

Da bei Platin-Wasserstoff für die Temperaturgrade über 20° ganz geringe zunehmende Abweichungen gegenüber den entsprechenden Temperaturgraden unter 20° vorhanden sind (in der 3. Dezimale) wurden bei der 4. und 5. Spirale die entsprechenden Temperaturgrade von 24 und 25° weggelassen. Diese Temperaturen kommen auch kaum bei Messungen in Frage. Zur Ablesung der p_H -Werte für Temperaturen unter oder über 20° dient der zur Einstellung der M. V. angebrachte Zeiger, der außerdem die Temperaturkorrekturen enthält, und zwar derart, daß der Zeiger eine Einteilung in 0,01 p_H -Einheiten trägt. (Siehe Fig. 2.)

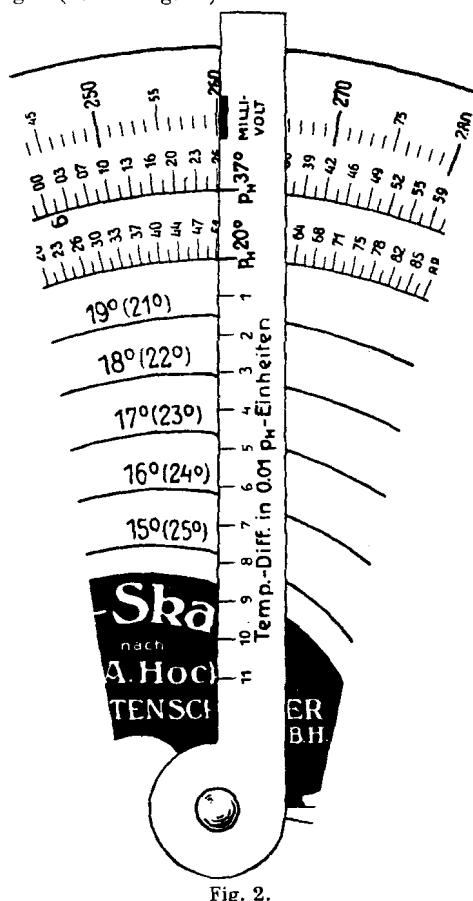


Fig. 2.

A b l e s u n g d e r p_H -W e r t e :

Für 20° und 37° direkte Ablesung der p_H -Werte auf dem entsprechenden Kreis durch Einstellung des Zeigers auf der gefundenen M. V.-Zahl (äußere Zahlenreihe der Skala — siehe Markierung auf dem Zeiger); Korrektur hier 0. Bei den übrigen Temperaturen schneidet nun bei der M. V.-Einstellung der Zeiger die Spiralen, wodurch sich ein Wert auf dem Zeiger ergibt. Man liest nun die Zahl, die sich durch den Schnittpunkt mit der entsprechenden Temperaturspirale ergibt, ab und addiert diese bei Temperatur unter 20° zum p_H -Wert des Standardkreises (20°); über 20° subtrahiert man diesen Wert.

Die Genauigkeit der Ablesung liegt bei 0,01 p_H -Einheiten ($\pm 0,005$), d. h. sie liegt innerhalb der Fehlergrenze bei p_H -Messungen, denn die Ablesegenauigkeitsgrenze mit dem elektrometrischen Apparat liegt zwischen 0,01 und 0,02 p_H -Einheiten. Der besseren Übersicht halber wurden nur die p_H -Werte von 2 zu 2 M. V. eingetragen. Die dazwischen liegenden p_H -Werte können jedoch gut interpoliert werden. Die Temperaturkorrekturzahlen auf dem Zeiger sind nur von 0,01 zu 0,01 p_H -Einheiten aufgetragen; eine Unterteilung unterblieb, da die absolute Ablesung in der 3. Dezimale keinen praktischen Wert besitzt und man bei der Zeigereinstellung ohne weiteres rasch sieht, ob auf- oder abgerundet werden muß.

1. Beispiel: Gemessen 260 M. V. bei 20° und bei 18° nach der Chinhydronmethode.

A b l e s u n g : Durch Zeigereinstellung auf 260 M. V. ergibt sich für 20° p_H 6,51; für 18° ergibt sich auf dem Zeiger

noch die Zahl 3; also 0,03 ist noch zum p_H -Wert von 20° zu addieren; p_H 18° = 6,54; bei 22° wäre bei dieser M. V.-Zahl der p_H -Wert 6,48 (6,51 - 0,03).

2. Beispiel: Gemessen 273 M. V. bei 16° (Chinhydron). p_H des Standardkreises (20°) 6,73 (272 M. V. = 6,71 und 274 M. V. = 6,75); Temperaturdifferenz auf dem Zeiger 7 (aufgerundet); also p_H bei 16° = 6,73 + 0,07 = 6,80.

Die Werte der Chinhydronskala gelten bei der Benutzung einer Chinhydron-Bezugselektrode nach Veibel, die als Elektrodenflüssigkeit eine 0,01 n-Salzsäure und 0,09 n-Kaliumchloridlösung enthält. Diese Vergleichselektrode ist zu Chinhydronmessungen sehr geeignet und wird in letzter Zeit sehr viel dazu benutzt.

Nimmt man als Vergleichselektrode bei Chinhydron die bekannte gesättigte Kalomelelektrode des alten Verfahrens (Platin-Wasserstoff), so kann man gleichfalls die Skala benutzen; es gilt dafür folgende durch Umrechnung gefundene Formel:

$$p_H = \varepsilon - p_H \text{ der Skala}$$

ε ist für jede Temperatur eine Konstante:

für 18°	9,900
" 19°	9,873
" 20°	9,845
" 21°	9,815
" 22°	9,788
" 23°	9,698

Den aus der Skala unter der gemessenen M. V.-Zahl abgelesenen p_H -Wert subtrahiert man also von der ε Zahl der gleichen Temperatur.

Beispiel: Gemessen 150 M. V. bei 18°; p_H der Skala unter diesen Werten 4,63
Gesuchte p_H demnach 9,90 - 4,63 ist 5,27.

Man kann also auch hier bei einiger Übung ziemlich rasch den gesuchten p_H -Wert finden.

Die Werte für die Platin-Wasserstoff-Skala gelten bei Benutzung der gesättigten Kolomelelektrode als Vergleichselektrode. Die Werte für 20° und 37° sind der p_H -Tabelle von A. Yippö (Springer-Verlag) entnommen. Die Temperaturspiralen wurden eigens dazu berechnet und konstruiert. Die Ablesung mit dieser Skala geschieht auf die gleiche Art und Weise wie für Chinhydron beschrieben.

Die elektrometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe des Chinhydronverfahrens und eine neue gebrauchsfertige Apparatur dazu.

Von Dr. A. Hock.

Agrikulturchemisches Institut der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan.

(Eingeg. 15. April 1926.)

Die genaue Kenntnis der Reaktion von Lösungen und Flüssigkeiten der verschiedensten Art ist heute im Zeitalter der physikalischen Chemie in vielen Zweigen unserer Wissenschaft und ihrer Anwendungen eine unumgängliche Notwendigkeit. Neben dem rein chemischen Gebiet kommen vor allem die biochemischen und biologischen Arbeitsgebiete in Frage; in der Praxis spielt die Reaktionsmessung vor allem in der Brauerei, Brennerei, Kelterei, Leder- und Papierindustrie, dann besonders in der Landwirtschaft eine erhebliche Rolle. Während man in anderen Ländern, wie vor allem Amerika, Dänemark, Holland, Schweden schon seit vielen Jahren von der Wasserstoffionen-Konzentrationsmessung eifrig Gebrauch macht, und manch wertvoller Erfolg zu verzeichnen ist, fand diese Richtung erst in den letzten Jahren bei uns langsam Eingang; hier muß zugestanden werden, daß uns das Ausland voran ist. Erinnert sei neben den grundlegenden Arbeiten von Sørensen, Kopenhagen, hauptsächlich an das in dieser Hinsicht einzig dastehende wissenschaftlich erschöpfende Werk von W. M. Clark, Washington, „The Determination of the Hydrogen-Ions“. In Deutschland hat sich seinerzeit vor allem L. M. Michaelis hervorgetan, der durch sein Werk „Praktikum der physikalischen Chemie“ und „Die Wasserstoffionenkonzentration“ auf diesem Gebiete bekannt wurde und bahnbrechende Vorarbeit leistete. Leider ist aber auch dieser be-

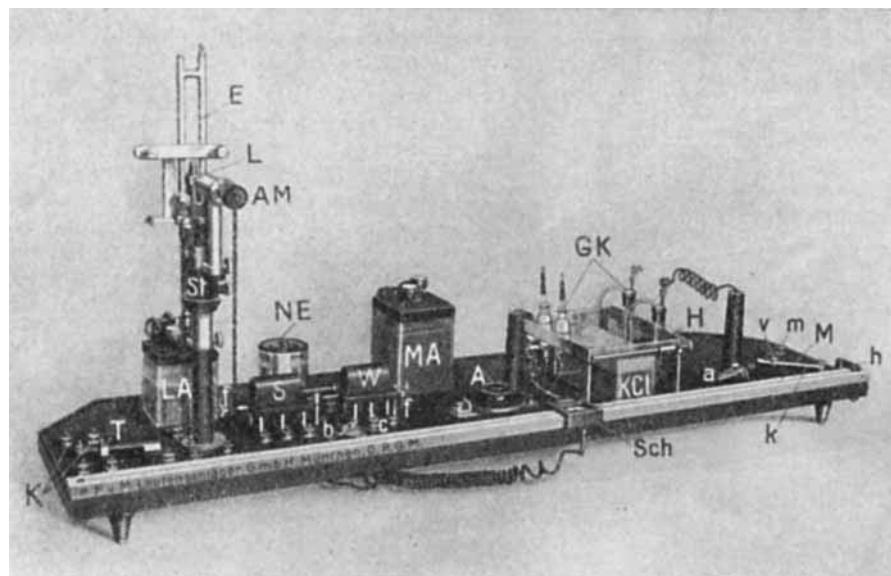


Fig. 1. Bezeichnung der Einzelteile.

M = Meßbrücke mit Meßdraht, 1,02 m lang, eingeteilt in Millimeter	W = Wechselschalter
Sch = Schleifkontakte	b = Dreikanthkontakt
T = Taster	c = Klemmschrauben
LA = Lichtakkumulator	f = Rändelknöpfe
MA = Meßakkumulator	a = Winkelkontakte
NE = Normalelement	GK = Gaskette
St = Stativ	H = Gaskettenhalter
AM = Ablesemikroskop	v, m = Klemmschrauben
L = Glühlampe von 2 Volt	h = Hebelkontakte
E = Capillarelektrometer	k = Kontaktstreifen
S = Ein- und Ausschalter	K = Kontrollklemmen

deutende Forscher für uns verloren gegangen, da er seit einigen Jahren in Amerika wirkt.

Seitdem die Methodik und Apparatur wesentlich vervollkommen und vereinfacht wurde, ist eine stetig sich steigernde Anwendung in allen einschlägigen Gebieten zu verzeichnen.

Nach den Angaben von Prof. Dr. Lüers, München, der auf diesem Gebiete führend vorangeht, wurde vor einigen Jahren eine brauchbare Apparatur geschaffen, die nach den Erfahrungen der letzten Jahre so verbessert und vereinfacht wurde, daß der Apparat in seiner heutigen Form als ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiete der Konzentrationskettenmessung betrachtet werden kann. Bei dieser Neukonstruktion des Elektro-Ionometers nach Lüers, die die Firma F. & M. Lautenschläger, München, in mustergültiger Weise zur Durchführung brachte, konnten die jahrelangen Erfahrungen des Verfassers fruchtbringend mitverwertet werden. Es soll hier in aller Kürze auf das Wesentliche der Apparatur eingegangen werden.

Ein allgemeines Bild gibt Fig. 1 wieder. Die Anordnung ist derart, daß der Apparat stets gebrauchsfertig ist. Die einzelnen Teile sind auf einer gemeinsamen, gut isolierenden und verziehungsfreien Grundplatte festmontiert, und der Appa-

rat kann deshalb von einem Raum in einen anderen transportiert werden. Jedoch lassen sich die einzelnen Bestandteile des Apparates zu besonderen Zwecken wegnehmen (Prüfung, Reinigung usw.). Die gut isolierten Drahtleitungen befinden sich auf der Unterseite. Die Klemmen sind so angebracht, daß Kontaktfehler kaum vorkommen können. Auf die einzelnen Teile des Apparates soll hier nicht näher eingegangen werden¹⁾. Das Schaltungsschema geht aus Fig. 2 hervor. Auf eine vorteilhafte Neuerung am Apparat sei noch aufmerksam gemacht. Um die lästige und zeitraubende Meßbrückenaablesung zu umgehen, wurde die Apparatur mit einer 1020 mm langen Meßbrücke und einem fein regulierbaren Abgleichwalzenwiderstand A versehen, der durch Verstellen des Kontaktstreifens k von m nach v (siehe Fig. 3) in den Stromkreis eingeschaltet wird. Dabei wird erreicht, daß bei der Einstellung des Meßbrückenschiebers auf 1018–1019 mm entsprechend der Normalelementspannung von 1018,7 Millivolt, der Akkumulator gegen das Normalelement so abgeglichen wird, daß jeder Millimeter des Meßbrückendrahtes ein Millivolt bedeutet. Aus Tabellen kann dann bei der entsprechenden Temperatur der gesuchte pH-Wert direkt ohne Umrechnung abgelesen werden.

Um nun für diesen Zweck das lästige Hin- und Herschieben des Meßbrückenschiebers Sch zwischen Akkumulatorabgleichung und Gaskettenspannung zu vermeiden und um dadurch einwandfreier und rascher arbeiten zu können, wurde auf Vorschlag des Verfassers folgende Anordnung, die sich sehr gut

bewährte, an der Apparatur angebracht. Bei 1018,7 mm befindet sich ein Kontaktthebel h, der zur Akkumulatorabgleichung mit Hilfe des Normalelementes Kontakt auf der Meßbrücke hat (siehe Fig. 3).

Außerdem ist die Schaltung des Apparates so abgeändert, daß bei der Stellung des Schalters W nach rechts nur Akkumulator und Normalelement eingeschaltet sind, ohne daß man den Kontakt der Gleitrolle Sch löst, während bei der Umschaltung von W nach links (Akkumulator-Gaskette) die Schaltung zwangsläufig umgekehrt ist, d. h. der Kontakt k ist aus und der Schlittenkontakt Sch zur Messung der Gaskette eingeschaltet. Wird auf die direkte Ablesung in Millivolt verzichtet, und in der bisher gebräuchlichen Weise mit der 1000 mm Meßbrücke gearbeitet, muß die vorgenannte Einrichtung unwirksam gemacht werden. Dies geschieht mit Hilfe der Kontakte a, b und h.

Bei direkter Ablesung in Millivolt ist der Winkelkontakt a von der Meßbrücke zu entfernen, und der Kontaktthebel h herunterzuklappen, so daß er in leitender Verbindung mit dem Meßbrückendraht steht. Der Leitkontaktstreifen k wird mit der Klemme verbunden (eventuell nach

¹⁾ Siehe Lüers, Biochem. Z. 1926.

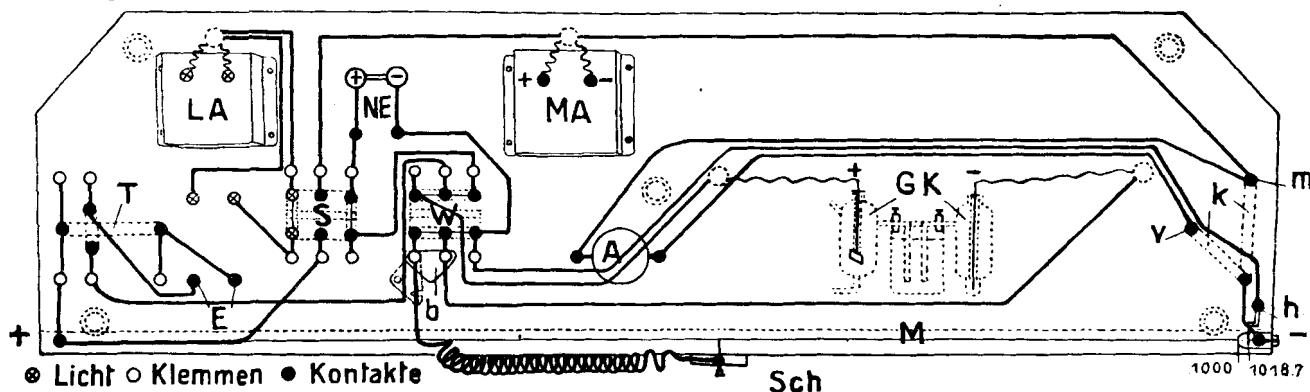


Fig. 2. Schaltungsschema. Bezeichnung der Einzelteile d. App. siehe Fig. 1.

Lockung der den Drehpunkt bildenden Klemme), wodurch der Abgleichwiderstand A in den Stromkreis eingeschaltet wird. Der dreikantige Kontakt b ist so zu stellen, daß die beiden Klemmen c nicht verbunden sind. Nun ist der Abgleichwiderstand solange zu betätigen, bis das Capillarelektrometer Stromlosigkeit anzeigt. Da der Akkumulator, besonders wenn er frisch geladen oder stark entladen ist, seine Spannung sehr schnell ändert, ist es empfehlenswert, vor und nach jeder Messung die Stellung des Abgleichwiderstandes nachzuprüfen. Infolge der neuen Schaltung ist dies ohne Zeitverlust möglich, da nur der Schalter W auf seine Anfangsstellung gebracht werden muß.

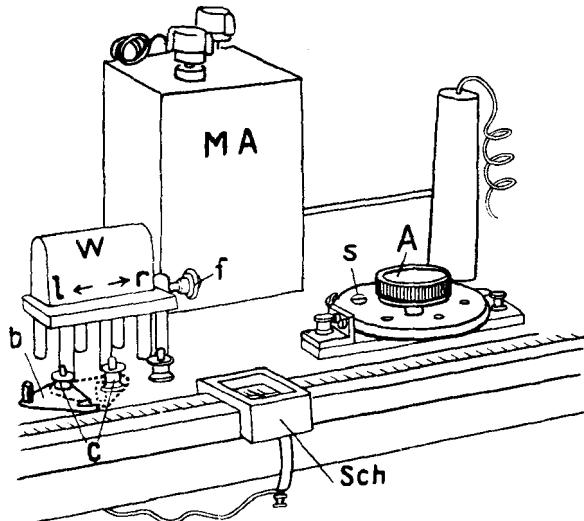


Fig. 3. Anordnung zur Akkumulatorabgleichung.

Beim Arbeiten mit der 1000 mm Meßbrücke ist nach Hochstellen des Hebels h der Kontaktwinkel a so mit Hilfe der dazu dienenden Schraube an der Meßbrücke zu befestigen, daß sie auf 1000 mm reduziert wird. Der Kontaktstreifen k ist nach Lösen der Klemmen so zu stellen, daß er parallel mit der Brettfläche steht. Er stellt also eine Verbindung mit der Klemme m her. Dadurch wird der Widerstand A ausgeschaltet. Das dreikantige Kontaktblech b muß die beiden Klemmen des Umschalters miteinander verbinden. Die Kompen-sation erfolgt nun wie üblich mit dem Schlittenkontakt Sch, während der Abgleichwiderstand A bei dieser Messung nicht verwendet wird.

Da das alte Verfahren zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Sörensen-Michaelis²⁾ (Pt-H-Methode) sehr zeitraubend und zum Teil zu schwierig ist, wurde es vor einigen Jahren, besonders in Fachkreisen lebhaft begrüßt, als Prof. Biilmann, Kopenhagen, mit einem bedeutend einfacheren Verfahren an die Öffentlichkeit trat. Es handelt sich hier um die Chinhydrongehode, die im Laufe der letzten Jahre so ausgebaut wurde, daß sie in ihrem Anwendungsbereich das alte Pt-H-Verfahren schon ziemlich verdrängt hat. Nachdem Haber und Ruff³⁾ schon vor über 20 Jahren feststellten, daß der metallische Wasserstoff bei der Potentialbildung durch Chinhydrone ersetzt werden kann, dauerte es jedoch noch ziemlich lange, bis erst 1921 Biilmann⁴⁾ mit seinen Mitarbeitern durch grundlegende Untersuchungen diese Tatsache so ausarbeitete, daß sie für die Wasserstoffionen-Konzentrationsmessung brauchbar in Anwendung gelangen konnte.

Seit dieser Zeit hat sich das Chinhydrongehode immer mehr in seiner Anwendung in den einzelnen Gebieten der Wissenschaft sowohl wie in der Praxis eingeführt; jedoch ist die Benützung dieser rasch und genau arbeitenden Methode noch nicht allgemein so weit gediehen, wie es eigentlich möglich wäre. Es mag dies zum Teil darin begründet sein, daß

²⁾ Über diese Methode siehe einschl. Literatur wie: Sörensen, Ergebnisse der Physiologie 1912. Michaelis, „Praktikum der physikalischen Chemie 1922“ (Verlag Springer).

³⁾ Z. physik. Ch. 47, 305 [1904].

⁴⁾ Ann. de Chim. (9), 15 und 16 [1921].

vielen die Methode zu wenig bekannt ist, dann aber auch zum Teil in einem gewissen Vorurteil, das manche Kreise ihr gegenüber besitzen, indem sie die Genauigkeit der Methode anzweifeln, oder letztere als noch zu wenig ausgearbeitet von vornherein ablehnen. Diese Einstellung ist jedoch falsch; vielmehr sollten alle einschlägigen Fachkreise dazu beitragen, einfache und brauchbare Methoden auf ihre Anwendung in den in Frage kommenden Gebieten ausarbeiten zu helfen, um durch vielseitige Erfahrungen im gegenseitigen Austausch fördernd nach dieser Richtung zu wirken.

Grundsätzlich sei betont, daß die Chinhydrongehode sich als einwandfrei in ihrem Anwendungsbereich erwiesen hat, und daß das theoretische und experimentelle Fundament derselben als vollkommen gesichert angesehen werden darf.

In der Annahme, daß das Prinzip der elektrometrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration allgemein bekannt ist, sei hier über die Chinhydrongehode nachstehendes mitgeteilt.

Das Potential der Chinhydronelektrode kommt folgendermaßen zustande:

Die in der zu messenden Lösung vorhandenen H⁺-Ionen wirken auf einen Teil des Chinons unter Bildung von Hydrochinon ein, indem ein Molekül Chinon zwei Wasserstoffionen aufnehmen kann; die positive Ladung

der Ionen wird dabei frei und geht auf die in der Flüssigkeit befindliche Platinenelektrode über, die dadurch eine positive Spannung erhält. Diese Spannung steht zu der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung in einem ganz bestimmten Verhältnis, wie es auch bei der Wasserstoffelektrode der Fall ist.

Als Vergleichselektrode benutzt man entweder eine gesättigte Kalomelektrode oder eine Chinhydrone-Vergleichselektrode nach dem Vorschlage von Veibel⁵⁾; letztere hat folgende Zusammensetzung: $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure, $\frac{9}{100}$ n-Kaliumchloridlösung, dazu eine gute Messerspitze Chinhydrone; in dieses Gemisch taucht man eine gut ausgeglühte blanke Platinblechelektrode so, daß dieselbe sich vollkommen in der Flüssigkeit befindet.

Herstellung dieser Elektrodenflüssigkeit: Mischung gleicher Teile einer $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure- und einer $\frac{18}{100}$ n-Kaliumchloridlösung. Für letztere sind 13,4208 g KCl (zur Analyse) in 1 l destilliertem kohlenstofffreiem Wasser zu lösen.

Von obiger Elektrodenflüssigkeit zu gleichen Teilen saugt man soviel in die Bezugselektrode (siehe Fig. 4) ein, daß diese ungefähr zur Hälfte gefüllt ist, worauf diese Elektrode meßfertig ist. Für die zu messenden Flüssigkeiten kann man die üblichen Elektrodengefäße (Fig. 5) benützen. Zweckmäßig ist es jedoch — besonders bei Serienmessungen — die Lösung in eigens dazu bestimmte Reagensröhren zu geben (Fig. 6); man fügt eine Messerspitze Chinhydrone zu, schüttelt gut durch und setzt die blanke Platinenelektrode mit Stromleitungsheber auf; letzterer wird mit einer Mischung von Agar-Gelatine-Kaliumchlorid-Wasser im Verhältnis 5 : 5 : 76 : 180 gefüllt.

Herstellen dieser Hebermasse: Eintägiges Wässern des Agars in einem Kolben mit Zu- und Ablauf unter laufendem Wasser; Feststellung der absorbierten Wassermenge, die von 180 ccm in Abzug zu bringen ist; nach feinem Zerschneiden von Agar-Gelatine und Zugabe von Chlorkalium und fehlendem Wasser, Erhitzen der Masse (am zweckmäßigsten im Autoklaven unter möglichst geringem Druck) bis zur homogenen flüssigen Konsistenz. Vor dem Füllen der Heber die Masse unter ständigem Rühren nur soweit erwärmen (nicht kochen), daß diese gerade gut flüssig bleibt zum Einsaugen in den Heber.

⁵⁾ Veibel, Journ. chem. Soc. 1923, 2203.

Vom sorgfältigen Herstellen der Heberflüssigkeit und richtigen Einfüllen in die Heber (es ist besonders darauf zu achten, daß keine Luftblasen sich im Heber befinden), hängt die Genauigkeit einer Messung wesentlich ab. Ferner sind die Platin-elektroden öfters auszuglühen.

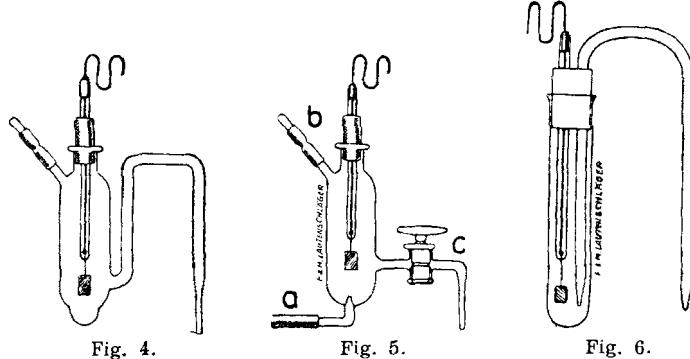


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Die Vorteile des Chinhydronverfahrens liegen vor allem im Wegfall des Elektrodenplatinierens und des Wasserstoffeinführungs; ferner im viel rascheren Einstellen des Potentials (bei Pt-H-Verfahren dauert es mitunter $\frac{1}{2}$ —1 Stunde und noch länger; beim Chinhydron nur einige Minuten); außerdem ist die blanke Platinelektrode äußerer Einflüssen usw. gegenüber nicht so empfindlich wie die mit Platinschwamm überzogene Elektrode; Zeitsparnis und Billigkeit sind ferner wesentliche Vorteile der Methode.

Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration: Benutzt man eine Chinhydron-Bezugselektrode nach Veibel, so erfolgt die Berechnung nach der Formel: $p_H = 2,03 + \frac{\pi}{t}$, wobei π die Anzahl der gemessenen Volt, t den Temperaturfaktor nach Sörensen-Michaelis bedeutet; derselbe ist für:

15°	0,0571
16°	0,0573
17°	0,0575
18°	0,0577
19°	0,0579
20°	0,0581
21°	0,0583
22°	0,0585
25°	0,0591
37°	0,06145
38°	0,06164

2,03 in der Formel ist der p_H -Wert der Bezugselektrode gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode, also einer $1/100$ n-Salzsäure mit $1/100$ n-Kaliumchloridzusatz. Eine $1/100$ n-Salzsäure besitzt den p_H -Wert von 2,022; durch Kaliumchloridzusatz wird die Dissoziation der Salzsäure etwas geringer, so daß der p_H -Wert etwas nach oben verschoben wird. Während bis vor kurzem der Wert 2,04 für diese Lösung in die Formel aufgenommen wurde, hat sich durch neuere Untersuchung, hauptsächlich von Biilmann herausgestellt, daß der Wert um 2,03 liegt. Nach Mitteilung von H. R. Christensen (Dänemark) ist der Wert zu 2,029 festgestellt worden. Nach eigenen Untersuchungen liegt der Wert bei 2,031, so daß die Angabe von 2,03 richtig sein dürfte, da die dritte Dezimale bei p_H -Messungen unsicher ist und nur zum Auf- und Abrunden dienen kann.

Die Berechnung der p_H -Werte nach dieser Formel für die Temperaturgrade von 15—25°, ferner für 37°, und zwar für das p_H -Bereich von 0—8,0, hat der Verfasser schon seit längerer Zeit durchgeführt und in Tabellenform zusammengestellt, die sich als sehr vorteilhaft bei Reaktionsmessungen erwiesen haben. Die Werte sind neuerdings in Form einer übersichtlichen handlichen Skala angeordnet worden; diese ist zu beziehen von der Spezialfirma auf diesem Gebiet (Apparatebau usw.) F. & M. Lautenschläger, München. Ferner hat der Verfasser die Skala auch für das alte Pt-H-Verfahren mit der gesättigten Kalomelektrode ausgearbeitet, die gleichfalls mitbezogen werden kann.

Benutzt man als Vergleichselektrode (Bezugselektrode) bei Chinhydron die übliche gesättigte Kalomelektrode, so hat man zu beachten, daß in diesem Falle die letztere den negativen, die zu messende Flüssigkeit den positiven Pol darstellt; hier müssen also die Pole der Gaskette vertauscht werden. Die Berechnung der p_H -Werte erfolgt dann bei dieser Kombination nach der Formel:

$$p_H = \frac{\alpha - \pi_{Ch}}{t} \quad \text{oder} \quad p_H = \frac{\alpha}{t} - \frac{\pi_{Ch}}{t},$$

wobei π_{Ch} das gemessene Potential der Chinhydron-elektrode gegen die gesättigte Kalomelektrode in Volt ist, t ist der Temperaturfaktor (vgl. die vorstehende Tabelle auf der linken Spalte für den Temperaturfaktor). α ist die Differenz zwischen Chinhydron und gesättigter Kalomelektrode.

Setzt man für $\frac{\alpha}{t} = \gamma$,

so ist $p_H = \gamma - \frac{\pi_{Ch}}{t}$.

Die Werte für γ sind für	18°	7,870
	19°	7,843
	20°	7,815
	21°	7,785
	22°	7,758
	25°	7,668

Beispiel: Gemessen 200 Millivolt (= 0,20 Volt) Temp. 18°.

$$\gamma = 7,870 \quad p_H = 7,870 - \frac{0,200}{0,0577} = 7,870 - 3,466 = 4,404.$$

Die Berechnung der p_H -Werte nach obiger Formel bei Verwendung von Chinhydron vereinfacht sich, indem man die Formel mit der Chinhydron-Bezugselektrode damit verbindet; also

I. $p_H = 2,03 + \frac{\pi}{t}$ bei Verwendung einer Chinhydron-Bezugselektrode nach Veibel;

II. $p_H = \gamma - \frac{\pi}{t}$ bei Verwendung einer gesättigten Kalomelektrode.

$$\text{aus I } \frac{\pi}{t} = p_H - 2,30$$

$$\text{in II } p_H (\text{Kalomel}) = \gamma + 2,03 - p_H \text{ Chinhydron-Bezugselektrode.} \\ == \epsilon$$

$$p_H = \epsilon - p_H \text{ Chinhydron-Bezugselektrode.}$$

Werte für ϵ bei

18°	9,900
19°	9,873
20°	9,845
21°	9,815
22°	9,788
25°	9,698

Die Berechnung der p_H -Werte kann man sich also gleichfalls bei Benutzung der vom Verfasser erstellten p_H -Tabelle der Skala ersparen. Man braucht dann nur den p_H -Wert bei gemessener Temperatur abzulesen und subtrahiert diese Zahl von der ϵ -Zahl bei derselben Temperatur.

Beispiel: Gemessen 200 Millivolt bei 18°;

p_H der Skala (Tabelle) bei 200 Millivolt ist 5,50

$$\epsilon \text{ bei } 18^\circ = 9,90$$

$$p_H = \epsilon - p_H (\text{Tabelle}) = 9,90 - 5,50 = 4,40$$

Der Meßbereich der Chinhydronmethode erstreckt sich nur auf das Gebiet von p_H 0—8,0; bis $p_H = 7,75$ stimmen die Werte mit dem Pt-H-Verfahren überein; zwischen 7,75—8,0 fand Verfasser geringe Abweichungen (meistens nur einige Hundertstel p_H -Einheiten), und zwar liegen die Werte etwas zu tief, also zu sauer. Über $p_H = 8,0$ werden die Differenzen dann immer größer, ebenfalls ins saure Gebiet zu. Diese Erscheinung, die die Anwendung der Chinhydronmethode im alkalischen Gebiet unmöglich macht, hängt davon ab, daß Chinhydron selbst eine schwache Säure ist, und daß außerdem durch alkalische Reaktion das Hydrochinon oxydiert wird, was sich durch einen deutlichen Gang des Potentials mit der Zeit bemerkbar macht. Darüber wurde bereits früher ausführlicher veröffentlicht⁶⁾.

⁶⁾ H. Niklas und A. Höck: Z. ang. Ch. 38, 408 [1925]

Nach La Mer, K. Victor und Pr. Parsons⁷⁾ soll im alkalischen Gebiet die Reaktion um etwa 0,2 Millivolt pro Minute verschoben werden.

Nach dieser Feststellung könnte man also auch alkalische Lösungen messen, indem man nur das Fallen des Potentials in der zum Messen benötigten Zeit berechnet und dann in Rechnung setzt; denn das Potential bei Chinhydron stellt sich sehr rasch ein, meistens im Verlauf von einigen Minuten. Nun ist die oben angegebene Veränderung um 0,2 M. V. in der Minute so gering, daß einige Minuten kaum etwas in der Berechnung ausmachen dürften; 0,2 M. V. entsprechen nämlich 0,0086 p_H-Einheiten. Voraussetzung wäre bei alkalischen Lösungen, daß sich das Potential gleichfalls rasch und sicher einstellt. Dies dürfte aber kaum der Fall sein; ferner ist die Veränderung des Potentials in der Zeiteinheit sicher größer als oben angegeben, und es wird schwer sein, eine einheitliche Veränderung festzulegen, zumal diese von dem Alkalitätsgrad (p_{H'}-Wert) wesentlich abhängt. Die Beobachtungen des Verfassers⁸⁾ in dieser Richtung

⁷⁾ B. der ges. Physiologie 1924, S. 291.

⁸⁾ Über die experimentellen Arbeiten hierüber wurde bereits von Prof. Dr. H. Niklas mit dem Verfasser in der

gehen dahin, daß im alkalischen Gebiet über 8,0 die Veränderungen einige M. V. in der Zeiteinheit betragen können. Im stark alkalischen Gebiet kommt ein richtiges Potential überhaupt nicht mehr zustande; so wurden vergleichende Messungen um p_H=9 und 11 mit Chinhydron und Pt-H ausgeführt. Dabei lagen die Chinhydronwerte erheblich unter den Werten mit Pt-H (um 0,4–0,5).

Im stark sauren Gebiet, etwa unter p_H=2,0, kann man mit der Chinhydronmethode sehr gut messen, was beim alten Verfahren (Pt-H) viel schwerer ist.

Liegen die Werte unter 2,03, so wechselt man beim Chinhydronverfahren bei Anwendung der Chinhydron-Bezugs-elektrode (nach Veibel) die Pole, damit die Potentialwerte auf die Meßbrücke fallen; in diesem Falle bekommt man negative M. V.-Zahlen; in der Formel ist dies ebenfalls zu berücksichtigen:

$$p_H = 2,03 - \frac{\pi}{t}$$

Z. ang. Ch. 38, 19 [1925] berichtet; über weitere Untersuchungen wird demnächst noch berichtet werden.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

II. Apparate.

2. Analytische Prüf- und Meßapparate.

Dr. Heinrich Schade und Walter Schweder, Kiel. Flüssigkeits-Onkometer zur Bestimmung des osmotischen Eiweißdruckes (Quellendruckes) in Flüssigkeiten, 1. dad. gek., daß die über den Serumraum gespannte dialytische Membran ohne

Zwischenschaltung einer Gegenlösung von Quecksilber unmittelbar überdeckt ist. — 2. dad. gek., daß die aus einem Metallblock (B) bestehende Grundplatte einen durch einen Hahn (E) abschließbaren Hohlraum (K) aufweist, der mit einer kommunizierenden Capillare (C) in Verbindung steht, an welcher die bei den angewandten Preßdrücken eintretenden Höhenänderungen der kolloiden Lösung ablesbar sind, und durch eine aufschraubbare Platte (A) abgeschlossen ist, welche mit einer Bohrung für das das Quecksilber aufnehmende Glas (F) versehen ist und an ihrer Unterseite eine Collodiummembran trägt, die in bekannter Weise durch ein festes Drahtnetz verstellt ist. — Der neue Apparat ermöglicht eine Messung des Druckes, ohne daß die Beschaffung einer Gegenlösung an der Membran erforderlich ist, indem die Kolloide eines Flüssigkeitsraumes gegen eine mit Quecksilber überschichtete dialytische Membran gepreßt werden. (D. R. P. 419 311, Kl. 42 I, Gr. 13, vom 28. 6. 1924, ausg. 2. 10. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 746.) dn.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. Erfinder: Heinrich Treitel, Charlottenburg. Einrichtung zur Entnahme von Rauchgasproben mit stehendem, von einem Heizmantel umgebenen Entnahmehohr, dad. gek., daß

der erforderlichenfalls mit einer Wärmeisolation versehene ummantelte Teil des Entnahmehohrs (b) über das Mauerwerk (a) des Ofens ein größeres Stück emporragt und die Anschlußstelle des die Rauchgase nach dem Prüfapparat führenden, in bekannter Weise zunächst in der Strömungsrichtung abfallenden, erforderlichenfalls

besonders gekühlten Rohrstücks (d, e) innerhalb des ummantelten Teils liegt. — Bei der Entnahme von Rauchgas, z. B. zu Prüfzwecken, muß bei Vorhandensein von Flugasche verhindert werden, daß im Entnahmehohr ein Niederschlag von Wasser stattfindet, da sonst dieses Wasser in Verbindung mit der Flugasche einen harten, zementartigen Ansatz geben kann, welcher das Rohr allmählich zusetzen würde. In dem ge-

kühlten Teil des senkrechten Entnahmehohrs kondensiert das Wasser aus dem Rauchgas und spült etwaige Flugasche zurück, so daß sich keine zementartigen Massen bilden können. (D. R. P. 419 685, Kl. 42 I, Gr. 4, vom 16. 11. 1924, ausg. 8. 10. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1090.) dn.

Karl Pfisterer, Zuffenhausen. Vorrichtung zu Durchführung chemischer Reaktionen, Wäschchen usw., 1. dad. gek., daß eine Strahlpumpe, ein Mischraum, ein Umlaufraum, ein Klärraum und ein Raum zur Einführung von Reagenzien derart angeordnet sind, daß sowohl der untere Teil des Klärraumes (v) als auch der Umlaufraum (r) in Verbindung mit dem Saugraum der Strahlpumpe stehen, deren Strahl in den Raum zur Einführung von Reagenzien mündet, dessen Auslauf in den Umlaufraum (r) zurückführt. — 2. dad. gek., daß im Wege des Flüssigkeitstrahles ein zweiter Saugraum (c) geschaffen ist, in welchen die Zuleitung für ein Reagens mündet. — 3. dad. gek., daß in dem trichterförmig nach unten sich verjüngenden Boden des Absetzgefäßes eine selbsttätig wirkende Austragvorrichtung (9, 10) für abgesetzte, spezifisch schwere Stoffe vorgesehen ist, die entweder durch ein Schwimmerventil oder durch ein kommunizierendes Rohr in der Weise wirkt, daß eine Flüssigkeit durch die andere darüberstehende abgedrückt wird. — Die Anordnung läßt bei stetigem Betrieb einen sehr lebhaften Umlauf der Flüssigkeit erreichen in nächster Nachbarschaft eines Klärraumes, in welchem größtmögliche Ruhe herrscht, so daß mit einer kleinen und daher billigen Einrichtung eine überraschend große Leistung ermöglicht wird. (D. R. P. 421 735, Kl. 12 g, Gr. 1, vom 3. 6. 1920, ausg. 19. 11. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 1251.) dn.

Jean Henri François Cassan, Paris. Strömungspyrometer mit im Heizraum liegendem Meßrohr und Vorrichtung zum Hindurchsaugen des Gasstromes durch das Meßrohr und zum Messen der in dem Gasstrom auftretenden Änderungen, 1. dad. gek., daß zum Hindurchsaugen des Gases ein Mariott'sches Gefäß (7) vorgesehen ist, das Anordnungen zum Abgrenzen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge besitzt und mit Vorrichtungen verbunden ist, durch welche die Ausflußzeit dieser Flüssigkeitsmenge zwecks Bestimmung der Heizraumtemperatur ermittelt werden kann. — 2. dad. gek., daß das Mariott'sche Gefäß (7) mit Einlaß- und Auslaßhähnen (35) für die Flüssigkeit und einem Auslaßhahn für das Gas versehen ist, welche Hähne durch eine an sich bekannte Kippvorrichtung (31, 36) betätigt werden, während die Menge der abfließenden Flüssigkeit durch Schwimmer (17, 18) bestimmt wird, die auf elek-

