

„Ergebnisse“, so mußte die Besprechung eines weiteren wichtigen Umstandes völlig in den Bereich der Probleme verwiesen werden. Dies gilt für die Frage, wie weit etwa sterische Verhältnisse die Assoziationsgeschwindigkeit beeinflussen können. Der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie ( $E$ ) und Reaktionsgeschwindigkeit (Konstante  $K$ ) ist von der Form:

$$K = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

eine Gleichung, die in den letzten Jahren im Zusammenhang mit reaktionskinetischen Problemen von verschiedenen Autoren benutzt worden ist, und an der Hückel<sup>10)</sup> eine schärfere Analyse der Erscheinungen entwickelt hat, die wir gemeinhin unter dem Namen der „sterischen Hinderung“ kennen. Eine „sterische Behinderung“ der Assoziation, d. h. eine Verkleinerung oder Abschirmung der reaktionsfähigen Zentren der Radikale kommt in der Größe der Konstanten vor der  $e$ -Funktion (Aktionskonstante nach Hückel) zum Ausdruck. Ihre genaue Kenntnis kann nur durch äußerst präzise Messungen von der Art der oben beschriebenen vermittelt werden, so daß bei dem augenblicklichen Stand der Experimente sich über dieses Problem noch keine genaueren Aussagen machen lassen.

#### IV.

Die vorstehenden Ausführungen geben ein Bild von der Mannigfaltigkeit der Einflüsse, die dafür bestimmend

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1517 [1928].

sind, ob irgendeine Substanz stark oder schwach dissoziiert erscheint. Es kann hiernach nicht wundernehmen, daß die ältere, primitive Behandlungsart der radikalchemischen Phänomene nicht zur Aufdeckung irgendwelcher klarer Beziehungen geführt hat. Es sind ja mindestens drei Variable, Aktivierungsenergien der Äthane und Radikale und sterischer Faktor (Aktionskonstante) der Assoziation<sup>11)</sup>, die zu berücksichtigen und deren jeweilige Abhängigkeit von der Konstitution zu ergründen sein wird. Die Probleme sind erkannt, die notwendigen neuen Arbeitsmethoden sind entwickelt, sie haben bereits in einigen typischen Fällen zu den ersten Ergebnissen geführt. Es ist anzunehmen, daß eine Fortsetzung des eingeschlagenen Wegs uns neue, wesentliche und tiefgreifende Einblicke in ein Gebiet eröffnen wird, das seit der klassischen Entdeckung des Triphenylmethyls durch Gomberg durch 30 Jahre hindurch die Aufmerksamkeit der Forscher immer wieder gefesselt hat. [A. 120.]

<sup>11)</sup> Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß natürlich auch für die monomolekulare Zerfallsreaktion der

Äthane ein Gesetz:  $K = \text{const} \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$  gilt, und daß die „Aktionskonstante“ hier keine so anschauliche Deutung finden kann wie im Falle der bimolekularen Reaktionen. Man könnte vermuten, daß für die spontan zerfallenden organischen Moleküle diese Konstanten vielleicht gleich wären. Dies ist jedoch allem Anschein nach nicht der Fall.

## Die analytische Bedeutung von Alterungserscheinungen.

Von Dr. HELLMUT FISCHER, Laboratorium der Siemenswerke.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M.

am 13. Juni 1930.

(Eingeg. 23. Juni 1930.)

Bekanntlich können manche Niederschläge in verschiedenen Formen entstehen, die sich nicht bloß morphologisch, sondern auch in physikalischer und chemischer Hinsicht erheblich voneinander unterscheiden. Man kann z. B. manche Oxydhydrate als schleimige, gelatinöse Fällungen, andererseits aber auch als dichte, kristalline Abscheidungen erhalten. Die kolloiden Formen wandeln sich im Laufe der Zeit, z. B. beim Liegenlassen an Luft, unter Wasser, rascher in der Wärme in die stabileren kristallinen Formen um. Diese allmähliche Umwandlung pflegt man als „Alterung“ zu bezeichnen.

Röntgenspektrogramme zeigen, daß die frischgefällten Gele keine oder nur ganz schwache Interferenzlinien aufweisen; je weiter die Alterung fortschreitet, um so intensiver werden die Linien.

Daraus kann man zunächst schließen, daß der Alterungsvorgang in einem Übergang von feindispersen in grobdisperse Formen, also in einer Kornvergrößerung besteht. Außerdem deutet die Tatsache, daß die Interferenzlinien bei nur wenig gealterten Formen nicht bloß schwach, sondern auch sehr verwaschen sind, darauf hin, daß das Krystallgitter in diesem Alterungszustand noch recht mangelhaft ausgebildet ist.

Diese Deutung hat zuerst Haber<sup>1)</sup> klar formuliert, indem er sagte, daß die Molekeln bei den jungen Gelen völlig regellos angehäuften sind. Erst im Laufe der Alterung beginnen sie sich mehr und mehr zu ordnen und sich schließlich zu einem praktisch vollkommenen Krystallgitter zusammenzufügen. Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Alterungserscheinungen ist

demnach der Übergang von Systemen geringster zu solchen größter Ordnung.

In dieser Hinsicht unterscheiden sich Alterungs- und Rekristallisationserscheinungen. Die Rekristallisation besteht gleichfalls in einer Kornvergrößerung, jedoch von Stoffen mit von vornherein gutausgebildetem Gitter, also von Systemen mit gleichbleibender, hoher Ordnung. Die Alterung bedeutet hingegen eine Kornvergrößerung von Stoffen mit einem sich allmählich erst ausgebildeten Gitter, also von Systemen mit anfangs niedriger, allmählich wachsender Ordnung. Der Alterungsvorgang hat mit der völligen Ausbildung eines Gitters sein Ende erreicht. Anschließend beginnt dann erst der Rekristallisationsprozeß der neugebildeten Krystalle. Praktisch wird sich eine scharfe Grenze zwischen Alterung und Rekristallisation schwer feststellen lassen. Die folgenden Angaben beziehen sich daher auch streng genommen nicht bloß auf die Alterung, sondern können unter Umständen die Rekristallisation miteinschließen, deren Wirkungen auf die Eigenschaften der Stoffe sich in manchen Fällen nur quantitativ von denen der Alterung unterscheiden.

Alterungsfähige Stoffe ändern infolge der durchgreifenden Wandlung ihres inneren Aufbaus im Verlaufe der Alterung naturgemäß ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz erheblich. Vom analytischen Standpunkt aus gesehen, bringen die auf diese Weise entstehenden Eigenschaftsänderungen manche Vorteile mit sich.

Frisch gefällte Gele sind schleimig, gequollen, gelatinös; sie setzen sich schlecht ab und lassen sich oft kaum

filtrieren. Im Laufe der Alterung wird das die Gelform bedingende Wasser, welches zwischen den ursprünglich regellos angehäuften Molekeln beliebig freien Durchtritt hatte, mehr und mehr aus dem entstehenden Gitter ausgestoßen. Bei Hydraten hinterbleibt am Ende der Alterung nur noch das zum Einbau in das Gitter notwendige Hydratwasser. Bei dem nunmehr erheblich dichter gewordenen Niederschlag gelingt das Dekantieren, Filtrieren und Waschen wesentlich leichter.

Die Verwendung stark gealterter Niederschläge hat für den Analytiker den großen Vorteil des außerordentlich geringen Adsorptionsvermögens der gealterten Formen. Die regellose Verteilung der Molekeln im frischgefällten Gel gestattet nicht bloß dem Wasser beliebigen Durchtritt, in gleicher Weise können auch andere fremde Stoffe eindringen und dort, z. B. durch elektrostatische Anziehung, festgehalten werden.

Bekanntlich gelingt es oft nicht, Stoffe durch Fällungsreaktionen von anderen nicht fällbaren zu trennen, weil der gefällte Stoff den gelösten adsorbiert, wie die folgende Tabelle zeigt:

Beispiele für die Adsorption an frisch gefällten Oxyhydraten.

Fällung	Fällungsmittel	Angew. Menge Oxyhydrat (als Oxyd) in g	Adsor- biertes Ion	Konzentration des Fremdstoffes Gew.-%	Adsorbierte Menge, Gew.-% (des geglähten Oxydes)	Beobachter
Fe(OH) <sub>3</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub>	0,074	Ca <sup>++</sup>	0,34 CaCl <sub>2</sub>	13,6 CaO	M. Toporescu <sup>2)</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub>	0,074	Mg <sup>++</sup>	0,42 MgCl <sub>2</sub>	68 MgO	M. Toporescu <sup>2)</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub>	0,2559	Na	0,0036 NaOH	3,2 Na <sub>2</sub> O	K. C. Sen <sup>3)</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub>	0,2559	SO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,0055 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,0 SO <sub>3</sub>	K. C. Sen <sup>3)</sup>
Al(OH) <sub>3</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub>	0,267	Na	0,0043 NaOH	4,9 Na <sub>2</sub> O	K. C. Sen <sup>3)</sup>
Al(OH) <sub>3</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub>	0,267	SO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,0055 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,2 SO <sub>3</sub>	K. C. Sen <sup>3)</sup>
Ti(OH) <sub>4</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub>		Ca		87,5 CaO	Moser u. Iranyi <sup>4)</sup>
Ti(OH) <sub>4</sub> ·aq.	NH <sub>3</sub> und Sulfo- salicylsäure		Al <sup>+++</sup>		90 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Moser u. Iranyi <sup>4)</sup>

Demnach gelingt z. B. eine quantitative Trennung des Eisens vom Magnesium oder des Titans vom Aluminium mittels Verwendung der frisch gefällten Oxyhydrate des Eisens oder Titans selbst bei wiederholter Umfällung nicht.

Die zunehmende Alterung ist zugleich ein fortschreitender Reinigungsprozeß des Niederschlags von ursprünglich mitgerissenen Fremdstoffen. Im Verlaufe der allmählichen Ordnung der Molekeln werden die gitterfremden Bestandteile mehr und mehr aus dem entstehenden Gitter ausgeschieden. Es können daher nur solche Bestandteile verbleiben, welche nach Form und Umfang in das Gitter hineinpassen, z. B. Stoffe, die mit den Krystallen des Niederschlags Mischkrystalle zu bilden vermögen.

Von dieser Möglichkeit, Niederschläge durch alternde Behandlung nachträglich von Verunreinigungen zu befreien, die beim Entstehen der Fällung mitgerissen werden, kann man präparativ und analytisch Gebrauch machen.

Ein in Gegenwart von Natriumfluorid gefälltes Berylliumoxyhydrat enthielt trotz sorgfältigen Auswaschens nach dem Glühen zu Oxyd 23% adsorbiertes Natriumfluorid. Nach mehrstündigem Erhitzen des im Wasser suspendierten Niederschlags am Rückflußkühler auf 80° ließen sich im geglähten Oxyd nur noch 0,5% Natriumfluorid nachweisen, der größte Teil war also bereits an die Lösung abgegeben worden.

Es lassen sich mit Hilfe stark gealterter Niederschläge, die wenig oder gar nicht adsorbieren, manche Trennungen durchführen, die mit den jungen Gelen nicht gelingen. Die mit Eisenoxyhydrat in Gelform nur bei wiederholter Fällung möglichen Trennungen von Zink, Mangan, Magnesium, Calcium usw. ge-

lingen z. B. in einem Arbeitsgange, wenn man sich dieser unter besonderen Bedingungen unmittelbar erhältlichen, nahezu vollständig krystallinen Formen bedient (vgl. w. unten).

Analytisch wichtig kann auch die oft erhebliche Löslichkeitsverminderung sein, welche die Niederschläge im Laufe der Alterung (und auch der Rekristallisation) zeigen. Die Löslichkeit verringert sich bekanntlich mit zunehmendem Dispersitätsgrad. Der Alterungsvorgang verläuft ganz im Sinne der Ostwaldschen Stufenregel, nach welcher sich anfangs die feindispersen, leichter löslichen Formen bilden, die erst mit der Zeit in die grobdispersen, schwerer löslichen übergehen. Z. B. besitzt grünes Mangansulfid, die Alterungsform des frisch gefällten, fleischfarbenen Sulfides, nach Weigel<sup>5)</sup> eine etwa um 25% geringere Löslichkeit als der noch nicht gealterte Niederschlag. Frisch gefälltes Zinksulfid ist nach Weigel<sup>5)</sup> und nach Biltz<sup>6)</sup> etwa zehnmal so löslich, als die fertig gealterte Zinkblende. Leider sind Literaturangaben über Löslichkeit von Niederschlägen verschiedener Alterungs- sowie Rekristallisationsstufen bisher recht spärlich.

Außerdem ist bei den jungen Gelen oft nicht nur die „echte“ Löslichkeit, sondern auch noch die kolloidale zu berücksichtigen. Diese, bei der Analyse oft recht störende Erscheinung verschwindet bei zunehmender Gitterbildung, und Kornvergrößerung gleichfalls fast gänzlich.

Weiterhin erscheint nunmehr auch die wesentlich geringere chemische Reaktionsfähigkeit verständlich, welche die gealterten Niederschläge zum Unterschiede von den jungen Gelen aufweisen. Die Molekeln besitzen in dem energiereichen Zustande loser Anhäufungen zweifellos eher die Möglichkeit zu einer Umsetzung mit anderen Stoffen als nach dem Einbau in ein festes Gitter.

Stark gealtertes Eisenoxyhydrat löst sich in verdünnter Salpetersäure selbst beim Kochen nicht mehr. Typisch ist ferner die bekannte zunehmende Schwerlöslichkeit von gealtertem Nickel- und Kobaltsulfid in Säuren. Ähnlich fehlt z. B. die bekannte Aufnahmefähigkeit von Aluminiumoxyhydrat und anderen Oxyhydraten für Kohlensäure bei stark gealterten Fällungen fast gänzlich. Frisch gefälltes, fleischfarbnes Mangansulfid wird durch Luftsauerstoff leicht oxydiert; die gealterte grüne Form ist hingegen bereits merklich beständiger. Ein Beispiel für die Abnahme der Fähigkeit zur Bildung komplexer Verbindungen im Zustande der Alterung ist die Unlöslichkeit stark gealterten Berylliumoxyhydrates in Natriumbicarbonatlösungen, worin sich das frisch gefällte Gel bekanntlich sehr leicht löst.

Für den Analytiker kommen zwei gangbare Wege für die Herstellung gealterter Niederschläge in Betracht: alternde Behandlung der frisch gefällten Gele oder unmittelbare Erzeugung stark gealterter Niederschläge, die den krystallinen Endstufen bereits nahestehen.

Ein bloßes Ablaufenlassen des Alterungsvorganges ohne weiteres Zutun scheidet für den Analytiker wegen der Länge der Umwandlungszeit fast immer aus. Das wirksamste Mittel zur Beschleunigung der Ordnung der Molekeln ist die Wärme. Schleimige Niederschläge durch längeres Digerieren in der Hitze filtrierbarer zu machen, ist ja eine alte, fast selbstverständliche Vorschrift. Immerhin ist der Erfolg oft gering.

Die Alterungsgeschwindigkeit ist abhängig von dem Unterschiede der Energieinhalte der jungen und alten Formen. Je höher der Energieinhalt des jungen Geles im Vergleich zu dem der gealterten Endstufe ist, um so rascher wird die Alterung verlaufen.

Eine große Energiedifferenz besitzen z. B. die extremen Alterungsstufen des Manganammoniumphosphates und des Zinkammoniumphosphates. Die Fällungen sind anfangs voluminöse, wandeln sich aber bei kurzem Erhitzen verhältnismäßig schnell in die dichten kristallinen Endstufen um. Erheblich geringer ist schon der Niveauunterschied bei der entsprechenden Berylliumverbindung, deren Alterung in der Wärme merklich mehr Zeit braucht. Die Energieunterschiede der Oxyhydrate sind nach Simon<sup>7)</sup> beim Eisenoxydhydrat noch merklich groß, weniger beim Aluminium, sehr gering beim Chromoxydhydrat. Die letztgenannte Verbindung läßt sich selbst durch sehr lange dauerndes Erhitzen kaum altern; das Röntgendiagramm zeigt nach einer solchen Behandlung nur andeutungsweise Interferenzlinien.

Größere praktische Bedeutung besitzt die zweite Arbeitsrichtung, mittels welcher man unmittelbar zu stark gealterten Formen gelangt. Die entsprechenden Fällungsreaktionen verlaufen verhältnismäßig langsam. Es ist den an der Reaktion beteiligten Molekeln von vornherein Zeit zur Ordnung gegeben. Haber<sup>1)</sup> nimmt an, daß für die Art der Abscheidung, ob amorph oder kristallin, die „Häufungsgeschwindigkeit“ und die „Ordnungsgeschwindigkeit“ maßgebend sind. Ein starkes Überwiegen der Häufungsgeschwindigkeit vor der Ordnungsgeschwindigkeit besteht bei vielen schnellverlaufenden Reaktionen, z. B. bei der raschen Ausfällung von Oxyhydraten mit Ammoniak. Sie führen zur Bildung der regellosen Molekelanhäufungen ohne jede Ordnung. Umgekehrt herrscht bei allmählichem Reaktionsverlauf die Ordnungsgeschwindigkeit vor, so daß an Stelle der Gele von vornherein mehr oder weniger kristalline Formen entstehen können.

Ein gutes Beispiel für die Abhängigkeit des Alterungsgrades der entstehenden Fällung von der Geschwindigkeit der Umsetzung ist die Fällung von Aluminiumoxydhydrat durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Alkalialuminatlösung. Leitet man einen sehr raschen CO<sub>2</sub>-Strom in die gekühlte Lösung, so erhält man eine voluminöse, schleimige Fällung. Sie ist stark alkali- und CO<sub>2</sub>-haltig und zeigt nach Fricke<sup>8)</sup> bei der Strukturuntersuchung keine Röntgeninterferenzen. Beim langsamen Einleiten bei Zimmertemperatur entstehen hingegen feinpulvrige CO<sub>2</sub>- und alkalifreie Niederschläge, die nach ihren gut ausgeprägten Röntgendiagrammen größtenteils aus dem kristallinen Bayerit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) bestehen (Fricke<sup>8)</sup>, Fricke und Meyring<sup>9)</sup>). (Ähnliches gilt übrigens auch für den Alterungszustand bei Fällungen von Sulfiden mit Schwefelwasserstoff.) Die erwähnte Abscheidung des Aluminiumoxydhydrates als Hydrargillit ist eine vorzügliche Methode zur quantitativen Bestimmung des Aluminiumgehaltes aluminiumhaltiger Lösungen (Fricke und Meyring<sup>9)</sup>).

Eine überwiegende Ordnungsgeschwindigkeit besitzen z. B. Reaktionen, bei welchen das notwendige Fällungsmittel erst allmählich infolge Zersetzung abgespalten wird und auf diese Weise langsam in kleinen Mengen zur Reaktion kommt.

Bekannt ist die Verwendung von Ammoniumnitrit zur quantitativen Abscheidung von Oxyhydraten. Beim Erhitzen wäßriger Ammoniumnitritlösungen wird das zur Fällung erforderliche Ammoniak allmählich frei. Schirm<sup>10)</sup> verwendete dieses Verfahren als erster zur Fällung von Aluminiumoxydhydrat; Moser und Singer<sup>11)</sup> empfehlen das gleiche Prinzip für eine sehr genaue Bestimmung des Berylliums. Entsprechend lassen sich bekanntlich auch Eisen und Chrom bestimmen. Alle Niederschläge entstehen in der gealterten, grobdispersen Form.

Gleichartig ist z. B. die Wirkungsweise des Hexamethylentetramins, welches ebenfalls beim Erhitzen in schwach-säuren Lösungen allmählich unter Freiwerden von Ammoniak zerfällt. Nach Ray und Chattopadhyaya<sup>12)</sup> läßt sich mit Hexamethylentetramin ausgefälltes Eisenoxydhydrat in einem einzigen Arbeitsgange quantitativ von Mangan, Zink, Nickel oder Kobalt trennen. Diese Tatsache ist besonders bezeichnend für die günstige Wirkung der Alterung, gelingt doch eine scharfe Trennung des Eisens von diesen Metallen mit Hilfe der üblichen Ammoniakfällung oft sogar bei dreimaliger Wiederholung noch nicht.

Auch bei der Abscheidung von Schwermetallsulfiden durch Kochen mit Natriumthiosulfatlösung entsteht das zur Fällung erforderliche Natriumsulfid erst langsam durch Zersetzung in der Hitze, so daß für die Sulfide günstige Abscheidungsbedingungen vorliegen, die durch die gleichzeitige Schwefelabscheidung noch verbessert werden.

Einen geeigneten langsamen Verlauf zeigen die analytisch mehrfach verwendbaren Halogenid-Halogenat-Reaktionen, die sich bekanntlich nach dem Schema  $XO_3' + 5X' + 6H \rightleftharpoons 3H_2O + 3X_2$  vollziehen, wobei X ein Halogen bedeutet. Sie führen zu einer allmählichen Entfernung der H-Ionen. Es gelingt so die Abscheidung von stark gealterten Oxyhydraten durch langsame hydrolytische Spaltung.

Stock<sup>13)</sup> hat schon vor Jahren dieses ausgezeichnete Prinzip zur quantitativen Fällung von Eisen-, Aluminium- und Chromoxydhydrat empfohlen. Man verwendet hiernach ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat und entfernt das entstehende Jod mit Natriumthiosulfat. Daß so schon bei einmaliger Fällung eine quantitative Trennung des Eisens und des Aluminiums von Calcium und Magnesium möglich ist, liefert wiederum einen Beweis für den hohen Alterungsgrad der entstandenen Fällungen. Das entsprechende Verfahren wird zur Bestimmung von Titan als Titandioxyd von Moser und Iranyi<sup>14)</sup> benutzt. Man verwendet hierbei ein Gemisch von verd. Salzsäure und Kaliumbromat, welches in der titanhaltigen Lösung bei längerem Erhitzen eine sehr dichte, quantitative Fällung von Titandioxyd hervorruft. Dieses Verfahren eignet sich gleichfalls für quantitative Trennungen, z. B. von den Erdalkalimetallen, von Zink, Mangan usw., ohne nochmalige Umfällung.

Eine weitere Möglichkeit zur unmittelbaren Bildung stark gealterter Niederschläge bietet ganz allgemein das Arbeiten in Lösungen, deren Säurestufe (pH-Wert) nur wenig größer als der Wert ist, bei welchem noch gerade die quantitative Ausfällung des gealterten Niederschlags gelingt. Es wurde schon oben erwähnt, daß sich gealterte Niederschläge meist erheblich schwerer in Säure lösen als junge Gele. Wählt man also von vornherein den Säuregehalt der Lösung so, daß unter diesen Bedingungen die jüngeren Formen nicht mehr existenzfähig sind, so erhält man unmittelbar die stabileren Produkte.

Hierauf ist z. B. die Tatsache zurückzuführen, daß man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in essigsäure Zinksalzlösungen Zinksulfid oft als kolloide Fällung erhält, während sich in der stärkeren Schwefelsäure bestimmter Konzentration gut filtrierbare Niederschläge bilden (Glixelli<sup>15)</sup>). Ein anderes Beispiel ist die hydrolytische Abscheidung von Titandioxyd aus schwach mineralaurer Lösung (z. 0,05-n-HCl) in kristalliner Form, welche eine Trennung von Aluminium ohne störende Adsorption gestattet (Moser und Iranyi<sup>14)</sup>).

Für eine direkte Abscheidung von gealterten Niederschlägen könnten vielleicht auch elektrolytische Methoden in Betracht kommen, bei denen man ja die Abscheidungsgeschwindigkeit durch Wahl einer geringeren Stromdichte genügend herabsetzen kann. Hält man außerdem noch die Konzentration der abzuscheidenden Stoffe gering, wählt eine für die Abscheidung der gealterten Form günstige Säurestufe und arbeitet bei hoher Temperatur, so hätte man alle für die Abscheidung der günstigsten Alterungsform erforderlichen Bedingungen vereint. Vielleicht ließe sich diese Methode evtl. zur Verbesserung der elektrolytischen Abscheidung mancher Verbindungen, z. B. des Bleidioxys oder des Mangandioxys, verwenden.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß man recht gute Wirkungen erzielen kann, wenn man den Fällungsvorgang mit einer anderen, annähernd gleichzeitig verlaufenden Reaktion, z. B. mit einer Oxydation oder Reduktion verbindet und auf diese Weise die Niederschlagsbildung verlangsamt.

Stock<sup>13)</sup> führt die Beobachtung an, daß die aus Eisen-(II)-salzlösungen ohne vorherige Oxydation nach der Jodid-Jodat-Methode erhaltenen Niederschläge noch wesentlich dichter seien, als die aus Eisen-(III)-Salzlösungen gebildeten. Ein praktisch krystallines Eisenoxydhydrat erhält man quantitativ nach dem Verfahren von Hahn und Hertrich<sup>15)</sup>, bei welchem Eisen-(III)-Salz zunächst mit Natriumthiosulfat reduziert und die Lösung hierauf mit Natriumjodat erhitzt wird. Das allmählich entstehende Oxydhydrat besitzt vorzügliche Eigenschaften. Albrecht<sup>16)</sup> hat es röntgenographisch als das 7-Hydrat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Rubinglimmer) identifiziert.

Ähnliche Wirkungen lassen sich durch Kombination mit einem Reduktionsvorgang, z. B. bei der erwähnten Abscheidung von Sulfiden mittels Natriumthiosulfat, erreichen, wenn das Schwermetall, z. B. Kupfer, gleichzeitig zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe reduziert werden kann.

Weitere Möglichkeiten zur unmittelbaren Gewinnung gealterter Niederschläge werden sich wahrscheinlich unschwer finden lassen. Bis jetzt beschränken sich unsere Kenntnisse von der analytischen Bedeutung der Alterungserscheinungen fast nur auf gelegentliche Beobachtungen. Systematische Untersuchungen wären daher sehr erwünscht und könnten im Hinblick auf die günstigen analytischen und präparativen Eigenschaften der gealterten Niederschläge sicherlich gewinnbringend sein.

#### Literatur.

- <sup>1)</sup> F. Haber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1717 [1922].
- <sup>2)</sup> M. Toporescu, Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 1251 [1920].
- <sup>3)</sup> K. C. Sen, Biochem. Ztschr. **169**, 192 [1926].
- <sup>4)</sup> L. Moser u. E. Iranyi, Monatsh. Chem. **43**, 673 [1922].
- <sup>5)</sup> O. Weigel, Ztschr. physikal. Chem. **58**, 293 [1907].
- <sup>6)</sup> W. Biltz, ebenda **58**, 291 [1907].
- <sup>7)</sup> A. Simon, Kolloid-Ztschr. **46**, 161 [1928].
- <sup>8)</sup> R. Fricke, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **175**, 249 [1928].
- <sup>9)</sup> R. Fricke, K. Meyring, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **188**, 127 [1930].
- <sup>10)</sup> E. Schirm, Chem.-Ztg. **33**, 871 [1909].
- <sup>11)</sup> L. Moser u. J. Singer, Monatsh. Chem. **48**, 673 [1927].
- <sup>12)</sup> P. Ray u. A. K. Chattopadhyaya, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **169**, 99 [1928].
- <sup>13)</sup> A. Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 548 [1900].
- <sup>14)</sup> A. Stock u. C. Massaciu, ebenda **34**, 467 [1901].
- <sup>15)</sup> St. Glixelli, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **55**, 297 [1907].
- <sup>16)</sup> F. L. Hahn u. M. Hertrich, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1729 [1923].
- <sup>17)</sup> W. H. Albrecht, ebenda **62**, 1748 [1929].

[A. 118.]

## Zur Kenntnis der Chemie des Erdbodens.

Von Privatdoz. Dr. phil. Dr. Ing. LUDWIG WOLF,  
Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Vorgetragen am 14. Juli 1930 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft.)

(Eingeg. 14. Juli 1930.)

Für den Vegetationsverlauf ist der Weg, den die Düngemittel im Erdboden einschlagen, von entscheidender Bedeutung. Im Zusammenhang damit kann man nach den Veränderungen fragen, die die Düngemittel im Erdboden erleiden, ob bei diesen Prozessen schädliche Wirkungen für den Pflanzenwuchs auftreten, in welcher Weise der Dünger mit dem Boden reagiert, unter welchen Umständen er fortgeschwenmt wird, welchen Einfluß die Mikroflora auf den Dünger ausübt, usw.

Um diese Probleme bearbeiten zu können, muß man die Böden chemisch und physikalisch charakterisieren. Das erfordert unter anderem die genaue Kenntnis der Struktur des Bodens, der Größe und der Beschaffenheit der Einzelkörner. Um diese kennenzulernen, trennt man den Boden durch Sieben in Grob- und Feinerde; der Korndurchmesser der letzteren liegt unter 2 mm. Diese Feinerde teilt man nach der Korngröße in folgende Fraktionen:

Grobsand vom Durchmesser von 2	—0,2 mm
Feinsand „ „	0,2 —0,1 „
Staubsand „ „	0,1 —0,05 „
Staub „ „	0,05—0,01 „ und
Ton usw. „ „	unter 0,01 „

Die ersten drei Fraktionen bestehen nur aus Sand, der weder an den biologischen noch an den chemischen Prozessen im Boden einen Anteil

nimmt. Ich möchte darum diese drei ersten Fraktionen als den passiven Teil des Bodens bezeichnen, im Gegensatz zu den beiden letzten Fraktionen, in welchen die aktiven Bestandteile des Bodens enthalten sind. In diesen beiden letzten Fraktionen finden wir jene Stoffe, die für das Gedeihen der Pflanzen von Bedeutung sind, die dem Boden das charakteristische Gepräge geben; diese Stoffe reagieren mit der Flora, dem Kohlendioxyd der Atmosphäre, mit den Salzen und Verbindungen, die im Boden gebildet oder diesem zugeführt werden. Die Hauptreaktionsträger sind der Ton, die Zeolithe und die in steter Umwandlung begriffenen Humusstoffe.

Auf Grund dieser Betrachtung ist es einleuchtend, daß für den Landwirt die Kenntnis der gegenseitigen Mengenverhältnisse der aktiven und passiven Bestandteile von größter Bedeutung ist. Die Menge der aktiven Bestandteile versuchte man bisher auf chemischem Wege durch Bestimmung des Pufferungsvermögens kennenzulernen, auf mechanischem durch die Schlämmanalyse. Meine Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß es für die Praxis wahrscheinlich genügt, wenn man einen Boden nur durch seinen Sandgehalt charakterisiert; damit soll selbstverständlich nicht gesagt werden, daß die Kenntnis des Gehaltes an aktiven Stoffen etwa unwichtig sei. Für eine ganze Anzahl