

gelöst wird, wenn es mit 2—4%igen Lösungen dieser Säuren in Berührung kommt. Läßt man dagegen organische Säuren im Dampfzustande auf fein verteiltes Nickel einwirken, so bildet das Nickel keine Salze, sondern bewirkt eine Zersetzung der betreffenden Säuren³). So gibt Ameisensäure bei 100° Kohlensäure und Wasserstoff; Essigsäure bei 300° Kohlensäure und Methan; Propionsäure bei 250° Propionaldehyd, der sich weiter zu Kohlenoxyd und Äthan zersetzt, wobei das CO in CO₂ und freien Kohlenstoff verwandelt wird. Buttersäure liefert bei 330° Methan, Äthan und Wasserstoff. W. van Rijn⁴) hat festgestellt, daß Wasser bei Zimmertemperatur nicht einwirkt. Im glühenden Zustande allerdings macht Nickel aus Wasser Wasserstoff frei und bedeckt sich mit einer Schicht von feinkristallisiertem, hellolivgrünem Nickeloxyd NiO⁵). Schön bein⁶) faud, daß Nickel sich mit einer grünlichen Schicht überzieht, wenn es längere Zeit mit Wasser und Luft in Berührung ist. In neuerer Zeit beobachteten M. Traubbe-Mengarini und A. Scala⁷), daß aus einer Nickelschale von 15 cm Durchmesser innerhalb von zwei Monaten durch Wasser, welches sich in der Schale befand, 0,01967 g Nickel gelöst wurde.

Bei allen diesen Untersuchungen findet sich nirgends ein Hinweis, daß die im Wasser enthaltene Kohlensäure die Lösung des Nickels bewirkt hat. Meine nun folgenden Versuche zeigen deutlich die geringe Widerstandsfähigkeit des Nickels gegen kohlensäurehaltiges Wasser.

Zu den Versuchen wurde technisch reines Nickelblech benutzt, dessen Analyse folgende Werte ergab: Ni 99,0 %, Fe 0,8 % und Cu 0,4 %.

Von einer größeren Zahl von Versuchen seien die folgenden mitgeteilt:

1. 16,3080 g Nickelblech, das in etwa 1 qcm große Stücke zerschnitten war, wurde mit 500 ccm destilliertem Wasser, welches vorher mit Kohlensäure gesättigt war, stehengelassen. Schon nach zwei Tagen konnte man in der über den Nickelstücken befindlichen Flüssigkeit Nickel mit Diazetylloxim nachweisen. Nach 13 Tagen wurde eine Gewichtsabnahme der Nickelstücke von 0,0546 g festgestellt. Aus der Lösung konnte beim Einengen ein grünlichgelber, amorpher Stoff — 0,08 g — isoliert werden. Dieser gab beim Erhitzen im Glühröhrchen einen deutlichen Beschlag von Wasser am oberen Teil des Röhrchens. Ein in das Röhrchen gehaltener Kalkwassertropfen trübe sich stark. Bei dem Erhitzen war die anfangs grünlichgelbe Substanz schwarz geworden. Dieser Rückstand löste sich in Salpetersäure und gab mit Diazetylloxim Nickelreaktion. Der erhaltene grünlichgelbe Stoff ist somit als wasserhaltiges Nickelcarbonat identifiziert. Den Einfluß von gewöhnlichem destilliertem Wasser zeigt der Versuch 2.

2. 15,2301 g Nickelblech wurden in einer Stöpselflasche der Einwirkung von 500 ccm gewöhnlichem destilliertem Wasser ausgesetzt. In den ersten Tagen war keine Nickelreaktion wahrzunehmen. Aber nach 14 Tagen zeigte eine Probe der über den Nickelstücken befindlichen Flüssigkeit eine, wenn auch schwache, so doch deutliche Rosafärbung beim Zugeben von Diazetylloximlösung. Nach 20 Tagen hatten die Nickelstücke 0,0020 g an Gewicht verloren. Bei einem anderen, unter denselben Bedingungen angestellten Versuche verloren 11,3488 g Nickelblech innerhalb 14 Tagen 0,0017 g an Gewicht.

³) A. Mailhe, Ch.-Ztg. 33, 242.

⁴) W. van Rijn, Chemisch Weekblad 5, 1 [1908].

⁵) Reynault, Ann. Chim. et Phys. 62, 352 [1836].

⁶) C. F. Schönbein, J. pr. Chem. 93, 55 [1864].

⁷) M. Traube-Mengarini u. A. Scala, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide 10, 113 [1912].

Es lag die Vermutung nahe, daß in diesem Falle die geringe, im destillierten Wasser gelöste Menge Kohlensäure die Lösung des Nickels bewirkt hatte. Um dies einwandfrei festzustellen, machte ich den Versuch 3, bei dem das destillierte Wasser, das mit dem Nickel in Berührung kam, von Kohlensäure völlig befreit wurde.

3. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde aus einem Destillierkolben über gebranntem Kalk in eine Pulverflasche von 500 ccm Inhalt, die mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen war, destilliert. Durch die eine Bohrung führte das Destillierrohr, in der anderen Bohrung war ein Rohr mit Natronkalk eingepaßt. Vor Beginn der Destillation wurden 16,5361 g Nickelblechstücke in die Pulverflasche eingewogen. Sobald die Flasche mit Wasser gefüllt war, wurde die Öffnung des Stopfens, durch welche der Kühler gegangen war, mit einem passenden Glasstäbe fest verschlossen. Nach 14 Tagen wurde die über den Nickelstücken befindliche Flüssigkeit mit Diazetylloxim geprüft. Nickel konnte nicht nachgewiesen werden. Auch das Gewicht der Nickelstücke hatte sich nicht verändert. Die Wägung ergab 16,5360 g. Die Nickelstücke hatten ihren ursprünglichen Glanz behalten, während sie bei den anderen Versuchen mehr oder weniger angeätzt wurden. Das völlig von Kohlensäure befreite Wasser hatte also auf das Nickel nicht lösend gewirkt.

Zusammenfassung.

Die angestellten Versuche beweisen, daß Nickel ebenso wie Eisen von kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von wasserhaltigem Nickelcarbonat recht erheblich angegriffen wird. Diese Tatsache verdient im Zusammenhange mit der Giftigkeit der Nickelsalze insofern einige Beachtung, als gerade sehr viele Haushaltungsgegenstände aus Reinnickel hergestellt werden. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß wohl auch bei der oben angeführten Schönbeinschen Beobachtung als auch bei dem Befunde der italienischen Forscher die im Wasser vorhandene Kohlensäure die Lösung des Nickels bewirkt hatte.

[A. 182.]

Über die quantitative Trennung der in Fetten vorkommenden festen gesättigten von den flüssigen Fettsäuren.

Von AD. GRÜN.

(Eingeg. 13./11. 1924.)

In der unter diesem Titel mitgeteilten Untersuchung¹) über die Ausgestaltung der Methode von Meigen und Neubeger zur Trennung fester und flüssiger Fettsäuren, nehmen Holde, Selim und Bleiberg auch auf ein von mir und Janko ausgearbeitetes Verfahren²) Bezug. Die genannten Autoren haben aber übersehen, daß dieses Verfahren, die sogenannte Bromestermethode (Überführung der Fettsäuren oder Fette in ihre Ester, Bromierung und hierauf Trennung der bromfreien Ester einerseits und der Bromderivate anderseits durch fraktionierte Destillation), gar nicht zur Trennung der festen von den flüssigen Säuren bestimmt ist, sondern ausschließlich die Trennung der gesättigten von den ungesättigten Säuren bezweckt. Es käme deshalb auch gar nicht in Betracht, wenn die Bromestermethode umständlicher oder schwieriger wäre als die Methoden von Twitchell, Meigen und anderen, sie ist ja kein Ersatz, sondern eine notwendige Ergänzung dieser Methoden, mit denen man bloß feste Säuren von flüssigen trennen kann, aber

¹) Z. ang. Ch. 37, 885 [1924].

²) Z. D. Öl- u. Fettind. 41, 553 [1921].

weder feste gesättigte von festen ungesättigten, noch flüssige gesättigte von flüssigen ungesättigten Säuren. Für solche Trennungen, z. B. für die Isolierung der festen ungesättigten Isooelsäure, Isoerucasäure usw. eignet sich nur die Bromestermethode ³). Übrigens bewährt sie sich auch zur Isolierung kleinsten Mengen flüssiger ungesättigter Säuren aus natürlichen Fetten. Ich habe mit meinen Mitarbeitern auf diese Weise vier, nach den anderen Methoden nicht nachgewiesene Säuren im Butterfett gefunden: Decensäure ⁴), Dodecensäure und Tetradecensäure ⁵), schließlich eine Hexadecensäure ⁶); ebenso gelang es T s u j i m o t o, nach dem Bromesterverfahren eine bis dahin unbekannte Tetradecensäure aus Spermoel und aus Delphintran zu isolieren ⁷). [A. 252.]

Nachtrag: In Heft 43/44 der Zeitschrift „Chemische Umschau“, das mir eben zugeht, berichtet Y o s h i y u k i T o y a m a, daß er aus den Fettsäuren von Finwaltran mit Hilfe der Bromestermethode eine Hexadecensäure isolieren konnte. Damit ist neuerlich gezeigt, daß die Methode ganz allgemein bei der präparativen Aufarbeitung natürlicher Fette, auch solcher, die mehrfachungsgesättigte Säuren enthalten, nützlich ist.

G r ü n.

Prof. H o l d e sendet uns zu diesem Artikel (vgl. Z. ang. Ch. 37, 885 [1924]) folgende Richtigstellung: In der Tabelle S. 887, rechte Spalte, unter der Rubrik „feste gesättigte Säuren“, in der darunter befindlichen Spalte muß es sinngemäß „wiedergefundene feste Säure“ statt „wiedergefundene Ölsäure“ heißen.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die exakte Trocknung der Textilfasern für wissenschaftliche und technische Zwecke.

Von JULIUS OBERMILLER, M.-Gladbach,
mitbearbeitet von MARTHA GOERTZ.

Mitteilung aus dem deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in M.-Gladbach ¹).

(Eingeg. 23/6. 1924.)

Die Bestimmung des Trockengewichtes der Textilfasern pflanzlicher oder tierischer Herkunft ist nicht nur für rein wissenschaftliche, sondern auch für technische Zwecke von der höchsten Wichtigkeit und wird als sogenannte Konditionierung für die Textilindustrie ganz allgemein in umfassendem Maßstabe ausgeführt. Der Grund liegt darin, daß die Fasern außerordentlich hygroskopisch sind und sich so — je nach der Lufttemperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft — bald mit einer größeren, bald mit einer geringeren Feuchtigkeitsmenge beladen.

Bei dem Konditionier- oder Handelsgewicht wird demgemäß für jede Faserart ein bestimmter durchschnittlicher Wassergehalt angenommen, der als Fasermaterial in Rechnung zu setzen ist. Ein solcher wurde zuerst für die Seide im Jahre 1840 durch die Handelskammer in Lyon festgelegt, und im Jahre 1875 wurden in Turin für alle Faserarten internationale Vereinbarungen getroffen. Der hiernach anzunehmende Wassergehalt beträgt unter anderem für Wolle (Kainmgarn) 18 $\frac{1}{4}$ % des Trockenge-

¹) Lunge-Berls Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. III, Abschn. Fette und Wachse, S. 590.

²) Grün u. Wirth, B. 55, 2197 [1922].

³) Grün u. Winkler, vgl. Z. ang. Ch. 37, 228 [1924]; Sitzungsber. Chem. Abt. d. Niederrhein. Ges. f. Natur- u. Heilk., Bonn.

⁴) Grün u. Winkler, Unveröffentl. Beobachtungen.

⁵) Ch. Umschau 30, 33 [1923].

⁶) Das Institut ist wegen Mangel an Barmitteln am 1. April 1924 eingegangen.

wichts, für Baumwolle 8 $\frac{1}{2}$ % und für Seide sowie die später noch hinzutretene Kunstseide 11%.

Die Bestimmung des Konditioniergewichtes erfolgt in den öffentlichen Konditionieranstalten, die behördlichen Charakter tragen. Das Fasermaterial wird hier in den Konditionieröfen nach genau festgelegten Bedingungen getrocknet, und aus dem erhaltenen Trockengewicht ergibt sich dann durch Hinzurechnen des vereinbarten Wassergehaltes das zu geltende Konditioniergewicht.

Die Trocknung wird in den Konditionieranstalten ganz allgemein an gewöhnlicher Luft ausgeführt. Die dafür vorgeschriebene Temperatur beträgt bei Baumwolle und Wolle 105—110°, bei Seide und Kunstseide wird bis zu einer Temperatur von 140° gegangen ²). Auf diese Weise wird jedoch, wie ich noch zeigen werde, trotz der hohen Temperatur, die erwiesenermaßen schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine merkbare Schädigung der Faser hervorzurufen vermag, nur eine annähernde und keineswegs eine wirklich befriedigende Trocknung erzielt.

Für die Wahl einer oberhalb 100° liegenden Trocknungstemperatur scheint unter anderm der Gesichtspunkt maßgebend gewesen zu sein, daß man über den Siedepunkt des wegzutrocknenden Wassers hinausgehen müsse ³). Eine derartige Annahme würde aber auf einer irrtümlichen Voraussetzung beruhen, denn bekanntermaßen wird der Siedepunkt des Wassers durch die Auflösung von Stoffen — und tatsächlich handelt es sich bei den luftfeuchten Textilfasern um wirkliche wässrige Lösungen — oft sehr erheblich in die Höhe getrieben, anderseits trocknet das Wasser sehr leicht ja auch unterhalb seines Siedepunktes weg.

Über die exakte Trocknung der Textilfasern sind schon von den verschiedensten Seiten eingehende Untersuchungen angestellt worden, ohne daß diese jedoch zu einem befriedigenden Ergebnisse geführt hätten. Die dabei gewonnenen Feststellungen sind zum Teil recht unzutreffend, und sie widersprechen sich vielfach auch. Eine kritische Zusammenstellung aller der zahlreichen Untersuchungen hierüber ist mehrfach schon gegeben worden, unter anderm über die Trocknung der eine besondere Bedeutung besitzenden Cellulose von M. Renker ⁴), und später noch von Schwalbe ^{4a}). Es kann hier deshalb von einer nochmaligen näheren Befprechung Abstand genommen werden. Renker gibt selbst eine neue Trocknungsmethode an, aber auch diese an sich recht wohl ausgedachte Methode vermag nicht vollauf zu befriedigen.

Der Grund für die Unzulänglichkeit der bisherigen Trocknungsmethoden für die verschiedenen Faserstoffe liegt vor allem darin, daß hierbei der Tatsache, daß die Fasern im absolut trockenen Zustande dem Phosphorpentoxyd in ihrer Hygroskopie durchweg äußerst nahestehen — wie ich kürzlich schon dargetan habe ⁵) —, nicht genügend Rechnung getragen worden ist. Meist wurde einfach an gewöhnlicher, wasserhaltiger Luft getrocknet, an der nach meinen noch folgenden Versuchsergebnissen selbst bei 110° keine ausreichende Trocknung zu erzielen ist, oder aber es konnte doch der Hinzutritt von feuchter Außenluft nach beendigter Trocknung für die folgende Wägung nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

²) Vgl. P. Heermann, Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen, Berlin 1912, S. 93.

³) C. G. Schwalbe, Die Chemie der Cellulose, Berlin 1911, S. 611.

⁴) Über Bestimmungsmethoden der Cellulose, 2. Aufl. Berlin 1910, S. 10.

^{4a}) a. a. O. S. 25.

⁵) Z. phys. Ch. 109, 163 [1924].