

An Hand der oben angeführten Werte können wir jetzt folgendes feststellen:

1. Die  $p_{H^-}$ - und  $p_{HII}$ -Werte stimmen gut überein. Wir haben also genügend Chinhydron in allen Fällen zugesetzt und die evtl. Differenz in den Glaselektrode- und Chinhydron-Werten kann nicht durch eine ungenügende Chinhydronmenge erklärt werden (Verss. 1—2).
2. Der  $p_H$ -Wert der Säfte, der mit der Glaselektrode ermittelt worden ist, bleibt auch mit der Zeit konstant und wird durch Zusetzen des Chinhydrons in unseren Fällen nicht beeinflusst (Vers. 4—6).
3. Das Reduktionspotential der Pflanzenflüssigkeiten ist recht klein, etwa 500 mV gegen 1 at Wasserstoffgas, entsprechend einem großen  $H_2$ -Druck der Pflanzenflüssigkeit, wie schon früher gefunden worden ist (Vers. 3).
4. Die reduzierenden Stoffe der Pflanzenflüssigkeit beeinflussen i. allg. die Angaben der Chinhydronelektrode: Bei den Preiselbeeren scheint im Anfang das Chinhydron für das Potential maßgebend zu sein, mit der Zeit kommen aber die reduzierenden Stoffe der Pflanzenflüssigkeit zur Geltung und der  $p_H$ -Wert steigt (Vers. 4). — Bei der Citrone dagegen scheint das Reduktionspotential der Pflanzenflüssigkeit im Anfang maßgebend zu sein, später kommt dann aber der Einfluß des Chinhydrons zum Vorschein (Vers. 6). — In unserem Falle geben die Chinhydron- und die Glaselektrode in den Säften der Tomaten und Äpfel beinahe gleiche Werte. Die Tomaten haben das Redoxpotential etwa 460 mV und das Chinhydron 704 mV, und doch haben die reduzierenden Stoffe der Tomaten nur geringen Einfluß auf das Elektrodenpotential. — Die roten Johannisbeeren und Stachelbeeren aber stellen Fälle dar, in denen die Chinhydronelektrode von Anfang an einen viel zu hohen  $p_{HI}$ -Wert angibt, der mit der Zeit noch

zunimmt. Hier dürfte das Reduktionspotential der Pflanzenflüssigkeit selbst für das Elektrodenpotential maßgebend sein, wogegen die Reaktion mit dem Chinon wahrscheinlich sehr langsam verläuft (Verss. 1—2). Das Redoxpotential der Pflanzenflüssigkeit verändert sich wieder mit der Zeit, und zwar oft abnehmend (Vers. 3).

Das Chinhydron kann sich somit als Oxydations- ebenso wie als Reduktionsmittel betätigen. Wenn man also genügend Chinhydron anwendet, so wäre zu erwarten, daß jeder reduzierende und oxydierende Stoff so lange mit Chinhydron reagieren würde, bis das überschüssige Chinonhydrochinon für das Elektrodenpotential maßgebend sein wird. Dabei hätte sich aber das Verhältnis: Chinon/Hydrochinon und diesem entsprechend das Elektrodenpotential verändert. Man würde einen Fehler in der  $p_H$ -Bestimmung nur unter der Voraussetzung vermeiden können, daß bei der Reaktion der Chinhydronverbrauch äußerst gering gewesen wäre. Diese Erwartung trifft aber nicht immer zu. In einigen Fällen findet nämlich diese Reaktion sehr langsam statt, dann kann das Potential je nach den Umständen entweder vom Chinhydron oder von der Pflanzenflüssigkeit bestimmt werden. In einigen Fällen wird man so mit der Chinhydronelektrode richtige, in den anderen Fällen falsche  $p_H$ -Werte ermitteln.

Wir müssen folglich wiederholen, daß die Anwendung des Chinhydrons bei der Bestimmung des  $p_H$ -Wertes der Pflanzenflüssigkeit zu großen Fehlern Veranlassung geben kann. Nach Blair (l. c.) ist anzunehmen, daß die reduzierenden Stoffe in manchen Fällen durch Luftsauerstoff oxydiert werden können, so daß nach solcher Behandlung der Pflanzenflüssigkeit die Glas- und Chinhydronelektroden gleiche Werte angeben können. Es können aber dabei saure Oxydationsprodukte entstehen, so daß die Angaben der beiden Elektroden in diesem Fall falsch sein würden. Augenblicklich dürfte die Anwendung der Glaselektrode bei der Ermittlung des Säuregrades der Pflanzenflüssigkeiten zu empfehlen sein.

Eingeg. 1. März 1940. [A. 25.]

## Über die Acidität von Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure

Von Dr.-Ing. KARL UHL und Dipl.-Ing. KARL KLUMPNER,

Hauptlaboratorium der Chemischen Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Fluoride, besonders NaF und Silicofluoride, z. B.  $Na_2SiF_6$  oder  $ZnSiF_6$ , finden in der Holzimprägnierung, Fluat, wie  $PbSiF_6$ ,  $MgSiF_6$  usw., auch für Betonkonservierung ausgedehnte Verwendung. Zweckdienlichkeit und Anwendungsformen sind wenig umstritten. Anders liegen die Dinge bezüglich der Benutzung von Fluorverbindungen im Pflanzenschutz. Der Gedanke, anorganische Fluorverbindungen als Schädlingsbekämpfungsmittel, besonders als neue Pflanzenschutzmittel, etwa im Austausch gegen Arsenverbindungen, anzuwenden, wurde seit über 30 Jahren von deutschen und amerikanischen Bearbeitern mit wechselnden Erfolgen immer wieder aufgegriffen. Soweit die Erfahrungen den Pflanzenschutz betreffen, fällt auf, daß die meist zu beklagenden Blattschädigungen in ursächlicher Hinsicht von den einzelnen Verfassern verschieden beurteilt werden. Es liegen Untersuchungen vor über die Fluoride und Silicofluoride der Alkalien, der Erdalkalien sowie des Kupfers, Bleies und anderer Schwermetalle. Zu größerer praktischer Bedeutung gelangten nur NaF,  $Na_2SiF_6$  und  $BaSiF_6$  sowie  $Na_3AlF_6$ <sup>1)</sup>.

Einerseits wird den wasserlöslichen, einfachen und komplexen Fluoriden die schädigende Wirkung auf das Blatt zugeschrieben wegen der Möglichkeit, konzentrierte Lösungen zu bilden (Verdunsten der Spritzbrühe, Wiederauflösung des schließlich fest abgeschiedenen Salzes durch Tautropfen usw.). Andererseits ist es begreiflich, wenn sich auch bei den schwerlöslichen komplexen Silicofluoriden Schädigungen einstellen, weil ihre wäßrigen Suspensionen sauer reagieren. Offensichtlich haben sich schwerlösliche Silicofluoride besser eingeführt als lösliche einfache Fluoride, weil sie bei befriedigender schädigungswidriger Wirkung i. allg. geringere Verbrennungen geben und weniger leicht abgewaschen werden. Es hat daher nicht an Vorschlägen gefehlt, die saure Reaktion

durch Zugabe von Abstumpfungsmitteln in Gestalt der das Salz bildenden oder einer anderen Base zu verringern. Z. B. soll  $BaSiF_6$  für die Pflanze durch Zumischung von  $Ba(OH)_2$  unschädlich gemacht werden, wobei der Autor annimmt, daß sich im  $BaSiF_6$  immer gewisse Mengen  $Ba(HF)_2$  befinden<sup>2)</sup>.

Von japanischer Seite<sup>3)</sup> wurde versucht, die „Pflanzen-giftigkeit“ von  $Na_2SiF_6$  durch Zugabe von  $Ca(OH)_2$  herabzusetzen. Dies gelingt jedoch nicht ohne teilweise Zersetzung des  $Na_2SiF_6$  zu  $SiO_2$  und  $CaF_2$ . Schließlich sollte auch der Zusatz von kolloidaler Kieselsäure bei der Herstellung des  $Na_2SiF_6$  dessen verbrennende Wirkung herabsetzen<sup>4)</sup>. Offenbar war dabei an die Bindung von freier HF oder von Bifluorid an  $SiO_2$  unter Entstehung von  $H_2SiF_6$  oder Silicofluorid gedacht und angenommen worden, daß sich  $H_2SiF_6$  gegen das Blatt harmloser als HF verhält, etwa weil sie weniger sauer reagiere. (HF reagiert jedoch weniger sauer als  $H_2SiF_6$ .)

Diese und ähnliche Vorschläge veranlaßten uns, die Beziehungen zwischen der Wasserlöslichkeit der Silicofluoride und ihrer aktuellen Acidität einer näheren Betrachtung zu unterziehen sowie die möglichen Veränderungen durch Zugabe von Basen zu prüfen, um so der verworrenen Erfahrung zu Hilfe zu kommen.

Die einzelnen Silicofluoride lösen sich in Wasser mit verschieden saurer Reaktion. Die  $p_{HI}$ -Werte äquimolekularer Silicofluoridlösungen bzw. -aufschlämmungen stehen in keiner einfachen Beziehung zur Löslichkeit der Salze oder zu der Stärke der sie bildenden Basen. Z. B. spiegeln sich der Anstieg der Basizitäten von  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  bis  $K^+$  sowie von  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$  bis  $Ba^{++}$  oder die Löslichkeiten der Salze nicht in den  $p_H$ -Werten der betreffenden Silicofluoride wieder:

<sup>1)</sup> Grasselli Chemical Comp., Austral. Patent 10793 [1933], O 34 I, 3108, Amer. Pat. 1931367 [1932], O 34 I, 1546.

<sup>2)</sup> Jashaburo Nishikawa, C. 1937 II, 3508.

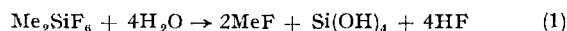
<sup>3)</sup> Sorauer: Handbuch der Pflanzenkrankheiten VI, I. Halbband, S. 442.

<sup>4)</sup> Sorauer: Handbuch der Pflanzenkrankheiten VI, I. Halbband, S. 435—447.

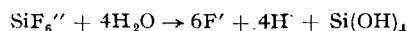
Tabelle 1.

	p <sub>H</sub>	Löslichkeit in 100 g H <sub>2</sub> O g
Ammoniumsilicofluorid	4,2	35
Natriumsilicofluorid	4,2	0,615
Kaliumsilicofluorid	4,3	0,120
Magnesiumsilicofluorid	2,4	64,6
Calciumsilicofluorid	1,9	0,321
Bariumsilicofluorid	4,4	0,027

Es zeigte sich dagegen, daß eine Beziehung zwischen Base und p<sub>H</sub> durch die Löslichkeit des Metallfluorides gegeben ist, welches nach der Gleichung



beim Auflösen des Salzes oder bei Anschlammung in Wasser entsteht, während die Löslichkeit des Silicofluorides und die Stärke der Base nur eine geringere Rolle spielen. Wendet man auf die Ionengleichung



das Massenwirkungsgesetz an, so gilt

$$\frac{c\text{F}^{--} \cdot c\text{H}^{+4} \cdot c\text{Si(OH)}_4}{c\text{SiF}_6^{--} \cdot c(\text{H}_2\text{O})^4} = K$$

Da  $c\text{Si(OH)}_4$  wegen der geringen Löslichkeit von Kieselsäure praktisch gleich 0 ist und sich die Konzentration des immer in bedeutendem Überschuß vorhandenen Wassers praktisch nicht ändert, kann der Ausdruck  $\frac{c\text{Si(OH)}_4}{c(\text{H}_2\text{O})^4}$  in die Konstante einbezogen werden. Die vereinfachte Gleichung lautet dann

$$\frac{c\text{F}^{--} \cdot c\text{H}^{+4}}{c\text{SiF}_6^{--}} = K_1 \quad (2)$$

Demnach wird die Wasserstoffionenkonzentration, also die aktuelle Acidität, abhängig von der Fluorionenkonzentration. Wenn das nach (1) entstehende Fluorid leicht löslich ist, muß also nach (2) grundsätzlich mit einem hohen p<sub>H</sub> gerechnet werden.

Tabelle 2.  
Löslichkeit der Fluoride in je 100 g H<sub>2</sub>O

NH <sub>4</sub> F	35
NaF	4,2
KF	48
MgF <sub>2</sub>	$8,74 \times 10^{-3}$
CaF <sub>2</sub>	$1,63 \times 10^{-3}$
BaF <sub>2</sub>	$100,5 \times 10^{-3}$

Aus der entwickelten Regel wäre zu erwarten, daß das p<sub>H</sub> z. B. von K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> sich von dem des BaSiF<sub>6</sub> wesentlich unterscheidet, dies ist aber nicht der Fall (4,3 gegen 4,4). Es ist jedoch zu bedenken, daß sich Kaliumsilicofluorid überhaupt nicht in solchen Mengen löst, daß die mögliche hohe KF-Konzentration in Erscheinung treten kann. Deshalb ist es erklärlich, daß sich die p<sub>H</sub>-Werte der Silicofluoridlösungen bzw. -suspensionen nicht so unterscheiden, wie es aus den entsprechenden Fluoridlöslichkeiten nach (2) zu erwarten wäre. Die p<sub>H</sub>-Werte der Silicofluoridlösungen schwanken zwischen 1,9 und 4,4, also im Rahmen von 2<sup>1/2</sup> Zehnerpotenzen, während die Löslichkeiten der entsprechenden Fluoride zwischen  $1,63 \cdot 10^{-3}$  (CaF<sub>2</sub>) und 48 (KF) liegen, also innerhalb von mehr als 4 Zehnerpotenzen streuen.

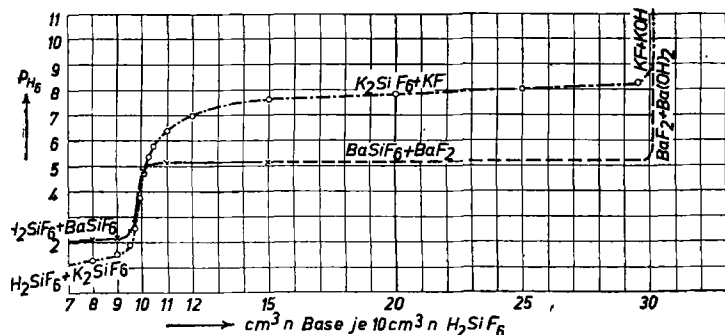
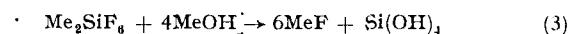


Abb. 1.  
Verlauf der p<sub>H</sub>-Änderung bei Neutralisation und Zersetzung von H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> mit Kalium- bzw. Bariumhydroxyd.

Die eigentliche Übereinstimmung mit (2) tritt erst zutage, wenn man zu den wäßrigen Lösungen bzw. Aufschlämmungen der Silicofluoride so viel des betreffenden Hydroxydes zusetzt, daß nach



schon ein Teil des SiF<sub>6</sub><sup>--</sup>-Ions zerlegt wird, so daß sehr viel Fluorid entsteht, teilweise bis zur Überschreitung des betreffenden Löslichkeitsproduktes. Dies geht im einzelnen aus Tab. 3 hervor. Jeweils 10 cm<sup>3</sup> einer n-Kieselfluorwasserstoffsäure (7,2%) wurden mit steigenden Mengen n-Hydroxydlösung bzw. -aufschlämmung versetzt. Nach Einstellung der Gleichgewichte wurden die p<sub>H</sub>-Werte potentiometrisch gemessen.

Tabelle 3.  
p<sub>H</sub> bei Zugabe von

	cm <sup>3</sup> n-Base	NH <sub>4</sub> OH	NaOH	KOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>
1	8,0	—	1,7	1,3	1,9	1,7	2,1
2	9,0	—	2,0	1,5	2,2	—	2,2
3	9,5	3,2	2,4	1,9	—	—	2,4
4	9,7	—	3,0	2,5	—	—	2,8
5	9,9	3,8	3,7	3,8	2,4	1,9	4,1
6	10,1	4,5	4,7	4,7	—	—	4,8
7	10,3	—	5,1	5,3	—	—	5,0
8	10,5	5,0	5,4	5,7	—	—	—
9	11,0	5,3	5,8	6,4	—	—	5,0
10	12,0	6,0	6,2	6,9	—	—	—
11	15,0	—	6,8	7,6	—	—	5,1
12	20,0	6,8	7,1	7,8	2,7	2,0	—
13	25,0	7,0	7,2	8,0	—	—	—
14	29,5	—	7,4	8,3	—	—	—

Zwischen den Zugaben von cm<sup>3</sup> n-Base gemäß Zeile 5 und 6 liegt jeweils der Äquivalenzpunkt. Während bei den Alkalisilicofluoriden der Basenzusatz über den Äquivalenzpunkt hinaus eine erst starke, später allmähliche Erhöhung des p<sub>H</sub>-Wertes bewirkt, tritt bei den Erdalkalisilicofluoriden schon unmittelbar hinter, bei Calciumsilicofluorid sogar schon vor dem Äquivalenzpunkt Konstanz des p<sub>H</sub> ein (siehe graphische Darstellung der Neutralisationsreihe mit KOH bzw. Ba(OH)<sub>2</sub> nach Tab. 3).

Nach der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von z. B. CaF<sub>2</sub> kann eine zunehmende CaF<sub>2</sub>-Bildung keinen Einfluß auf das System gemäß (2) ausüben. Eine Erhöhung des p<sub>H</sub>-Wertes, dann allerdings eine sprunghafte, kann erst eintreten, wenn gemäß (3) alles Silicofluorid zerlegt ist, so daß überschüssiges Ca(OH)<sub>2</sub> verbleibt. Bei steigendem KOH-Zusatz über den Äquivalenzpunkt des Kaliumsilicofluorids hinaus steigt der p<sub>H</sub>-Wert stetig und übersteigt den Neutralpunkt, bevor nach (3) alles Silicofluorid zerlegt ist, weil das leichtlösliche KF gemäß (2) eine niedrige Wasserstoffionenkonzentration ergibt. [Daß beim steigenden KOH-Zusatz schon vor Erfüllung von Gleichung (3) p<sub>H</sub> 7 überschritten wird, ist damit erklärlich, daß KF als Salz der schwachen Flußsäure schwach alkalisch reagiert. Mit NaOH oder NH<sub>4</sub>OH kommt man nur auf p<sub>H</sub> 7,4 bzw. 7,0.]

Ist nun die Verbrennung des Pflanzenblattes verursacht durch das Fluorion als solches, so müssen jene Silicofluoride den Vorrang gewinnen, welche ein möglichst schwerlösliches Fluorid geben. Das wäre besonders bei Calciumsilicofluorid der Fall. Wenn jedoch die Acidität ausschlaggebend ist (z. B. als Ursache einer Koagulation des Protoplasmas), so würde CaSiF<sub>6</sub> als sehr sauer völlig ausscheiden und die Alkalisilicofluoride bekämen den Vorrang.

Da sowohl die Acidität als auch die gesamte Menge Fluorion, also die Summe von löslichem Fluorid und freier HF, an der Verbrennung schuld sein dürfte, ist es naheliegend, ein solches Silicofluorid anzuwenden, welches bei möglichst hohem p<sub>H</sub> ein möglichst wenig lösliches Fluorid bildet: das Bariumsalz. Deshalb hat sich dieses wohl auch in der Praxis am besten bewährt. Von besonderem Vorteil muß die Zugabe einer geringen Menge Ba(OH)<sub>2</sub> über den Äquivalenzpunkt hinaus sein, weil damit auch die Acidität des BaSiF<sub>6</sub> weiterhin vermindert wird. Während gemäß Tab. 3, Zeile 5, kurz vor dem Äquivalenzpunkt ein p<sub>H</sub> von 4,1 vorliegt, steigt dieses gemäß Zeile 7 durch Hinzufügung einer geringen Menge Baryt sofort auf p<sub>H</sub> 5,0. Über 5,1 kann der p<sub>H</sub>-Wert einer BaSiF<sub>6</sub>-Aufschlämmung durch weitere Zusätze von Ba(OH)<sub>2</sub> jedoch nicht gebracht werden.

Eingeg. 23. Februar 1940. [A. 28.]