

subjektiver Messung über die durch das *Weber-Fechnersche* Gesetz gegebene von etwa  $\pm 1\%$  nicht hinaus. Erst bei Anwendung objektiver Meßverfahren wäre man in der Lage, den Vorteil völliger Unabhängigkeit von der Monochromasie des verwendeten Lichtes zugunsten einer größeren Meßgenauigkeit auszunutzen.

### Allgemeine Schlußfolgerungen.

Die angestellten Versuche zeigen, daß der durch mangelnde Monochromasie des Lichtes hervorgerufene Fehler auch bei den in die Praxis eingeführten spektralphotometrischen Methoden durchaus eine Rolle spielt, während man ihn bei colorimetrischen Messungen völlig vermeidet. Daraus folgt die prinzipielle Überlegenheit der colorimetrischen Methode gegenüber den spektralphotometrischen. Zu letzteren sind natürlich, worauf schon hingewiesen wurde<sup>9)</sup>, auch alle Verfahren zu rechnen, die an Stelle der Vergleichslösung des gleichen Stoffes andere Lösungen, z. B. Graulösungen, verwenden, weil dadurch die Unabhängigkeit des Meßergebnisses von der Zusammensetzung des Lichtes verlorengelht. Auch die von *Thiel* eingeführte „Absolutcolorimetrie“ ist deshalb ein spektralphotometrisches Verfahren und sollte zur Vermeidung unrichtiger Vorstellungen auch so bezeichnet werden. Die vorliegenden Messungen zeigen deshalb auch, daß der von *Thiel*<sup>10)</sup> gegen diese Unterscheidung erhobene Einwand, die Wirkung unvollkommener Monochromasie falle bei der

„Absolutcolorimetrie“ ebenso heraus wie bei der gewöhnlichen Colorimetrie und für die praktische Bedeutung des Verfahrens sei die Namensgebung völlig belanglos, nicht haltbar ist.

Man kann natürlich den durch die mangelnde Monochromasie des Lichtes bedingten Fehler der Konzentrationsbestimmung auch bei spektralphotometrischen Methoden sehr klein machen, wenn man mit Licht von sehr schmalen Spektralbereich arbeitet. Es bedeutet deshalb einen wesentlichen Fortschritt, daß z. B. in neuerer Zeit auch das Stufenphotometer von *Zeiss* mit einem Monochromator ausgerüstet geliefert wird<sup>11)</sup>, der bei wesentlich geringerer Halbwertsbreite des Wellenlängenbereichs die gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes liefert wie die bisher gebräuchlichen S-Filter. Völlig vermieden wird diese Fehlerquelle natürlich bei Benutzung von Linienspektren, wie z. B. der Hg-Lampe, und geeigneten Sperrfiltern. Dies gilt aber nur, wenn die Ansprüche an die Genauigkeit des Verfahrens die durch das *Weber-Fechnersche* Gesetz bedingte Grenze von  $\pm 1\%$  nicht überschreiten. Wird — unter Benutzung objektiver Methoden — eine größere Genauigkeit verlangt, so genügen selbst selektive Lichtquellen in Verbindung mit einem Monochromator nicht, um den Einfluß spektral unreinen Lichtes völlig auszuschalten, wie früher eingehend gezeigt wurde<sup>12)</sup>. Für solche Fälle ist deshalb die Entwicklung eines objektiven „Colorimeters“ in dem oben definierten Sinne sehr aussichtsreich.

<sup>9)</sup> Diese Ztschr. 52, 693 [1939].

<sup>10)</sup> Ebenda 53, 192 [1940].

<sup>11)</sup> Vgl. *Zeiss-Nachr.* 3, 158 [1939].

<sup>12)</sup> G. Kortüm u. H. v. Halban, Z. physik. Chem. Abt. A 170, 212 [1934].

Eingeg. 26. Februar 1940. [A. 24.]

## Über das Verhalten der Chinhydronelektrode in Pflanzenflüssigkeiten

Von Prof. Dr. YRJÖ KAUKO und Mag. LAINA KNAPPSBERG

Aus dem propädeutisch-chemischen Institut der Universität Helsinki.

In einem früheren Aufsatz<sup>1)</sup> haben wir an Hand von Messungen darauf aufmerksam gemacht, daß das Redoxpotential der Pflanzenflüssigkeiten bei pH-Bestimmung mit Chinhydronelektrode u. U. falsche Ergebnisse verursachen kann.

*Jørgensen* hat anläßlich dieser Arbeit das Resultat nochmals geprüft und seine Ergebnisse in einem Vortrage: „Giver Kinhydronelektrode falske Vaerdier for pH i Frugtsafter, Ensilage etc.“<sup>2)</sup> veröffentlicht. Seine Messungen zeigen, daß die Chinhydronelektrode auch in Pflanzenflüssigkeit richtige pH-Werte gibt, wenn man genügend Chinhydronelektrode zusetzt.

*Blair*<sup>3)</sup> hat das Verhalten der Chinhydronelektrode ebenfalls eingehend untersucht; die Ergebnisse stehen mit den unsrigen in Einklang, die Arbeit bezieht sich aber auf Konserven, wogegen wir uns mit frischen Pflanzenflüssigkeiten befaßt hatten. Die Vermutung lag deswegen nahe, daß die Konservierung der Pflanzen das Redoxpotential oder wenigstens die Reaktionsfähigkeit der reduzierenden bzw. oxydierenden Stoffe der Pflanzen beeinflussen würde. Aus diesem Grunde haben wir einige unserer früheren Messungen prüfend wiederholt; die Ergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle wiedergegeben.

Frische Früchte wurden zermahlen und der so hergestellte Saft, ohne zu filtrieren oder zu verdünnen, als solcher zur Ausführung der Messungen angewandt. — Der Chinhydronelektrodenzusatz war in der Reihe pH<sub>I</sub> von der normal üblichen Größe. In der Reihe pH<sub>II</sub> wurde die in



Abb. 1 wiedergegebene Elektrode mit der überschüssigen Chinhydronelektrode angewandt. In diesem letzteren Falle wurde also das Chinhydrongefäß der Elektrode mit Chinhydronelektrode beinahe ganz gefüllt, und es kam nur wenig Pflanzenflüssigkeit hinzu.

Die angewandte Glaselektrode war die sog. *Beckman*-Elektrode. Als Potentiometer wurden das dänische Röhrenpotentiometer: Radiometer, Type PHM 1 und *Beckman*-pH-Meter (Laboratoriumsmodell) angewandt.

Das Reduktionspotential der Pflanzenflüssigkeit ist mit einer Pt-Elektrode, geschaltet gegen Glaselektrode, ermittelt und gegen 1 at H<sub>2</sub>-Elektrode in derselben Pflanzenflüssigkeit berechnet worden.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 51, 65 [1938].

<sup>2)</sup> Nordischer Chemikerkongress, III. Sektion, Kopenhagen 1939.

<sup>3)</sup> Trans. elektrochem. Soc. 74, 567 [1938].

Versuch	Zeit in min	pH <sub>G</sub>	pH <sub>I</sub>	pH <sub>II</sub>	Redoxpotential
1. Rote Johannisbeeren ...	0 20 45 85 115 155 195 22 h	2,47 2,47 2,47 2,47 2,48 2,49 2,49 2,47	2,95 3,06 3,13 3,18 3,17 3,18 3,18 3,35	2,97    3,13  3,18 3,39	
2. Stachelbeeren .....	0 70 120	2,34 2,32 2,32	2,81 3,01 3,04	2,68 2,93 2,93	
3. Tomaten .....	0 30 53 76	4,23 4,20 4,20 4,20	4,28 4,28 4,28 4,28		-570 mV 484 mV 465 mV 454 mV
4. Preiselbeeren .....	0 23 34  Chinhydronelektrode zugesetzt 2 5 32 56 120 150	2,62 2,62 2,62  2,61    2,62	    2,58  2,76 2,84 2,94		
5. Äpfel .....	0 2 5 7  Chinhydronelektrode zugesetzt 3 8 12 14 18 25	3,22 3,22 3,21 3,21  3,21 3,21   3,19 3,16 3,16 3,16			
6. Zitronen .....	0 2 18 21  Chinhydronelektrode zugesetzt 4 6 8 17 33 38 40 50	2,33 2,32 2,30 2,30  2,29    2,40 2,40 2,40 2,40 2,29			

pH<sub>G</sub>, mit der Glaselektrode ermittelt;

pH<sub>I</sub>, mit einer Chinhydronelektrode ermittelt, die einen normalen Chinhydronelektrodenzusatz enthält;

pH<sub>II</sub>, mit einer Chinhydronelektrode ermittelt, die eine anormal hohe Chinhydronelektrodenmenge enthält.

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.