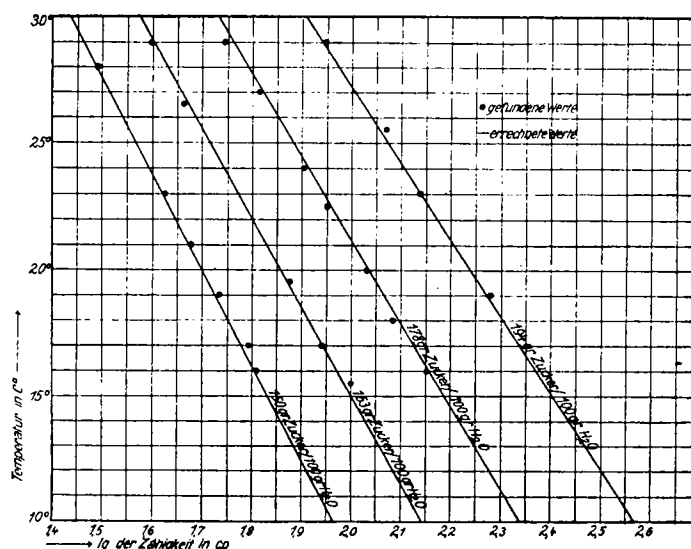


Abb. 2.

Versamlungsberichte.

Von der 7. Tagung der Gesellschaft für Verdauungs- und Stoffwechselkrankheiten.

Wien, 4. bis 7. Oktober 1927.

Über Glykämie.

Auf Wunsch der Schriftleitung berichte ich kurz über diese Tagung, soweit sie für den Chemiker von Belang ist. Dem Bestreben der Gesellschaft zufolge werden auf ihren Tagungen bestimmte Themen abgehandelt und zwar so, daß jeder Verhandlungstag einer Sonderfrage gewidmet ist. Der erste Tag war ausgefüllt mit Referaten über Reaktions- und Osmoregulation des Stoffwechsels. Am zweiten Tage wurden die Wegstörungen des Darmes (Ileus) abgehandelt. An die Steinbildung, das Referatsthema des dritten Tages, schlossen sich Vorträge zur Röntgenologie des Magen-Darmtractus. Der vierte Tag endlich behandelte Diabetes und andere Stoffwechselstörungen. Neben Referaten über extradiabetische Insulintherapie und über Synthalin war von hervorragender Bedeutung der großangelegte und neue Grundlagen bietende Vortrag von O. Loewi, dem Grazer Pharmakologen, „Die Sekretion und der Angriffspunkt von Insulin und Glykämie und die Funktionsprüfung ihrer Produktionsorgane“. Auf Veranlassung der Schriftleitung soll über dieses Referat, das das Interesse weitester Kreise erweckt hat, ausführlicher berichtet werden.

Diese Untersuchungen betreffen letzten Endes die schwierigsten Probleme bei der Regelung des Kohlenhydratumsatzes im allgemeinen, seiner Störungen (Diabetes mellitus), endlich der Insulinwirkung. Wird die Frage nach den letzten Ursachen des Zustandekommens der Hyperglykämie bei Diabetes, der Hypoglykämie bei der Insulinwirkung gelöst, so wird auch der Mechanismus dieser Störungen bzw. Wirkungen aufgedeckt. Die Hyperglykämie wird hervorgerufen durch gesteigerte Glykogenolyse in der Leber mit der Folge erhöhten Zuckerspiegels im Blut, zweitens durch Hemmung des Glucoseabflusses aus dem Blut. Insulin wirkt dem Diabetes direkt entgegengesetzt: Es ist hier die Glykogenolyse in der Leber gehemmt, außerdem der Glucoseabfluß in die Organe gesteigert; Folge: Hypoglykämie. Das Zentralproblem der Diabetes- und Insulinforschung ist zur Zeit die Frage, was die Ursache der Hemmung des Glucoseabflusses in die Organe beim Diabetes und was die der Förderung dieses Abflusses durch Insulin ist. Vielleicht ist entgegengesetzt den bisherigen Anschauungen die Reihenfolge der Vorgänge beim Zuckerstoffwechsel umgekehrt, d. h. also, daß bei Diabetes und Insulinwirkung primär die Glucoseaufnahme

durch die Gewebe beeinflusst wird und erst dadurch, also sekundär, die Glucoseverarbeitung. Schon früher war daran gedacht worden, ob beim Diabetes vielleicht eine Änderung der normalen Glucosedurchlässigkeit der Gewebe vorliege. Bei den jetzt zusammenhängend mitgeteilten Untersuchungen wurde zuerst geprüft, ob tatsächlich die Wirkung des Insulins nur darin besteht, daß es primär die Glucoseaufnahme durch Zellen steigert. Bei Blutkörperchen wenigstens wirkt Insulin in diesem Sinne. Weiter war zu prüfen, ob diese gesteigerte Glucoseaufnahme die Bedingung für gesteigerten Glucoseumsatz setzt, wobei vorerst zu erforschen war, ob etwa Zuckeraufnahme überhaupt zu Zuckerumsatz führt. Nachdem nachgewiesen war, daß die ausschließliche Wirkung des Insulins in Steigerung der Glucoseaufnahme durch Zellen besteht und die gesteigerte Umwandlung nur eine zwangsläufige Folge dieser gesteigerten Aufnahme ist, mußte unter Berücksichtigung der Insulinwirkung daran gedacht werden, daß beim Diabetes eine Hemmung der Glucoseaufnahme seitens der Organe den primären Vorgang bildet, so daß also bei dieser Stoffwechselstörung tatsächlich weniger Zucker umgesetzt wird. Loewi und seine Mitarbeiter konnten nun regelmäßig finden, daß aus diabetischem Blutplasma wesentlich weniger Glucose von roten Blutkörperchen aufgenommen wurde als aus normalem Plasma. Die Ursache dafür ist aber nicht Insulinmangel des diabetischen Plasmas, sondern eine besondere Eigenschaft dieses Substrates. Es war dann zu entscheiden, ob es sich hierbei um eine physikalisch-chemische Eigenschaft handelt oder um eine chemische, also um das Vorhandensein eines besonderen Stoffes. Auch aus dem Dialysat des diabetischen Plasmas wird bedeutend weniger Glucose aufgenommen als aus dem des normalen. Daraus geht zwingend hervor, daß die Aufnahmehemmung bedingt ist durch einen besonderen, offenbar einfach gebauten chemischen Bestandteil. Da Insulin nicht dialysierbar ist, war eine Abtrennung des unbekannten Stoffes möglich. Er wird durch Trocknen des Dialysats nicht zerstört und geht aus dem Trockenrückstand in absoluten Alkohol über, so daß er auch konzentriert gewonnen werden kann. Diese Substanz verhält sich also wie die meisten bekannten Hormone. Wie in vivo, ist diese Substanz auch in vitro der Antagonist des Insulins. Die Wirkungen dieser beiden Substanzen auf die Glucoseaufnahme können sich vollkommen aufheben. Insulin steigert die Permeabilität für Glucose nicht etwa in dem Sinne, daß mehr Zucker z. B. in Blutkörperchen hineindiffundiert, sondern es fördert die Fixierung der Glucose wenigstens an gewisse Strukturen. Die weiteren Versuche ergaben mit mindestens hoher Wahrscheinlichkeit, daß der Mechanismus der extrahepatischen Insulin- und Diabeteswirkung in vivo mit dem in vitro übereinstimmt; danach liegt also auch im Organismus bei Insulinwirkung und Diabetes nicht eine primäre Beeinflussung der chemischen Vorgänge vor, sondern eine primäre Beeinflussung der Größe