

„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. Haid<sup>4)</sup> 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. Ohse 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  
Weihenstephan.

(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 Chinhydron, 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 Chinhydronmethode 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 dissoziierten. Die Dissoziation wird nun durch die Wasserstoffionenkonzentration bedingt; über die theoretischen Zusammenhänge der Indicatorenlehre sei auf die vorzügliche Literatur von N. Bjerrum — 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-

phthalein. 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.  $\alpha$ -Dinitrophenol  $p_H$  2,8—4,4 (bei 2,8 farblos — 4,4 intensiv gelb).
2.  $\gamma$ -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 Michaelis<sup>1)</sup> der Wasserstoffionenkonzentrationsmessung zugänglich gemacht und sind unter dem Namen Michaelissche 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  $\alpha$ -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. Michaelis<sup>1)</sup> 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)

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

<sup>4)</sup> H. Kast und A. Haid, Z. ang. Ch. 38, 44 [1925].

Diese Indicatoren sind im Gegensatz zu den Nitrophenolen sehr empfindlich gegen Licht; je nach Benutzung müssen die Standardreihen, die mit Pufferlösungen hergestellt sind, innerhalb 8—14 Tagen für genaue Messungen neu hergestellt werden. Besonders empfindlich ist das Methylrot, bei dem besonders die orangefarbene Töne stark verblassen. Dagegen sind diese Indicatoren wärmebeständig; sie erleiden selbst beim Erhitzen keine Veränderung (alkoholische Lösung).

Es wurden hunderte von vergleichenden colorimetrischen Wasserstoffionenkonzentrationsmessungen mit den Indicatoren von Michaelis und denen von Clark und Lubs ausgeführt.

In folgender Tabelle sind lediglich einige Messungen angeführt, aus denen die allgemeine Übereinstimmung ersichtlich ist.

Nr.	Boden-Nr.	Bodenart	pH nach		Differenz
			Michaelis	Clark	
1	467	SSL	6,1	6,07	0,03
2	469	HSSL	7,0	7,0	0,00
3	470	LS	6,1	6,0	0,1
4	471	LS	6,35	6,55	0,2
5	472	LS	6,4	6,4	0,00
6	473	LS	6,2	6,1	0,1
7	477	SS	6,7	6,8	0,1
8	479	LS	6,1	6,07	0,03
9	482	S	6,6	6,65	0,05
10	488	LS	6,9	6,97	0,07
11	484	LS	6,4	6,5	0,1
12	457	SSL	4,2	4,15	0,05
13	460	LS	4,2	4,1	0,10
14	191	SSL	4,25	4,1	0,15
15	719	SSL	5,35	5,3	0,05
16	186	SL	4,0	4,05	0,05
17	187	SL	4,0	4,1	0,10
18	188	SL	4,1	4,1	0,00

Die Übereinstimmung der übrigen ausgeführten Messungen bewegte sich in den gleichen geringen Abweichungsgrenzen wie die angeführten. Wenn man berücksichtigt, daß man bei colorimetrischer Bodenuntersuchung kaum über eine größere Genauigkeit  $\pm 0,05$  bis  $\pm 0,1$  hinauskommt, und die Farbvergleichung stark subjektiv eingestellt ist, so dürfte die Übereinstimmung beider Meßverfahren als ausreichend angesehen werden. Nur bei Nr. 4 und Nr. 14 gehen die entsprechenden Werte etwas darüber hinaus.

Da die Clark'schen Farbstoffe bis vor kurzer Zeit in Deutschland nicht hergestellt wurden, und man ausschließlich auf die amerikanischen Präparate angewiesen war, wurden die neuerdings von deutschen Fabriken ge-

lieferten Farbindicatoren mit den amerikanischen von E. Raman und H. Sallinger<sup>2)</sup> einer vergleichenden Messung unterzogen; sie stellten fest, daß die deutschen Farbstoffe dieselben colorimetrischen Wasserstoffionenkonzentrationswerte wie die ausländischen liefern, und die Resultate als vergleichbare internationale Untersuchungsbefunde gelten können.

Die Verfasser haben ferner die colorimetrische Wasserstoffionenkonzentrationsmessung mit der elektrometrischen vergleichend geprüft. Eine Gruppe dieser Untersuchungen ist nachstehend angeführt:

Nr.	Boden-Nr. und Bodenart	pH-Mittel aus Michaelis und Clark	pH-elektrometrisch	Differenz
1	473 LS	6,15	6,25	0,10
2	472 LS	6,4	6,6	0,20
3	481 LS	6,2	6,28	0,08
4	480 LS	6,25	6,45	0,2
5	478 LS	6,9	6,79	0,11
6	465 LS	6,75	6,8	0,05
7	466 SSL	6,5	6,35	0,15
8	516 SSL	5,95	5,9	0,05
9	512 SSL	5,90	5,90	0,00
10	513 HSL	6,95	6,89	0,06
11	725 SSL	4,4	4,47	0,07
12	720 SSL	4,2	4,03	0,17
13	409 SSL	4,6	4,53	0,07
14	413 SSL	4,4	4,25	0,15
15	500 SL	4,3	4,20	0,10
16	496 SSL	6,4	6,44	0,04

Die Unterschiede zwischen der colorimetrischen Messung zur elektrometrischen bewegen sich um  $\pm 0,1$  pH Einheiten. Da die elektrometrische Messung als Grundlage anzusehen ist, darf wohl die Anwendung der Colorimetrie nach Michaelis oder Clark und Lubs zur Wasserstoffionenkonzentrationsmessung in Bodenlösungen gerechtfertigt sein. [A. 225.]

### Nachtrag.

In dem Nachruf für Dr. E. König<sup>1)</sup> erwähnte ich, daß König als Assistent bei Prof. Stohmann sich — wohl als einer der ersten — mit der Wertbestimmung der Kohle mittels der calorimetrischen Bombe beschäftigt habe. Dr. Langbein in Niederlößnitz teilt mir mit, daß hier ein Irrtum vorliegt, daß Dr. König zweifellos bei Prof. Stohmann die Verbrennungswärme von organischen Verbindungen mit der Bombe bestimmt, sich aber nicht mit Kohlenuntersuchungen beschäftigt habe. Königs Arbeiten über Wertbestimmung von Kohle fallen erst in die Jahre 1897 und 1898, worüber jedoch keine Veröffentlichungen vorliegen. Dr. A. Heß.

<sup>2)</sup> Z. analyt. Ch. 1923, 292.

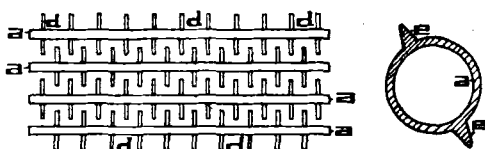
<sup>1)</sup> Vgl. Z. ang. Ch. 37, 1030 [1924].

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### II. Apparate.

#### 1. Apparate und Verfahren der allgemeinen chemischen Technologie.

Ernst Jung, Magdeburg. Aus Rieselstäben bestehende Vorrichtung zur Gewinnung von Salzen aus Lauge, 1. dad. gek., daß die Rieselstäbe zu Gruppen zusammengestellt und um ihre



Längsachse drehbar angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß ein oder mehrere Rieselstäbe mit einer Schneide (e) ausgerüstet und derart angeordnet sind, daß sie sich mit einer geringeren

oder größeren Geschwindigkeit drehen als die nicht mit Schneiden versehenen Rieselstäbe. — 3. dad. gek., daß die Schneiden (e) schraubenlinienartig um die Rieselstäbe herumlaufen. — 4. dad. gek., daß die gegebenenfalls gegeneinander versetzt angeordneten Schneiden (e) mit Zähnen od. dgl. versehen sind. — 5. dad. gek., daß die Rieselstäbe Stifte (d) od. dgl. besitzen. — Beim Drehen der Salzträger (a) entstehen in der die einzelnen Stabelemente umgebenden Salzschrift Spannungen, die das Salz von ihrer Unterlage absprengen. Durch die Stifte (d) und die Schneiden (e) wird das Ablösen der Salzkrusten noch gründlicher erreicht. (D. R. P. 403 190, Kl. 12 c, vom 27. 1. 1923, ausg. 27. 9. 1924, vgl. Chem. Zentr. 1924 II 2545.) dn.

Dipl.-Ing. Dr. Adolf Barth, Frankfurt a. M. Mehrturmreaktionsgefäß zur Einwirkung von Gasen auf Flüssigkeiten oder auf ein Gemisch von Flüssigkeiten und festen Körpern, 1. gek. durch zwei oben und unten durch Röhren verbundene Reak-