

Lüttich, und neuerdings auch dem nordafrikanischen Phosphatgebiete, von dem hauptsächlich die niedrigprozentigen Sorten verarbeitet werden. Daneben werden auch deutsche Phosphate aus dem Gebiet der Lahn, des Harzes, Bayern und Bentheim verarbeitet. Gleich zu Beginn des Krieges war unter tatkräftiger Förderung des Preußischen Landwirtschaftsministeriums, namentlich des Geh. Oberregierungsrats, späteren Staatssekretärs Dr. Ramm der deutsche Phosphat-



Fig. 10. Gesamtansicht des Werkes Porz a. R.

bergbau an den genannten Stellen, der überall schon seit Jahrzehnten eingestellt war, wieder aufgenommen und zu diesem Zweck die Kriegsphosphat-Gesellschaft gegründet worden, die spätere Deutsche Phosphatgewinnungs-Gesellschaft in Limburg. Nachdem während des Krieges die deutschen Phosphate fast ganz auf Superphosphat verarbeitet worden waren, wozu sie wegen ihres Gehaltes

Trotz der schwierigen Zeitverhältnisse ist es in den hinter uns liegenden Jahren gelungen, eine Organisation zur Herstellung des neuen Düngemittels aufzubauen und die Fabrikation zu entwickeln, wenn auch schwere Störungen infolge der Unmöglichkeit, die benötigten Roh- und Hilfsstoffe sowie die maschinellen Einrichtungen rechtzeitig zu beschaffen, nicht ausgeblieben sind und die Qualität des Produktes — wie es übrigens auch bei den alteingeführten Düngemitteln der Fall war — zeitweise dadurch beeinträchtigt wurde. Nachdem diese Schwierigkeiten jetzt behoben sind, dürfte im Rhenania-phosphat ein Phosphorsäure-Düngemittel vorliegen, das den höchsten Anforderungen genügt.

Die günstigsten Erfahrungen der praktischen Landwirtschaft haben dem Produkte bereits einen bedeutenden Absatz verschafft, der insgesamt bald 10.000.000 Zentner erreicht haben wird. Möge das neue Alkaliphosphorsäure-Düngemittel immer mehr die Beachtung und Wertschätzung finden, die es auf Grund seiner Eigenschaften verdient!

Dieses Geleitwort möchte ich nicht schließen, ohne einer Anzahl treuer Mitarbeiter bei der wissenschaftlichen Ausarbeitung und technischen Durchführung des Verfahrens mit Dank Erwähnung getan zu haben, die — ungeachtet der schweren Zeiten — durch ihre Tatkraft und ausdauernde Hingabe zu dem schließlichen Erfolge beigetragen haben.

Es sind dies die Herren Dipl.-Ing. Kayser († 1914 für das Vaterland), Dr. H. Brenek, Dr. F. Falco und Dipl.-Ing. C. Clar.

[A. 23.]

Die Polymerisation fetter Öle.

2. Mitteilung.

Von Prof. Dr. J. MARCUSO Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 8./8. 1922.)

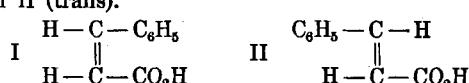
In der früheren Mitteilung¹⁾ sind die wichtigsten Polymerisation fetter Öle bedingenden Faktoren, Erhitzen, Lufteinleiten, Aluminium- und Eisenchlorid behandelt. Weiterhin kommt als bedeutsames Agens das Licht in Betracht. In Glasflaschen dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzte Öle werden selbst bei völligem Luftabschluß mit der Zeit dicker, die Jodzahl sinkt, das spezifische Gewicht steigt; sie erleiden eine intramolekulare Polymerisation, indem sich je zwei ungesättigte Fettsäureradikale eines und desselben Glycerides unter Bildung eines Vierringes zusammenschließen. Weit schneller als das zerstreute Tageslicht wirkt ultraviolette Bestrahlung. Man hat von diesem Hilfsmittel auch technisch Gebrauch gemacht bei der Herstellung der sogenannten Uviolöle nach dem Gentheschen Verfahren²⁾.

Abweichend von den übrigen fetten Ölen verhält sich nach Literaturangaben unter Einwirkung des Lichtes das chinesische Holzöl. Es wird nach Cloez³⁾, auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, allmählich fest und bildet eine weiße, bei 32° schmelzende Masse, welche nach Normann⁴⁾ nicht als ein Polymerisationsprodukt angesprochen werden kann, da Jod- und Verseifungszahl fast unverändert bleiben. Die aus dem festgewordenen Holzöl abscheidbare Fettsäure schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren bei 71° und wird als β -Eläostearinsäure bezeichnet; sie ist der im unbelichteten Holzöl vorkommenden α -Eläostearinsäure vom Schmelzpunkt 48° isomer.

Eine erneute Prüfung dieser Verhältnisse hat folgendes ergeben: Der Schmelzpunkt des festgewordenen Holzöles läßt sich nicht auf 32° begrenzen, er ist schwankend, je nach Art und Intensität der Belichtung. Die Masse ist nicht einheitlich, läßt sich vielmehr durch Behandeln mit Aceton in zwei Hauptbestandteile zerlegen. Das Lösliche besteht im wesentlichen aus unverändertem Öl, der unlösliche Teil stellt das eigentliche Belichtungsprodukt dar, das durch Umkristallisieren aus heißem Aceton gereinigt werden kann. Der auskristallisierende Körper war β -Eläostearin vom Schmelzpunkt 61°. Unlöslich in heißem Aceton blieben geringe Mengen eines unschmelzbaren Produktes, das von keinem Fettlösungsmittel aufgenommen wurde.

Aus dem β -Eläostearin erhält man nach dem Verseifen ohne weiteres die hochschmelzende β -Eläostearinsäure, während man bisher, weil man vom festgewordenen Holzöl ausging, erst mehrfach umkristallisieren mußte, um die beträchtlichen Mengen anhaftender α -Säure zu entfernen.

Die Bildung der β -Eläostearinsäure verläuft, unter der Einwirkung des Lichtes, in gleicher Weise wie die Umwandlung von Allozimtsäure in gewöhnliche Zimtsäure, unter sterischer Umlagerung. Allozimtsäure hat die Konfiguration I (cis), gewöhnliche Zimtsäure die Konfiguration II (trans).



Erfahrungsgemäß sind die durch Lichtwirkung entstehenden (energiärmeren) Säuren trans-Säuren.

Man wird daher schließen, daß die β -Eläostearinsäure die trans-Form, α -Eläostearinsäure die cis-Form aufweist.

Die Analogie zwischen Zimtsäure und Eläostearinsäure geht noch weiter. Zimtsäure bildet bei fortschreitender Belichtung, unter Zu-

¹⁾ Angew. Chem. 33, 231 [1920].

²⁾ Farbenzeitung 13, 212 [1907].

³⁾ Compt. rend. 81, 469 [1875].

⁴⁾ Chem. Ztg. 31, 188 [1907].

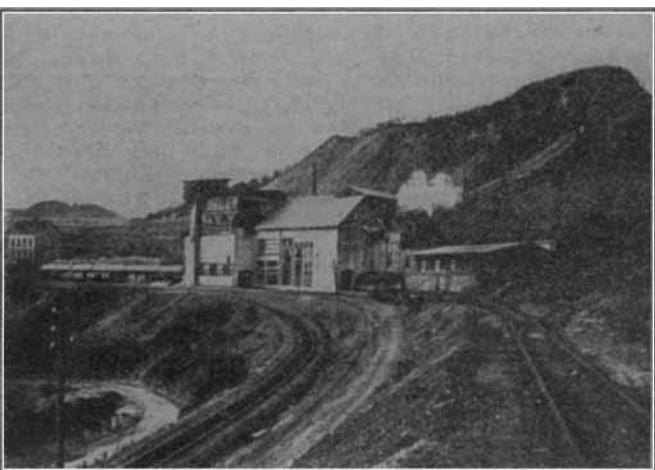


Fig. 11. Phonolithgewinnung im Brohltal, Bruch Brenk.

an Eisen, Tonerde und Wasser gar nicht geeignet waren, wurde dann seit 1919 die Hälfte, später die ganze Produktion, welche übrigens maximal nur 30 000 Tonnen jährlich betrug, dem Phosphatwerk Porz zugewiesen. Nach der inzwischen erfolgten Auflösung der Deutschen Phosphatgewinnungs-Gesellschaft m. b. H. führt jetzt Rhenania die beiden wichtigeren und größten Betriebe weiter fort, nämlich den



Fig. 12. Phosphatgrube Wolfersberg a. Lahn.

Tiefbaubetrieb Wolfersberg a. d. Lahn, wo mittels Maschinen-schächte auf einer 60- und 90-m-Sohle ein größeres zusammenhängendes Vorkommen gefördert wird mit einem Gehalt von etwa 40% Tricalciumphosphat (Fig. 12), sowie den Betrieb Amberg i. Bayern, wo im Tagebau und Stollenbetrieb ein stark eisen- und tonerdehaltiges Phosphat mit etwa 35—40% abgebaut wird.

sammenschluß von zwei Molekülen, Truxillsäure. In ähnlicher Weise läßt sich die Eläostearinsäure polymerisieren. Zwar haben Versuche mit der freien β -Eläostearinsäure bisher nicht zum Ziele geführt, das Glycerid geht aber mit großer Leichtigkeit, beim Liegen an der Luft oder im belichteten zugeschmolzenen Glasrohr, also bei Abwesenheit von Sauerstoff, in das Polymere über. Im Glycerid sind mehrere Säurereste im gleichen Molekül vereinigt, daher sind hier die Polymerisationsbedingungen besonders günstig. Das polymere β -Eläostearin ist unschmelzbar und unlöslich in Fettlösungsmitteln; es ist identisch mit dem oben bereits erwähnten, selbst in heißem Aceton unlöslichen Bestandteil des im Lichte festgewordenen Holzöls. Daß sich das Polymere bei der unmittelbaren Belichtung des Holzöls zumeist nur in geringer Menge bildet, ist erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß infolge des Festwerdens der Durchgang der Lichtstrahlen gehemmt wird. Führt man aber die Bestrahlung des Holzöls im Sommer bei großer Sonnenwärme aus (Temperatur über 32°), so nimmt die Menge des Polymerisationsproduktes mehr und mehr zu.

Das rohe Polymerisationsprodukt wird, um anhaftende Reste des Monomeren zu entfernen, im Soxhlet erschöpfend mit Aceton extrahiert. Versetzt man jetzt den unlöslichen Rückstand, so erhält man nach dem Ansäuern eine nicht mehr kristallinische, sondern dickliche bis weichharzige Fettsäure, deren Jodzahl nur etwa ein Viertel so groß ist wie diejenige der Eläostearinsäure, während sich das Molekulargewicht nahezu verdoppelt hat. Das spezifische Gewicht ist größer als 1. In dem isolierten Körper liegt der erste Vertreter einer Reihe von polymeren Fettsäuren vor.

Nach den geschilderten Verhältnissen kann von einer Ausnahmestellung des Holzöls hinsichtlich des Verhaltens bei der Polymerisation nicht mehr die Rede sein.

Die Eigenschaft des Holzöls, sich unter dem Einfluß des Lichtes erst zu isomerisieren und dann erst zu polymerisieren, macht sich auch beim Eintrocknungsprozeß geltend. Streicht man Holzöl in dünner Schicht auf Glasplatten auf, so beobachtet man schon nach einigen Stunden das Anschließen eisblumenartiger Kriställchen, welche allmählich die ganze Masse durchsetzen und aus β -Eläostearin bestehen.

Diese Kristalle verhindern ein scharfes Durchrocknen des Überzuges, der infolgedessen auch leicht abreibbar ist. Für Zwecke der Lackindustrie wird das Holzöl in der Regel zunächst auf höhere Temperatur erhitzt; das hierdurch entstehende Polymere vermag natürlich nicht mehr in β -Eläostearin überzugehen, es bildet einen gleichmäßigen elastischen Film.

Die beim Eintrocknen fetter Öle erfolgende Polymerisation verläuft intramolekular. Daneben findet beträchtliche Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von Oxsäuren und flüchtigen Zersetzungspprodukten statt. Der Film enthält unverändertes Öl, freie Fett- und Oxsäuren, neutrale Polymerisations- und Oxydationsprodukte, die teils in Sol-, teils in Gelform vorliegen.

Dem Übergang der Sol- in die Gelform ist, wie schon Slansky⁵⁾ betont hat, erhöhte Bedeutung beizumessen. Der Eintrocknungsprozeß ist daher ebenso wie der von mir in der ersten Mitteilung geklärte Vorgang bei der Holzölgerinnung nicht nur vom analytischen, sondern auch vom kolloidchemischen Standpunkt aus zu beurteilen. [A. 202.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Kommerzienrat G. Boehringer und Fabrikant Schuler, beide in Göppingen, wurden von der Technischen Hochschule Stuttgart, und Geh. Bergrat Prof. B. Osann, Clausthal, von der Technischen Hochschule Breslau die Würde eines Dr.-Ing. e. h. verliehen; Geh. Reg.-Rat Prof. der Chemie Dr. R. Willstätter wurde von der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt zum Ehrendoktor ernannt.

Es wurden berufen: Dr. J. Frank, Privatdozent für Physik an der Universität Erlangen, zum etatsmäßigen a. o. Prof. an der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei in Weihenstephan; J. Lizar, em. o. Prof. an der Hochschule für Bodenkultur in Wien, zum o. Prof. der kosmischen Physik und des Erdmagnetismus an der Karls-Universität Prag; Prof. K. N. Moß auf den Lehrstuhl für Kohlenbergbau und Metallurgie an der Universität Birmingham; Dr. H. Rau, a. o. Prof. an der Technischen Hochschule Hannover, als o. Prof. für Physik an die Technische Hochschule Darmstadt, zum Nachfolger des am 1. 10. in den Ruhestand tretenden Geh. Hofrat Prof. Dr. K. Schering.

Gestorben sind: Geh.-Rat Dr. Fr. Nobbe, ehemals Prof. der Chemie und Botanik an der Forstakademie Tharandt, im 92. Lebensjahr zu Tharandt. — Prof. A. Shmith, Vorstand der chemischen Abteilung an der Columbia Universität, zu Edinburgh.

Neue Bücher.

Leitfaden der quantitativen Analyse. Von Dr. F. Hahn, Prof. an der Universität Frankfurt a. M. Mit 34 Textfig. u. 7 Tafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig. VIII u. 230 S.

M 240, geb. M 300

Das Buch ist vom Verfasser auf Anregung der Verlagsbuchhandlung in der Absicht verfaßt worden, mit dem Leitfaden ein Buch zu

⁵⁾ Angew. Chem. 34, 533 [1921].

schaffen, das gleichzeitig den Anforderungen, die an Praktikumsanleitungen und an ein Lehrbuch gestellt werden, genügen kann. Diese Aufgabe ist zweifellos recht schwierig, da viele auch von den bekannteren speziellen Methoden nur empirisch bearbeitet sind und noch der wissenschaftlichen Durcharbeitung entbehren.

Der Verfasser hat die Schwierigkeiten dadurch zu bewältigen gesucht, daß er einen „theoretischen Teil“ vorausgeschickt hat, auf den bei Angabe der Vorschriften öfter verwiesen wird. Daß daraus Unbequemlichkeiten für den Leser erwachsen, finde ich nicht weiter schlimm. Viel bedenklicher ist, daß auf diese Weise keine so enge Verknüpfung zwischen Theorie und Praxis zustande gekommen ist, wie es im Interesse der Sache und derer, die das Buch benutzen, zu wünschen ist. Dieser Mangel wird dadurch vergrößert, daß die theoretischen Ausführungen zum Teil sehr abstrakt sind, weil keine Anwendungen auf bestimmte, den Analytiker beschäftigende Beispiele gemacht werden. Eine Ausnahme macht in dieser Beziehung das Kapitel über Neutralisationsmethoden in der Maßanalyse, wobei der Verf. sich freilich recht ausgiebig an die vorzügliche Darstellung von Niels Bjerrum anschließt.

Bei der Besprechung der Arbeitsvorschriften vermisste ich das Eingehen auf wichtige Fehlerquellen und deren Behebung. Das gilt z. B. von dem sehr verbreiteten Fehler bei der Bestimmung des Eisens durch Mitausfallen von Kieselsäure, wenn die Fällung in Glasgefäß vorgenommen wird, über die eine ausgezeichnete Arbeit von Allen u. Johnston vorliegt. Ebenso finde ich, daß der Verfasser es sich zu leicht gemacht hat, wenn er, wie es ziemlich oft der Fall ist, lediglich auf die letzte Arbeit verweist oder auf sie näher eingehet und es dem Leser überläßt, das Fehlende zu ergänzen. Es wird recht wenige geben, die sich die Mühe machen werden, aus der Fülle der Zitate von Karaoglanow die wichtigen Arbeiten von Richards u. Parker, Hulett u. Duschak, Johnston u. Adams herauszufinden und durchzuarbeiten, in denen Anweisungen über die Ausführung von Bariumsulfatbestimmungen unter erschwerten Umständen, die bisweilen gar nicht zu umgehen sind, gegeben werden. Ich finde, daß die Pflege der analytischen Chemie gerade nach dieser Richtung besondere Beachtung verdient, weil dadurch das „Können“ viel mehr gefördert und das „chemische Gefühl“ entwickelt wird als durch Erzielung richtiger Analysen nach bestehenden Vorschriften.

Von Einzelheiten möchte ich folgendes erwähnen. Bei den Anleitungen zur Eichung eines Gewichtsatzes vermisste ich einen Hinweis auf Richards, der das Verfahren angegeben hat. Das Eichen einer Bürette ist nicht behandelt, was um so verwunderlicher ist, als der Verfasser das Arbeiten mit kleinen Mengen konzentrierter Lösungen befürwortet. Gerade solche Büretten weisen häufig größere Fehler auf. Dann ist die Wägebürette nicht von Incze eingeführt worden. Allerdings scheint Incze nicht gewußt zu haben, daß bereits in dem 1899 erschienenen Buche von de Koninck verschiedene Formen von Wägebüretten beschrieben sind. Die für die Einstellung von Laugen oder von Thiosulfatlösungen gegebene Anweisung, die Ursbstanz (Oxalsäure, Bichromat) für jede einzelne Titration (in so kleiner Menge wie 0,1—0,2 g) abzuwagen, ist ganz entschieden zu beanstanden. Die dafür gegebene Begründung ist nicht stichhaltig. Jeder Chemiker muß das Handwerkliche soweit beherrschen, daß die Fehler beim Abwagen (die natürlich bei einer kleineren Menge viel eher eine Rolle spielen), Verdünnen und Teilen, wenn es darauf ankommt, eine in Betracht kommende Größe nicht erreichen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß der Verfasser auch Abschnitte über Elektroanalyse, kolorimetrische Analyse, Gasanalyse und Gasvolumetrie aufgenommen hat. Freilich erscheint mir das Kapitel über Elektroanalyse recht unvollständig. Die Vorzüge des Arbeitens mit der Quecksilberkathode scheint der Verfasser nicht zu kennen. Ebenso möchte ich den Herrn Verfasser auf die Arbeit von B. P. Richardson über die Bestimmung des Wismuts und seine Trennung von Blei (Ztschr. f. anorg. Chem. 84, 277) hinweisen. Auch sonst sind viele wichtige Arbeiten nicht berücksichtigt worden, so um nur einige zu nennen, die von Skrabal über die Vorgänge bei der Oxydation mittels Permanganat, die von Washburn über die Reaktion zwischen Jod und arseniger Säure, Arbeiten von Kolthoff, W. Biltz, Mecklenburg.

Es soll unumwunden zugegeben werden, daß der Verfasser eine ungewöhnlich schwierige Aufgabe sich gestellt hatte, ebenso, daß er bemüht gewesen ist, die spröde Materie anregend zu behandeln und dabei auch neue Wege eingeschlagen hat. Es muß aber ebenso rückhaltlos ausgesprochen werden, daß man dem Buche recht deutlich anmerkt, daß es „nicht in jahrelanger Arbeit allmählich entstanden, sondern ziemlich rasch geschaffen worden ist“. Dadurch, daß der Verf. dies im Vorwort selbst bekennt, wird der für den Leser damit verbundene Nachteil in keiner Weise gemildert.

W. Böttger. [BB. 122.]

Einführung in die Mikrotechnik. Von Prof. Dr. Viktor Franz, Jena und Studienrat Hans Schneider, Stralsund, Verlag B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1922. kart. M 48, geb. M 60

Das kleine Büchlein ist der 765. Band der Sammlung wissenschaftlich gemeinverständlicher Darstellungen aus Natur und Geisteswelt. Es verfolgt den Zweck, den Anfänger in die gebräuchlichsten Methoden und der mit ihnen gewonnenen Erfahrungen der Mikrotechnik einzuführen. Eingeteilt ist es in einen zoologischen und botanischen Teil. Auch der Mediziner wird es mit Nutzen zu Rate ziehen können.

J. Koch. [BB. 46.]