

hat kürzlich der Vorsitzende der amerikanischen E.K., Wm. D. Appel⁹), eine Veröffentlichung gemacht, wonach z. B. die Zeit, die bei Intensität 1 nötig ist, um einen bestimmten Grad des Verschiebens zu erreichen, bei Intensität 0,1 zwischen der 10fachen, also normalen, und nur der 2fachen schwanken kann, je nach der Art des angewandten Farbstoffs. Etwas ganz Ähnliches könnte man bei Intensitäten für möglich halten, die höher sind als das normale Sonnenlicht, und vielleicht wird sich so auch noch die Unstimmigkeit erklären, die ich beim deutschen Typ VI gefunden habe, weil ich nur im vollen Sonnenlicht belichtete.

Damit komme ich zu den Versuchen mit der neuen Lampe von *J. F. H. Custers*, der die Freundlichkeit hatte, zunächst mein Blaupapier zu belichten und dann die Typen der drei Kommissionen. Es ergab sich, daß seine Lampe nach dem Blaupapiermaßstab die 18fache Stärke des Dresdner Sonnenlichts hat. Die Messungen der Typen, soweit sie durchgeführt werden konnten, ergaben bis zur deutlichen Veränderung folgende Zeiten, denen ich gleich das 18fache, also die „Bleichstunden“ an die Seite stelle. (Tabelle 2.)

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der Tabelle 1, so findet man, daß die deutschen Typen I—IV recht genau auf beiden Tabellen übereinstimmen. Für die rasche Prüfung von Färbungen bis zu „1 St. Custers“ bzw. 18 „Bleichstunden“ ist die neue Lampe demnach wohl zu gebrauchen. Dann geht es aber auseinander. Dies hat seinen Grund darin, daß bei den deutschen Typen V und VI nicht ein Ausbleichen der Färbung eintritt, wie bei der Sonnenbelichtung, sondern eine Verbräunung, die wahrscheinlich den Farbstoff vor weiterer Zersetzung schützt.

⁹) Amer. Dyestuff Reporter 24, 306 [1935].

Tabelle 2.
Die Ermittlungen mit der neuen Lampe von *Custers*.

Typ	Deutsch		Englisch				Amerikanisch	
	Zeit	Bl.-St.	rot	Zeit	Bl.-St.	blau	Zeit	Bl.-St.
	min	rund	min	rund	min	rund	min	rund
I	3	1	—	—	—	—	60	18
II	12	3,5	6	1,5	6	1,5	120	36
III	18	5,5	18	5,5	18	5,5	180	54
IV	60	18	45	13,3	120	36	240	72
V	180	54	180	54	180	54	480	144
VI	300	90	270	81	180	54		
VII			60	18	300			

Ganz ähnliche Erscheinungen treten bei den blauen englischen Standards auf, und bei den roten fällt VII ganz heraus; auch hier besteht die Veränderung in einem Dunklerwerden. Die amerikanischen Typen erscheinen gut abgestuft, besser als bei der Sonnenbelichtung, sind aber auch hier relativ viel echter als unsere und die englischen.

Ein Umstand, der das an sich schon sehr heikle Arbeiten auf diesem Gebiet noch erschwert, ist der, daß manche Färbungen, die gleich nach der Belichtung eine deutliche Veränderung zeigen, sich nach einiger Zeit wieder erholen, so daß man kaum noch einen Unterschied sieht. Dies scheint besonders im Rot vorzukommen (z. B. bei den englischen roten Typen V—VII), so daß auch aus diesem Grund blaue Typen vorzuziehen sind. Jedenfalls muß aber auch dieser Umstand in Zukunft noch mehr im Auge behalten werden als bisher. Ich werde ihn besonders auch bei der Nachprüfung des deutschen Typs VI berücksichtigen.

[A. 127.]

(Eingeg. 5. August 1935.)

Über Messungen mit der Glaselektrode.

Von Reg.-Rat Dr. E. PFEIL, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Landwirtschaftschemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

Die jetzt für die Reaktionsbestimmung in Böden vorzugsweise gebräuchliche Messung mit der Chinhydronelektrode ist bekanntlich in ihrer Anwendbarkeit u. a. dadurch beschränkt, daß bei Anwesenheit oxydierender oder reduzierender Substanzen in dem zu messenden Substrat die Hydrochinon- bzw. Chinonkomponente des Chinhydrone mit diesen reagieren und daß dadurch eine Potentialverschiebung eintreten kann. Bei Vorhandensein von oxydierenden Stoffen wird so ein positiveres und bei Vorhandensein von reduzierenden Stoffen ein negativeres Potential gemessen, als dem Potential der Chinhydronelektrode entspricht. Hierdurch wird eine Ansäuerung bzw. Alkalisierung vorgetäuscht, deren Grenzen einerseits bei der Bildung der Chin-Chinhydronelektrode mit einem um 52 mV positiveren (um pH 0,90 saureren) oder der Hydro-Chinhydronelektrode mit einem um 86,7 mV negativeren (um pH 1,50 alkalischeren) Potential gegeben sind.

Dieser durch die Veränderung der Chinhydronzusammensetzung bewirkte Fehler läßt sich nach einem Vorschlag von *Trofimow* (1) ermitteln durch eine doppelte Messung des Bodens: einmal in verpufferter und einmal in nicht verpufferter Suspension. Nicht erkennbar ist aber hierbei die Veränderung, welche die Bodenreaktion durch die Reaktionsprodukte erleidet, die bei der Oxydation oder Reduktion des Bodens mit Chinhydrone gebildet werden (1) (2). Diese läßt sich bei Reduktion des Bodens auch mit der Wasserstoffelektrode nicht messen, da bei der damit verbundenen Chinonbildung eine Vergiftung der Elektrode eintritt (2), die eine Messung mit der Wasserstoffelektrode ausschließt.

Eine Möglichkeit, um die unter dem Einfluß der Veränderung der Chinhydronzusammensetzung eintretende

scheinbare Ansäuerung oder Alkalisierung einer Bodensuspension und damit einhergehende tatsächliche Reaktionsverschiebungen gleichzeitig zu messen und gegeneinander abzugrenzen, bietet sich durch Messung mit der Glaselektrode¹).

Bei den nachfolgend wiedergegebenen Messungen wurde mit Kompensationsschaltung unter Verwendung des Röhrenpotentiometers der Firma Leybold in Verbindung mit dem *Trénelschen* Potentiometer gearbeitet. Die Glaselektroden wurden in Kugelform mit einem Durchmesser von 5—10 mm aus einem von der Firma Schott nach der von *MacInnes* angegebenen Zusammensetzung hergestellten Glase zum großen Teil selbst verfertigt; die Wandstärke ist rein mechanisch dadurch zu kennzeichnen, daß die Kugeln bei vorsichtigem Druck mit dem flachen Nagel elastisch nachgeben.

Bezugsselektrode war eine gesättigte Kalomelektrode. Als Bezugsflüssigkeit diente eine $\frac{1}{10}$ Salzsäure mit einer Silberchloridelektrode. Der Silberdraht wurde bis zur Eintauchstelle paraffiniert, das Ansatzrohr oben mit einem Paraffinstopfen verschlossen und auch außen bis zur Ansatzstelle der Kugel mit Paraffin überzogen.

Die so hergestellten Elektroden wurden gegen Standardacetat geeicht und zeigten nach etwa 14-tägigem Stehen in Toluolwasser zumeist eine befriedigende Konstanz. Zur Prüfung ihrer Brauchbarkeit wurden die verschiedenen Elektroden außerdem vergleichsweise gegen Pufferlösungen gemessen; die hierbei unter den einzelnen Elektroden und gegenüber dem theoretischen Wert der Puffer auftretenden Abweichungen bewegten sich zwischen 0,01 und 0,04 pH, eine Genauigkeit, die für die hier ausgeführten Messungen voll ausreichte. Rechnerisch wurde deshalb die Abweichung, die sich daraus ergibt, daß für

¹) Zur Orientierung über die Theorie und Methodik der Glaselektromessung sei auf *Haugaard* (3), *Kordatzki* (4) und die dort zusammengestellte Literatur verwiesen.

Tabelle 1.

Bodenart	Vor Chinhydronzugabe		Nach Chinhydronzugabe					
	Glaselektrode		Glaselektrode		Chinhydronelektrode		Chinhydronelektrode	
	Sofort	nach 10 min	Sofort	nach 10 min	nach 60 min	Sofort	nach 10 min	nach 60 min
1. Lehm	4,67	4,67	4,63	4,67	4,67	4,63	4,75	4,77
2. Sandiger Lehm	7,03	7,03	7,03	7,11	7,09	7,04	6,95	7,18
3. Humoser Sand	7,03	7,01	6,94	6,92	6,92	6,97	7,01	7,01
4. Humoser sandiger Waldboden	4,70	4,70	4,70	4,70	—	4,63	4,69	—
5. Lehmiger Waldboden	4,24	4,21	4,20	4,18	—	4,15	4,17	—
6. Kalkhaltiger lehmiger Waldboden	7,70	7,74	7,78	7,89	—	7,90	7,98	—
7. Moorböden	4,24	4,24	4,20	4,19	—	4,18	4,20	—
8. Toniger degraderter Tschernozem (A1)	5,55	5,57	5,59	—	5,74	5,66	—	5,78
9. Toniger degraderter Tschernozem (A2)	5,84	5,84	5,88	—	6,07	5,98	—	5,97
10. Lehmiger Podsolboden (B3)	4,91	4,90	4,91	4,93	4,93	4,76	4,95	4,92

die Glaselektrode die Neigung der Exponentiallinie der für die reversible Wasserstoffelektrode beobachteten von 57,7 (bei 18°) meist nicht genau entspricht, nicht näher ermittelt.

Bei vergleichenden Messungen der Bodenreaktion mit der Chinhydron- und Glaselektrode ist schon verschiedentlich eine recht gute Übereinstimmung der Werte gefunden worden (3) (5); im Einklang hiermit wurde auch bei vorliegenden Messungen für eine Reihe von Böden verschiedenster Art und Herkunft annähernde oder volle Übereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Meßergebnisse festgestellt, wie die aus größeren Meßserien ausgewählten Beispiele (Tabelle 1) zeigen.

Die Messungen wurden in stets gleicher Weise folgendermaßen ausgeführt:

Der lufttrockene Boden wurde in 2 Parallelproben in dem international vereinbarten Verhältnis 1:2,5 mit Wasser aufgeschlämmt und zunächst nach kurzem Umrühren mit der Glaselektrode gemessen; ebenso wurde mit der Parallelprobe verfahren. Die Konstanz trat nicht in allen Fällen sofort ein, meist aber mit geringfügigen Änderungen nach ein- bis zweimaligem Umrühren. Bei guter Mischung der Ausgangsprobe zeigten hierbei die Parallelproben keine größeren Differenzen, als durch die oben erwähnten Eigenschaften der einzelnen Elektroden bedingt waren.

Sodann wurde der einen Suspension Chinhydron zugesetzt und nach kurzem, etwa 10 sec dauerndem Rühren mit der Chinhydronelektrode gemessen. Die hierzu benutzte Platinelektrode tauchte gleichzeitig mit der Glaselektrode in dieselbe Suspension und war mit einem zweiten *Trénel*schen Potentiometer verbunden. Sofort nachher wurde in derselben mit Chinhydron versetzten Suspension in unmittelbarer Folge mit der nicht chinhydronhaltigen und inzwischen in gleicher Weise gerührten Parallelprobe die Messung mit der Glaselektrode wiederholt. Beide Proben wurden dann in gleicher Weise gerührt und nach 10 min erneut in derselben Weise gemessen. In manchen Fällen wurde die Messung dann nach weiteren 50 min wiederholt.

Die hier angeführten Meßergebnisse sind also alle einheitlich in der durch Umrühren gleichmäßig aufgeschlämmten Suspension gewonnen; der Frage des Suspensionseffektes, die in Verbindung mit der Glaselektrodenmessung vor kurzem *Haugaard* erneut angeschnitten hat (3), wurde dabei gleichzeitig Beachtung geschenkt; da sie für die Deutung der vorliegenden Messungen nach den gewählten Versuchsbedingungen keine Rolle spielt, wird sie in anderem Zusammenhange behandelt werden.

Tabelle 2.

Preßsaft aus:	Vor Chinhydron-zusatz Glaselektrode	Nach Chinhydronzusatz	
		Glaselektrode	Chinhydron-elektrode
Direktor Johannsen gesund	5,89	5,89	5,83
Dieselbe, abgebaut	5,89	5,89	5,87
Industrie, gesund	5,80	5,80	5,74
Dieselbe, abgebaut	5,80	5,78	5,78
blaue Hortensienblüten	5,42	5,40	5,36
rote Hortensienblüten	4,47	4,43	4,51

Wie bei den Böden der Tabelle 1 ergaben sich auch bei vergleichenden Messungen an Preßsäften von Kartoffeln und Hortensienblüten (siehe Tabelle 2), die zufällig zur Verfügung standen, keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden Meßmethoden.

Demgegenüber sind bei den Böden der Tabelle 3 z. T. beträchtliche Unterschiede zwischen der Chinhydron- und Glaselektrodenmessung und außerdem bedeutende Reaktionsveränderungen unter dem Einfluß des Chinhydrons festzustellen²⁾.

Tabelle 3.

Bodenart	Vor Chinhydron-zugabe Glaselektrode		Nach Chinhydronzugabe		
	Sofort	nach 10 min	Sofort	nach 10 min	nach 10 min
1. Schwarzerde (Scherf B)	8,10	8,01	8,32	8,60	8,31
2. Sandiger Lehm (Scherf C)	7,47	7,49	7,64	7,86	7,61
3. Lehmiger Sand (Scherf D)	5,82	5,77	5,86	6,20	5,85
4. Toniger Lehm (Rothamsted, R I)	5,91	5,94	6,48	7,13	6,43
5. Ton (Groningen B)	7,06	7,06	7,21	7,54	7,00
6. Toniger Untergrundboden	4,77	4,76	4,76	4,80	4,73
7. Derselbe Boden, reduziert	6,79	6,73	6,30	6,01	7,27
8. Komposterde Dahlem	7,07	7,10	7,10	7,39	7,11
9. Lehmiger Sand, Dahlem	6,46	6,46	6,63	7,20	6,23
10. Gartenerde Dahlem	7,13	7,19	7,19	7,43	6,46
11. Kastanienboden Stüdrubland	6,82	6,84	6,91	7,34	6,90
					7,26

Bei den ersten 4 Böden und bei Boden 8 und 11 sehen wir eine unmittelbar nach der Chinhydronzugabe mit verschiedener Stärke einsetzende Reaktionsveränderung nach der alkalischen Seite, die sich nach 10 min wesentlich steigert. Da bei diesen Böden eine scheinbare Reaktionsverschiebung weder nach der sauren noch nach der alkalischen Seite in Erscheinung trat, wie der Vergleich der zu gleicher Zeit ausgeführten Chinhydron- und Glaselektrodenmessung (Reihe 3:5 und 4:6) zeigt, konnte die beobachtete Reaktionsveränderung nicht ohne weiteres mit der einen oder anderen Chinhydronkomponente in Beziehung gebracht werden. Es wurde deshalb die Messung so wiederholt, daß an Stelle des Chinhydrons einmal Chinon und ein andermal

²⁾ Die Böden 1—5 wurden mir dankenswerterweise von Prof. *Trénel* aus dem Bodenmaterial überlassen, das vor einigen Jahren von einer Kommission der Internationalen Bodenkundlichen Gesellschaft vergleichend in mehreren Ländern nach verschiedenen Methoden mit dem besonderen Ziele geprüft wurde, den Anwendungsbereich der Chinhydronmessung für Böden festzulegen (6). Die Böden 1—5 gehörten dabei zu denen, die als ungeeignet für die Chinhydronmessung befunden wurden.

Hydrochinon zugesetzt wurde. Bei Chinonzusatz zeigten die Böden dann keine Veränderung, bei Hydrochinonzusatz die gleiche wie mit Chinhydron.

Auch die Böden 5, 9 und 10 verändern ihre Reaktion mit Chinon nicht und mit Hydrochinon in gleicher Weise wie mit Chinhydron. Bei diesen konnte es von vornherein so erwartet werden, da sie die bei Oxydation der Hydrochinonkomponente vorgetäuschte Reaktionsverschiebung nach der sauren Seite bei Chinhydron-Elektrodenmessung anfangs deutlich erkennen lassen; weshalb sie in einem Falle gar nicht eintritt und im anderen Falle nach 10 min trotz beträchtlich fortschreitender Alkalisierung und dadurch angezeigter weiterer Umsetzung verschwindet, kann bisher nicht ausreichend gedeutet werden.

Von den Böden 8—10 wurden klare Dekantate in gleicher Weise gemessen wie die Suspensionen. Sie zeigten weder bei Chinhydron noch bei Chinon- oder Hydrochinonzusatz Reaktionsveränderungen; die Umsetzungen mit dem Chinhydron waren danach an den Bodenkörper gebunden. Dementsprechend ließen sich die Reaktionsveränderungen beträchtlich verstärken durch längeres Schütteln der Suspension vor Chinhydronzusatz oder mit Chinhydron. Es wird sich voraussichtlich empfehlen, die Untersuchungen zur Charakterisierung der Unterschiede mit wesentlich dichteren Suspensionen oder nach Möglichkeit in Schlämmen anzustellen, da die Chinhydronzersetzung mit Zunahme des Bodenkörpers sich erheblich verstärkt (1) (5). Aus Zeitmangel war es bisher leider nicht möglich, die Methodik weiter auszubauen.

Weit deutlicher als an den bisher besprochenen Fällen ließ sich die unter dem Einfluß der Chinhydronzersetzung auftretende scheinbare Reaktionsverschiebung in ihrer Beziehung zu der tatsächlichen Reaktionsänderung an einem Boden zeigen, der wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften beim Obstbaumsterben im Alten Lande eine Rolle gespielt hat und in diesem Zusammenhange von *Wartenberg* untersucht wurde (2), dem ich die jetzt bearbeitete Probe verdanke. Der in trockenem Zustande braune Boden (Nr. 6 der Tabelle 3) verändert bei mehrtägigem Stehen unter Wasser, entsprechend den Verhältnissen hohen Grundwassers, seine Farbe nach Blaugrün, wahrscheinlich infolge der Bildung von Eisenoxydulverbindungen; bei dieser Reduktion wird die Reaktion des sauren Bodens nahezu neutral (vgl. Nr. 6 und 7, Reihe 1, Tab. 3). Der Chinhydronzusatz bewirkt bei dem reduzierten Boden 7 eine Reaktionsverschiebung nach der sauren Seite, offenbar unter Oxydation des Bodens, wie an der Verfärbung nach Braungrün und unter Reduktion der Chinonkomponente, wie beim Vergleich sowohl der Reihen 3 und 5 wie auch 4 und 6 überzeugend erkennbar ist. Die durch Veränderung des Chinhydronpotentials in Richtung des Hydro-Chinhydronpotentials eingetretene scheinbare Alkalisierung ist in diesem Fall so stark, daß sie sogar die tatsächlich vorhandene starke Ansäuerung überdeckt.

Seinem Verhalten gegen Chinhydron entsprechend blieb dieser Boden vor der Reduktion sowohl gegen alleinigen Chinon- wie Hydrochinonzusatz bei Messung mit der Glaselektrode indifferent, veränderte sich auch in reduziertem Zustande mit Hydrochinon nicht, dagegen mit Chinon in derselben Richtung wie mit Chinhydron.

Aus den mitgeteilten Zahlen geht hervor, daß bei solchen Böden, die bei Chinhydronmessung einen nennenswerten Gang des Potentials zeigen, die ermittelte Reaktion ein X-Wert bleibt, der entweder in einem nach der Pufferung des Bodens wechselnden Maße unter dem Einfluß der tatsächlichen Reaktionsverschiebung oder der Veränderung des Chinhydronpotentials stehen kann. Es lassen sich deshalb auch keine allgemeinen Regeln aufstellen, ob bei Beobachtung von Veränderungen der sofort oder der nach

einiger Zeit gemessene Wert der richtigere ist, wenn man mangels einer Kontrollmöglichkeit nicht weiß, unter welchen Einflüssen der Gang des Potentials zustande kommt. Denn die mitgeteilten Zahlen zeigen deutlich, daß bei sofort einsetzender tatsächlicher Reaktionsveränderung ohne gleichzeitig meßbar in Erscheinung tretende Oxydation oder Reduktion der Chinhydronkomponenten offenbar der Anfangswert der Chinhydronmessung der wirklichen, d. h. für das hier gewählte Suspensionsverhältnis geltenden Reaktion am nächsten kommt, daß dagegen bei gleichzeitiger meßbarer Veränderung des Chinhydronpotentials die Anfangsmessung nur dann annähernd richtige Werte gibt, wenn diese Veränderung durch eine gegenläufige Reaktionsveränderung annähernd kompensiert wird, wie es vielfach vorkommt.

Aus dieser Unsicherheit heraus, die unter den bisher bekannten Meßmethoden nur die Glaselektrode in leicht übersichtlicher Weise zu klären gestattet, sind nach den Vorschlägen der Internationalen Kommission alle Böden, bei denen von 10 zu 60 Sekunden nach Zusatz des Chinhydrons eine Veränderung des p_{H} -Wertes um mehr als 0,2 zu beobachten ist, von der Chinhydronmessung auszuschließen (6). Auch ohne diese Einschränkung wäre die Verwendbarkeit der Chinhydronmessung zu Reaktionsbestimmungen für die landwirtschaftliche Praxis kaum berührt; dies um so weniger, als zum mindesten in zweifelhaften Fällen die p_{H} -Bestimmung niemals die alleinige Grundlage für eine praktische Beratung bilden sollte. Zudem halten sich die beobachteten Reaktionsveränderungen offenbar in den weitaus meisten Fällen in Grenzen, die die Bewertung der Bodenreaktion für den Pflanzenbau nicht beeinflussen.

Die mit Chinhydron meßbaren Umsetzungen sind aber andererseits bemerkenswert genug, um den Versuch zu machen, mit ihrer Hilfe bestimmte Bodeneigenschaften zu kennzeichnen und festzustellen, ob das beobachtete unterschiedliche Verhalten verschiedener Böden in Beziehung zum Pflanzenwachstum zu bringen ist. Es hängt zum mindesten z. T. mit dem verschiedenen Oxydations- und Reduktionszustand bestimmter Bodenanteile zusammen. Bisher ist es nicht möglich, mit Hilfe direkter Potentialmessungen ein Redoxpotential als für einen bestimmten Boden charakteristische Wertzahl zu ermitteln, wie in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer (7) auch bei einer größeren Reihe eigener Messungen festgestellt wurde. Da aber an der Bedeutung der Reduktions- und Oxydationskräfte der Böden für das Pflanzenwachstum kaum zu zweifeln ist, erscheint es lohnend, der hier sich möglicherweise bietenden, auch von *Elema* (5) angedeuteten Gelegenheit, wenigstens einen Teil dieser Kräfte meßbar zu fassen, weiter nachzugehen.

[A. 131.]

Literatur.

- (1) *A. V. Trofimow*, Die direkte Bestimmung der H-Ionen-Konzentration im Boden bei dessen natürlicher Befeuchtung. *Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A* **20**, 74 [1931].
- (2) *H. Wartenberg*, Über das Verhalten des Chinhydrons in reduzierenden und oxydierenden Bodenaufschlämmungen. *Ebd.* **34**, 274 [1934]. — (3) *G. Haagaard*, Über die Anwendbarkeit der Glaselektrode zur p_{H} -Messung in biologischen Flüssigkeiten. *Biochem. Z.* **274**, 231 [1934]. — (4) *W. Kordatzki*, Taschenbuch der praktischen p_{H} -Messung. Verlag Rudolph Müller und Steinicke, München 1934, S. 121.
- (5) *B. Elema*, De glaselectrode en hare toepassing voor de bepaling van de waserstofionenconcentratie. *Chemisch Weekblad* **28**, 223, 234 [1931]. — (6) *D. J. Hissink*, Report of the Committee on Soil Reaction Measurements. *Bodenkundl. Forschungen* **2**, 77 [1930]. — (7) *H. Wartenberg*, Über die katalytischen Effekte des Platins und des Goldes in Bodenaufschlämmungen und über das „Redoxpotential“ des Bodens. *Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A* **37**, 149 [1935].