

gabe der Kurven verzichtet wird. Überhaupt sind die Bestimmungen des Alkalis durch Ultrafiltration wesentlich unsicherer als die des γ -Schwefels. Bei gleicher Undurchlässigkeit für das Xanthogenat scheinen in den Filtern Schwankungen in der Durchlässigkeit für Alkali vorzukommen, während Salzionen völlig ungehindert durchgehen. Jedenfalls bleibt ν aber bei der Reifung konstant oder steigt an. Damit ist eine von *Rassow*²⁰⁾ ausgesprochene Theorie widerlegt, wonach das ν -Alkali nicht an die Cellulose, sondern an das doppelt gebundene Schwefelatom des Xanthogenats addiert sein soll. In diesem Fall müßte ν proportional zu γ absinken.

In Abb. 11 ist noch die Abhängigkeit von ν vom Gehalt der Viscose an freiem Alkali wiedergegeben. Wie erwartet, steigt ν mit dem freien Alkali an, wie es auch bei der Alkaliaufnahme der Faser-cellulose der Fall ist.

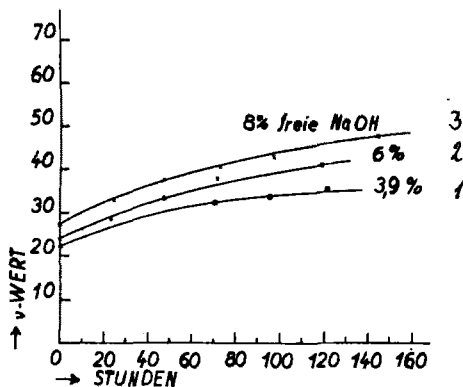


Abb. 11.

Bekanntlich fällt mit steigendem Alkaligehalt bis etwa 7% an freiem Alkali die Viscosität der Viscose. Dies kann wohl mit der hier nachgewiesenen zunehmenden Alkalibesetzung der Cellulose zusammenhängen.

Von Interesse ist die absolute Höhe des ν -Werts bei bestimmtem NaOH-Gehalt im Vergleich zur Alkaliaufnahme der Faser-cellulose. Der 160 h entsprechende Punkt in Kurve 3 (Abb. 11) hat einen ν -Wert von 48,

²⁰⁾ Cellulosechem. 10, 169 [1929].

entspricht also rund 1 Mol NaOH auf 2 C₆H₁₀O₅. Diese Alkaliaufnahme ist bei einer NaOH-Konzentration von nur 8% freiem NaOH erreicht. Der zugehörige γ -Wert betrug 22, der Sulfidierungsgrad war also nur noch recht gering, so daß schon nahezu unsulfidierte Cellulose vorlag. Mit 8% NaOH ist also bei der dispergierten Cellulose schon praktisch dieselbe Alkaliaufnahme erreicht wie bei der Faser-cellulose mit etwa 16% NaOH. Dabei stellen diese ohne Berücksichtigung der Solvation erhaltenen ν -Werte noch Minimalwerte dar.

Um den Vergleich mit der Alkaliaufnahme der Faser-cellulose noch weiter zu treiben, haben wir auch die Abhängigkeit des ν -Werts von der Temperatur geprüft. Auch hier haben wir die Parallele gefunden, daß mit sinkender Temperatur der ν -Wert anstieg, und zwar von 27 auf 36 bei einem Temperaturgefälle von 20° auf 0°. Der Temperaturkoeffizient der Viscosität der Viscose ist also wohl keine rein physikalische Größe.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Ultrafiltration der Viscose die Reifebestimmungen überraschend gut bestätigt hat. Die Werte für die Alkaliadsorption sind weniger sicher, soviel steht aber fest, daß in normalen Viscosen die Celluloseeinheit bedeutend weniger als 1 Mol NaOH adsorbiert und daß der ν -Wert vom γ -Wert und vom freien Alkali der Viscose abhängt. Es besteht also für das adsorbierte NaOH ebensowenig eine analytisch erfaßbare stöchiometrische Beziehung zur Cellulose wie für die Xanthogenatgruppen.

Wenn somit auch in der Ultrafiltration der Viscose noch keine ganz durchsichtige und sicher arbeitende Untersuchungsmethode vorliegt, wie es beim Arbeiten mit so konzentrierten und hochviscosen Lösungen auch kaum zu erwarten ist, so ist sie doch geeignet, auf anderen Wegen gewonnene Ergebnisse nachzuprüfen und neue Ergebnisse wenigstens der Größenordnung nach zu liefern. Die für derartige Stoffe noch wenig angewandte Methode dürfte noch erheblicher Verbesserung fähig sein. Es sei nur angeführt, daß auf dieselbe Weise auch Kupferoxydammoniaklösungen der Cellulose und des Fibroins, sogar die sehr hochviscosen Spinnlösungen der Kupferseidenindustrie, ultrafiltriert werden konnten. [A. 79.]

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Geh. Komm.-Rat Prof. Dr. C. Bosch, Heidelberg, Vorsitzender des Zentralausschusses der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., feiert am 27. August seinen 60. Geburtstag¹⁾.

Prof. Dr. A. Mitscherlich, Direktor des Pflanzenbauinstituts und geschäftsführender Direktor der landwirtschaftlichen Institute der Universität Königsberg, feiert am 29. August seinen 60. Geburtstag.

Gestorben sind: Prof. Dr. E. Hintz, Wiesbaden, ehemaliger Direktor und Mitinhaber des Chemischen Laboratoriums Fresenius, Wiesbaden, am 13. August im Alter von 80 Jahren²⁾. — Dr.-Ing. e. h. H. Kinder, Chemiker a. D., Duisburg-Meiderich, am 18. August im Alter von 72 Jahren.

Ausland. Gestorben: Prof. Dr. P. Ludwik, Vorstand der technischen Versuchsanstalt an der Technischen Hochschule Wien, im Alter von 56 Jahren.

¹⁾ Diese Ztschr. 47, 593 [1934].

²⁾ Diese Ztschr. 47, 298 [1934].

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Internationale Wissenschaftliche Woche.

Frankfurt a. M., vom 2. bis 9. September 1934.

Veranstaltet von der Stiftung „Georg-Speyer-Haus“ unter Mitwirkung der Behörden. Es werden Fragen aus folgenden Gebieten behandelt: Erbbiologie, Krebsforschung, Bakteriologie, Serologie und Immunitätsforschung, Chemotherapie, Kinematographie und Mikrokinematographie.

NEUE BÜCHER

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

Die Donnan-Gleichgewichte und ihre Anwendung auf chemische, physiologische und technische Prozesse. Von T. R. Bolam und Dr. R. Köhler. Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheten. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1934. Preis geh. RM. 6,—.

Die kurze, klar und verständlich gehaltene Darstellung der Donnan-Gleichgewichte wird von vielen Seiten warm begrüßt werden. Die Verf. geben zunächst einen kurzen Abriss der Theorie, wobei, zumeist in enger Anlehnung an die Arbeiten von Donnan, die grundsätzlichen Gleichungen für die verschiedenen Anwendungen des Donnan-Prinzips entwickelt werden. Anschließend werden eine Reihe anorganischer und

organischer Systeme vom Standpunkt der Theorie behandelt, wobei die Bedeutung des *Donnan*-Prinzips für Quellung und osmotischen Druck der Eiweißkörper (*J. Loeb* u. a.) eine ausführlichere Darstellung finden. Schließlich werden verschiedene wichtige biologische und technische Anwendungen des Prinzips diskutiert, so die *Donnan*-Gleichgewichte im Blut und in anderen Körperflüssigkeiten, die Quellung von Gelen, die Quellung tierischer Gewebe in ihrer Bedeutung für die Gerberei, die Quellung von Wollfasern und die Bedeutung des *Donnan*-Prinzips für die Färbegänge.

Jeder, der sich mit *Donnan*-Gleichgewichten zu beschäftigen hat, sei es im biologischen oder technischen Zusammenhang, wird in dem handlichen Büchlein wertvolle Unterstützung und Anregung finden. *W. Graßmann.* [BB. 83.]

Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Zusammengestellt von Prof. Dr. W. Geilmann. Verlag Leopold Voß, Leipzig 1934. Preis brosch. RM. 8,—, geb. RM. 9,—.

Der Verf. hat in einem Atlas 240 selbstangefertigte mikrophotographische Aufnahmen von Kristallreaktionen zusammengetragen und in einer sehr gefälligen Art geordnet. Das Aussehen der zur Erkennung von Elementen herangezogenen Kristalle wird wesentlich durch Konzentration, Temperatur, Schnelligkeit der Fällung usw. beeinflusst, so daß neben Einzelkristallen häufig Wachstums- und Zerrformen auftreten. Dieser Eigentümlichkeit wurde dadurch Rechnung getragen, daß zahlreiche Reaktionen durch mehrere Bilder charakterisiert wurden. Die zu jeder Aufnahme gehörende Beschreibung ist leicht auffindbar und enthält trotz aller Kürze die wichtigsten Bemerkungen. Aus dem Rahmen eines Praktikumbehelfes wächst diese Zusammenstellung durch die Aufnahme wenig häufiger Reaktionen und durch die Berücksichtigung aller seltenen Elemente merklich hinaus.

Durch das Erscheinen dieses Buches wurde eine Lücke geschlossen, die sich bei der Durchführung einer qualitativen Mikroanalyse, aber auch im Praktikum oft genug bemerkbar machte, wenn Bilder von Kristallreaktionen zum Vergleich oder zur Vorführung benötigt wurden. Nicht nur dem Analytiker und dem Studierenden werden diese Bilder wertvolle Hilfe leisten, sie werden auch von jenen gewürdigt werden, die die qualitative Mikroanalyse für ihre Untersuchungen nur gelegentlich heranziehen.

Die Wiedergabe der Photographien muß als recht gut bezeichnet werden. *A. Bruhl.* [BB. 84.]

Vorschriften-Taschenbuch für Mischungen und Präparate. Für Praxis und Unterricht des Chemikers, Technikers, Apothekers, Drogisten und Bakteriologen. Von Dr. Hermann Serger, Braunschweig. 112 Seiten, gebunden und mit Schreibpapier durchschossen, im Format der bekannten Goeschen-Ausgaben. Verlag von Curt Kabitzsch, Leipzig 1934. Preis RM. 4,80.

Das Büchlein bringt eine Anzahl mehr oder weniger bekannter Vorschriften zur Herstellung von Reagenzien für chemische und bakteriologische Untersuchungen sowie zur Bereitung von gewissen Heilmitteln (z. B. Brusttee, Frostbalsam), Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen (kosmetischen Mitteln — wie Haaröl, Puder —, Haushaltsmitteln — wie Bohnermasse, Porzellankitt, Schuhcreme, Klebstoff —) usw., ferner von Präparaten für photographische und andere Arbeiten (Maschinenfett, Tünnfarben, Beizmittel). Man muß sich fragen, ob es zweckmäßig ist, so verschiedenes Material in einem Werk derartigen Umfangs zu behandeln. Seiner ganzen Anlage nach scheint das Büchlein kaum zum Unterricht und zum Gebrauche für gewerbliche Zwecke geeignet, es ist vielmehr wohl auch zur Verwendung bei Herstellungen für den eigenen Bedarf durch Personen bestimmt, die über ein gewisses Maß chemischer und technologischer Kenntnisse bereits verfügen und das Gebotene kritisch zu würdigen wissen. Die Vorschriften über Lebensmittel widersprechen in mehreren Punkten den gesetzlichen Bestimmungen, insbesondere wirkt es bedenklich, daß auch Nitrit-Pökelsalz behandelt wird, dessen Herstellung, Vertrieb und Verwendung Beschränkungen¹⁾ unterliegt.

Merres. [BB. 88.]

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 47, 521 [1934], GVE. 42.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Hannover. Sitzung vom 26. Juni 1934 im Großen Hörsaal des Institutes für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover. Vorsitzender: Prof. Dr. G. Keppeler. Anwesend: Etwa 70 Mitglieder und Gäste.

Priv.-Doz. Dr. G. Schiemann: „*Neuere Arbeiten über die Chemie der natürlichen Harze.*“

Nach einem Überblick über die wichtigsten Naturharze und die *Tschirchsche* Einteilung ihrer Hauptbestandteile wurden die Untersuchungsmethoden besprochen, die zu ihrer Erforschung verwendet werden. Die Einzelergebnisse älterer Untersuchungen ergaben sich an Hand von Übersichten der Coniferenharzsäuren der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, der Bestandteile des Bernsteinsteins und der Harzsäuren aus Kopalen sowie der von *Harries* und *Nagel* durch Hydrolyse gewonnenen Säuren aus Schellack. Die für Schellolsäure vorläufig aufgestellte Formel erscheint wenig wahrscheinlich, zumal sie nicht aus Isoprenresten aufgebaut werden kann. *M. Bambergers* Untersuchungen der Überwallungsharze, die in jüngster Zeit viel bearbeiteten Amyrine und *Majymas* Erforschung des Japanlacks wurden als Beispiele der Resinol-Chemie besprochen. Dabei wurde auf die Synthese des Hydro-urishiol-dimethyläthers näher eingegangen. Unter den Strukturaufklärungen von Harzbestandteilen aus neuester Zeit hat die Ermittlung der Abietinsäure überragende Bedeutung. Ihr Übergang in Abietin und Reten sowie die Umwandlung des Methyl-esters über Abietinol in Homoabietin (I) sowie über Abietinal in Methylabietin (II) haben die Struktur sichergestellt, da die Dehydrierung von I zu 1-Äthyl-7-isopropyl-phenanthren (Homoretin), diejenige von II zu Reten selbst, nicht zu Methylreten geführt hat. An Beweisen für die zwei Doppelbindungen in der Abietinsäure und ihre Lage wurden genannt: 1. die Mol.-Refr., 2. die Tetrahydrosäure, 3. die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid und 4. die Ozonisierungen des Abietinsäure-methyl-esters sowie seines Maleinsäureanhydrid-Adduktes (Arbeiten vieler Forscher, besonders *L. Ruzickas* und Mitarb. 1922—1933). Auf die Bedeutung der Dehydrierungen bei der Erforschung der Harzsäuren wurde auch an Hand der Agathen-disäure hingewiesen. Vortr. beschäftigte sich selbst mit Untersuchungen des Canadabalsams. Dieser wurde von *Tschirch* und *Brüning*¹⁾ erforscht, deren Angaben über die mengenmäßige Zusammensetzung im allgemeinen bestätigt werden konnten. Nur wurden von den etwa 65% Harzsäuren 4—5% durch Ammoniumcarbonat aufgenommen und etwa 60% durch Sodalösung, während die entsprechenden Zahlen bei *Tschirch* und *Brüning* 13 und 48—50 lauten. Das mit Hrn. Dr.-Ing. *W. Winkelmüller* untersuchte ätherische Öl wurde in vier Fraktionen geschieden, deren physikalische Konstanten auf das Vorhandensein von 1- β -Pinen und ein Terpen mit zwei Doppelbindungen neben 1- α -Pinen hindeuten. Von letzterem wurde das krist. Nitroschlorid vom Schmp. 103° und Nitrolpiperidin vom Schmp. 118/119° erhalten. In einem Teil der sodalöslichen Harzsäuren liegt sicher Abietinsäure vor; denn ein über Methyl-ester vom Sdp._{0,8}: 170—185° gereinigtes Hochvakuumdestillat $C_{20}H_{30}O_2$ (gef. C: 79,3, H: 10,4) vom Sdp._{1,8}: 203—204° ergab bei der Dehydrierung Reten (Schmp. 98°, Pikrat 121°, Chinon 197°). Auch *J. Ranedo* und *L. Navarro*²⁾ isolierten Pinabietinsäure aus Canadabalsam. Reten wurde ebenso aus dem Resen bei der Dehydrierung mit Se erhalten. Einmal gab die Dehydrierung einer Harzsäurefraktion auch Pimanthren (Schmp. 86°, Pikrat 131°). — Zum Schluß wurde ein Überblick über die Synthesen *R. D. Haworths* (1932) von Reten, Homoretin, Pimanthren und Methylpimanthren gegeben. —

Geschäftliches: Der Vorsitzende gibt einen Bericht über die Hauptversammlung in Köln.

Nachsitzung im Bürgerbräu.

¹⁾ *A. Tschirch* u. *H. Brüning*, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 238, 487 [1900].

²⁾ *J. Ranedo* u. *M. a. Luz Navarro*, Anales Fis. chim. 29, 426 [1931]. Chem. Ztrbl. 1932, I, 1303.