

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 Bleidioxyds oder des Mangandioxyds, 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 verbündet 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 Eisenoxyhydrat 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 Oxyhydrat besitzt vorzügliche Eigenschaften. Albrecht<sup>16)</sup> hat es röntgenographisch als das  $\gamma$ -Hydrat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Rubinglimmer) identifiziert.

Ahnliche 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. Chattopadhyay, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 169, 99 [1928].
- <sup>13)</sup> A. Stock, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 548 [1900].
- A. Stock u. C. Massaciu, ebenda 34, 467 [1901].
- <sup>14)</sup> St. Glixelli, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 55, 297 [1907].
- <sup>15)</sup> F. L. Hahn u. M. Hertrich, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1729 [1923].
- <sup>16)</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 fortgeschwemmt 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 Schlammanalyse. 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

wichtiger Feststellungen können wir aber auch ohne diesen Wert auskommen.

### Über die Schlämmanalyse mit Hilfe einer neuen Schlämmzentrifuge.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit Herrn Dr. Hans Schlatter.)

In der Praxis wird die Bestimmung des Sandgehaltes nur selten ausgeführt. Dies ist nicht verwunderlich, da eine richtig durchgeführte Schlämmanalyse zumeist mehrere Tage in Anspruch nimmt. Wie unsere Studien ergaben, können die üblichen Schlämmverfahren wohl kaum weiter entwickelt werden. Wir sahen uns demzufolge veranlaßt, einen neuen Weg zu beschreiten. Wir versuchten, eine Zentrifuge von neuartiger Konstruktion für diese Arbeiten zu verwenden<sup>1)</sup>. (Abb. 1.) Unsere Zentrifuge enthält drei ineinander gesetzte Trommeln mit Sieben; die innerste (A) trägt das weitmaschigste, die zweite (B) ein engeres und die

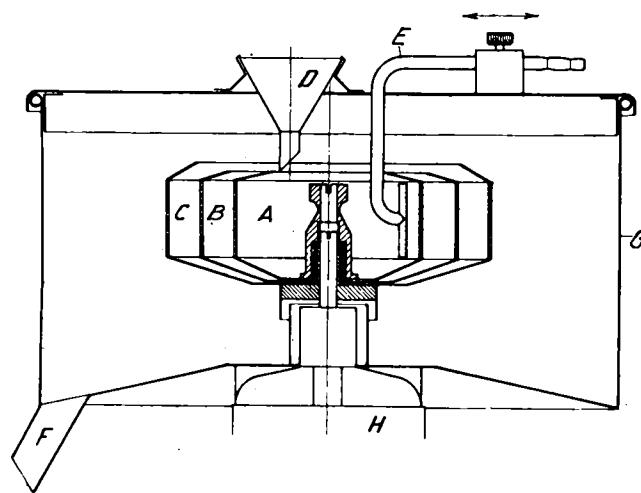


Abb. 1.

äußerste (C) das feinste Sieb. Die Trommeln werden durch einen starken Elektromotor (H) angetrieben. Dieser gestattet, die Tourenzahl — was für die Analyse erforderlich ist —, sehr rasch zu steigern.

In unserem Falle beträgt die Minimalgröße der im ersten Sieb zurückgehaltenen Bestandteile 0,18 mm (Sieb Nr. 80).

Das mittlere Sieb hält alle Korngrößen zwischen 0,18 und 0,12 mm (Sieb Nr. 120) zurück, das dritte Sieb läßt alle Teile passieren, deren Korngröße kleiner als 0,05 mm (Sieb Nr. 230) ist.

Zur Untersuchung bringt man den Boden (50 g), der vorher eine halbe Stunde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser geschüttelt wurde, durch den Trichter (D) in die innere Trommel und läßt durch die verstellbare Düse (E) Wasser unter Druck eintreten. Durch das Wasser werden aus den Trommeln alle Teilchen, die kleiner als 0,05 mm sind, abgeschlammmt und fließen durch den Tubus (F) ab. In den Trommeln wird also die gesamte passive Substanz von der Korngröße über 0,05 mm zurückgehalten und in Fraktionen geteilt. Ihr Gewicht kann nach erfolgtem Trocknen ohne weiteres ermittelt werden. Im Zentrifugat befindet sich außer den aktiven Bestandteilen zumeist auch etwas sehr feiner Sand, dessen Korngröße kleiner als 0,05 mm ist. Bei den von uns untersuchten Fällen konnte aber seine Menge immer vernachlässigt werden.

Die Bestimmung des Sandgehaltes (Zentrifugieren, Trocknen, Wägen) dauert nach diesem Verfahren je

<sup>1)</sup> Die Zentrifuge wird hergestellt von Collatz u. Co., Berlin N 4, Kesselstr. 9.

nach dem Boden 15 bis 40 min. Wenn man also im Besitze mehrerer Siebtrommelsätze ist, kann man in einer Stunde mehrere Analysen ausführen.

Die Genauigkeit der Analyse beträgt für den Gehalt an passiver Substanz etwa 2%.

Tabelle 1.  
Analyse eines Bodens aus Oppau.

Siebtrommel	1. Versuch g	2. Versuch g	3. Versuch g	4. Versuch g	Mittelwert g
Grob . . .	11,9	11,1	12,8	12,3	12,0
Mittel . . .	2,4	3,3	3,0	2,3	2,7
Fein . . .	6,7	5,7	5,9	6,7	6,2
Sandgehalt in 50 g Boden	21,0	20,1	21,7	21,3	21,0
in % . . .	42,0	40,2	43,4	42,6	42,0

Praktische Verwendung hat diese Analysenmethode<sup>2)</sup> unter anderem bei unseren Untersuchungen über die Rolle des Calciumcarbonats im Boden gefunden, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird.

### Untersuchungen über die Kalkfrage.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit Fräulein cand. chem. Debora Rosenthal.)

Die Kalkfrage gehört zu den aktuellsten der Landwirtschaft. Ein großer Teil der Agrikulturchemiker sucht nach Methoden zur einwandfreien Feststellung des Kalkbedarfs.

Die Hauptfunktion des Kalkes soll darin bestehen, den Säuregrad des Bodens zu regulieren, er soll eine dem Pflanzenwuchs schädliche Ansäuerung verhindern. Die Gesamtheit der sauren und basischen Bestandteile erteilt dem Boden einen bestimmten pH-Wert, aus welchem man Aufschlüsse über den Kalkbedarf der Böden zu erhalten glaubte. Diese Erwartungen haben sich nicht erfüllt, die Gründe sind verschiedene. So ist z. B. schwierig zu entscheiden, wie man messen soll, um festzustellen, welchen pH-Wert ein Boden wirklich besitzt. Das Filtrat bzw. das Zentrifugat des Bodens zeigt nämlich einen anderen pH-Wert als die Bodensuspension, die Bodensuspension ändert wieder während der Messung in der Chinhydron-Elektrode andauernd das Potential, je nachdem, wie weit die Sedimentation fortgeschritten ist; auch das Versetzen allein mit Wasser ruft Veränderungen hervor, da der pH-Wert von der angewandten Wassermenge abhängig ist. Besonders erschwert wird die Beurteilung der Ergebnisse durch den weiteren Umstand, daß verschiedene Bestimmungsmethoden zu verschiedenen pH-Werten führen.

Die Frage, ob der pH-Wert in wässriger Suspension oder im Filtrat und nach welcher Methode er gemessen werden soll, ist also nicht einfach zu beantworten und bis heute unentschieden.

Da wir gleichfalls die pH-Wert-Bestimmung zur Ermittlung des Kalkbedarfs heranziehen wollen, müssen wir zunächst die Komponenten kennenlernen, aus welchen der pH-Wert eines Bodens resultiert. Der alkalisierende Faktor ist das Calciumcarbonat. Es kann sowohl durch die freien Säuren neutralisiert als auch durch die im Boden immer anwesende Kohlensäure

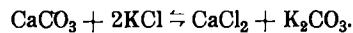
<sup>2)</sup> Diese Zentrifuge kann selbstverständlich in allen jenen Fällen Verwendung finden, wo es sich um die Trennung von Stoffen verschiedener Korngröße handelt. Die Siebe können dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt werden. Eine Grenze ist lediglich für das kleinste Sieb gesetzt, welches nur bis zu einer Maschenweite von 0,05 mm hergestellt werden kann.

unter Bildung eines Calciumcarbonat-Calciumbicarbonat-Puffersystems angesäuert werden. Die freien auorganischen Säuren entstehen teils bei der Einwirkung der hydrolytisch spaltbaren Salze auf Zeolithe, teils durch Hydrolyse der Chloride des Aluminiums und des Eisens, welche durch Austausch gebildet werden. Die freien organischen Säuren verdanken ihren Ursprung den Humusstoffen — einem besonderen Schmerzenskind der Agrikulturchemiker.

Wenn das Calciumcarbonat sich so verhält, wie ich es beschrieben habe, so muß der wässrige Auszug eines Bodens, der überschüssiges Calciumcarbonat enthält, einen pH-Wert besitzen, der dem der wässerigen gesättigten Lösung des Calciumcarbonats eigen ist. Um diese Messungen vornehmen zu können, müssen wir also den genauen pH-Wert reiner Calciumcarbonatlösungen kennen. Die Literaturangaben sind recht widerspruchsvoll. Nach orientierenden Messungen von Atkins<sup>3)</sup> kann man die Reaktion einer reinen Calciumcarbonatlösung bis pH 9,0 bringen. Wiegener<sup>4)</sup> gibt für 15° den Wert von 10,23 an, Trénel<sup>5)</sup> berechnet ihn zu 8,85. Als richtig muß ich auf Grund unserer Untersuchungen einen älteren Wert von Shapley und MacHaffie<sup>6)</sup> anerkennen, die übereinstimmend mit unseren Ergebnissen 9,38 gefunden haben.

Von besonderem Interesse ist ferner die Kenntnis des Verhaltens des Calciumcarbonats einer Kaliumchloridlösung gegenüber, welche zur Herstellung der Bodensuspensionen zur Bestimmung der pH-Werte bei der Methode nach Trénel<sup>7)</sup> dient.

Nach Kappene<sup>8)</sup> stellt sich zwischen Kaliumchlorid und Calciumcarbonat folgendes Gleichgewicht ein:



Wenn diese Reaktion in merkbarem Maße eintritt, so muß die Löslichkeit des Calciumcarbonats durch Kaliumchlorid erhöht werden. Die Lösung muß gleichzeitig infolge des Auftretens des in starkem Maße hydrolytisch gespaltenen Kaliumcarbonats alkalischer werden. Beide Erscheinungen konnten wir feststellen; wir bestimmten den pH-Wert einer reinen, kohlensäurefreien Calciumcarbonatlösung in Quarzgefäß zu 9,40; unter den gleichen Bedingungen bestimmten wir den pH-Wert einer Lösung von Calciumcarbonat in normaler Kaliumchloridlösung zu 9,73.

Wir betrachten diese Angaben nur als vorläufige, die weiterer Prüfung bedürfen. Die bisher erreichte Genauigkeit genügt aber, um sicher erkennen zu lassen, daß der pH-Wert des reinen Calciumcarbonats und des Calciumcarbonats bei Gegenwart von Kaliumchlorid über 9 liegt, und daß die Calciumcarbonatlösung durch den Zusatz von Kaliumchlorid keine Ansäuerung erfährt.

Da wir die colorimetrische Methode (im Doppelkeilcolorimeter nach Bjerrum-Arrhenius) angewandt haben, so könnte der Einwand erhoben werden, daß die Genauigkeit unserer Resultate durch den sogenannten „Salzfehler“ beeinflußt wird; sein Auftreten konnte erwartet werden bei der Messung des Systems Calciumcarbonat-Kaliumchlorid.

<sup>3)</sup> Notes f. Bot. School Trinity Coll. Dublin 3, 133 [1922].

<sup>4)</sup> Anleitung zum quantitativen agrikulturchemischen Praktikum, S. 154 [1926].

<sup>5)</sup> Die wissenschaftlichen Grundlagen der Bodensäurefrage, S. 37 [1927]. <sup>6)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 42, T 311 [1923].

<sup>7)</sup> Ztschr. Elektrochem. 30, 544 [1924].

<sup>8)</sup> Die Bodenacidität, S. 11.

Bekanntlich erhöhen Neutralsalze die Aktivität<sup>9)</sup> der Wasserstoffionen. Bei der elektrometrischen Messung macht sich diese Erscheinung durch ein Sinken des Potentials (des daraus berechneten pH-Wertes) bemerkbar, bei der colorimetrischen Messung nimmt der Indikator einen Farbton an, der gleichfalls einer Verschiebung nach dem sauren Gebiet entspricht. Es tritt also eine Ansäuerung ein, welche bei der colorimetrischen und der elektrometrischen Messung in den weitaus meisten Fällen in verschieden starkem Grade zutage tritt —, der colorimetrische Wert ist bald saurer, bald alkalischer als der elektrometrische. Diese Differenz zwischen den beiden Messungen wird der „Salzfehler“ der Indikatoren genannt. Als Standardmethode wurde von Soerense<sup>10)</sup> die elektrometrische festgesetzt, eine Anschauung, der sich die Mehrzahl der auf diesem Gebiet arbeitenden Forscher angeschlossen hat.

Unsere Versuche<sup>11)</sup> ließen einwandfrei erkennen, daß die Festsetzung des elektrometrischen Verfahrens als Standardmethode nicht zulässig ist. Der Unterschied zwischen dem elektrometrischen und dem colorimetrischen Verfahren ist, wie wir fanden, teilweise darauf zurückzuführen, daß die zu untersuchenden Lösungen bei der Behandlung mit Wasserstoff in der Elektrode Veränderungen erleiden. Wir konnten zeigen, daß man beim Colorieren zwei Werte erhält, je nachdem, ob man die unbehandelte Lösung mißt und so zu dem von uns mit  $K_D$  bezeichneten Wert kommt, oder ob man die aus der Wasserstoffelektrode entnommene Flüssigkeit colorimetriert und zu dem  $K_E$ -Wert gelangt. Einen von diesen beiden abweichenden dritten Wert, den E-Wert, liefert die elektrometrische Methode in der Wasserstoffelektrode.

E— $K_D$  ist also der Salzfehler nach der Definition von Soerense,  $K_E$ — $K_D$  zeigt uns die Veränderung an, welche die Elektrodenflüssigkeit bei der Behandlung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin erleidet; wir haben dieser Größe den Namen Wasserstoffeffekt gegeben. Die dritte Differenz können wir aus E— $K_E$  bilden; sie scheint von den Eigenschaften des Indikators abhängig zu sein. Wir haben sie den wahren Salzfehler genannt.

Nachstehende Tabelle veranschaulicht einige Ergebnisse:

Tabelle 2.  
Puffer: Natriumphosphat etwa 0,06 n-Na. — Neutralsalz: n-KCl.

Indikator	Bereich in pH	Salzfehler $E - K_D$	Wasser- stoffeffekt $K_E - K_D$	wahrer Salzfehler $E - K_E$
Bromkresolpurpur	5,2—7,0	—0,21	—0,07	—0,14
Bromthymolblau	6,0—7,7	—0,10	—0,08	—0,02
Phenolrot . . .	6,8—8,4	—0,24	—0,11	—0,13
Kresolrot . . .	7,2—8,8	—0,21	—0,07	—0,14
Thymolblau . . .	8,0—9,6	—0,17	—0,14	—0,02

Die auf colorimetrischem Wege gewonnenen pH-Werte sind auf Grund dieser Ergebnisse mit keinem größeren Fehler behaftet als die auf elektrometrischem Wege erhaltenen. Für die Messung der wässrigen und der neutralsalzhaltigen Bodenauszüge kann aus diesem Grunde die colorimetrische Methode ohne Bedenken angewandt werden. Wir haben übrigens sichere Anzeichen dafür, daß auch die Bodenlösungen in der Wasserstoffelektrode derartige Änderungen erleiden.

Welche Folgerungen dürfen wir nun aus unseren Untersuchungen über das Calciumcarbonat und das

<sup>9)</sup> Åkerlöf, Ztschr. physikal. Chem. 98, 260 [1921].

<sup>10)</sup> Ergebnisse der Physiologie 12, 393 [1912].

<sup>11)</sup> Vgl. Wolf, Ztschr. Elektrochem. 36, 803 [1930].

System Calciumcarbonat-Kaliumchlorid für die pH-Bestimmungen der Böden ziehen? Sind zwischen den pH-Werten und dem Kalkbedarf Beziehungen vorhanden, und wie kann man diese erkennen?

Bisher konnte man keinen engen Zusammenhang zwischen dem Kalkgehalt und den pH-Werten feststellen, erstens, weil man bei der Berechnung der Analysen den Gehalt an Calciumcarbonat auf die Gesamtmenge des feingesiebten Bodens bezogen hat, und zweitens, weil man den pH-Wert bei Gegenwart von Calciumbicarbonat bestimmte.

Ad 1. Dem Calciumcarbonat fällt die Aufgabe zu, die freien Säuren zu neutralisieren. Demzufolge darf man seinen Gehalt nur zu jenen Stoffen in Beziehung bringen, mit welchen es auf direktem Wege reagiert. Diese Stoffe sind insgesamt im Zentrifugat enthalten. Wie bereits bemerkt, besteht zwar das Zentrifugat auch nicht ausschließlich aus aktiven Bestandteilen<sup>12)</sup>; wir begehen aber sicherlich einen kleineren Fehler, wenn wir den Calciumcarbonatgehalt auf das Zentrifugat beziehen und nicht wie bisher auf den Gesamtboden.

Ad 2. Mißt man den pH-Wert im Puffersystem Calciumcarbonat-Calciumbicarbonat, so ist das Gleichgewicht dieses Systems in starkem Maße abhängig von dem Luftdruck und der Temperatur. Durch diese Umstände leidet aber nicht nur die Reproduzierbarkeit der Messungen, — auch die durch das Bicarbonat bewirkte Ansäuerung verschleiert die Reaktion, die erkennen läßt, ob überschüssiges Calciumcarbonat vorhanden ist oder nicht. Die bicarbonatfreien wässrigen und Kaliumchloribodenauzüge müssen nämlich, sofern überschüssiges Calciumcarbonat zugegen ist, einen über 9 liegenden pH-Wert, bei Kalkmangel einen unter 9 liegenden pH-Wert aufweisen. Die Richtigkeit unserer Annahmen können wir durch folgende Versuche belegen: wir erhitzten die Bodenauszüge, um sie vom Bicarbonat zu befreien, zwei Stunden unter fortwährendem Durchleiten eines langsamem Stickstoffstromes auf 70° und bestimmten den colorimetrischen pH-Wert. Nach diesem Verfahren führten Frl. Dr. Rathenau und Frl. Dietze eine Anzahl von Bestimmungen aus, von denen wir einige Beispiele in nachstehender Tabelle anführen.

Tabelle 3.

Boden	Sand in %	CaCO <sub>3</sub> <sup>13)</sup> aus gef. CO <sub>2</sub> ber.		pH	
		im Gesamt- boden %	im Zentrifi- gat %	wässeri- ger Aus- zug	KCl- Aus- zug
G 2 . . . .	92	0,02	0,26	5,8	4,8
G 4 . . . .	85	0,13	0,87	6,4	5,4
72591 . . . .	12	1,98	2,25	8,8	8,7
G 5 . . . .	86	0,45	3,21	9,1	9,2
G 9 . . . .	80	1,45	7,49	9,3	9,2
Br . . . .	32	6,4	9,4	9,3	9,2

Ordnet man also, wie dies in Tabelle 3 geschehen ist, die Böden nach steigendem Kalkgehalt im Zentrifugat, so lassen sich enge Beziehungen zwischen dem Kalkgehalt und den nach unserer Methode gemessenen

<sup>12)</sup> Eine Methode zur Bestimmung der aktiven Bestandteile im Zentrifugat ist in Arbeit.

<sup>13)</sup> Der Kalk liegt im Boden in mindestens zweierlei Bindungsarten vor, als Carbonat und permutitartig. Neutralisierend wirkt wahrscheinlich nur das als Carbonat vorliegende Calcium und selbstverständlich auch eventuell vorhandenes Magnesium- und Eisencarbonat. Da Calciumcarbonat an Menge aber die anderen meist übertrifft, ist man übereingekommen, die gefundene Kohlensäure als Calciumcarbonat anzugeben.

pH-Werten erkennen. Wir glauben demzufolge, daß dieses Verfahren sich zur Bestimmung des Kalkbedarfs der Böden ausgestalten lassen wird.

Um jedes Mißverständnis zu verhüten, möchten wir ausdrücklich hervorheben, daß die Entfernung der Bicarbonatkohlensäure ausschließlich aus analytischen Gründen erfolgt. Überall, wo man den im Boden wirklich herrschenden pH-Wert messen will, z. B. bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen, muß man die Messungen selbstverständlich im bicarbonathaltigen, also im unbehandelten System ausführen.

### Über die Bodenacidität.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit cand. chem. Ulrich Bogs.)

Nach Kappes<sup>14)</sup> setzt sich die Bodenacidität aus drei Komponenten zusammen:

1. aus der aktiven Acidität, die durch freie Säuren verursacht wird,

2. aus der hydrolytischen Acidität; sie kann bei der Einwirkung hydrolytisch spaltbarer Salze (Calcium-, Natrium- und Kaliumacetat) auf Boden beobachtet werden. Kappes führt sie auf den Austausch der Calcium-, Natrium- oder Kaliumionen gegen Wasserstoffionen zurück und

3. aus der Austauschacidität, die durch den Austausch von Erdalkali- und Alkaliionen gegen Aluminium- bzw. Eisenionen infolge Bildung von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid hervorgerufen wird.

Von diesen Aciditäten sind von besonderem wissenschaftlichen Interesse die hydrolytische und die Austauschacidität. Das Auftreten der hydrolytischen Acidität konnte ich gemeinsam mit Dr. Eugen Müller und Dr. Gorriak bei der Behandlung von Böden mit Alkaliphosphaten beobachten. Besonders auffallend war, daß tertiäre Alkaliphosphatlösungen bei der Einwirkung auf stark alkalische Böden eine merkliche Ansäuerung erlitten.

Austauschacidität wurde zuerst von Veitch<sup>15)</sup> festgestellt, als er beobachtete, daß Neutralsalzlösungen nach der Einwirkung auf saure Böden Aluminium gelöst enthalten. Klar gekennzeichnet und als Austauschreaktion erkannt hat allerdings diesen Vorgang erst Daikuhara<sup>16)</sup>. Er stellte fest, daß bei der Einwirkung von Kaliumchloridlösung auf saure Böden ein Teil des Kaliums gegen Aluminium ausgetauscht wird; es entsteht das hydrolytisch spaltbare Aluminiumchlorid — mit Eisen das Eisenchlorid —, welche die Ansäuerung verursachen und mit Natronlauge zurücktitriert werden können. Aus dem Verbrauch an Natronlauge kann das in Lösung gegangene Aluminium berechnet werden. Die Zahl, welche den Verbrauch an  $\text{Na}_2\text{O}$ -Natronlauge angibt, nennt man den Daikuhara-Wert.

Die Kaliumchloridauszüge der alkalischen Böden enthalten statt des Aluminiums Calcium. Die Lösung wird also nicht angesäuert.

Den Aluminium- und den Eisen austausch führte Daikuhara auf durch Bodenkolloide absorbierte Tonerde- und Eisenverbindungen zurück. Nach Kappes und Liesegang<sup>17)</sup> sind die Träger des Austausches die zeolithischen Silicate, Gans<sup>18)</sup> nimmt Aluminatsilicate im Gelgemenge mit Kieselsäure und Tonerde an.

Diese Anschauungen sind das Ergebnis zahlreicher von verschiedenen Seiten durchgeföhrter Untersuchun-

<sup>14)</sup> Die Bodenacidität.

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 1904, 637.

<sup>16)</sup> Bull. Imp. Centr. Agr. Exper. Stat. Japan 2, 18.

<sup>17)</sup> Landwirtsch. Vers.-Stat. 99, 191 [1922].

<sup>18)</sup> Mitt. f. Bodenkunde 1913, 1.

gen über Aluminatsilicate, die auch Zeolithe genannt werden. Mit Kaolin und Ton wurden bis auf wenige Ausnahmen keine Versuche gemacht, vielleicht aus dem Grunde, weil Daikuvara<sup>19)</sup> den Kaolin nicht als den austauschenden Stoff angesehen hat, eine Ansicht, die von Kappes<sup>20)</sup> geteilt wird. Ein Befund von Daikuvara<sup>21)</sup> ließ aber an der Richtigkeit dieser Theorie Zweifel in uns auftreten. Daikuvara stellte fest, daß von 20 verschiedenen Kaolinen, auf welche er eine normale Kaliumchloridlösung einwirken ließ, nur die 13 sauren Kaoline Aluminium gegen Kalium austauschten, während die anderen neutralen und die alkalischen Kaoline diese Eigenschaft erst nach der Behandlung mit Säuren (Entfernung von Calcium) den Aluminiumaustausch zeigen, ist bisher unbeantwortet. Wir konnten auch keine Angaben darüber finden, warum die sauren Kaoline überhaupt sauer reagieren. Wenige Versuche brachten uns die gewünschte Aufklärung.

Wir fanden, daß in allen Kaolinen und Tonen, welche die Daikuvara-Reaktion, also den Aluminium- (Eisen-) Austausch zeigten, Sulfat- oder Chlorionen nachzuweisen waren. Die Reaktion war in ganz einfacher Weise dann zu erhalten, wenn man die Tone oder die Kaoline nur mit Wasser extrahierte.

Tabelle 4.

Bezeichnung	Daikuvara-Wert		der wässrige Auszug enthält
	vorher	nachher	
Ia Glashafen Ton der Vereinigten Wildstein-Neudorfer Tonwerke . . . . .	6,20	5,22	$\text{Al}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
Großloher IIa Fettkaolin . . . . .	6,42	3,10	$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
Dölauer Kaolin . . . . .	4,60	2,86	$\text{Al}^{3+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$

Obige Tabelle läßt gleichzeitig erkennen, daß der Daikuvara-Wert vor der Behandlung mit Wasser höher war als nachher, daß also durch das Wasser titrierbare Teile entfernt wurden.

Da bekanntlich Kaolin und Ton durch Behandlung mit starken Säuren abgebaut werden, war es naheliegend, zu folgern, daß verdünnte Säuren im gleichen Sinne wirken. Daß ursprünglich Säuren vorgelegen haben müssen, beweist ja das Vorhandensein der Sulfat- und Chlorionen in den sauren Tonen und Kaolinen. Auch der durch Säuren bewirkte Austausch der neutralen und alkalischen Tone und Kaoline beruht sicherlich nicht, wie wir sehen werden, nur auf der Entfernung des Calciums und Magnesiums, sondern auch auf der Einwirkung der Wasserstoffionen auf die Tone und Kaoline.

Um den Einfluß der Säuren kennenzulernen, kochten wir 2 h am Rückflußkühler je 10 g Chinaclay mit Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure verschiedener Konzentration. Nachher wurde durch sorgfältiges Auswaschen von den Säuren befreit, dann 2 h mit 100 cm<sup>3</sup> normaler Kaliumchloridlösung geschüttelt und schließlich abzentrifugiert und die überstehende Lösung mit  $1/10$ -Natronlauge titriert. Wie aus nebenstehendem Diagramm (Abb. 2) ersichtlich ist, scheint der Daikuvara-Wert von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig zu sein. An Hand des Kurvenverlaufes der Essigsäure und Ameisensäure kann man sehr schön ver-

folgen, in welchem Maße der Daikuvara-Wert von der Konzentration der betreffenden Säuren, also auch von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist.

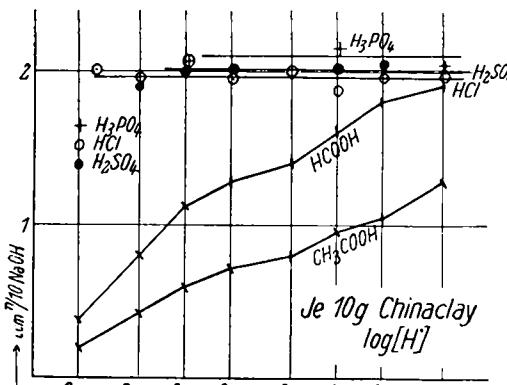


Abb. 2.

Die maximale Größe des Daikuvara-Wertes ist bei den verschiedenen Kaolinen und Tonen<sup>22)</sup> verschieden. Er nimmt bereits, wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, bei der Einwirkung einer  $1/200$ -Salzsäure den Maximalwert an, der selbst bei der Behandlung einer 5-n-Salzsäure konstant bleibt.

Tabelle 5.

n-HCl	W. N. T. Ia Glas- hafen Ton	geschl. sek. Ton Kemmlitz	Zett- litzer Kaolin	Dölauer Kaolin	China- clay	Eisen- berger Kaolin
0,02	10,16	5,98	5,52	4,00	2,02	1,52
0,05	10,02	6,24	5,52	3,98	1,98	1,52
10,0	10,00	6,22	5,35	3,92	2,04	1,48
0,20	10,28	6,28	5,50	3,96	1,96	1,52
0,50	10,00	6,38	5,44	3,90	2,00	1,48
1,00	10,15	6,40	5,48	3,94	1,92	1,50
2,00	10,20	6,44	5,42	3,90	1,98	1,50
5,00	10,08	6,38	5,40	3,92	1,96	1,48

Daikuvara<sup>23)</sup> untersuchte in analoger Weise — allerdings ohne zu kochen, er schüttelte drei Tage lang — den Einfluß der Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, der Salz- und Schwefelsäure auf einen schwach sauren und einen neutralen Boden. In beiden Fällen bewirkte die Säurebehandlung in gleicher Weise, wie wir es bei den Tonen und den Kaolinen beobachten konnten, eine beträchtliche Steigerung des Daikuvara-Wertes. Ameisensäure, Salzsäure und Schwefelsäure übten auch bei Daikuvara eine ungefähr gleich starke Wirkung aus, während Essigsäure zurückblieb. Schon aus diesem übereinstimmenden Ergebnis glauben wir den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Träger der Aluminium-Austausch-Reaktion im Boden auch Kaoline und Tone sind. Es genügen schon sehr geringe Säurekonzentrationen, um die Kaoline und die Tone in eine solche Form zu verwandeln, daß sie in der Lage sind, einen Teil ihres Aluminiums gegen Kalium auszutauschen. Dem gleichen Vorgang verdanken sicherlich die in der Natur vorkommenden sauren Kaoline und Tone ihre Austauschfähigkeit.

Auch durch elektroosmotische Behandlung kann man den Tonen und Kaolinen die Fähigkeit verleihen, auszutauschen. Tabelle 6 veranschaulicht die Steigerung des Daikuvara-Wertes, die auch bei

<sup>22)</sup> Die Kaoline und Tone verdanke ich der freundlichen Vermittlung von Herrn Dr. Singer der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke. Für seine Bemühungen erlaube ich mir wärmstens zu danken.

<sup>19)</sup> Siehe Fußnote 16.

<sup>20)</sup> Siehe Fußnote 14, S. 185.

<sup>21)</sup> Siehe Fußnote 16.

<sup>23)</sup> Siehe Fußnote 16.

sauren Kaolinen (die ersten zwei) eintritt. Wie ersichtlich, wirkt die Elektroosmose im gleichen Sinne und in der gleichen Größenordnung wie die Säuren.

Tabelle 6.

Bezeichnung	Daikuhara-Werte		
	unbehandelt	dialysiert	n-HCl
Ia Glashafen Ton der Wildstein-Neudorfer Tonwerke . . . . .	5,22	9,60	10,05
Döhlauer Kaolin . . . . .	2,86	3,35	3,94
Zettlitzer Kaolin . . . . .	0,0	4,60	5,48
Chinaclay . . . . .	0,0	1,70	2,00
Eisenberger Rohkaolin . . . . .	0,0	1,20	1,50

Nicht nur den Säuren gegenüber decken sich die Eigenschaften der Tone und Kaoline mit denen des Erdbodens. Es lassen sich noch weitere Übereinstimmungen feststellen. Daikuhara beobachtete, daß bei wiederholter Einwirkung einer *n*-Kaliumchloridlösung auf die Böden die Hauptmenge des Aluminiums bei der ersten Behandlung ausgetauscht wird. Nach wenigen weiteren Behandlungen sinkt der Austausch auf Null. Diese Beobachtung mag Daikuhara wohl veranlaßt haben, die Theorie aufzustellen, daß nicht der Kaolin selbst austauscht, sondern adsorbierte Aluminium- und Eisensalze für diese Erscheinung verantwortlich zu machen sind.

Bei zwei von uns untersuchten Kaolinen konnten wir den analogen Reaktionsverlauf feststellen. Zu diesem Versuch wurden je 5 g Zettlitzer Kaolin und je 20 g Chinaclay viermal je 2 h mit 100 cm<sup>3</sup> *n*/10-Salzsäure und dann dreimal mit 100 cm<sup>3</sup> normaler Kaliumchloridlösung am Rückflußküller gekocht. Der Verlauf ist in nebenstehendem Diagramm (Abb. 3) dargestellt. Wie ersichtlich,

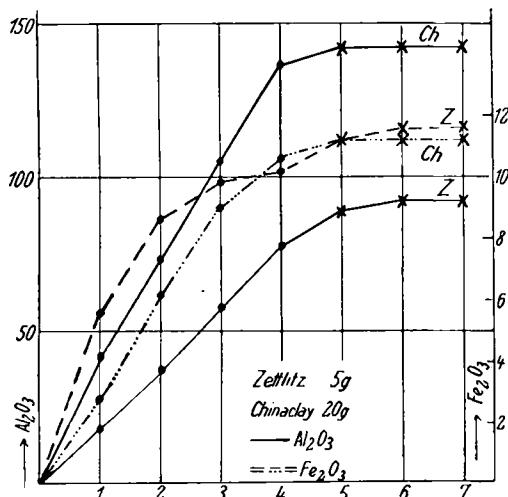


Abb. 3.

ist die Menge des beim zweiten, dritten und vierten Kochen mit Salzsäure herausgelösten Aluminiums nahezu konstant. Bei der ersten Einwirkung von Kaliumchlorid ist sie geringer, bei der zweiten sinkt sie auf einen ganz kleinen Wert, bei der dritten Einwirkung wird kein Aluminium mehr ausgetauscht. Das Eisen (gestrichelte Linien) verhält sich ähnlich.

Läßt sich die Austauschfähigkeit einem erschöpften Kaolin wieder verleihen? Wir zeigten an Hand eines bereits besprochenen Versuches, daß neutrale und alkalische Kaoline nach erfolgter Einwirkung von Säuren oder durch elektroosmotische Behandlung die Fähigkeit erlangen, Aluminium auszutauschen. Demzufolge müßte ein Kaolin, der durch Behandlung mit Kaliumchloridlösung die Fähigkeit, auszutauschen, ver-

loren hat, diese durch neuerliche Behandlung mit Säure wiedergewinnen. Um dies zu prüfen, schüttelten wir 10 g Chinaclay zuerst dreimal mit normaler Salzsäure (gestrichelte Linien), dann dreimal mit normaler Kaliumchloridlösung (ausgezogene Linien), dann wieder dreimal mit normaler Salzsäure und schließlich dreimal mit normaler Kaliumchloridlösung. Mit einem zweiten, elektroosmotisch vorbehandelten Chinaclay verfahren wir in der gleichen Weise, allerdings mit einem Unterschied: wir begannen in diesem Falle die Versuchsreihe mit Kaliumchlorid und beendigten sie mit Salzsäure.

Der Verlauf dieses Versuches ist in nachstehendem Diagramm veranschaulicht (Abb. 4). In beiden Fällen gewinnt, wie ersichtlich, der Kaolin durch die Behandlung mit Säure die Fähigkeit, Aluminium auszutauschen wieder. Die Anschauung von Daikuhara, daß der Austausch durch

adsorbierte Eisen- bzw. Aluminiumsalze bewerkstelligt wird, ist demzufolge unsicher geworden. Es besteht zwar die Möglichkeit, daß ein Teil des im Verlauf der Reaktion gebildeten Aluminium- oder Eisenchlorids wieder adsorbiert wird. Wir halten es aber für viel wahrscheinlicher, daß durch die Einwirkung der Wasserstoffionen der Atomverband im Kaolinmolekül so gelockert wird, daß das an die Kieselsäure gebundene schwach basische Aluminium reaktionsfähig wird und durch das stark basische Kaliumion verdrängt werden kann.

Für die Bodenkunde ist die Erkenntnis, daß durch die Einwirkung von Säuren der Kaolin neuerlich die Fähigkeit erlangt, Aluminium gegen Kalium abzutauschen, von größter Wichtigkeit. Die Austauschfähigkeit wird demzufolge in sauren Böden immer wieder regeneriert, die Tonsubstanzen werden allmählich abgebaut.

Bei unseren Versuchen fiel uns auf, daß jene Kaoline oder Tone, die durch Säuren in starkem Maße abgebaut werden, gleichzeitig einen hohen Daikuhara-Wert zeigen. Offenbar stehen beide Reaktionen in enger Beziehung zueinander. Trägt man in ein Koordinatensystem (Abb. 5) auf die Abszisse die Daikuhara-Werte, die man nach vorausgehender Behandlung mit Salzsäure erhält, und auf die Ordinate jene Aluminiumwerte, die z. B. bei zweistündigem Kochen von je 10 g Kaolin oder Ton mit normaler Salzsäure in Lösung gehen, so erhält man, wie obenstehendes Diagramm zeigt, zwei nahezu gerade Linien. Auf der einen treffen wir die Kaoline an, auf der anderen die Tone. Nur der Elektroosmose-Edelkaolin (Nr. 4) macht eine Ausnahme, wir finden ihn unter den Tonen.

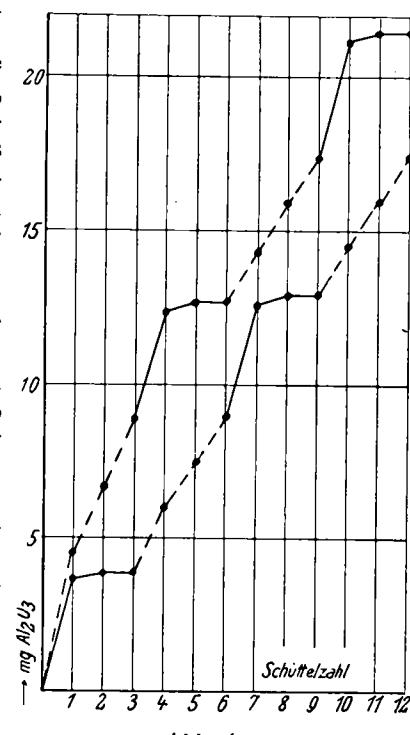


Abb. 4.

Auf diesen beiden Linien sind die Tone und Kaoline ihrer Plastizität entsprechend angeordnet. Je kleiner der Daikuvara-Wert oder der Aluminiumabbau, desto

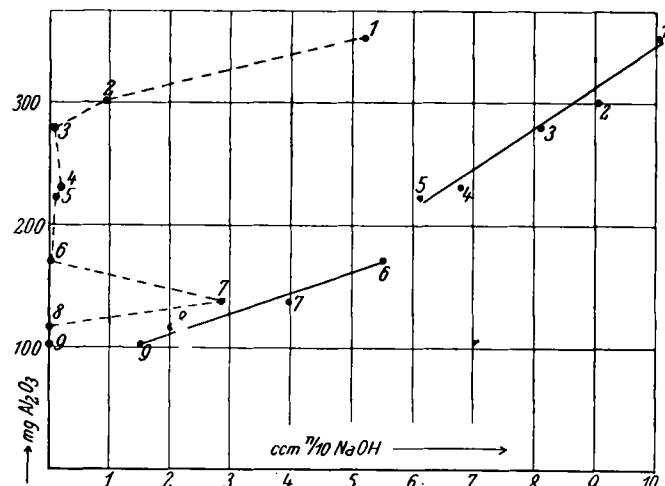


Abb. 5.

geringer ist die Plastizität; der Daikuvara-Wert ohne vorhergehende Salzsäurebehandlung in ähnlicher Weise aufgetragen, zeigt einen regellosen Verlauf (gestrichelte Linie).

Vielleicht wird es möglich sein, mit Hilfe dieser Reaktionen die Plastizität der Kaoline und Tone zahlen-

Tabelle 7.

Nr.	Bezeichnung	Daikuvara-Wert		HCl Abbau Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mg	Plastizität
		vor der Behandlung mit HCl	nach der Behandlung mit HCl		
1	Wildstein Neudorfer Tonwerke	5,22	10,05	325,5	hochplastisch
2	Ia Glashafen Ton	0,92	9,02	300,5	sehr plastisch
3	Wildstein Neudorfer Tonwerke	0,08	8,50	280,0	sehr plastisch
4	Steingut Marke B	0,18	6,78	230,0	plastisch
5	Kemmlitz-Mügelner sekundärer geschlammter Ton	0,08	6,10	221,8	plastisch
6	Zettlitzer Kaolin	0,0	5,48	171,2	plastisch
7	Döhlauer Kaolin	2,86	3,94	137,5	nicht plastisch
8	Chinalay	0,0	2,02	117,6	nicht plastisch
9	Eisenberger Rohkaolin	0,0	1,50	104,5	nicht plastisch

mäßig auszudrücken und einen Einblick zu gewinnen in die bisher vollkommen ungeklärten Ursachen der Plastizität.

Ich möchte meinen Vortrag nicht schließen, ohne meinen ganz besonderen Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auszusprechen, die mir die reichen Mittel zur Durchführung der Versuche zur Verfügung stellte. [A. 107.]

### „Praktische“ Atomgewichte.

Von Prof. Dr. R. J. MEYER

(Eingeg. 14. August 1930)

Die von der Deutschen Atomgewichtskommission veröffentlichten „praktischen“ Atomgewichte werden von N. Schoorl<sup>1,4</sup>) und G. Bruhns<sup>2,5</sup>) in zweifacher Beziehung beanstandet. Erstens wird für die Zwecke der Praxis eine Abrundung der Dezimalstellen auf drei bis vier Ziffern im ganzen gefordert, damit dem Chemiker weitschweifige Rechnungen, die der tatsächlich erreichten Genauigkeit der Analyse nicht entsprechen, erspart bleiben. Zweitens wird eine Reduktion der Atomgewichte, die sich auf Wägungen im Vakuum beziehen, auf Wägung in Luft gefordert, da in der Praxis stets in Luft gewogen wird und die Analysenresultate bei Ausrechnung mittels Vakuum-Atomgewichten angeblich fehlerhaft werden. — Im Zusammenhang mit diesen beiden Einwänden wird ferner die Bezeichnung „praktische Atomgewichte“ bemängelt.

Die ersten Veröffentlichungen von Schoorl<sup>1</sup>) und von Bruhns<sup>2</sup>) hatte bereits A. Thiel<sup>3</sup>) einer Kritik unterzogen. Nach Fertigstellung unseres Manuskripts ist nun eine neue Erörterung dieser Fragen von A. Thiel<sup>6</sup>) erschienen, die im Ergebnis mit unserem hier vertretenen Standpunkt übereinstimmt. Trotzdem erscheint es nicht überflüssig, noch einmal auf die Frage zurückzukommen, weil unsere Ausführungen zum Teil über die von Thiel hinausgehen und auch, weil es wünschenswert ist, die gemeinsamen Feststellungen zu unterstreichen. Die Gegner unserer Auffassung werden sich dann hoffentlich endgültig zu der Meinung bekehren, daß nicht die „praktischen“ Atomgewichte unpraktisch sind, sondern die Vorschläge, die sie mit so großer Energie verteidigen.

#### Bezeichnung: Praktische Atomgewichte.

Es mag dahingestellt bleiben, ob die Bezeichnung „praktische Atomgewichte“ in dem Sinne, in dem sie von der Deutschen Atomgewichtskommission gebraucht wird, vielleicht nicht ganz glücklich gewählt ist. Jedenfalls läßt sich aber das Wort „praktisch“ nicht, wie Bruhns<sup>5</sup>) meint, einfach durch „wissenschaftlich“ ersetzen, da es hier auf eine Unterscheidung von den Einzelatomgewichten der Isotopen ankommt. Mit „praktisch“ ist also das Atomgewicht gemeint, das sich als Durchschnittswert für das Isotopengemisch in seinem auf der Erde natürlich vorkommenden konstanten Mischungsverhältnis ergibt. Man könnte demnach vielleicht Bezeichnungen wie „Mischatomgewichte“ oder „mittlere Atomgewichte“ an Stelle des Ausdrucks „praktische Atomgewichte“ wählen.

#### Abrundung der Atomgewichte.

Was nun die beiden Forderungen nach der Abrundung der Atomgewichtswerte und der Reduktion der Vakuumwägung auf Luftwägung betrifft, so hebt die erste Forderung die zweite auf, wie schon A. Thiel<sup>3</sup>) auseinandergesetzt hat. Tatsächlich zeigen auch die Tabellen von Schoorl<sup>1</sup>) und von Bruhns<sup>2</sup>), daß außer beim Wasserstoff in keinem einzigen Falle das nach Reduktion auf Luft abgerundete Atomgewicht anders lautet als das unmittelbar abgerundete Vakuumatomgewicht. Die Abrundung der genauen Atomgewichte liegt aber wohl außerhalb des Aufgabenkreises der Atomgewichtskommissionen, da sie jeder selbst vornehmen kann\*). Übrigens wird eine übertriebene Genauigkeit beim Rechnen nicht durch Abrundung der Zahlen beseitigt; denn sofern jemand mit

\*) Diese Meinung vertritt auch die Deutsche Atomgewichtskommission in ihrem zehnten Bericht: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2 [1930].