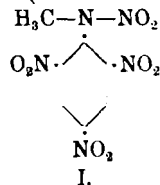


Eisen(II)-chlorid und Salzsäure gekocht, während man nach Lunge⁴⁾ eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure im Nitrometer mit Quecksilber schüttelt. Die Nitramine werden unter Abspaltung von Stickoxyd in die entsprechenden Amine übergeführt.

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 in Tetrachlorkohlenstoff 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 Gasvolum sofort die Menge des abgespaltenen Stickstoffs, bzw. des Nitramins berechnen.

Versuche mit reinem Tetryl:

0,1346 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 %.

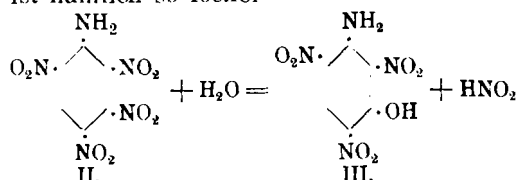
Die Reduktion mit Ferrochlorid und Salzsäure ist nicht zu empfehlen, da wegen der Schwerlöslichkeit des Tetranitromethylanilins bis zur Beendigung der Gasentwicklung mehrstündiges Kochen erforderlich ist. Es wurden aber auch hinreichend genaue Werte erhalten:

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. l. 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.]

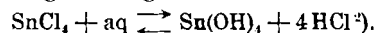
Zur Kenntnis der Seidenbeschwerung.

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 Zinntetrachlorid 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 Wasserglas³⁾ beschwert. Ist der Beschwerungsgrad niedrig, z. B. 5–20 %, so macht sich das Beschwerungsmittel im Diagramm überhaupt nicht bemerkbar. Bei stärkerer Beschwerung ist das Faserdiagramm der Seide überlagert von Interferenzringen, die von den Beschwerungstoffen herrühren.

War zwischen 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.

kalium und Katechu⁴⁾ behandelt waren, wurde ein Ringdiagramm der Beschwerungsmittel erhalten.

Die Beschwerungsmittel scheiden sich also, außer in dem Falle der Tonerdebehandlung, kryptokristallin ab; in einem Falle waren die gebildeten Kristallite sogar so groß, daß sie sich auf der photographischen Platte abbildeten (Durchmesser des Korns $> 10^{-4}$ cm). Stets ergab sich, daß das ursprüngliche Punktdiagramm der Seide erhalten blieb. Zweifellos entsteht also keine chemische Verbindung mit der Hauptmenge der Seidensubstanz.

Es erscheint auch vielleicht fraglich, ob die Oberfläche der Kristalle adsorbierend wirkt⁵⁾. Am wahrscheinlichsten ist, daß das Beschwerungsmittel sich in die intermicellare Substanz und die entstehenden Abbauprodukte der Faser einbettet. Vermutlich liegen die Verhältnisse bei anderen vergleichbaren Prozessen wie Färbung, Gerbung usw. durchaus ähnlich. [A. 230.]

Über chinesisches Holzöl.

Bemerkungen zum Aufsatz
von Dr. W. Nagel und Dr. J. Grüss.

Von AD. GRÜN, Schreckenstein.

(Eingeg. am 18. Jan. 1926.)

In diesem Aufsatz, der im letzten Heft der Zeitschrift erschien¹⁾, wird beanstandet, daß ich die zwei Prozesse unterscheide, die beide zur Verfestigung von Holzöl führen; erstens Umlagerung der α -Elaiostearinsäure in die stereomere Form, zweitens Polymerisation der Elaiostearinsäuren; es scheine „nicht angängig, die beiden Prozesse gesondert zu betrachten“. Dazu muß ich bemerken, daß das mir und anderen nicht nur angängig, sondern absolut nötig erscheint. Es ist mir sogar unfaßbar, wie man die Verfestigung der α -Elaiostearinsäure oder eines ihrer Derivate durch Belichtung, durch Spuren von Schwefel oder Halogen, nicht gesondert, d. h. als reine Isomerisierung, betrachten soll, nachdem doch einwandfrei nachgewiesen wurde, daß dabei keinerlei Polymerisation erfolgt. — Andererseits habe ich aber auch selbstverständlich angegeben, daß die Verfestigung des Holzöls beim Erhitzen nicht bloß auf Polymerisation beruht, sondern ein komplizierter Prozeß ist, bei welchem auch Umlagerungen und andere Reaktionen mitspielen. Die Bemerkung der Herren Dr. Nagel und Dr. Grüss ist mir also ganz und gar unverständlich.

¹⁾ l. c., S. 441.

⁵⁾ Man könnte dann gerichtete Adsorption erwarten.

⁴⁾ Z. ang. Ch. 39, 10 [1926].

Die genannten Autoren behaupten ferner, es sei nicht richtig, das Gelatinierungs- oder Verdickungsprodukt des Holzöls ohne weiteres als Polymerisationsprodukt zu bezeichnen, weil das Polymerisationsprodukt nicht fest zu sein braucht; das festgewordene Holzöl könne auch ein flüssiges Polymerisat enthalten. Diese Bemerkung ist vollends unverständlich. Warum soll denn die feste Substanz nicht als Polymerisationsprodukt schlechthin bezeichnet werden dürfen, weil es auch flüssige Polymerisationsprodukte gibt, und weil solche sogar dem festen Produkt beigemengt sein können? Ein Polymerisationsprodukt muß freilich nicht fest sein, aber das feste Produkt muß nach den Ergebnissen der einschlägigen Untersuchungen polymerisiert sein (d. h. wenigstens zum Teil polymerisiert).

Von einer Richtigstellung verschiedener anderer Angaben sehe ich ab, weil sie mich nicht persönlich betreffen. Aber ich kann nicht umhin, meiner Verwunderung Ausdruck zu geben, daß die Herren Dr. Nagel und Dr. Grüss in ihren Betrachtungen und Formulierungen von der Voraussetzung ausgehen, die Elaiostearinsäure sei sicher eine doppelt-ungesättigte Säure, $C_{18}H_{32}O_2$. Nun haben aber bereits vor einiger Zeit Böeseken und Ravenswaay²⁾ mitgeteilt, daß die Elaiostearinsäure, obwohl sie — wegen Konjugation der Lückenbindungen — nur 2 Moleküle Halogen addiert, eine dreifach-ungesättigte Säure, $C_{18}H_{30}O_2$, ist. Eigene Versuche bestätigten, daß die Elaiostearinsäure nicht zur Linol- sondern zur Linolensäure-Reihe gehört. Damit erweisen sich die bisherigen Spekulationen über die Polymerisations-Erscheinungen beim Holzöl zum guten Teil oder gänzlich als abwegig. [A. 11.]

Richtigstellungen:

a) zu dem Vortrag von Prof. Dr. W. J. Müller, Leverkusen: „Über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (Z. ang. Ch. 39, 169 [1926]): „Anmerkung unter Tabelle 3: Statt Gips-Klinker: Schlackensand muß es Schlackensand: Gips-Klinker heißen“.

b) zur Arbeit: „Der reversible Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden oder Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits“.

In der obigen Arbeit in Heft 5 dieser Zeitschrift Seite 143, Anmerkung 37, letzte Zeile muß zur Berichtigung eines sinnändernden Druckfehlers der Wortlaut wie folgt geändert werden: statt: . . . Komplikation der oben zitierten Anschauungen richtig: . . . Komplikation der obigen Anschauungen (des Verfassers). W. Pönndorf.

²⁾ Rec. trav. 44, 241 [1925]; s. a. C. 1925, II, 107.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

4. Öfen, Feuerung, Heizung.

Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri Norsk Industri-Hypotekbank, Oslo. Elektrischer Schmelzofen mit selbstbrennenden Elektroden mit längsgehenden, zum Abführen der Ofengase dienenden Kanälen, 1. dad. gek., daß im oberen nichtgebrannten Teil der Elektrode Einrichtungen getroffen sind, durch welche das Brennen der Elektrodenmasse reguliert bzw. verhindert werden kann. — 2. dad. gek., daß im oberen nichtgebrannten Teil der Elektrode ein gekühltes oder mit Wärmeisolation versehenes Rohr angebracht ist. — Bei kontinuierlichen selbstbrennenden Elektroden darf der obere Teil, auf den die neue Masse aufgestampft wird, nicht gebrannt werden, da sonst nicht der innige Zusammenhang in der Elektrode entsteht. Um die Erwärmung durch die abgesaugten Gase zu verhindern, ist das gekühlte Ableitungsrohr eingesetzt. Zeichn. (D. R. P. 420 035, Kl. 21 h, Gr. 11, vom 5. 4. 1924, Prior. Norwegen 16. 5. 1923, ausg. 14. 10. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1038.) dn.

Wilhelm Pfeiffer, Kaaden a. d. Eger. Stehender Ofen für Tieftemperaturverkokung, bei dem der Brennstoff einen Be-

halter aus gleichachsigen, stehenden Zylindern, die durch Schraubenböden verbunden sind, von oben nach unten durchläuft, wobei der Brennstoff den ihm zur Verfügung stehenden Raum nicht ganz ausfüllt. — 2. bei welchem der Behälter eine hin und her gehende Bewegung um seine senkrechte Achse vollführt. — 3. bei welchem der von beiden Zylindern des Behälters gebildete Ringraum beiderseits von den Heizgasen bespült wird. — 4. bei welchem die Schraubenböden mit Stufen oder Überfällen versehen sind, um den Brennstoff zu mischen und zu wenden. — 5. bei welchem innerhalb des inneren Zylinders ein Sammelbehälter mit Staubabscheider für die Schwelgase eingebaut ist. — 6. bei welchem die Abführung der gasförmigen Destillationsprodukte in den Sammelbehälter aus der Zone der größten Teerentwicklung erfolgt. — 7. bei welchem in bekannter Weise erhitzter Wasserdampf oder inerte Gase durch den von den Zylindern und den Schraubenböden gebildeten Ringraum über den Brennstoff geleitet werden und ihre Hitze an ihn abgeben. — Die bisherigen Vorrichtungen zur Tieftemperaturverkokung arbeiten vorwiegend mit drehbaren Trommeln, bei denen das Verhältnis der kohlenberührten Heizfläche zur gesamten Trommelfläche und Trommelgröße sehr klein war. Infolgedessen wurde die Durchsatz-