

nahme stimmt nicht nur die Zunahme der Absorption mit dem Molekulargewicht, sondern auch die absolute Intensität der Absorptionsbanden überein. Die maximale molare Absorptionskonstante der langwelligen Absorptionsbande des Äthylbenzols beträgt  $0,60 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Aus der Absorption der Polystyrole ergibt sich für ein Grundmolekül die Absorptionskonstante zu  $0,55 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist überraschend gut. Die Absorption der Polystyrole setzt sich demnach additiv aus der Absorption der einzelnen Phenylreste zusammen, d. h. die Absorptionsintensität eines Polystyrols ist der Zahl der im Molekül vorhandenen Phenylreste direkt proportional.

Zwischen dem Molekulargewicht der Polystyrole  $M$  und der maximalen molaren Absorptionskonstante  $\alpha$  besteht die Beziehung:

$$M : \alpha = M_0 : \alpha_0,$$

wobei  $M_0$  = Molekulargewicht des Grundmoleküls (Äthylbenzol) und  $\alpha_0$  = maximale molare Absorptionskonstante des Grundmoleküls. Die rechte Seite der Gleichung läßt sich aus den Daten des Äthylbenzols, die linke aus den der Polystyrole ermitteln. Beide Werte stimmen bis auf 10% überein. Dieses Ergebnis stimmt mit den von Staudinger durch Viscositätsmessungen ermittelten Molekulargewichten überein.

Abb. 5. Absorptionsspektren des Polystyrols mit dem Molekulargewicht 52 000 in Cyclohexan.

$\times - \times$  = normal,  
 $\circ - \circ$  = besonders gereinigt.

Polystyrole ermitteln. Beide Werte stimmen bis auf 10% überein. Dieses Ergebnis stimmt mit den von Staudinger durch Viscositätsmessungen ermittelten Molekulargewichten überein.



In dem Bestreben, ein neutrales Lösungsmittel für Jod zur Wundbehandlung zu finden, hatten K. A. Hoffmann und ich vor einiger Zeit festgestellt, daß Seide — Maulbeer und Tussah — Jod in auffallend hohem Maße, bis zu 0,186 g Jod pro g Seide, aufnimmt<sup>1)</sup>; während Cellulosefasern wie Hanf, Jute, Ramie und andere nach gleicher Behandlung mit Jodlösung ihr Jod schnell verlieren, nimmt der Jodgehalt der Seide nur sehr langsam ab, so daß diese Fähigkeit der Seide, Jod zu lösen, in der Chirurgie für Verbandstoffe und Nähfäden praktisch bereits ausgewertet werden konnte (Seta-Jod<sup>2)</sup>). Schon damals stellten wir fest, daß die Seide neben dem freien absorbierten Jod, das sich mit Thiosulfatlösung wegtitrieren läßt, noch überdies Jod chemisch bindet. Im folgenden habe ich das Verhalten von Tussahseide gegen freies Jod genauer untersucht.

Bei allen Versuchen wurde Tussahseide, also der Spinnfaden des chinesischen Eichenspinners Antheraea Pernyi verwandt.

<sup>1)</sup> S.-B. preuß. Akad. Wiss. 1931, 536. Siehe auch Takeo Takahashi, Chem. Ztbl. 1928, II, 951.

<sup>2)</sup> A. Horwitz, Über ein neues automatisch steril bleibendes Verband- und Wundmittel, Archiv für klinische Chirurgie 167, 749 [1931].

Einer besonderen Erwähnung bedürfen noch die Resultate an mehrmals umgefällten bzw. besonders gereinigten Polystyrolen. Diese Präparate zeigen zwar keine Änderung der Absorptionsbanden gegenüber ihren Ausgangsprodukten in der Intensität, aber in der Lage. Während bei den normalen Polystyrolen die Absorptionsbanden bei 260 mμ liegen, sind sie bei den besonders gereinigten bei 255 mμ (Abb. 5). Diese Verschiebung der Absorptionsbanden, die durch den Reinigungsprozeß hervorgerufen wird, liegt wahrscheinlich an einer inneren Umlagerung in den Polystyrolen. Merkwürdig ist, daß auch Präparate, die eine Woche lang im Hochvakuum gehalten wurden, dieselbe Verschiebung der Absorptionsbanden nach kurzen Wellen zeigen.

#### Zusammenfassung.

In der Arbeit wurden die Absorptionsspektren der Polystyrole mit den Molekulargewichten 3900 bis 240 000 lichtelektrisch ausgemessen. Alle untersuchten Polystyrole zeigen eine Absorptionsbande bei 260 mμ. Die Intensität der Absorptionsbanden nimmt direkt proportional mit dem Molekulargewicht zu. Durch den Vergleich der Absorption der Polystyrole mit der des Styrols und des Äthylbenzols ergibt sich, daß die Absorptionsbanden den Phenylresten angehören. Aus der Intensität der Absorptionsbanden wird geschlossen, daß die von Staudinger aus Viscositätsmessungen ermittelten Molekulargewichte der Polystyrole richtig sind. Besonders gereinigte Polystyrole zeigen eine Verschiebung der Absorptionsbanden nach kurzen Wellen. Wahrscheinlich treten während des Reinigungsprozesses innenmolekulare Umlagerungen auf.

Herrn Prof. Pohl danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und das dauernde Interesse am Fortgang meiner Untersuchung. Herrn Prof. Staudinger danke ich noch besonders für die Überlassung der Präparate und für viele wertvolle Diskussionen. Auch Herr Dr. Signer hat mich durch seine Ratschläge unterstützt, wofür ich ihm ebenfalls danken möchte.

[A. 111.]

## Über die Einwirkung von Jod auf Tussahseide.

Von Dr. H. LECUS.

Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg, Anorgan. Labor.

(Eingeg. 13. Juli 1934.)

#### Die Einwirkung von Jod auf entbastete Seide.

50 g Seide wurden fünf- bis sechsmal mit je 1 l 5%iger Ammoniaklösung und 20 g Ammoncarbonat je 5 h ausgekocht (Wasserbad), dann heiß mit 5%iger Essigsäure, danach nochmals mit verdünntem Ammoniak und schließlich gründlich mit heißem Wasser behandelt und nach einmaligem Extrahieren mit heißem Alkohol an der Luft getrocknet. Diese lufttrockene vorbehandelte Seide bildet das Ausgangsmaterial für alle Versuche.

Die Seide wurde in Streifen von etwa 1 g mit je 100 cm³ einer  $\frac{1}{10}$  KJ<sub>3</sub>-Lösung, geschützt vor direktem Sonnenlicht, bei konstanter Temperatur (19,5°) unter öfterem Umschütteln bis zu sechs Wochen aufbewahrt; durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$  Thiosulfatlösung wurde dann festgestellt, wie weit eine Reaktion zwischen Jod und Seide eingetreten war. Aus der Abnahme des freien Jodes findet man die Menge des in der Seide substituierten Jodes + Jod-reduziert in der Seide + Jod-reduziert in der Flüssigkeit.

A Zur Bestimmung des absorbierten Jodes wurde die Seide nach der Behandlung mit Jodlösung zwischen Filterpapier abgepreßt, 24 h an der Luft verhängt, dann 24 h in ein Natronkalkvakuum gebracht, mit einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$  Thiosulfatlösung versetzt und nach 4–6 h (umschütteln) mit  $\frac{1}{10}$  KJ<sub>3</sub>-Lösung zurücktitriert.

B Zur Ermittlung des gebundenen Jodes wurde die vom titrierbaren Jod befreite Seide mehrere Male mit 10%iger Thiosulfatlösung, darauf mit 5%iger Ammoniak-

lösung und schließlich gründlich mit Wasser ausgekocht. Die lufttrockene Seide wurde in kleinen Schnitzeln mit der zwölffachen Menge  $\text{Na}_2\text{O}_2$  gemischt, mit heißem Draht gezündet und die Schmelze in Wasser gelöst. Dann wird solange  $\text{HNO}_3$  zugegeben, bis die Lösung gerade sauer reagiert, darauf mit  $\text{SO}_2$ -Lösung reduziert, wieder mit  $\text{HNO}_3$  sauer gemacht,  $\text{AgNO}_3$  zugegeben und das  $\text{AgJ}$  gewogen.

- C Zugabe von 0,1 g  $\text{KJO}_3$ , 10 min vor der Titration liefert aus der Abnahme des freien Jodes das substituierte Jod + dem in Seide und Flüssigkeit reduzierten Jod abzüglich der für die Jodreaktion gebildeten Säure in Seide und Flüssigkeit.
- D Die Titration von 50 cm<sup>3</sup> liefert die Menge des substituierten Jodes + dem unter der Flüssigkeit von der Seide absorbierten Jod + Jod-reduziert in der Seide + Jod-reduziert in der Flüssigkeit.
- E Die Titration von Seide von D mit  $n/10$  Thiosulfat liefert Jod-absorbiert nach Verhängen an der Luft.
- F Zugabe von 0,1 g  $\text{KJO}_3$ , 10 min vor der Titration zu 50 cm<sup>3</sup> liefert Jod-absorbiert + Jod-reduziert in der Seide + Jod-substituiert + Jod-reduziert in der Flüssigkeit abzüglich Säure in der Flüssigkeit.
- D-A ergibt die Menge des in der Flüssigkeit ohne Luft absorbierten Jodes.
- A-B ergibt Jod-reduziert in der Seide + Jod-reduziert in der Flüssigkeit, also die gesamte HJ-Menge.
- F-D ergibt die Säure in der Flüssigkeit  $S_F$ ;
- C-S<sub>F</sub> ergibt die Säure in der Seide.

Die folgenden Versuchsserien einer 3- und 6wöchigen Behandlung stellen die Mittelwerte einer größeren Anzahl von Versuchsserien dar. Die Werte A bis F beziehen sich auf 1 g Seide bzw. 100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit.

3wöchige Behandlung		
g Jod	g Seide	
A 0,1664	1,220	16 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Verlust
B 0,0405	1,220	0,0916 g AgJ
C 0,1664	1,19 <sup>8</sup>	0 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Verlust
D 0,385	1,4360	38 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Verlust
E 0,164	1,4360	18,6 cm <sup>3</sup> $n/10$ Thiosulfatverbrauch
F 0,324	1,1860	30 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Verlust
D-A	0,1686	
A-B	0,1259	
E-D	= $S_F$ = 0	
C-S <sub>F</sub>	0,1664	

Da die Werte für die gesamte HJ (0,1259 g bei dreiwöchiger Behandlung und 0,1339 g bei sechswöchiger Behandlung) kleiner sind als die Werte für C, die Säure in der Flüssigkeit + Säure in Seide (0,1664 g bei dreiwöchiger Behandlung und 0,1955 g bei sechswöchiger Behandlung), muß sich bei der Einwirkung von Jod auf Seide noch eine andere Säure gebildet haben, die aus dem Jodid-Jodat-Gemisch Jod frei macht — bei drei Wochen eine 0,0405 g Jod entsprechende Menge, bei sechs Wochen eine 0,0616 g Jod entsprechende Menge. Wahrscheinlich ist durch den oxydativen Abbau der Seide durch JOH an den freien Aminosäuregruppen ähnlich der Wirkung von  $\text{BrOH}^3$ ) ein O-reicheres Abbauprodukt entstanden, das weiter zu Säure hydrolysiert ist.

Alle bei der Reaktion zwischen Jod und Seide entstandene Säure, ob es HJ ist oder eine andere Säure, haftet an der Seide (vergleiche dazu die Versuchsergebnisse von K. H. Meyer); denn wie ein Vergleich der Versuche D und F zeigt, ist in der Flüssigkeit keine oder nur sehr wenig Säure enthalten. Die Jodabsorption und die Jodsubstitution nehmen mit zunehmender Zeit in dem

<sup>3)</sup> St. Goldschmidl, E. Wiberg, Über Proteine IV., Liebigs Ann. Chem. 456, 1–38 [1922]. Goldschmidt u. Steigerwald, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1346 [1925].

gleichen Verhältnis zu; denn der Quotient  $\frac{\text{Jod absorbiert}}{\text{Jod gebunden}}$  beträgt bei drei Wochen  $\frac{0,164}{0,0405} = 4,0$ , bei sechs Wochen  $\frac{0,182}{0,0461} = 3,9$ . Ebenso verschiebt sich das Verhältnis des absorbierten Jodes zu der Jod-frei-Konzentration bei längerer Behandlung ziemlich in gleichem Maße:

- 3 Wochen: Jod absorbiert: 0,164 g J<sub>2</sub>-frei-Konzentration: 0,935 g J<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>,
- 6 Wochen: Jod absorbiert: 0,182 g J<sub>2</sub>-frei-Konzentration: 0,918 g J<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>.

Nach drei Wochen beträgt der Quotient (bei reziprokerem Verhältnis) 9,0, nach sechs Wochen 9,8. Die Absorption des Jodes in der Seide folgt demnach dem Verteilungssatz. Das Jod wird von der Seide nicht oberflächlich adsorbiert, sondern absorbirt, d. h. gelöst, wie dies mikroskopisch auch die gleichmäßige Durchfärbung des Seidenfadens zeigt. Auf dieser festen Lösung beruht auch die Dauerhaftigkeit, mit der das Jod in der Seide bleibt, selbst bei mehrtagiger Lüftung, und die nachhaltige Wirksamkeit der jodierten Seide in den Wundstellen.

Da der wirksame Faktor für die Einwirkung der  $\text{KJ}_3$ -Lösung auf die Seide JOH sein dürfte, das durch Hydrolyse des  $\text{J}_2$  nach  $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{JOH} + \text{HJ}$  entsteht, wurde die Einwirkung von  $\text{KJ}_3$ -Lösung auf Seide bei Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  untersucht, das die JOH-Bildung begünstigt, indem es die HJ bindet.

Es wurden also weitere Versuchsreihen mit Zusatz von 0,25 g  $\text{NaHCO}_3$  pro 100 cm<sup>3</sup>  $n/10$   $\text{KJ}_3$  und demgegenüber unter Zusatz von 0,05 g HCl pro 100 cm<sup>3</sup>  $n/10$   $\text{KJ}_3$  angesetzt, um auch die Einwirkung in schwach saurer

Tabelle 1.

6wöchige Behandlung		
g Jod	g Seide	
0,180	1,2308	17,5 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Verlust
0,0461	1,2308	0,105 g AgJ
0,1955	1,2100	1,5 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Zunahme
0,352	1,2230	34 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Verlust
0,182	1,2230	1,76 cm <sup>3</sup> $n/10$ Thiosulfatverbrauch
0,3466	1,1720	32 cm <sup>3</sup> $n/10$ $\text{KJ}_3$ -Verlust
0,172		
0,1339		
0,0054		
0,1901		

Lösung zu untersuchen, und beide der Einwirkung in neutraler Lösung gegenübergestellt.

Tabelle 2. Dreiwöchige Behandlung mit:

je 100 cm<sup>3</sup>  $n/10$   $\text{KJ}_3$  je 100 cm<sup>3</sup>  $n/10$   $\text{KJ}_3$  je 100 cm<sup>3</sup>  $n/10$   $\text{KJ}_3$   
+ 0,25 g  $\text{NaHCO}_3$  + 0,05 g HCl

g Jod	g Jod	g Jod	
A 0,432	0,104	0,1664	
B 0,170	0,0306	0,0405	
C 0,428	—	0,1664	
D 0,547	0,287	0,335	
E 0,079	0,175	0,164	
F 0,549	—	0,324	
D-A	0,115	0,183	0,1686
A-B	0,262	0,0734	0,1259

Ein Vergleich der Werte zeigt, daß bei  $\text{NaHCO}_3$ -Zusatz die Menge des gebundenen Jodes beträchtlich erhöht wird um 0,170 — 0,04 = 0,13 g; die Seide (vom absorbierten Jod befreit) hat eine braungelbe Farbe angenommen. Erhöht ist auch die Menge des in der Flüssigkeit reduzierten Jodes um 0,262 g — 0,126 g = 0,136 g. Der Jodverbrauch durch Carbonatgehalt des Bicarbonats ist nicht zu berücksichtigen, weil er zu gering ist. Vermindert dagegen scheint die Menge des absorbierten

Jodes zu sein um  $0,168 - 0,115 \text{ g} = 0,0536 \text{ g}$ ; doch wahrscheinlich ist die Verminderung der Absorption nur eine Folge der durch die Jodsubstitution und Jodreduktion stark verminderten Konzentration der Lösung. D. h. also:  $\text{NaHCO}_3$  befördert die Substitution auf das Vierfache, die Reduktion auf das Zweifache.

Die Steigerung der Substitution durch  $\text{NaHCO}_3$ -Zusatz liegt ganz in der Richtung der bisherigen Beobachtungen<sup>4)</sup>, denn JOH besitzt außer der oxydierenden Wirkung auch eine stark jodierende gegen organische Substanzen, besonders in neutraler Lösung.

Bei Behandlung in schwach salzsaurer Lösung wird die Menge des absorbierten Jodes nicht geändert, wohingegen die Mengen des gebundenen und reduzierten Jodes kleiner sind. Wie die Gegenüberstellung der Resultate in bicarbonat-alkalischer, in neutraler und in saurer Lösung zeigt, ist die Absorption von Jod in allen drei Fällen die gleiche — wenn man die Verminderung der Absorption in bicarbonathaltiger Lösung als Folge der Konzentrationsverminderung ansehen darf, während die Substitution und Reduktion wesentlich voneinander verschieden sind. Die Absorption von Jod durch Seide scheint also mit den sonstigen Einwirkungen von  $n/10 \text{ KJ}_3$ -Lösung auf Seide in keinem direkten Zusammenhang zu stehen, sondern verläuft neben diesen Einwirkungen unbeeinflußt von ihnen.

Nach Entfernung des freien titrierbaren Jodes nimmt die Seide schon äußerlich eine andere Farbe an, sie wird braungelb. Diese Seide, die bis 17% Jod enthält, wurde mit unjodierter Seide verglichen.

### 1. Verhalten gegen Farbstofflösung.

Je 1 g von a nicht jodierter und b bei  $\text{NaHCO}_3$ -Zusatz jodierter und vom titrierbaren Jod befreiter Seide wurden 4 h mit je  $50 \text{ cm}^3$  einer Lösung von 0,05 g Rhodamin B auf 1 l Wasser behandelt und darauf die farbstoffärmeren Lösungen mit der Urlosung colorimetrisch verglichen — sowohl Lösung a wie Lösung b zeigen den gleichen Farbstoffverlust gegen die Grundlösung —, d. h. nicht jodierte und jodierte Seide nehmen gleich viel Rhodamin B auf. Die jodsubstituierte Seide zeigt also Farbstofflösung gegenüber das gleiche Bindungsvermögen wie unjodierte; der Farbton der gefärbten Seiden ist verschieden, jodiert kirschrot — nicht jodiert karmin.

Tabelle 3. Unjodierte Seide.

	I	$2e$	$\vartheta$	$\sin \vartheta$
1.	st.	17,0	8,5	0,148
2.	s. st.	20,9	10,45	0,182
3.	st.	24,8	12,4	0,214
4.	m.	30,9	15,5	0,267
5.	s. schw.	35	17,5	0,301
6.	s. s. schw.	40,5	20,3	0,347
7.	s. schw.	44,7	22,35	0,380

Bei  $\text{NaHCO}_3$ -Gegenwart jodierte Seide.

	I	$2e$	$\vartheta$	$\sin \vartheta$
1.	st.	17,0	8,5	0,148
2.	s. st.	20,9	10,45	0,182
3.	st.	24,6	12,3	0,214
4.	m.	30,9	15,5	0,267
5.	s. schw.	35	17,5	0,301
6.	s. schw.	40,3	20,15	0,344
7.	schw.	44,6	22,3	0,380

I = geschätzte Intensität.  $2e$  = Durchmesser des Interferenzringes.  
 $\vartheta$  = Glanzwinkel.

<sup>4)</sup> J. Bougault, Ann. Chim. Phys. (8) 15, 296 [1908]. V. Cofman, J. chem. Soc. London 115, 1049 [1919]. R. Kempf, im Houben: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl. 1930, III, S. 1187.

### 2. Vergleich der Röntgendiagramme.

Sowohl von unjodierter als auch von jodierter, vom titrierbaren Jod befreiter Seide wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht, indem ein Seidenklümpchen, also ungerichtete Seidenfäden, der Cu-Strahlung ausgesetzt wurde. Es wurde eine Kamera mit einlegbarem Filmzylinder mit Normaldurchmesser 57,3 mm verwendet, durch ein Nickelfilter (0,025) wurde die  $\text{Cu}_3$  beseitigt, die Belastung der Röhre betrug 35 KV bei 8 mA, die Belichtungszeit etwa 4 h.

Durch die Jodierung ist also keine Änderung der Interferenzringe eingetreten; vermutlich hat das Jod nicht den Interferenzen liefernden kristallisierten Teil der Seide angegriffen, sondern ist im amorphen Anteil substitutiv gebunden.

Seide besteht zum mindesten aus einem kristallisierten und einem amorphen Teil; der kristallisierte Teil, der gittermäßig geordnet ist, also im Röntgendiagramm die Interferenzen liefert, besteht aus einem Poly-glycyl-alanylpeptid derart, daß je vier aus Glycylalaninresten bestehende Hauptvalenzketten die Seide durchziehen<sup>5)</sup>, während der amorphe Teil aus undefinierten unregelmäßig gebauten Polypeptiden besteht, die die Kristallite einhüllen bzw. zwischen ihnen gelagert sind. Durch zweckmäßig geleiteten Abbau mit Hypobromit lassen sich nun, wie die Arbeiten von Goldschmidt und Strauß<sup>6)</sup> zeigen, die amorphen Teile abbauen, während der kristalline Teil, der bei Hydrolyse dann ziemlich reines Glykokoll und Alanin liefert, intakt bleibt. Zur Erzielung gleich starker Interferenzen im Röntgenbild benötigten sie kürzere Belichtungszeiten, d. h. die abgebauten Seide war reicher an kristallisierten Teilen, während die Grundsäuerung, verursacht durch die amorphen Teile, zurückging.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangte ich beim Abbau der Seide mit Jodsäure. Während neutrale Jodatlösung auch bei wochenlanger Behandlung auf Seide keine Einwirkung zeigt, greift schwach angesäuerte Jodatlösung, also  $\text{HJO}_3$ , die Seide stark an, sie wird brüchig und zerfällt schließlich zu Pulver, während sich in der Lösung mehr und mehr freies Jod abscheidet; 100 cm<sup>3</sup> einer 5%igen Lösung von  $\text{NaJO}_3$ , mit 2 cm<sup>3</sup> HCl angesäuert, wurden mit 1 g Seide 2, 4, 6 bis 12 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt — nach 3 Monaten ist alles Jodat zu Jod (bzw. HJ) reduziert, und die Seide, zu Pulver zerfallen, hat ein Viertel ihres Gewichtes verloren. Schneller läßt sich der Abbau durch Erwärmen erzielen. Für unsere Zwecke werden etwa 5 g Seide mit 100 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Natriumjodatlösung, die mit 3 cm<sup>3</sup> konz. HCl angesäuert wird, etwa 1 h erwärmt; dadurch wird die Seide so weit angegriffen, daß ihr Gefüge gerade noch zusammenhält, sie zerfällt noch nicht in Pulver. Diese abgebauten Seide wird solange mit Wasser ausgekocht — anfangs unter Zusatz einiger Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  —, bis sie nicht mehr sauer reagiert; die letzte Auskochung erfolgt unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Von dieser abgebauten Seide und von nicht abgebauter Faser wurden unter gleichen Bedingungen Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Ein Vergleich der Röntgenbilder zeigt, daß durch den Jodabbau vorwiegend die amorphen Teile der Seide angegriffen werden, wie beim Hypobromitabbau nach Goldschmidt; denn bei gleichen Belichtungszeiten treten die Interferenzen der abgebauten Seide schärfer hervor, da die Grundsäuerung abgenommen hat, ein Zeichen dafür, daß weniger amorphe Substanz in der Seide vorhanden ist.

Man hat also in der abgebauten Seide ein Produkt in den Händen, das reicher an kristallisierten Teilen —

<sup>5)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1932 [1928].

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 471, 1 [1929]; 480, 263 [1930].

Glycylalanylpeptiden — und ärmer an amorphen Teilen ist; das Verhalten dieser abgebauten Seide gegenüber KJ<sub>3</sub>-Lösung, verglichen mit gewöhnlicher Seide, muß zeigen, welcher Teil der Seide, der kristallisierte oder der amorphe, mit der KJ<sub>3</sub>-Lösung in Reaktion tritt oder ob beide in gleichem Maße beteiligt sind.

Tabelle 4.

Dreiwochige Behandlung von je 1 Gramm abgebauter Seide.

mit je 100 cm<sup>3</sup> n/10 KJ<sub>3</sub> mit je 100 cm<sup>3</sup> n/10 KJ<sub>3</sub>  
+ 0,25 g NaHCO<sub>3</sub>

	g Jod	g Jod
A	0,0364	0,113
B	0,0080	0,0108
C	0,0486	0,107
D	0,167	0,237
E	0,110	0,0976
F	0,161	0,239
D—A	0,1306	0,124
A—B	0,0284	0,1022

Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten nicht abgebauter Seide (s. Tab. 2) zeigt, daß die abgebauten Seide erheblich weniger mit KJ<sub>3</sub>-Lösung in Reaktion tritt; die Substitution und Reduktion abgebauter Seide beträgt nur ein Viertel bis ein Fünftel des Bindungs- und Reduktionsvermögens nicht abgebauter Faser. Auch die Farbänderung durch Jodsubstitution von Hellgelb nach Braungelb, die die nicht abgebauten Faser zeigt, bleibt hier aus, die abgebauten jodierte Faser zeigt nach der Entfernung des freien Jodes den gleichen hellen Farbton wie vorher. Die Absorption dagegen nimmt nur wenig ab, etwa um ein Viertel. Die Absorption von Jod in Seide wird demnach sowohl vom amorphen als auch vom kristallinen Teil der

Seide bewirkt, während die chemischen Reaktionen des Jodes fast ausschließlich den amorphen Teil angreifen. Wie schon oben angedeutet, besteht also offenbar zwischen der Jodabsorption der Seide und irgendwelchen chemischen Reaktionen zwischen Jod und Seide kein Zusammenhang.

Auch ein Bicarbonatzusatz wirkt bei abgebauter Seide nicht steigernd auf die Jodabsorption. Besonders wesentlich ist, daß auch die Menge des gebundenen Jodes kaum zunimmt, ein Beweis dafür, daß die Teile der Faser, die Jod zu binden imstande sind, durch den Abbau zum größten Teile wegoxydiert sind; die Werte für das Jodreduziert sind größer geworden, doch muß berücksichtigt werden, daß ein gewisser Carbonatgehalt des NaHCO<sub>3</sub> jodverbrauchend wirkt. Auch die Menge des absorbierten Jodes ist durch den Bicarbonatzusatz nur wenig kleiner geworden, ein weiterer Hinweis dafür, daß durch den Bicarbonatzusatz wohl die chemischen Wechselwirkungen zwischen Seide und Jod beeinflußt werden, kaum aber die Absorption.

### Zusammenfassung.

Tussaliseidenfaser besitzt die Fähigkeit, Jod in nennenswertem Maße zu absorbieren; daneben treten chemische Wechselwirkungen zwischen Jod bzw. JOH und den amorphen Teilen der Seidenfaser auf, es wird Jod gebunden und reduziert; durch Bicarbonatzusatz lassen sich diese chemischen Einwirkungen, Jodsubstitution und Jodreduktion, steigern. Werden durch Behandlung mit angesäuertem Jodat die amorphen Teile der Seide abgebaut, so verschwinden auch die chemischen Reaktionen zwischen Jod und Faser, während die Jodabsorption ziemlich die gleiche bleibt. [A. 121.]

## Über die spontane Zersetzung von Ammonnitratschmelzen<sup>1)</sup>.

Von Dr. HEINRICH TRAMM und Dr. HERMANN VELDE.

(Eingeg. 27. August 1934.)

Aus dem Laboratorium der Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten.

Die Zersetzung von Ammonnitrat bei hohen Temperaturen ist wegen ihres technischen Interesses verschiedentlich untersucht worden. In einer ausführlichen Arbeit der Chemisch-Technischen Reichsanstalt aus dem Jahre 1928 wird nachgewiesen, daß geringe Mengen von Chloride bei 175° beschleunigend auf die Ammonnitatzersetzung einwirken. Diese Beschleunigung durch Chloride ist schon von *Saunders*<sup>2)</sup> beschrieben worden, der es auf Grund einer Arbeit von *Veley*<sup>3)</sup> für möglich hält, daß die Anwesenheit freier Säure bei der katalytischen Beschleunigung des Ammonnitatzersetzung durch die Chloride eine Rolle spielt. Leider hat *Saunders* nur die Temperaturgebiete über 190° untersucht, die technisch kaum interessant sind.

Da in verschiedenen Stickstoffwerken Zersetzung von Ammonnitatschmelzen schon bei den technisch gebrauchten Temperaturen von 140—150° beobachtet wurden, die mit den bisher bekanntgewordenen Tatsachen nicht zu erklären waren, so haben wir den Gegenstand der katalytischen Beschleunigung der Ammonnitatzersetzung erneut untersucht.

Um die Versuchsanordnung möglichst den betrieblichen Verhältnissen anzupassen, wurden für die Versuche verhältnismäßig große Mengen Ammonnitrat (etwa 5 kg) angewendet. Das Ammonnitrat wurde in eisernen

oder in Steinzeuggefäßen geschmolzen, die sich in einem Salzbad-Thermostaten befanden. Die Temperatur der Schmelze wurde mit einem Temperaturschreiber gemessen. Die Salzbadtemperatur wurde jeweils auf etwa 1—2° konstant gehalten.

### 1. Versuche mit chlorfreiem Ammonnitrat.

Ein technisches Ammonnitrat, das bei Auflösen von 10 g in 100 cm<sup>3</sup> Wasser mit Silbernitrat nur eine eben bemerkbare opalisierende Trübung gab, wurde bei 145° eingeschmolzen. Das zuerst schwach alkalisch, entsprechend 0,0034% NH<sub>3</sub>-Gehalt, reagierende Nitrat wies nach 48 h einen Gehalt von 0,016% freier Salpetersäure auf, der nach 67 h auf 0,044% und nach 91 h auf 0,090% stieg. Zersetzungerscheinungen unter Gasentwicklung waren nicht zu beobachten. Daraufhin wurde die Temperatur des Bades für 24 h auf 175° gesteigert, ohne daß Zersetzung eintrat; ebenso konnte bei Wiederholung der Versuche mit 0,2% freier Säure Anfangsgehalt keine Zersetzung beobachtet werden. Chlorfreies Ammonnitrat, selbst wenn es bei langem Stehen im Schmelzzustand durch langsame Ammoniakabspaltung sauer geworden ist, zeigt keine technisch bedenkliche Zersetzungerscheinung.

### 2. Versuche mit chlorhaltigem Ammonnitrat.

a) Säurefrei. In der gleichen Versuchsanordnung wurde ein technisches Ammonnitrat, dem 0,1% Chlor in Form von Ammonchlorid zugefügt war, ge-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu *H. Gockel*, diese Ztschr. 47, 555 [1934].

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. London 121, 698 ff. [1922].

<sup>3)</sup> Chem. News 41, 299 [1883].