

obwohl auch bei diesen beiden Verfahren, die gern als die schwungvollsten der Müllbeseitigung und -verwertung bezeichnet werden, ein unmittelbarer Geldgewinn — soweit es sich um Anlagen in Deutschland handelt — nicht erzielt werden konnte. Augenscheinlich ist dies bei keinem Verfahren der Müllbeseitigung bisher der Fall gewesen. Man wird gut tun, seine Hoffnungen hier nicht zu hoch zu spannen und sich vorläufig noch damit zu begnügen, wenn das betreffende Müllverwertungsverfahren die Unkosten deckt.

Im Vordergrund des Interesses steht für Deutschland heute die landwirtschaftliche Verwertung des Mülls. Der Feinmüllanteil mit seinem hohen Aschengehalt ist hierbei, wie schon gezeigt, von Wichtigkeit. Daß man aus ihm Thomasmehlersatz herzustellen versuchte, wurde bereits erwähnt. Es gelang jedoch bisher nicht, das Verfahren so einfach und billig zu gestalten, daß es praktisch durchführbar wurde. Auch die Umsetzung dieses Produktes mit Staßfurter

Kalisalzen führte nicht zu dem erwarteten Erfolg. Mancherlei aufklärende Arbeit ist weiterhin noch zu leisten. So ist z. B. über die im Müll vorhandenen Spurenelemente und ihre Wirkung auf den Pflanzenwuchs noch recht wenig bekannt. Ungeklärt sind auch verschiedene Krankheitserscheinungen der Pflanzen auf bemüllten Böden, so das Schorfigwerden der Kartoffeln und verschiedentlich dabei auftretende Geschmacksverschlechterung. Zur technischen Verwertung des Aschenanteiles im Müll soll nicht unerwähnt bleiben, daß er auf Aluminiumsalze oder Tonerde verarbeitet und, bei etwaiger Verhüttung des Mülls im Schachtofen, aus ihm auch Eisen und Schwefel gewonnen werden könnten. Der Lösung der hier geschilderten Aufgaben der Müllverwertung für Landwirtschaft und Industrie kommt nur eine bescheidene Bedeutung zu, wenn man sie mit anderen Problemen der Chemie und Technik vergleicht; immerhin wird sie aber ein Beitrag sein zur Sicherung der Nahrungs- und Rohstofffreiheit des deutschen Volkes. [A. 125.]

## Zur Kenntnis der Anwendung der Chinhydron-Elektrode

Von Prof. Dr. Ing. YRJÖ KAUKO und Magister LAINA KNAPPSBERG

Aus dem propädeutisch-chemischen Institut der Universität, Helsinki

Eingeg. 24. November 1937

**B**ekanntlich kann die Chinhydron-Elektrode weder in reduzierenden noch in oxydierenden Lösungen angewandt werden (vgl. a. Wengel<sup>1)</sup>). Bei vielen physiologischen Messungen muß die Anwendung äußerst unsicher sein, wie z. B. aus der Arbeit von Wolters<sup>2)</sup> ersichtlich ist, und nach Pfeil<sup>3)</sup> hat man sich bei der Bestimmung der Säurestufe in Bodenaufschlammungen dahin geeinigt, daß der pH-Wert nicht mehr angewandt werden kann, wenn er sich in 10 bis 60 s nach Zusatz des Chinhydrons um mehr als 0,2 verändert. Weiter ist u. a. von Parks u. Barnes<sup>4)</sup> festgestellt worden, daß die Chinhydron-Elektrode bei der Untersuchung der Milchprodukte bedeutend höhere pH-Werte gibt als die Glaselektrode. Und schließlich gibt die Chinhydron-Elektrode nach Kauko u. Väkkilä<sup>5)</sup> bei Spinatsaft allzu hohe Werte.

Diese letzten Versuche machen wahrscheinlich, daß pH-Messungen der Pflanzenflüssigkeiten mit Chinhydron überhaupt unzulässige Werte geben. Wir haben deshalb einige Fruchtsäfte in dieser Hinsicht untersucht.

Die ersten Messungen wurden mit einer Glaselektrode allein ausgeführt. Das Asymmetriepotential wurde nach jeder Messung so geprüft, daß die Elektrode und eine Chinhydron-Elektrode in eine Veibelsche Lösung ( $n=0,01 \text{ HCl} + n=0,09 \text{ KCl}$ ) eintauchten, und das Potential ermittelt wurde. Das Asymmetriepotential war, abgesehen von einigen Ausnahmen,  $\pm 0,0 \text{ mV}$ . — Die Potentiale der Ketten wurden mit Hilfe eines Lindemann-Elektrometers ermittelt. Die Temperatur war etwa  $19^\circ$ . Die ersten Versuche sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Es ist einleuchtend, daß die Säurestufe des Saftes derselben Früchte recht verschiedene Werte annehmen wird. Auffallend ist jedoch, daß die mit Chinhydron ausgeführten

<sup>1)</sup> E. Wengel, Die pH-Bestimmung mit der Glaselektrode, Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. **19**, 187 [1936].

<sup>2)</sup> M. D. Wolters, Mesures de pH au moyen de l'électrode de verre. II Mesures de pH urinaire. Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 1559 [1935].

<sup>3)</sup> E. Pfeil, „Über Messungen mit der Glaselektrode“, diese Ztschr. **49**, 57 [1936].

<sup>4)</sup> L. R. Parks u. C. R. Barnes, Anwendung der Glaselektrode auf Milchprodukte, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 71—72 [1935].

<sup>5)</sup> Y. Kauko u. Y. Väkkilä, Beiträge zur Kenntnis der Konserverung des Grünfutters. Noch nicht erschienen.

Tabelle 1.  
Die Kette: Chinh./Veib./Glas/Saft/ges. KCl/Veib./Chinh. = e

Versuch	e mV	pH	pH aus der Literatur
1. Citronensaft	2→21,5	2,05→1,71	2,1→2,5
2. Traubensaft	—4,5	2,15	3,0→3,3
3. Apfelsaft ..	0,8→11,7	2,07→1,98	3,5→5,8
4. Birnensaft ..	—1,8	2,11	

pH-Bestimmungen der Literatur nach Kordatzki<sup>6)</sup> bedeuten höhere Werte geben, als wir gefunden haben.

Nach diesen Vorversuchen haben wir nun den pH-Wert von Apfel- und Preiselbeersaft mit der Glas- und der Chinhydron-Elektrode nebeneinander ausgeführt und die allmähliche Veränderung der Angaben der Chinhydron-Elektrode verfolgt. Diese Messungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.  
I. Kette: Chinh./Veib./Glas/Saft/ges. KCl/Veib./Chinh. = e  
II. Kette: Chinh./Saft/ges. KCl/Veib./Chinh. = E'\_n n = 0, 15, 60

Versuch	Glas- elektrode		Chinhydron-Elektrode		
	Asym. mV	e mV	E'_0 sofort mV	E'_15 nach 15 min mV	E'_60 nach 60 min mV
5. Apfelsaft .....	0,0	11,7	—62,0	—62,8	—
6. Preiselbeersaft					
a) unverdünnt ..	0,0	0,0			
b) 2fach verd. ..	0,0	0,0			
7. Preiselbeersaft					
a) unverdünnt ..	0,0	0,0	—34,1		—41,9
b) 2fach verd. ..	0,0	—0,8	—38,2		
c) gekocht .....	0,0	—0,5	—38,2	—39,0	

Die Glaselektrode hat in allen Versuchen das Asymmetriepotential  $0,0 \text{ mV}$ . Sie gibt aber um  $40—50 \text{ mV}$  positivere Werte als die Chinhydron-Elektrode. Versuch 7a zeigt, daß

<sup>6)</sup> W. Kordatzki: Taschenbuch für praktische pH-Messungen für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe, München 1934.

das Potential der Chinhydron-Elektrode mit der Zeit noch negativer wird. Verdünnen und Kochen des Saftes scheint keinen Einfluß auf die Messungen zu haben.

Die Angaben der Chinhydron- und der Glaselektrode unterscheiden sich in unserer Falle um 0,7 bis 1,0 p<sub>H</sub>, entsprechend den Unterschieden in Tab. 1. Der Unterschied ist also sehr groß. Zieht man außerdem in Betracht, daß die Werte von Chinhydron Endergebnisse eines in der Lösung vor sich gehenden Reduktionsvorganges sind, so ist wohl nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen noch größere Unterschiede vorkommen können.

Um festzustellen, ob die Pflanzenflüssigkeiten reduzierende Stoffe enthalten, die ein größeres Reduktionspotential haben als Chinhydron, haben wir neben der Glas- und der Chinhydron-Elektrode noch Messungen mit einer in Pflanzensaft eingetauchten Platin-Elektrode ohne irgendwelche Zusätze ausgeführt (Tab. 3).

Tabelle 3.

- I. Kette: Chinh./Veib./Glas/Saft/ges. KCl/Veib./Chinh. = e
- II. Kette: Chin./Saft/ges. KCl/Veib./Chinh. = E'
- III. Kette: Pt./Saft/ges. KCl/Veib./Chinh. = E''

Vers.	Preiselbeer-saft	Glas-elektrode		Chinhydron-Elektrode			Pt-Elektrode		
		Asym. mV	e mV	E' <sub>0</sub> sofort mV	E' <sub>15</sub> nach 15 min mV	E' <sub>60</sub> nach 60 min mV	E'' sofort mV	E'' <sub>15</sub> nach 15 min mV	E'' <sub>60</sub> nach 60 min mV
8.	Unverdünnt ..	±0,0	0,0	-44,3	-31,7		-198,8	-209,4	
9.	Unverdünnt ..	±0,0	0,0	-	-		-122,0	-132,9	-151,0
10.	a) Unverdünnt	±0,0	-0,6	-38,2	-37,6	-39,6	-124,3	-142,0	-147,9
	b) 2fach verd.	±0,0	-0,1	-39,9	-39,9		-103,5	-141,2	
11.	Unverdünnt ..	+6,0	+12,1	-34,7	-24,3		-125,2	-127,1	
12.	a) Unverdünnt	+6,0	+8,2	-41,2	-35,3		-171,0	-173,6	-184,1
	b) 2fach verd.	+6,0	-1,3	-35,7	-34,0	-33,2	-127,7	-130,8	-137,0

An Hand der Werte der Tabelle 3 können wir nun feststellen, daß das Asymmetriepotential, abgesehen von den Versuchen 11 und 12, gleich 0 ist. In den genannten Versuchen kommt außerdem solche Anormalität zum Vorschein, daß die Chinhydron-Elektrode allmählich positiver wird. — Die Platin-Elektrode gibt um ~ 100 mV negativere Werte als die Chinhydron-Elektrode. Dieser Unterschied nimmt mit der Zeit noch zu.

Wir haben die Kette

$$1. \text{ Chinh./Veib./H}_2$$

bei 754 mm Hg und 18,4° gemessen und die elektromotorische Kraft zu 704,1 mV gefunden. Wenn wir diesen Wert auf 18° und 760 mm Hg Druck reduzieren, so erhalten wir den Wert 704,4 mV, der mit der Literatur<sup>7)</sup> übereinstimmt.

Die Kette

$$\text{Chinh./Veib./Glas/Saft/ges. KCl/Veib./Chinh.}$$

<sup>7)</sup> W. Clark: The Determination of Hydrogen Ions, London 1928.

ist sachlich identisch mit der Kette

$$2. \text{ Chinh./H}_2'/\text{ges. KCl/Veib./Chinh.}$$

Glas

wenn H<sub>2</sub>' sich auf die Saftlösung bezieht.

Wenn wir wieder mit H<sub>2x</sub> den Wasserstoffdruck der Pflanzenflüssigkeit bezeichnen, so können wir der Kette

$$\text{Pt/Saft/ges. KCl/Veib./Chinh.}$$

die folgende Form geben:

$$3. \text{ H}_{2x}/\text{H}_2'/\text{ges. KCl/Veib./Chinh.}$$

Wenn wir die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten mit e<sub>0</sub>, e und E'' bezeichnen, so haben wir:

$$\text{H}_{2x}/\text{H}_2'/\text{Chinh.} = E'' - e$$

und

$$\text{H}_{2x}/\text{H}_2'/\text{H}_{2at} = E'' - e + e_0$$

Wir haben nun:

$$e_0 = 704,4 \text{ mV}$$

$$e = 0 \text{ mV}$$

$$E'' = -104 \text{ bis } -199 \text{ mV}$$

Das Reduktionspotential der Pflanzenflüssigkeit liegt folglich zwischen +600 und +505 mV gegen die Wasserstoffelektrode von 1 at Druck gemessen. Allmählich nehmen diese Werte ab, etwa 25 mV in 60 min, d. h. die reduzierende Kraft der Pflanzenflüssigkeit nimmt zu.

Wir haben also festgestellt:

1. Die Fruchtsäfte enthalten reduzierende Stoffe, die ein größeres Reduktionspotential haben als Chinhydron.
2. Chinhydron gibt, mit diesen Stoffen reagierend, verschiedene und allmählich mehr oder weniger veränderliche Reduktionspotentiale, die bedeutend höher sind (sogar 50 mV) als diejenigen der Chinhydron-Glas-Elektrode.
3. Die Bestimmung des p<sub>H</sub>-Wertes mit der Chinhydron-Elektrode gibt in solchen Säften sogar um 1 p<sub>H</sub> zu große Werte.
4. Die Versuche von Kauko u. Väkkilä, ebenso wie diejenigen von uns weisen darauf hin, daß die Bestimmungen der p<sub>H</sub>-Werte der Pflanzenflüssigkeiten, die mit Chinhydron ausgeführt werden, äußerst unsicher sind. Auch in solchen Fällen, wo die Chinhydronwerte eine Zeitlang konstant bleiben, können die gemessenen p<sub>H</sub>-Werte falsch sein.

[A. 123.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Internationaler Kongreß für Materialprüfung.

London, 19.—24. April 1937.

#### Gruppe D. Allgemein wichtige Themen.

##### Untergruppe 1 — Beziehungen zwischen den Ergebnissen von Laboratoriumsversuchen und dem Verhalten im Gebrauch.

Prof. M. Roš, Zürich: „Beziehungen zwischen den Ergebnissen der Materialprüfung im Laboratorium — einerseits, der tatsächlichen statischen Beanspruchung, der Ermüdung und der Stabilität andererseits; ihre Bedeutung für die Sicherheit von Konstruktionen.“

Zusammenfassende Feststellungen über die Bedeutung von Laboratoriumsversuchen und über die Grenzen der daraus zu ziehenden Schlüssefolgerungen.

Dr.-Ing. E. Lehr, Berlin-Dahlem: „Die betriebsmäßige Beanspruchung der Konstruktionswerkstoffe und die Nutzbarmachung der im Laboratorium gefundenen Gütezahlen.“

Bei der Frage der tatsächlichen Sicherheit muß weiter ausgeholt werden, als es bisher geschehen ist, insbes. müssen folgende Fragen beachtet werden: 1. Welche Kräfte sind im Betrieb an den Maschinen vorhanden? Diese Kräfte, die früher berechnet werden mußten, sind jetzt meßbar. 2. Wie ist die Spannungsverteilung an den Maschinenteilen? Im Staatl. Materialprüfungsamt sind statische Dehnungsmeßgeräte entwickelt worden, die eine Meßstrecke bis herab zu 1 mm besitzen und die Spannungsverteilung auch in sehr verwickelten Maschinenteilen genau festzulegen gestatten. 3. Was hält der Konstruktionsteil als Ganzes aus, wenn er durch bestimmte Kräfte beansprucht wird? Dies wird heute festgestellt durch Dauerversuche an ganzen Maschinenteilen. Die Durchführung dynamischer Dehnungsmessungen hat Vortr. durch Schaffung eines Meßgerätes, das nach dem induktiven