

Nach den hier gewonnenen Werten liegt also die Nachfüllkonzentration für Germisan am niedrigsten, für Uspulun und Urania-Saatbeize höher.

Um etwas über den Einfluß der aus dem Getreide in die Beizlösungen übergehenden Stoffe auf den Entgiftungsgrad der Lösungen zu erfahren, wurden Kettenbeizen mit fünffacher Wiederholung ohne Nachfüllung der fehlenden Volumina durchgeführt, und der Quecksilbergehalt der Lösungen nach jedem Beizgang ermittelt. Des weiteren wurden Beizversuche mit einer Uspulunlösung angestellt, zu deren Bereitung statt des Wassers ein Weizenauszug diente, der durch dreimaliges Ausziehen von Weizen mit Leitungswasser unter der Kettenbeize entsprechenden Verhältnissen hergestellt worden war.

Die Ergebnisse sind die folgenden:

Uspulun, Beiztemperatur 17,5 Grad, Beizdauer 30 Minuten

	Hg-Gehalt der Lösung in %	Entgiftung d. Lösung in % der Anfangskonzentration
A) 0,5 %		
Vor der Beize (°)	0,0750	
Nach Beize I	0,0540	28,0
Nach Beize II	0,0364	51,5
Nach Beize III	0,0271	63,9
Nach Beize IV	0,0213	71,6
Nach Beize V	0,0212	71,7
B) 0,25 %		
Vor der Beize (°)	0,0355	
Nach Beize I	0,0223	37,2
Nach Beize II	0,0155	56,3
Nach Beize III	0,0140	60,6
C) 0,5% Uspulun-Weizenauszuglösung.		
Vor der Beize (°)	0,0602	
Nach Beize I	0,0481	20,1
Nach Beize II	0,0451	25,1

Germisan, Beiztemperatur 17,5 %, Beizdauer 30 Minuten

	Hg-Gehalt der Lösung in %	Entgiftung d. Lösung in % der Anfangskonzentration
D) 0,5 %		
Vor der Beize (°)	0,0765	
Nach Beize I	0,0599	21,7
Nach Beize II	0,0528	31,0
Nach Beize III	0,0458	40,1
Nach Beize IV	0,0403	47,3
Nach Beize V	0,0385	49,7
E) 0,25 %		
Vor der Beize (°)	0,0381	
Nach Beize I	0,0315	17,3
Nach Beize II	0,0262	31,2
Nach Beize III	0,0210	44,9

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Extraktstoffe bei diesen Versuchen einen störenden Einfluß auf den Verlauf der Entgiftung ausgeübt haben. Der folgende Vergleich des Quecksilberabfalls in Lösungen mit ungefähr gleichem Quecksilber- jedoch verschiedenem Extraktstoffgehalt

Bezeichnung der Versuche	Hg-Abfall in Lösungen mit wenig Extraktstoffen	Hg-Abfall in Lösungen mit viel Extraktstoffen
A I bis II, C I bis II	0,0176	0,0030
E O bis I, D IV bis V	0,0066	0,0018
B O bis III, A II bis III	0,0132	0,0093

läßt erkennen, daß sich bei zunehmendem Gehalt der Lösungen an Extraktstoffen die Adsorption von Quecksilbersalzen durch das Getreide verringert und, wie aus den Zahlen unter A IV—V hervorgeht, allmählich fast vollkommen aufhört. Auf eine Verschiebung des Gehaltes der Lösungen an Füllstoffen der Beizmittel ist die Beobachtung nicht zurückzuführen, da sich der Queck-

silberabfall der Lösung unter A O—I bzw. C O—I mit ungefähr gleichem Füllstoff — aber verschiedenem Extraktgehalt ebenfalls weitgehend von einander unterscheidet. Es ist anzunehmen, daß die aus dem Getreide in die Beize übergehenden, zahlreichen Verbindungen, wie Kohlenhydrate, stickstoff- und phosphorhaltige Substanzen, Bitterstoffe usw., mehr oder weniger befähigt sind, einen Teil der bei der Beize wirksamen Quecksilberverbindungen für sich zu binden und dadurch für den eigentlichen Beizprozeß, soweit Adsorptionsvorgänge in Frage kommen, auszuschalten. Im Hinblick hierauf erscheint es zweifelhaft, ob die chemisch-analytische Methode für die Bewertung gebrauchter Beizlösungen allein ausreicht und nicht durch biologische Untersuchungen unterstützt werden muß. Die Beobachtungen zeigen, wie verwickelt die bei der Beizung sich abspielen den Vorgänge sind, und daß zur restlosen Klärung noch vielseitige Arbeit erforderlich ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß es angesichts der verschiedenen, die Wirkungsart und den Wert von Beizlösungen beeinflussenden Faktoren überaus schwierig ist, der Praxis mit allgemein gültigen Ratschlägen, wie z. B. in der Frage der Konzentration von Nachfüllösungen, zu dienen. Wenn daher im Flugblatt Nr. 26 der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft die doppelte Konzentration für die Nachfüllösung empfohlen wird, so soll damit nur ein Fingerzeig gegeben werden, wie bei verhältnismäßig einfacher Beizarbeit der Ersatz der fehlenden Beizflüssigkeit zu erfolgen hat.

Für den neuartige Beizapparate benutzenden Großbetrieb kann selbstverständlich eine so einfache Angabe keine Gültigkeit besitzen. Derartige Beizarbeiten entfernen sich so wesentlich von der im Kleinbetrieb üblichen Beizmethode und weichen auch unter sich je nach der Verwendung der einen oder anderen Beizmaschine so beträchtlich voneinander ab, daß für jeden nach besonderem Verfahren arbeitenden Apparat durch eigene Versuche die geeignete Konzentration der Nachfüllösung erst von Fall zu Fall ermittelt werden muß, wobei noch besonders zu berücksichtigen wäre, daß bei vielfach wiederholter Kettenbeize die Konzentration wahrscheinlich je nach der Anzahl der Beizgänge verschieden einzustellen ist.

Die außer Uspulun, Germisan und Urania-Saatbeize von dem amtlichen Deutschen Pflanzenschutzdienst als wirksam erkannten Beizmittel Agfa-Saatbeize, Kalimat B, Segetan-Neu, Sublimoform, Tillantin, Weizenfusariol, Präparat A.Z. 3 sollen ebenfalls in den Kreis der weiteren Untersuchungen gezogen werden.

[A. 18.]

Die Bestimmung des Tetryls in Sprengstoffgemischen.

Von KURT LEHMSTEDT.¹⁾

(Eingeg. 13. Jan. 1926.)

Anlässlich der Hauptversammlung in Nürnberg berichtete ich über ein Verfahren zur Bestimmung von Nitramingruppen²⁾, welches auf der Beobachtung beruht, daß sich Nitramine ebenso wie Salze oder Ester der Salpetersäure zu Stickoxyd reduzieren lassen, während an Kohlenstoff gebundene Nitrogruppen nicht reagieren. Die Bestimmung des Nitrat-Stickstoffs durch Reduktion zu Stickoxyd wird seit langem nach zwei Methoden durchgeführt: Nach T i e m a n n - S c h u l z e³⁾ wird die Substanz mit

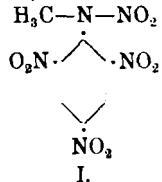
¹⁾ Versuche z. T. von O. Zumstein.

²⁾ Z. ang. Ch. 38, 819 (1925); K. Lehmstedt u. O. Zumstein. B. 58, 2024 (1925).

³⁾ Fr. 9, 401 [1870]; B. 6, 1041 [1873]; Lunge-Berl., Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. I, 783.

Eisen(II)-chlorid und Salzsäure gekocht, während man nach Lunge⁴⁾ eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure im Nitrometer mit Quecksilber schüttelt. Die Nitramine werden unter Abspaltung von Stickoxyd in die entsprechenden Amine übergeführt.

In der Sprengstoffindustrie wird nun das Trinitrophenyl-methyl-nitramin (Tetranitro-methylanilin) (I), ge-



wöhnlich „Tetryl“ genannt, als Detonationsüberträger viel benutzt. Auch Mischungen mit anderen Explosivstoffen, wie Trinitrotoluol, werden viel gebraucht. Bisher fehlte es an einer guten Methode, Sprengstoffgemische auf ihren Gehalt an Tetryl zu untersuchen. Speziell für Gemische mit Trinitrotoluol wurde von C. A. Taylor und Wm. H. Rinkenbach⁵⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der großen Löslichkeit des Trinitrotoluols im Tetrachlor-kohlenstoff gegenüber dem viel schwerer löslichen Tetryl beruht. Gegenüber dieser Arbeitsweise ist die Bestimmung des Tetranitro-methyl-anilins im Nitrometer viel schneller und genauer auszuführen: die feingepulverte Substanz wird in einem kleinen Reagenzglas abgewogen und in etwa 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Die Flüssigkeit wird ins Nitrometer gefüllt und mehrmals mit etwas Schwefelsäure nachgespült, bis die Lösung ungefähr 10 ccm beträgt. Darauf wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung geschüttelt (3—5 Min.). Dann läßt sich aus dem abgelesenen Gasvolumen sofort die Menge des abgespaltenen Stickstoffs, bzw. des Nitramins berechnen.

Versuche mit reinem Tetryl:

0,1846 g gaben 11,10 ccm NO (751 mm, 18 °),
0,2688 g gaben 22,15 ccm NO (759 mm, 18 °),
0,2637 g gaben 21,60 ccm NO (763 mm, 19 °).

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_5$: 4,88 % Nitramin-Stickstoff; gef.: 4,79 %, 4,84 %, 4,82 %.

Versuche mit einem Gemisch von 50 % Tetryl mit 50 % Trinitrotoluol:

0,5864 g gaben 24,25 ccm NO (762 mm, 19 °),
0,6199 g gaben 25,50 ccm NO (762 mm, 19 °),
0,5968 g gaben 24,50 ccm NO (766 mm, 19 °).

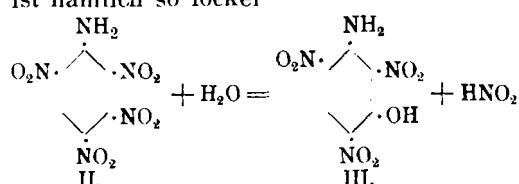
Vorhanden: 50,0 % Tetryl, gef.: 49,8 %, 49,5 %, 49,7 %.

Die Reduktion mit Ferrochlorid und Salzsäure ist nicht zu empfehlen, da wegen der Schwerlöslichkeit des Tetranitromethylanilins bis zur Beendigung der Gasentwicklung mehrstündig Kochen erforderlich ist. Es wurden aber auch hinreichend genaue Werte erhalten:

0,1644 g gaben 14,60 ccm NO (719 mm, 19 °),
0,2872 g gaben 25,45 ccm NO (722 mm, 19 °).

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8\text{N}_5$ 4,88 % Nitramin-N; gef.: 4,81 % und 4,82 %.

Bei diesem letzteren Verfahren mag noch erwähnt werden, daß die Gegenwart von Tetranitranilin (II) hierbei Veranlassung zu Fehlern geben kann. Die 3-Nitrogruppe ist nämlich so locker



⁴⁾ Lunge-Berl., I. c., I, 188; Z. ang. Ch. 3, 139 (1890); B. 23, 440 (1890).

⁵⁾ Ind. and Engin. Chem. 15, 280 (1923); C. 1924, I, 1610.

gebunden, daß sie beim Kochen mit Wasser verseift wird und dabei in 3-Oxy-2, 4, 6-trinitro-anilin (III) und salpetrige Säure übergeht. Diese wird natürlich von Eisen (II)-chlorid zu Stickoxyd reduziert und kann so einen höheren Gehalt an Tetryl vortäuschen. Im Nitrometer bleibt das Tetranitranilin unangegriffen.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Hannover.

[A. 7.]

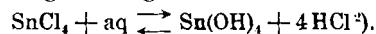
Zur Kenntnis der Seidenbeschwerung.

Von R. O. HERZOG und H. W. CONELL.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie,
Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 27. Nov. 1925.)

Die Vorgänge bei der Seidenbeschwerung sind ebenso wie die Färbungsprozesse von verschiedener Seite sehr verschieden gedeutet worden¹⁾, wobei man verständlicherweise mehr auf die chemische und physikalisch-chemische Natur der Beschwerungsmittel Rücksicht genommen hat als auf die Feinstruktur der Seide, über die ja auch bis vor kurzem so gut wie nichts bekannt war. Zuletzt hat sich E. Elöd sorgfältig und zwar wesentlich mit der Beschwerung durch Zintetachlorid und organische Zinnsalze befaßt. Der Vorgang wird beherrscht durch die hydrolytische Gleichgewichtsgleichung:



Chlorwasserstoff wird von der Faser adsorbiert und wirkt abbauend auf ihre Proteinsubstanz (Abnahme der Reißfestigkeit), die Hydrolyse des eindiffundierten Salzes zur Zinnsäure wird durch die basischen Abbauprodukte schon vor dem Waschprozeß begünstigt, hauptsächlich erfolgt die Fällung des Gels aber bei diesem. Ob der kristallisierte Hauptanteil der Faser angegriffen wird oder die — jedenfalls in der Hauptsache — amorphen Begleitstoffe, bleibt unentschieden.

Es schien nicht ohne Interesse zu sein, beschwerte Seiden mittels Röntgenstrahlen zu untersuchen.

Als Material dienten auf verschiedene Weise beschwerte Seiden, und zwar Japan-, Trame und Mailänder Organzin, die von Dr. Ley, Elberfeld, freundlichst zur Verfügung gestellt waren. Die von den beschwerten Seiden (parallelgerichtetes Faserbündel) erhaltenen Diagramme wurden mit den Röntgenogrammen der verwendeten Rohseiden verglichen. Untersucht wurden Seiden mit einem Beschwerungsgrad von 5—20, 35—50, 50—65, 65—80, 140—160 %, sowie eine Parifärbung.

Ein Teil der Proben war mit Zinnphosphat und Wasserglas noch ein Tonerdebad eingeschoben, so zeigt das Diagramm einen starken Hof um den Durchstoßpunkt des Röntgenstrahls; das Seidendiagramm läßt sich nur mehr schwach erkennen. Dies deutet darauf hin, daß das Beschwerungsmittel amorph abgeschieden ist.

Bei Seiden, die mit Eisenbeize, Ferrocyan-

¹⁾ Vgl. die Literatur bei E. Elöd, Kolloidch. Beitr.: 19, 298 [1924].

²⁾ Bruttoreaktion! Vgl. P. Pfeiffer, B. 38, 2466 [1905].

³⁾ Vgl. P. Heermann, Technologie d. Textilveredlung, Berlin 1921, S. 437 u. 439.