



einander zu trennen. Diese Trennung läßt sich am leichtesten beim chinesischen Holzöl vornehmen, weil die Polymerisationsprodukte ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Gel bilden. Bei einem hier vorgenommenen Versuch wurde das Holzöl in einer Kohlensäureatmosphäre auf 280° erhitzt und nach dem Gerinnen noch etwa eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde in feiner Verteilung zunächst mit Aceton, dann mit Benzol und schließlich mit Alkohol extrahiert. Die beiden letzteren lösten nur noch wenig. Der unlösliche Rückstand (50—60% des Holzöls) wurde verseift, die abgeschiedenen Säuren waren im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nicht kristallinisch, sondern dickölig und hatten das Molekulargewicht 560, bestimmt nach Rast in Campher und 440, bestimmt nach Beckmann in Eisessig, im Mittel also 500.

Schwieriger als beim Holzöl liegen die Verhältnisse beim Leinöl. Dieses wird unter normalen Umständen beim Erhitzen nicht fest. Es entstehen beträchtliche Mengen freier Fettsäuren, welche die Gelbildung verhindern. Man gelangt jedoch zum Ziele, wenn man durch das Leinöl während des Erhitzens auf 280—300° einen lebhaften Kohlensäurestrom hindurchleitet; die Kohlensäure reißt einen Teil der sich bildenden Fettsäuren mit sich fort. Aus der entstehenden Gallerte wird das unveränderte Öl durch wiederholtes Behandeln mit einem Gemisch von Benzol und Aceton ausgezogen (wobei allerdings auch ein Teil des Gels in Lösung geht); der unlösliche Rückstand wird verseift. So erhält man dickölige Fettsäuren, für deren Molekulargewicht nach Rast der Wert 574, nach Beckmann in Eisessig der Wert 460, im Mittel also 517 gefunden wurde. (Normale Fettsäuren haben Molekulargewicht 280.)

Damit ist erwiesen, daß beim Erhitzen fetter Öle wahre Polymere entstehen, die durch Alkali nicht depolymerisiert werden. Pseudopolymere bilden sich im günstigsten Falle in geringer Menge als Nebenprodukt. Die von Salvay aufgestellten Gleichungen I und II (siehe oben) kennzeichnen also nicht den wesentlichen Verlauf der Polymerisation.

Nach Formel III nimmt Salvay an, daß die hohen Molekulargewichte polymerisierter Öle (Glyceride) dadurch bedingt werden, daß sich zwei Moleküle eines Diglycerides unter Verätherung, also durch Sauerstoffbindung, aneinanderreihen. Er hat versucht, diese Annahme durch den Nachweis von Diglycerin in der Verseifungslauge polymerisierter Öle zu stützen, aber ohne jeden Erfolg. Auch der Nachweis, daß polymerisierte Öle mehr Sauerstoff enthalten als nicht polymerisierte, konnte von Salvay nicht erbracht werden. Hier wurde geprüft, ob Mono- oder Diglyceride in polymerisierten Ölen feststellbar sind. Zu diesem Zwecke wurde ein durch Erhitzen stark eingedicktes Leinöl (Buehdrukerfirma) acetyliert und die Acetylzahl ermittelt. Der gefundene Wert (16) konnte durch niedere Glyceride, aber auch durch Oxysäuren bedingt sein. Um hierüber eine Entscheidung herbeizuführen, wurden aus dem Öl die Fettsäuren abgeschieden und deren Acetylzahl bestimmt. Sie lag nur wenige Einheiten niedriger als die Acetylzahl des Öles,

war also auf Oxysäuren zurückzuführen. Hiernach haben sich nennenswerte Mengen von Mono- oder Diglyceriden nicht nachweisen lassen, zumal die geringe Differenz der Acetylzahlen auch durch den Verlust wasserlöslicher Fettsäuren beim Ausköchen der acetylierten Säuren bedingt sein kann. Die dritte Salvaysche Gleichung trägt also den tatsächlichen Verhältnissen nicht genügend Rechnung. Dagegen ist das hohe Molekulargewicht erhitzter Öle ohne weiteres verständlich bei extramolekularer Polymerisation im Sinne meiner obigen Ausführungen, unter Bildung von Kohlenstoffvierringen.

Neuerdings hat zur Polymerisationsfrage H. Wolff Stellung genommen⁵⁾. Nach seiner Auffassung findet bei der Verdickung fetter Öle unter dem Einfluß der Hitze eine eigentliche Polymerisation überhaupt nicht statt.

Zur Begründung seines Standpunktes führt Wolff an, die in der Literatur vorliegenden hohen Molekulargewichte seien in Benzol und ähnlichen sauerstofffreien Lösungsmitteln bestimmt, in denen leicht Aggregatbildung erfolge; seine in Campher nach dem Rastschen Verfahren vorgenommenen Bestimmungen hätten niedrige, gegen Polymerisation sprechende Werte ergeben. Wolff hat offenbar übersehen, daß die von mir in der ersten Mitteilung⁶⁾ aufgeführten Molekulargewichte, behufs Vermeidung der angeführten, lange bekannten Fehlerquelle, in Phenol und Benzoesäureanhydrid, bei den Fettsäuren in Eisessig bestimmt wurden. Wolff geht also von irrgigen Voraussetzungen aus. Die gemäß obigem aus Holzöl- und Leinölgel abgeschiedenen Säuren wurden sowohl in Campher wie in Eisessig geprüft. In beiden Fällen wurde verdoppeltes Molekulargewicht gefunden. Hiernach ist Polymerisation beim Erhitzen von Lein- und Holzöl sicher bewiesen. Übrigens haben auch schon A. Grün und F. Wittka betont⁷⁾, daß die Wolffsche Auffassung des Polymerisationsvorganges nicht haltbar sei.

Über die Versuche von H. Finger¹⁾ zur Darstellung von Cyanurtriazid.

Von ERWIN OTT.

(Eingeg. 19./1. 1925.)

In einer sehr eingehenden Untersuchung über die Darstellung und die Eigenschaften des Cyanurtriazids hat der Verfasser in Gemeinschaft mit E. Ohse²⁾ den sicheren Nachweis erbracht, daß das von H. Finger unter dem Namen „Cyanurtriazid“ beschriebene, aber durch keine Analyse als Triazid identifizierte Präparat ein Gemisch von hauptsächlich Dihydrazidocyanur monooxazid mit Monohydrazido triazid gewesen ist, und daß dieses Gemisch Triazid überhaupt nicht oder nur in ganz unwesentlicher Menge enthalten hat. Wenn daher L. Wöhler³⁾ in einem Vortrag H. Finger die Auffindung des

⁵⁾ Z. ang. Ch. 37, 729 [1924].

⁶⁾ Z. ang. Ch. 33, 231 [1920].

⁷⁾ Z. d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 375 [1924].

¹⁾ H. Finger, J. pr. Ch. [2] 75, 103, 104 [1907].

²⁾ E. Ott und E. Ohse, B. 54, 180, 186 [1919].

³⁾ L. Wöhler, Z. ang. Ch. 35, 548 [1922].

„unreinen“ Cyanurtriazids zuschreibt, so entspricht das bereits nicht völlig den Tatsachen.

Die Legendenbildung schreitet aber fort, indem in einer soeben erschienenen Experimentalarbeit von H. Kast und A. Haid¹⁾ bereits von der Herstellung des Cyanurtriazids durch H. Finger als erstem die Rede ist. Ich muß dagegen auf das entschiedenste Verwahrung einlegen und die Priorität der Auffindung des Cyanurtriazids ausdrücklich und restlos auf die 1919 in Gemeinschaft mit E. Ohs e durchgeführte Untersuchung zurückführen, so sehr es mir im übrigen auch fernliegt, an der durch eine vorbildliche Sachlichkeit und Sorgfalt ausgezeichneten Experimentalarbeit von H. Kast und A. Haid sonst Kritik üben zu wollen. [A. 10.]

Münster in Westf., den 17. Januar 1925.

Chemisches Institut der Universität.

Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Böden auf colorimetrischem Wege.

Von H. NIKLAS und A. HOCK.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Hochschule
Weißenstephan.

(Eingeg. 4/10. 1924.)

Das Standardverfahren aller colorimetrischen Messungen ist das elektrometrische mit Hilfe des Wasserstoffionenkonzentrationsapparates unter Benutzung von gasförmigem Wasserstoff oder unter Verwendung von Chinydron, das in letzter Zeit nach den Billmannschen grundlegenden Versuchen mehr und mehr auch für die Untersuchung der Böden auf Reaktion angewandt wird. Massenuntersuchungen konnten auf elektrometrischem Wege nach der bisherigen Methode wegen der zeitraubenden Messung kaum ausgeführt werden; nach der Chinydromethode ist dies eher möglich, da eine Messung nur einige Minuten in Anspruch nimmt, und mehrere Böden gleichzeitig nebeneinander gemessen werden können. Trotzdem bleibt als einfacheres und zweckmäßigeres Meßverfahren das colorimetrische mit Indicatoren bestehen und ist zurzeit für viele Institute noch das einzige zur Anwendung gelangende, da bekanntlich die elektrometrische Apparatur nicht gerade billig ist, und auch entsprechend geschultes Personal dazu benötigt wird. Für wissenschaftliche Arbeiten ist zweifellos das elektrometrische Meßverfahren unentbehrlich. Im hiesigen Institut haben wir eingehende vergleichende Untersuchungen des colorimetrischen zum elektrometrischen Meßverfahren angestellt, worüber hier einiges mitgeteilt sei.

Die colorimetrische Methode beruht darauf, daß geeignete Farbstoffe in ihrer Lösung durch verschiedene Wasserstoffionenkonzentration ihre Farbe ändern. Die Indicatoren, die selbst entweder schwache Säuren oder Basen sind, besitzen im undissoziierten Zustande eine andere Farbe als im mehr oder weniger dissozierten. Die Dissoziation wird nun durch die Wasserstoffionenkonzentration bedingt; über die theoretischen Zusammenhänge der Indicatorenlehre sei auf die vorzügliche Literatur von N. Bjerum — Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titration — und Kolthoff — die Farbindicatoren — verwiesen.

Für die colorimetrischen Bodenmessungen benutzen wir einfarbige und mehrfarbige Indicatoren. Erstere schlagen von einer bestimmten Farbe in farblos um — innerhalb dieser Grenzgebiete wechselt nur die Farbtiefe. Der bekannteste Vertreter in dieser Gruppe ist Phenol-

phalein. Die mehrfarbigen Indicatoren dagegen wechseln in ihrem Anwendungsbereich sowohl Farbnuance wie Farbtiefe. Hierher gehört z. B. das in der Titrimetrie bekannte Methylrot. Als geeignete einfarbige Indicatoren zu p_H -Bodenmessungen haben sich die Nitrophenole erwiesen, die leider zu wenig gegenüber den mehrfarbigen verwendet werden, trotzdem sie an Genauigkeit diesen kaum nachstehen und an Haltbarkeit ihnen überlegen sind. Für die Bodenuntersuchung genügen folgende vier Nitrophenole:

1. α -Dinitrophenol p_H 2,8—4,4 (bei 2,8 farblos — 4,4 intensiv gelb).
2. γ -Dinitrophenol p_H 4,0—5,4 (bei 4,0 farblos — 5,4 intensiv gelb).
3. p-Nitrophenol p_H 5,4—7,0 (bei 5,4 farblos — 7,0 intensiv gelb),
4. m-Nitrophenol p_H 6,8—8,4 (bei 6,8 farblos — 8,4 intensiv gelb).

Diese Indicatoren wurden von Michaelis¹⁾ der Wasserstoffionenkonzentrationsmessung zugänglich gemacht und sind unter dem Namen Michaelis'sche Dauerreihen im Gebrauch. Für genauere Untersuchungen empfiehlt es sich, diese Dauerreihen selbst herzustellen, da es wichtig ist, daß die Stammlösungen, die für die Untersuchung verwendet werden, die gleichen sind, mit der die Standarddauerreihen, die zum Messen dienen, hergestellt werden. Verfasser konnte nämlich Unterschiede bis zu 0,2 p_H Einheiten zwischen fertig bezogenen und selbst hergestellten Reihen feststellen. Ausschlaggebend für gute Stammlösungen ist es auch, diese möglichst bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen, denn es wurde beobachtet, daß die Lösungen beim stärkeren Erwärmen oder gar Erhitzen, sich in ihrer Farbe verändern. Die Intensität der Farbe nimmt zu. Vor allem ist es das α -Dinitrophenol und das p-Nitrophenol. Da sich die Nitrophenole in kaltem Wasser schwer lösen, so erhitzt oder erwärmt man gar zu leicht, ohne zu ahnen, welche Veränderungen in der Farbe dadurch hervorgerufen werden. Gelindes Erwärmen ist belanglos. Michaelis¹⁾ gibt auch für m-Nitrophenol Lösen unter Erwärmen an. Die Michaelis-Reihen sind äußerst beständig gegen Licht. Wenn sie außer Gebrauch stets im Dunkeln aufbewahrt werden, sind sie fast unbeschränkt haltbar. An Reihen, die seit zwei Jahren schon hergestellt sind, konnte bei öfterem Nachprüfen keine Veränderung festgestellt werden.

Die Herstellung dieser einfarbigen Reihen geschieht nicht mit Lösungen von genau bekannter p_H aus Puffergemischen, sondern durch Verdünnung in alkalischer Lösung. Die Stammlösung selbst wird mit destilliertem Wasser hergestellt. Die nähere Anleitung darüber findet man in Michaelis, Praktikum der physikalischen Chemie.

Neben diesen einfarbigen Nitrophenolindicatoren sind seit letzterer Zeit mehrfarbige in Gebrauch, die von Clark und Lubs stammen. Die wichtigsten und für p_H -Messungen in Bodenlösungen ausreichend sind folgende:

	Farbumschlag
1. Bromphenolblau	p_H 3,0—4,6 (gelb—blau),
2. Methylrot	" 4,5—6,3 (rot—gelb)
3. Bromkresolpurpur	" 5,0—6,8 (gelb—violett)
4. Bromthymolblau	" 6,0—7,6 (gelb—blau)
5. Phenolrot	" 7,0—8,5 (gelb—rot)

¹⁾ Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1922 — Praktikum der physikalischen Chemie 1922. — Wochenschrift f. Brauerei, Mai 1921.