

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 Chinhydronelektrode

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

Aus dem propädeutisch-chemischen Institut der Universität, Helsinki

Eingeg. 24. November 1937

Bekanntlich kann die Chinhydronelektrode 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 Wolfers<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  $p_H$ -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 Chinhydronelektrode bei der Untersuchung der Milchprodukte bedeutend höhere  $p_H$ -Werte gibt als die Glaselektrode. Und schließlich gibt die Chinhydronelektrode nach Kauko u. Vällkilä<sup>5</sup>) bei Spinatsaft allzu hohe Werte.

Diese letzten Versuche machen wahrscheinlich, daß  $p_H$ -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 Chinhydronelektrode in eine Veibelsche Lösung ( $n \cdot 0,01 \text{ HCl} + n \cdot 0,09 \text{ KCl}$ ) 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°. 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  $p_H$ -Bestimmung mit der Glaselektrode, Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. **19**, 187 [1936].

<sup>2</sup>) M. D. Wolfers, Mesures de  $p_H$  au moyen de l'électrode de verre. II Mesures de  $p_H$  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. Vällkilä, Beiträge zur Kenntnis der Konservierung des Grünfutters. Noch nicht erschienen.

Tabelle 1.

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

Versuch	e mV	$p_H$	$p_H$ aus der Literatur
1. Zitronensaft	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	

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

Nach diesen Vorversuchen haben wir nun den  $p_H$ -Wert von Apfel- und Preiselbeersaft mit der Glas- und der Chinhydronelektrode nebeneinander ausgeführt und die allmähliche Veränderung der Angaben der Chinhydronelektrode 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		Chinhydronelektrode		
	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 mV. Sie gibt aber um 40–50 mV positivere Werte als die Chinhydronelektrode. Versuch 7a zeigt, daß

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

das Potential der Chinhydronelektrode 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 unserem 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 Chinhydronelektrode noch Messungen mit einer in Pflanzensaft eingetauchten Platinelektrode ohne irgendwelche Zusätze ausgeführt (Tab. 3).

Tabelle 3.

- I. Kette: Chin<sub>h</sub>/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		Chinhydronelektrode			Pt-Elektrode		
		Asym.	e	$E'_0$ sofort	$E'_{15}$ nach 15 min	$E'_{60}$ nach 60 min	$E''$ sofort	$E''_{15}$ nach 15 min	$E'''_{60}$ nach 60 min
8.	Unverdünn	±0,0	0,0	-44,3	-31,7		-198,8	-209,4	
9.	Unverdünn	±0,0	0,0				-122,0	-132,9	-151,0
10.	a) Unverdünn	±0,0	0,0	-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.	Unverdünn	+6,0	+12,1	-34,7	-24,3		-125,2	-127,1	
12.	a) Unverdünn	+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

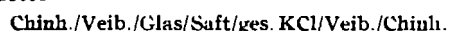
An Hand der Werte der Tabelle 3 können wir nun feststellen, daß das Asymmetriepotential, abgesehen von den Versuchen 11 und 12, gleich 0 ist. In den genannten Versuchen kommt außerdem solche Anomalität zum Vorschein, daß die Chinhydronelektrode allmählich positiver wird. — Die Platinelektrode gibt uns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

Wir haben die Kette



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



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

ist sachlich identisch mit der Kette

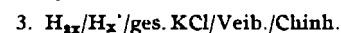


wenn H<sub>2</sub>X' sich auf die Saftlösung bezieht.

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



die folgende Form geben:



Wenn wir die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten mit  $e_0$ ,  $e$  und  $E''$  bezeichnen, so haben wir:

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

und

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

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-Glaselektrode.
3. Die Bestimmung des p<sub>H</sub>-Wertes mit der Chinhydronelektrode gibt in solchen Säften sogar um 1 p<sub>H</sub> zu große Werte.
4. Die Versuche von Kauko u. Vällkilä, 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 I — Beziehungen zwischen den Ergebnissen von Laboratoriumsversuchen und dem Verhalten im Gebrauch.

Prof. M. Roß, 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 Schlußfolgerungen.

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 Konstrukteur als Ganzes aus, wenn er durch bestimmte Kräfte beansprucht wird? Dies wird heute festgestellt durch Dauerversuche an ganzen Maschinenteilen. Die Durchführung dynamischer Dehnungsmessungen hat Vorr. durch Schaffung eines Meßgerätes, das nach dem induktiven