

3979-30 / WIFO-19

Meßgeräte für die laufende Ueberwachung und Regelung von pH-Werten

Für viele Industriezweige hat die laufende Kontrolle des pH-Wertes bereits eine grosse praktische Bedeutung erlangt. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass zahllose Fertigprodukte in stets gleichbleibender Qualität nur bei exakter Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes hergestellt werden können. Dass hierdurch auch gleichzeitig eine höchste Ausnutzung der an den Reaktionen beteiligten Rohstoffe erreicht wird, bringt vielfach zusätzliche wirtschaftliche Vorteile.

Die chemische Industrie, die Textil-, Zellstoff-, Zucker- und Leder-Industrie und zahlreiche andere verwandte Fabrikationszweige machen mit bestem Erfolg von der laufenden pH-Kontrolle Gebrauch.

In immer steigendem Ausmaße wird die pH-Registrierung und auch die pH-Regelung bei der Ueberwachung von Abwässern herangezogen. Diesem Problem kommt überhaupt als Teilaufgabe des Vierjahresplanes besondere Bedeutung zu. Ein pH-Registriergesetz gibt nämlich die Möglichkeit, jederzeit den Neutralisationszustand der Abwässer zu kontrollieren und auch, was häufig sehr wichtig ist, nachträglich zu belegen. Das pH-Regelgerät macht zudem die Neutralisationsanlage weitgehend unabhängig von Zufälligkeiten in der Bedienung der Anlage und sichert wirtschaftlichste Verwertung der Neutralisationsstoffe.

Die Firma Hartmann & Braun hat dem dringenden Bedarf der Industrie nach derartigen Meßgeräten Rechnung getragen und pH-Registrier- und Regelgeräte herausgebracht, die denkbar einfach im Aufbau und in der Bedienung sind. Gerade hierin unterscheidet sich die Gesamtmeßanordnung praktisch nicht von einer Meßapparatur für Thermoelemente.

Meßprinzip der H&B-pH-Registrier- und Regelgeräte

Die H&B-pH-Registrier- und Regelgeräte messen die EMK einer Elektrodenkette; diese EMK ändert sich in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration - also dem pH-Wert - der Meßlösung. Für die Messung wird grundsätzlich die Antimon- ges. Kalomel-Elektrodenkette verwendet. Die H&B-Registrier- und Regelgeräte erhalten ein für pH-Messungen besonders entwickeltes Meßwerk höchster Stromempfindlichkeit. Dieses Spezialmeßwerk belastet die Elektrodenkette praktisch nicht und schliesst infolgedessen jede Polarisationserscheinung aus.

Die Elektrodenkette wird direkt mit dem Meßinstrument verbunden.

In der einfachsten Meßanordnung arbeiten die Meßgeräte nach der direkten Ausschlagmethode, für Sonderfälle in Halbpotentiometer-schaltung, die weiter unten näher beschrieben wird.

## Die Elektrodenkette

Verwendet wird grundsätzlich die Antimon-ges.Kalomel-Elektrodenkette. Es sind verschiedene Ausführungsformen lieferbar, die je nach den örtlichen Betriebsverhältnissen auszuwählen sind. Liegen klare Lösungen vor, die keine Schwebestoffe oder Elektrodengifte führen, so genügt als Meßelektrode ein einfacher Antimonstab. Meß- und Vergleichselektroden sind in einem korrosionsfesten Hartgummigehäuse montiert. Die Elektroden sind als Eintauch- oder Durchfluss-Elektrode ausgebildet.

Führt die zu messende Lösung Schwebestoffe, oder wird die Oberfläche der Antimonelektrode durch sonstige Zusätze in verhältnismässig kurzer Zeit stark beansprucht, dann muss für eine Blankhaltung des Antimonstabes durch dauerndes Bürsten gesorgt werden. Für diese Betriebsverhältnisse steht eine Antimonelektrode mit selbsttätiger Reinigung des Antimonstabes durch eine motorgetriebene Bürste zur Verfügung.

Bei exakter Angabe der Zusammensetzung des Meßmedium kann meistens sofort entschieden werden, ob die Antimon-Elektrode ohne weiteres brauchbar ist. In Zweifelsfällen wird eine Probe der Betriebslösung für Versuche angefordert.

## Die Meßinstrumente

### a) nach direkter Ausschlagmethode

Die Meßinstrumente, die nach direkter Ausschlagmethode arbeiten, erhalten ein Spezialmeßwerk, das in Schreib-, Regel- und Profilanzeigergeräte eingebaut werden kann. Es handelt sich bei dem Spezialmeßwerk um besonders hochohmige Systeme, die die Elektrodenkette nur mit wenigen Mikro-Ampere belasten und dadurch Polarisationserscheinungen vermeiden. Um diese Forderung auf jeden Fall sicherzustellen, soll der Meßbereich mindestens 6-7 pH-Einheiten umfassen. Die Meßinstrumente nach direkter Ausschlagmethode benötigen ausser der Elektrodenkette keine weiteren Zubehöerteile. Die pH-Messung ist in dieser Anordnung mit einer Fehlergrenze nicht grösser als etwa  $\pm 0,1 \dots 0,2$  pH möglich. Schwanken die Temperaturen der Meßlösung in grösserem Ausmaße, so ist eine gleichmässige Temperierung evtl. in Verbindung mit einem Thermostat zu empfehlen.

### b) in Halbpotentiometerschaltung

Es gibt einige Sonderfälle, in denen es zweckmässig ist, die pH-Meßinstrumente in Halbpotentiometerschaltung zu verwenden. In erster Linie handelt es sich hierbei um die Messung von Lösungen, die stärkeren Temperaturschwankungen unterworfen sind, oder bei denen ganz allgemein der pH-Wert mit höchster Genauigkeit bestimmt werden soll. In dieser Meßanordnung wird der vor allem interessierende pH-Wert der Meßlösung durch Gegenschaltung einer konstanten Spannung gegen das Elektrodenpotential voll kompensiert und der mechanische Nullpunkt des Gerätes auf diesen Punkt - meistens handelt es sich um den Neutrelpunkt pH 7 - gelegt. In dieser Stellung ist dann das Gerät ein vollwertiger Kompensator, so dass also überhaupt kein Strom über

Elektrode und Messwerk fließt. Die von dem festgelegten Punkt abweichenden pH-Werte werden nach der Ausschlagmethode gemessen. Da aber auch bei dieser Meßanordnung stets das hochempfindliche Meßwerk benutzt wird, ist auch hier keine Belastung der Elektrodenkette vorhanden. Die Gegenspannung für die Halbpotentiometerschaltung wird einem Hochleistungs-Trockenelement entnommen und mit einem Regulierwiderstand eingestellt, wobei mit Hilfe eines Druckgriff-Prüfschalters auf einen bestimmten Zeigerausschlag einreguliert wird.

Die pH-Messung mit Geräten in Halbpotentiometer-Schaltung ist mit einer Fehlergrenze nicht grösser als  $\pm 0,05 \dots 0,1$  möglich.

Die halbpotentiometrische Meßanordnung bringt noch die Möglichkeit, den Temperaturfehler der Antimonelektrode selbsttätig weitgehend auszugleichen, so dass also die Temperaturschwankungen der Meßlösung sich auf die Anzeige nicht auswirken. Hierzu ist zusätzlich der Einbau eines Widerstandsthermometers in die Meßlösung erforderlich.

Meßgeräte und Elektroden zur fortlaufenden Ueberwachung des pH-Wertes können in folgender Zusammenstellung geliefert werden

- 1) Antimon-ges.Kalomel-Elektrodenkette, ausgebildet als Eintauch- oder Durchfluß-Elektrode, in Verbindung mit kleinem Einzelschreiber nach der Ausschlagmethode.
- 2) Antimon-ges.Kalomel-Elektrodenkette mit selbsttätiger Reinigung des Antimonstabes durch motorgetriebene Bürste, in Verbindung mit Einzelschreiber nach der Ausschlagmethode.

Die Schreibgeräte können auch als Mehrfarben-Schreiber zum Anschluß an mehrere Elektrodenketten ausgeführt werden.

Die Schreibgeräte können weiterhin neben pH-Meßstellen auch Temperatur-Meßstellen zur gleichzeitigen Aufzeichnung der Temperatur der Meßlösung erhalten.

- 3) Elektrodenkette wie Pos.1 oder 2 in Verbindung mit den H&B-Fallbügelreglern nach der Ausschlagmethode, als Signalgerät oder als vollkommenes Regelgerät ausgebildet.
- 4) Elektrodenkette wie Pos.1 oder 2 in Verbindung mit H&B-Fallbügelreglern und einem in Serie geschalteten Schreibgerät (beide nach der Ausschlagmethode) zur gleichzeitigen Aufzeichnung des Regelverlaufes.

Schreib- und Regelgeräte können auch in Halbpotentiometer-Schaltung ausgeführt werden, evtl. in Verbindung mit selbsttätigem Temperaturausgleich.

# pH-Wert-Bestimmung und potentiometrische Titration mit dem Schleifdraht-Kompensator „Pehavi“

von Dr. E. Wengel

**Inhaltsangabe:** In den letzten Jahren haben sich die Begriffe „pH-Wert“ und „potentiometrische Titration“ in fast allen Industriezweigen eingebürgert. Zahlreiche Instrumente zur Messung des pH-Wertes sind auf den Markt gebracht worden. Diese Geräte bedeuten heute schon für den Wissenschaftler und Praktiker ein unentbehrliches analytisches Hilfsgerät bei der Überwachung zahlloser chemischer Vorgänge, die an scharf begrenzte Reaktionsgrade gebunden sind. Da mit einem weiteren bedeutenden Ausbau der Anwendungsgebiete in der nächsten Zeit zu rechnen ist, wird nachstehend über die theoretischen Grundlagen der pH-Messmethode und der potentiometrischen Titrationsmethode berichtet. Ferner wird eine Beschreibung des pH-Meßgerätes „Pehavi“ sowie eine Beschreibung der Elektrodenketten gegeben. Zum Schluß wird anhand einiger Beispiele die universelle Anwendbarkeit des Pehavi bewiesen und besonders die Brauchbarkeit dieses Gerätes für pH-Messungen mit Chinhydrin-, Pt-H-, Antimon- und Glaselektroden, für potentiometrische Titrations-, Korrosions- und Temperaturmessungen hervorgehoben.

## Wasserstoffionen-Konzentration und pH-Wert

Die große praktische Bedeutung des pH-Wertes ist dadurch bedingt, daß alle Reaktionen im feuchten oder flüssigen Medium in ihrem Verlauf außerordentlich stark von der Reaktion des Lösungsmittels beeinflusst werden.

Durch Titrations bestimmt man die Alkalität bzw. Azidität einer Lösung und hat damit ihren Säuregehalt erfaßt, d. h. die gesamte Menge des bei der Salzbildung ersetzbaren Wasserstoffes. Dieser Säuregehalt gibt aber noch keinen Aufschluß über die Säurestufe einer Lösung, d. h. über den Gehalt an freien abdissoziierten Wasserstoff-Ionen, wie nachstehendes Beispiel zeigt.

10 cm<sup>3</sup> normaler Salzsäure und 10 cm<sup>3</sup> normaler Essigsäure enthalten gleichwertige Mengen an Säure und verbrauchen zur Absättigung (Salzbildung, d. h. Bildung von Natriumchlorid bzw. -acetat) die gleiche Menge, nämlich 10 cm<sup>3</sup> normale Lauge; sie haben also den gleichen Säuregehalt. Dabei ist aber die Salzsäure so gut wie völlig in Ionen gespalten, die Essigsäure dagegen nur zu etwa 0,5%. Der Gehalt an freien H-Ionen ist also in der Salzsäure rund 200 mal so groß wie in der Essigsäure. Beide haben demnach vollkommen verschiedene Säurestufe. Man gibt diese durch die Konzentration der H-Ionen an. Wasserstoff-Ionen sind in wechselnder Menge in allen wässrigen Lösungen — infolge Dissoziation der Moleküle — enthalten.

Wasser (H<sub>2</sub>O) ist zu einem sehr kleinen Teil gespalten in positiv geladene Wasserstoff-Ionen, H-Ionen (geschrieben H<sup>+</sup>) und negativ geladene Hydroxyl-Ionen, OH-Ionen (oder OH<sup>-</sup>). Nach dem Mas-

senwirkungsgesetz regelt sich die Menge dieser Stoffe so, daß das Produkt aus der Konzentration der H- und OH-Ionen stets konstant und zwar gleich 10<sup>-14</sup> ist. Da aus einem Molekül Wasser je ein H- und OH-Ion entstehen, enthält reines Wasser gleichviel H- und OH-Ionen, und zwar von jedem 10<sup>-7</sup> Mol im Liter. Die Wasserstoff-Ionenkonzentration einer neutralen Lösung ist demnach 10<sup>-7</sup>. Setzt man dem Wasser eine Säure zu, so steigt die Konzentration der H-Ionen und dementsprechend sinkt die Konzentration der OH-Ionen, da das Produkt aus beiden gleich 10<sup>-14</sup> bleiben muß. Bei Zusatz einer Lauge steigt umgekehrt die OH-Ionenkonzentration und die H-Ionen vermindern sich. Um die Reaktion einer Lösung festzulegen, genügt es also, ihren Gehalt an H-Ionen anzugeben; den Gehalt an OH-Ionen findet man entsprechend als Ergänzung zu 10<sup>-14</sup>. In vereinfachter Schreibweise gibt man nicht die Konzentration selbst (Zehnerpotenz), sondern nur den Exponenten an, und zwar ohne das Minuszeichen. Dieser

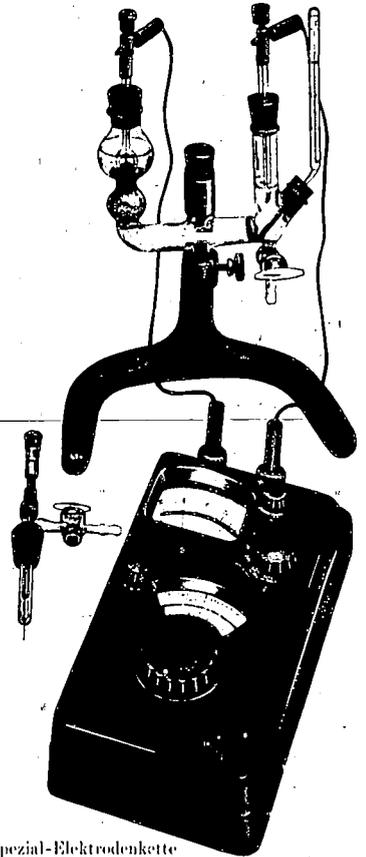


Bild 1  
„Pehavi“  
mit H&B-Spezial-Elektrodenkette

**Exponent**, der also die Säurestufe der Lösung ausdrückt, heißt Wasserstoffexponent oder  $pH$ -Wert. Die  $pH$ -Skala umfaßt 14 Einheiten. Eine Lösung mit  $pH < 7$  ist sauer, eine mit  $> pH 7$  ist alkalisch. Lösungen mit  $pH = 7$  sind neutral.

Hat eine Lösung z. B.  $pH = 5,14$ , so ist sie sauer und ihre Wasserstoff-Ionenkonzentration ist  $10^{-5,14}$ , ihre  $OH^-$ -Ionenkonzentration ergibt sich zu  $10^{-14+5,14} = 10^{-8,86}$ .

Bekanntlich sind die  $H^+$ -Ionen die kleinsten überhaupt existierenden Massenteilchen; dies erklärt auch ihre ungeheure Reaktionsfähigkeit und ihren bestimmenden, meistens ausschlaggebenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Die exakte  $pH$ -Messung bedeutet deshalb für Wissenschaft und Praxis ein unentbehrliches analytisches Hilfsmittel bei der Überwachung zahlloser chemischer Vorgänge.

### Verfahren zur Bestimmung des $pH$ -Wertes

Es sind mehrere Methoden zur  $pH$ -Bestimmung bekannt, jedoch haben bis jetzt nur die kolorimetrische und elektrometrische  $pH$ -Messung praktische Bedeutung erlangt.

Die kolorimetrische  $pH$ -Meßmethode beruht darauf, daß gewisse Farbstoffe — sogenannte Indikatoren — in Verbindung mit der zu untersuchenden Lösung Farbbänderungen zeigen. Die dabei auftretende Färbung ist ein Maßstab für den  $pH$ -Wert der Lösung. Die kolorimetrische  $pH$ -Bestimmung ist nicht generell anwendbar. Gefärbte Lösungen, Lösungen, die Neutralsalze, Eiweiß- oder kolloidale Stoffe enthalten, ferner schwach gepufferte Lösungen (wie destilliertes Wasser, Trinkwasser usw.) sind gar nicht oder nur bedingt meßbar. Obwohl außerdem ein beachtliches Unterscheidungsvermögen und längere Übung dazu gehört, die feinen Farbabstufungen festzustellen (infolgedessen ist auch die Genauigkeit der Messung verhältnismäßig gering), hat die kolorimetrische  $pH$ -Meßmethode dennoch weitgehende Verbreitung gefunden. Als Erklärung hierfür ist in erster Linie der niedrige Preis derartiger Geräte anzuführen.

In den letzten Jahren sind nun auf dem elektrometrischen Prinzip beruhende Konstruktionen auf den Markt gekommen, die außerordentlich preiswert sind und in der Einfachheit und Sicherheit der Bedienung die ersterwähnten Geräte noch übertreffen. Da diese Meßgeräte außerdem unter den oben geschilderten Bedingungen mit höchster Meßgenauigkeit einwandfrei arbeiten, ist es berechtigt, die elektrometrische  $pH$ -Meßmethode als Hauptmeßverfahren für die  $pH$ -Bestimmung anzusprechen. Alle auf anderen Meßprinzipien beruhende Apparaturen werden deshalb auch mit elektrometrisch arbeitenden Geräten geeicht.

Bei der elektrometrischen  $pH$ -Messung werden bestimmte Elektroden verwendet, deren Potentiale in einer einfachen Beziehung zu dem  $pH$ -Wert der mit den Elektroden in Berührung befindlichen und zu untersuchenden Lösung stehen.

Zum besseren Verständnis sei einiges über die Theorie dieser Elektroden vorausgeschickt.

Taucht irgendein Metall, z. B. Silber, in eine Lösung, die Ionen dieses Metalls enthält, also positiv geladene  $Ag^+$ -Ionen, so wird die Größe der Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung von der Konzentration der Ionen in der Lösung abhängen. Schaltet man nun zwei verschieden konzentrierte Lösungen der gleichen Ionenart, beide mit dem zugehörigen Metall als Elektrode versehen und durch einen flüs-

sigkeitsgefüllten Stromschlüssel verbunden, gegeneinander, so herrscht zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz, die durch die Formel:

$$E_1 - E_2 = 58 \lg \frac{c_1}{c_2} \text{ Millivolt}$$

gegeben ist,  $c_1$  und  $c_2$  sind die Konzentrationen der beiden Lösungen.  $E_1 - E_2$  ist die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden. Ist die eine Konzentration bekannt und die Potentialdifferenz gemessen, so ist damit die zweite Konzentration ermittelt. Analog einer Metall-Elektrode verhält sich ein mit einem Überzug von feinverteiltem Platin versehener Platindraht in einer Atmosphäre von gasförmigem Wasserstoff; er gestattet also, wenn sein Potential in Lösungen bekannter  $H^+$ -Ionenkonzentration ermittelt ist, unbekannt zu messen (Platin-Wasserstoff-Elektrode; Gaskette; „unmittelbare“  $pH$ -Wertmessung).

Statt den Platindraht in eine Wasserstoffatmosphäre zu bringen (was etwas umständlich ist und eine gewisse Zeit für die Potentialeinstellung erfordert), kann man der Lösung auch etwas Chinhydrin zusetzen. Dieser organische Körper hat die Eigenschaft, Platin mit  $H_2$  zu beladen. Die Chinhydronelektrode ist jedoch für stärker alkalische Lösungen als  $pH = 8$  nur bedingt anwendbar.

Meistens werden  $pH$ -Werte „mittelbar“ gemessen. Als Bezugs- und Meßelektrode dient die Kalomelektrode  $Hg/Hg_2Cl_2$  KCl. Ihr Potential gegen die  $H_2$ -Elektrode in Lösungen bekannter Säurestufe ist ermittelt; eine  $H_2$ - oder Chinhydronelektrode als Meßelektrode in einer Lösung unbekannter Säurestufe gegen die Kalomelektrode geschaltet gestattet also, diese Säurestufe zu bestimmen.

### Die Elektrodenketten

Die elektrometrische Bestimmung der  $H^+$ -Ionenkonzentration besteht demnach in der Potentialmessung zwischen einer konstanten Bezugs- und einer  $pH$ -abhängigen Meßelektrode.

Die Bezugs- und Meßelektrode muß ein konstantes Potential besitzen; diese Forderung erfüllt die bereits erwähnte Kalomelektrode weitgehend.

Die Meßelektrode muß in Berührung mit der zu bestimmenden Lösung konzentrationsrichtig ansprechen; d. h. je nach dem  $pH$ -Wert der Meßlösung ein verschiedenes Potential sicher anzeigen. Die bereits erwähnten Platin-Wasserstoff- und Chinhydronelektroden erfüllen diese Voraussetzungen. Auch die besonders bei Betriebsmessungen in letzter Zeit stark bevorzugte Antimon-Elektrode ist gut brauchbar\*).

Zwischen Bezugs- und Meßelektrode muß eine elektrisch leitende Verbindung bestehen; erreicht wird dies durch eine aus KCl-Lösung bestehende Flüssigkeitsbrücke. Zwischengeschaltete poröse Filter verhindern dabei, daß die Meßlösung zur Bezugs- und Meßelektrode gelangt. Eine so zusammengeschaltete Bezugs- und Meßelektrode heißt Elektrodenkette. Die resultierende Spannung dieser Kette wird bestimmt von dem  $pH$ -Wert der Meßlösung. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, aus der Spannung der Kette mittels Formeln oder Tabellen den  $pH$ -Wert der Meßlösung zu ermitteln. Da nun jedem gemessenen Potential ein bestimmter  $pH$ -Wert entspricht, ist es ohne weiteres möglich, die elektrometrisch arbeitenden  $pH$ -Meßgeräte mit einer Skala zu versehen, die direkte  $pH$ -Teilung trägt.

\* Die Antimon-Elektrode kann auch in vielen Fällen in Verbindung mit einem H&B-Schreibgerät zur  $pH$ -Wert-Registrierung benutzt werden.

Jedes moderne pu-Meßgerät sollte pu-Skalen für folgende Elektrodenketten besitzen:

Bezugselektrode	Meßelektrode	pH-Meßbereich
1. Ges.	Platin-Wasserstoffelektrode	(0 - 14 pu)
2. Kalomel-	Chinhydronelektrode	(0 - 7,87 pu)
3. elektrode	Antimonelektrode	(1 - 12 pu)

Hohe Meßgenauigkeit, kleiner Eigenwiderstand, einfache Handhabung, große Stabilität, Transportfähigkeit, bequeme Reinigung, leichte Erneuerung der Meßlösung, Vermeidung von Diffusionspotentialen sind die wesentlichen Forderungen, die an eine moderne Elektrodenkette gestellt und z. B. durch Ketten, wie sie in Bild 1, 2 u. 3 wiedergegeben sind, auch erfüllt werden.

In den letzten Jahren sind zahlreiche, auf dem elektrometrischen Meßprinzip beruhende Konstruktionen auf den Markt gebracht worden; sie haben in vielen Laboratorien und Betrieben Eingang gefunden. Ausschlaggebend für eine allgemeine Verbreitung derartiger Geräte aber ist die Voraussetzung, daß es den Konstrukteuren gelingt, Apparattypen zu schaffen, die billig und trotzdem betriebssicher, handlich und einfach in der Bedienung sind.

Eine in jeder Hinsicht gelungene Konstruktion stellt das „Pehavi“ Bild 1 u. 5 dar. Dieses Meßinstrument dürfte als das erste, wirklich leicht transportable pu-Meßgerät zu bezeichnen sein. Seine Abmessungen betragen 110×200×56 mm und sein Gewicht nur 1,4 kg. Eine hohe Betriebssicherheit wird durch den Wegfall des sonst üblichen Normal-Elementes erreicht. Alle notwendigen Schaltelemente

der Elektrodenketten die Ionenkonzentration der Meßlösung sich ändern würde. Wie aus dem Schaltbild Bild 4 ersichtlich ist, wird die zur Kompensation notwendige Teilspannung durch einen Hilfsstrom, der einer eingebauten Taschenlampenbatterie entnommen wird, als Spannungsabfall an einem Schleifdraht D erzeugt und durch den Schieber K abgegriffen. Schieberstellung und Teilspannung sind eindeutig einander zugeordnet, wenn der Hilfsstrom stets die gleiche Größe hat. Eine einfache Kontrolle dieses Hilfsstromes erfolgt mit dem eingebauten hochempfindlichen Galvanometer G, in dem man den Hilfsstrom in der Stellung  $J_1$  des Umschalters U durch Verstellen am Regelwiderstand R so einregelt, daß der Galvanometerzeiger auf eine bestimmte (rote) Marke einspielt. Eine Nachprüfung der richtigen Hilfsstrom-einstellung ist nur gelegentlich erforderlich.

### Gang der Messung

Nach dieser nur wenige Sekunden dauernden Vorbereitung wird die Elektrodenkette an die Klemmen des Pehavi Bild 5 angeschlossen und die zugehörige pu-Skala durch Drehen des Knaufes E im Fenster F freigelegt\*. Die auf der nun sichtbaren pu-Skala vermerkte Polarität ist beim Anschluß der Elektrodenkette zu berücksichtigen. In der Stellung  $M_1$  des Umschalters U ist die Elektrodenkette eingeschaltet; der resultierende Galvanometerausschlag wird durch Verschieben der Schleifbürste K (Bedienung erfolgt durch den Drehgriff D) zum Ver-

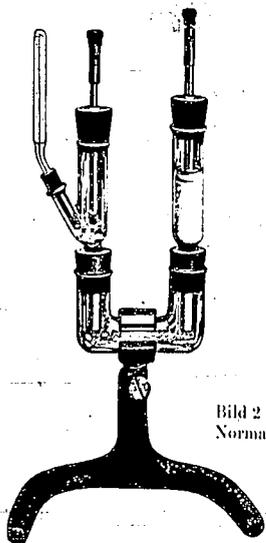


Bild 2  
Normale Elektrodenkette



Bild 3  
Pt/H-Elektrode

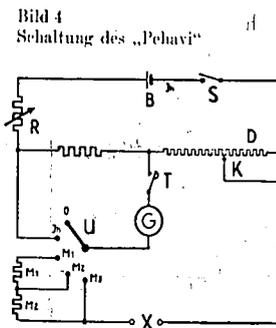


Bild 4  
Schaltung des „Pehavi“

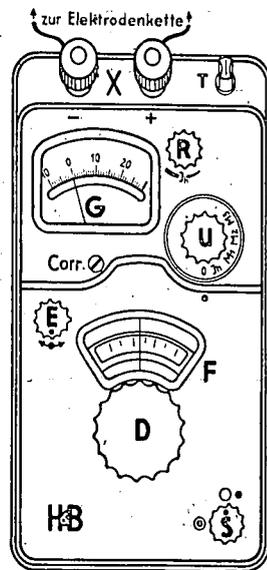


Bild 5  
Pehavi

sind in einem handlichen Preßstoffgehäuse korrosionssicher vereinigt. Das Gerät besitzt eine mV-Skala sowie direkte pu-Skalen für die Elektrodenketten: Platin-Wasserstoff-ges. Kalomelektroden; Chinhydronges. Kalomelektroden und (auf Wunsch) Antimon-ges. Kalomelektroden. Weitere bedeutende Vorteile rechtfertigen eine kurze Beschreibung dieser Konstruktion.

### Meßverfahren und Schaltung des HB-Pehavi

Das „Pehavi“ arbeitet nach dem Kompensationsverfahren, da bekanntlich sonst bei Stromentnahme

schwinden gebracht (Stromlosigkeit des Galvanometers). Die Empfindlichkeit der Messung wird in den Stellungen  $M_2$  und schließlich  $M_3$  durch Ausschalten von Vorwiderständen erhöht, wobei gleichzeitig kleine Galvanometerausschläge zu korrigieren sind.

Handlichkeit, Betriebssicherheit, Meßgeschwindigkeit und -genauigkeit sind die Eigenschaften, die das „Pehavi“ in hohem Maße erfüllt.

\* Eine Verwechslung der pu-Werte der verschiedenen Skalen ist durch diese Fixierung unmöglich gemacht.

## Die H&B-Meßanordnung für pH-Bestimmungen mit der Glas-Elektrode

In zahlreichen Fällen ist man bei der Bestimmung der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration nach der potentiometrischen Meßmethode auf die Verwendung von Glas-Elektroden angewiesen.

Es handelt sich hierbei in erster Linie um die Bestimmung von Lösungen, die Elektrodengifte oder starke Oxydations- bzw. Reduktionsstoffe enthalten.

Bei derartigen Messungen können die üblichen pH-Meßgeräte mit Kompensations-Schaltung wegen des hohen inneren Widerstandes der Glas-Elektrode nicht ohne weiteres verwendet werden; die Empfindlichkeit der Nullinstrumente, die bei guten Meßgeräten etwa  $10^{-7}$  A beträgt, läßt nur einen elektrischen Widerstand von etwa 0,1 Megohm zu, wenn Meßgenauigkeiten von mindestens  $\pm 0,02$  pH gefordert werden. Da der elektrische Widerstand von Glas-Elektroden etwa 50 Megohm beträgt, kommen bei der erwähnten Genauigkeitsanforderung nur Nullinstrumente mit einer Empfindlichkeit von etwa  $10^{-10}$  in Frage. Prinzipiell ist also eine pH-Messung mit Glas-Elektroden auch mit Meßgeräten, die nach der Kompensationsmethode arbeiten, möglich, wenn ein genügend empfindliches Nullinstrument zur Verfügung steht.

Eine derartige Meßanordnung bringt bedeutende Vorteile, besteht doch die Möglichkeit, z. B. das normale „Pehavi“ auf einfachste Weise lediglich durch Einschaltung eines entsprechend empfindlichen Nullinstrumentes für Messungen mit der Glas-Elektrode herzurichten. Dabei bleibt das „Pehavi“ selbst nach wie vor zu Messungen mit den anderen Elektrodenketten geeignet, sodaß also mit dem H&B-Pehavi alle Elektrodenketten, die praktische Bedeutung erlangt haben, gemessen werden können.

Um die Messung mit Glas-Elektroden bei Verwendung des normalen „Pehavi“ genügend empfindlich zu gestalten, d. h. eine hohe Genauigkeit zu erzielen, wird bei der H&B-Meßanordnung in den Elektroden-Stromkreis ein Spiegelgalvanometer gelegt. Die Schaltung und die Meßanordnung selbst sind aus Bild 6 ersichtlich. Die pH-Bestimmung erfolgt dann in der üblichen Weise wie bei Messungen mit anderen Elektrodenketten lediglich mit dem Unterschied, daß die vorhandene Potentialdifferenz der Elektrode durch einen Ausschlag des Spiegelgalvanometers und nicht durch das eingebaute Zeiger-Nullinstrument angezeigt wird. Das Vorhandensein einer Potentialdifferenz macht sich durch Verschieben der vom Spiegel des Galvanometers auf eine Skala reflektierten Lichtmarke kenntlich.

Durch Verschiebung der Schleifbürste des Potentiometers wird der Lichtzeigerausschlag zum Verschieben gebracht; d. h. die Lichtmarke wieder auf

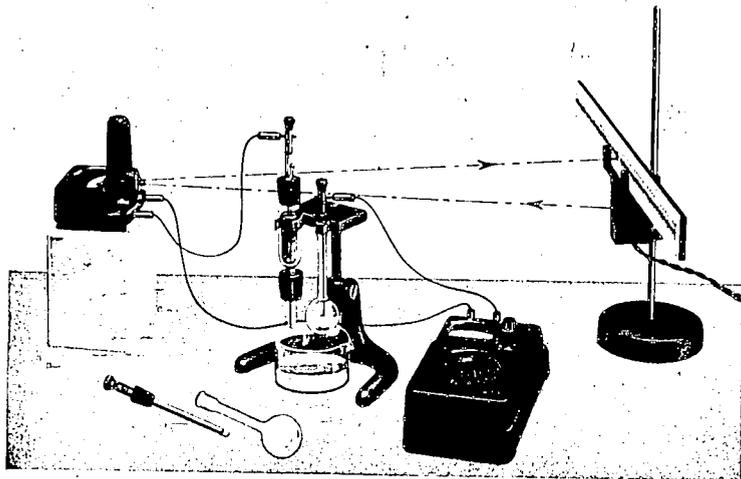


Bild 6. Pehavi-Meßeinrichtung mit Glas-Elektrode bestehend aus: Spiegelgalvanometer „Mirrav pH“, Glas-Elektrode, Pehavi und Ableseeinrichtung.

den Ausgangspunkt (Nullpunkt) eingestellt. Die Verschiebung der Schleifbürste wird an der Millivolt-Skala abgelesen, und die zugeordneten pH-Werte werden einer Tabelle entnommen. Genügt eine geringere Genauigkeit, so sind die pH-Werte der Chinhydrin-Skala direkt gültig.

### Weitere Anwendungs-Gebiete des H&B-Pehavi

Das „Pehavi“ ist für die Ausführung potentiometrischer Titrationen gleich gut geeignet. Bekanntlich handelt es sich hierbei um ein titrimetrisches Analysenverfahren, bei dem das Ende der Titration nicht durch einen Indikator (Farbumschlag), sondern durch eine Potentialänderung der Lösungen angezeigt wird.

Zur Durchführung einer derartigen Analyse taucht man in die zu titrierende Lösung zwei Elektroden ein (Titrier- und Vergleichselektroden) und bestimmt die Änderung der EMK der so gebildeten Elektrodenkette mit dem „Pehavi“. Dabei treten im Verlauf der Titration zunächst nur kleine Änderungen auf, im Umschlagspunkt jedoch zeigt ein auffallend großer Potentialsprung das Ende der Titration markant und objektiv an.

Die potentiometrische Titrationsmethode ist überall dort anwendbar, wo es bisher bereits Titrationsreaktionen gab. Besondere Bedeutung kommt dieser physikalisch-chemischen Analysen-Methode bei der Titration von gefärbten Lösungen, bei der Bestimmung von mehreren Stoffen nebeneinander, bei Reaktionen, die noch keinen Indikator für den Endpunkt besitzen usw. zu.

Das „Pehavi“ ist auch für Korrosionsmessungen z. B. für die Untersuchung der Korrosionsfestigkeit legierter Stähle — geeignet.

Auch für die Messung kleiner Gleichstromspannungen ist das „Pehavi“ brauchbar.

Durch einen zusätzlichen einfachen Regulierwiderstand kann das „Pehavi“ in Verbindung mit unedlen Thermo-Elementen ohne weiteres auch für Temperaturmessungen verwendet werden.

## **GEBRAUCHSANWEISUNG**

GA 912

für die

H&B - Glaselektroden

=====

pH-Messungen mit der Glaselektrode gewinnen immer mehr an Bedeutung, da sie das gesamte praktisch interessierende pH-Gebiet zu erfassen gestatten und in jeder Lösung, mag sie nun reduzierende, oxydierende Substanzen, Schwermetalle, Eiweisstoffe oder Katalysatorengehalte enthalten, durchführbar sind. Da auch die sonstigen Eigenschaften der Glaselektrode, wie Ansprechempfindlichkeit und -Sicherheit, hervorragend sind, wurde eine möglichst einfache Messapparatur für die Glaselektrode herausgebracht.

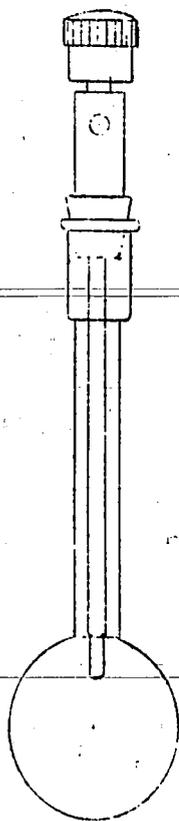
Die pH-Messung mit der Glaselektrode erfolgt hierbei direkt mit dem H&B-Kompensator Pehavi C, und zwar wird das Potential der Elektrode auf die gleiche einfache Art bestimmt, wie etwa bei Messungen mit der Chinhydronelektrode oder Antimon-Elektrode.

### Die niedrig-ohmige H&B-Glaselektrode

Diese mit einem roten Ring gekennzeichnete Elektrode aus Spezialglas hat einen inneren Widerstand von nur etwa 0,2...0,3 Megohm bei 20°C. Sie besteht aus einer dünnwandigen Glaskugel mit einem angeblasenen engen Hals. Durch diesen Hals ist eine Potential-Ableitungselektrode eingeführt (Chinhydronelektrode), die mit ihrem Platinblech in die Glaskugel ragt. Die Glaskugel selbst wird mit 1/10n Salzsäure gefüllt und diese Füllung mit Chinhydrone gesättigt. Das Platinblech muss von dieser Bezugslösung vollkommen bedeckt sein.

Da der innere Widerstand der Glaselektrode bei höheren Temperaturen stark abfällt, soll die Messlösung möglichst auf 20...25° erwärmt sein. Die Empfindlichkeit der Messung wird dadurch erheblich gesteigert.

Die niederohmige Glaselektrode ist für einen pH-Bereich von 0,5 bis 11 pH, kurzzeitig auch darüber, brauchbar. Um die rasche Ansprechempfindlichkeit zu sichern, soll die Glaselektrode stets unter Flüssigkeit aufbewahrt werden. Auch ausser Betrieb ist sie deshalb in destilliertes Wasser einzutauchen.



Die Glaselektrode wird zusammen mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode in die Messlösung soweit eingetaucht, dass ihre Kugel völlig bedeckt ist. Die so gebildete Elektrodenkette wird von einem Halter und Stativfuss getragen.

Zur Messung wird die Elektrodenkette mit zwei Kabeln unmittelbar an das Pehavi C angeschlossen und zwar ist bei Messungen im sauren Gebiet die Glaselektrode an den Pluspol und im alkalischen Gebiet an den Minuspol zu legen.

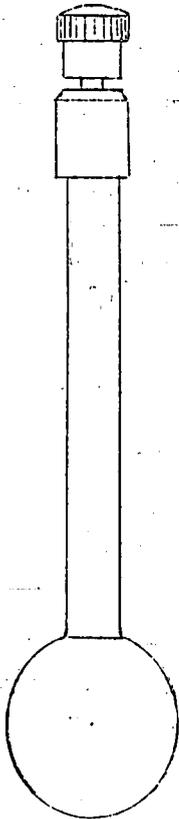
Die pH-Bestimmung mit diesem Gerät erfolgt in bekannter Weise durch Kompensation. Dabei wird die Zeigereinstellung auf „Null“ durch Verwendung einer Ableselupe bedeutend erleichtert. Die Pehavi-Skala für die Kette „Chinhydrone/gesättigte Kalomel-Elektrode“ gilt auch für die Glaselektrode. Geringe Abweichungen, die durch das Asymmetriepotential der Glaselektrode bedingt sind, können durch Eichung mit Pufferlösungen ermittelt und berücksichtigt werden. Dabei bestimmt man zunächst den pH-Wert der Pufferlösung (oder irgend einer stabilen Flüssigkeit) mit der Chinhydrone-Elektrode. Für diese Messungen ist auch die Ableitungselektrode brauchbar. Man vergleicht diesen pH-Wert mit dem von der Glaselektrode angezeigten und erhält so eine Korrekptionsgrösse, die man bei allen genauen pH-Bestimmungen berücksichtigt. Das Potential der niederohmigen Glaselektrode ändert sich mit der Temperatur etwa im Sinn der Chinhydrone-Elektrode, sodass auch hier die entsprechenden Korrekptionswerte gelten (siehe die Temperatur-Korrekptions-tabelle am Schluss).

Die Glaselektrode muss vorsichtig behandelt werden, da die Kugel sehr dünnwandig und damit stossempfindlich ist. Das Platinblech der Ableitungs-Elektrode muss öfters gereinigt und ausgeglüht werden.

Die pH-Messung mit der niedrig-ohmigen Glaselektrode ist bei voller Berücksichtigung der gegebenen Arbeitsvorschriften auf 0,02 bis 0,04 pH möglich.

Die H&B-Kölbchen-Glaselektrode mit abgestützter Glasmembrane

Überall da, wo raue Betriebsverhältnisse vorliegen und eine mechanische Beanspruchung der Glaselektrode zu befürchten ist, wird zweckmässig eine innen versilberte Glaselektrode verwendet, deren Kugel mit einer Ausgussmasse gefüllt ist. Diese Elektrode, die dadurch ausserordentlich stossfest geworden ist, gleicht im wesentlichen in der Form der vorher beschriebenen Glaselektrode.



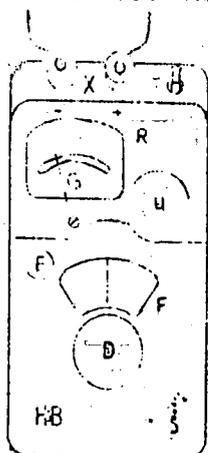
Der niedrige Schmelzpunkt der Ausgussmasse gestattet nur eine maximale Temperaturbelastung bis etwa  $40^{\circ}\text{C}$ . Das Potential der Elektrode entspricht allerdings nicht dem der Chinhydronelektrode und ist auch weniger konstant, sodass eine öftere Eichung erforderlich wird. Ausserdem beträgt der innere Widerstand etwa 1 Megohm, der so hoch ist, dass die Messung überhaupt nur mit Hilfe des im Pehavi C eingebauten Kondensators möglich ist. Dabei wird wie folgt verfahren:

Die in die Messlösung eintauchende Elektrodenkette wird mit zwei Kabeln an das Pehavi C angeschlossen. In der Stellung  $M_3$  des Schalters U wird der Taster T des Pehavi kurzzeitig leicht niedergedrückt. Man beobachtet dabei ein rasches Zucken des Galvanometerzeigers im Pehavi. Eine Lupe lässt diesen Ausschlag besonders deutlich erkennen und erleichtert somit das Arbeiten.

Die Grösse dieses Zeigerausschlages ist ein ungefähres Mass dafür, wie weit man bei der Einstellung des Drehknäufes D noch von dem wirklichen pH-Wert ent-

fernt ist. Die Spannung der Elektrodenkette ist dann auskompen-

Zur Elektroden-Kette



sichtbares Zucken des Zeigers beim Drücken des Tasters mehr auftritt. Brauchbare Messwerte werden auch erzielt, wenn man den beim Tasten auftretenden kleinsten gerade noch sichtbaren Ausschlag des Galvanometerzeigers einmal nach rechts, das andere Mal nach links ermittelt, die zugehörigen pH-Werte auf der Skala abliest und den wirklichen pH-Wert als Mittelwert errechnet.

Mit dieser Methode kann auf 0,05 bis 0,1 pH genau gemessen werden.

### Die H&B-Nadel-Glaselektrode

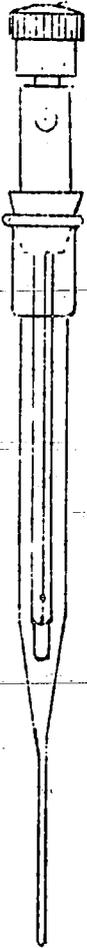
Die H&B-Nadel-Glaselektrode wird zweckmässig dann verwendet, wenn nur wenig Messlösung zur Verfügung steht, oder wenn das zu prüfende Gut an bestimmten Stellen, also punktwise durchgemessen werden soll, wie zum Beispiel bei Käse, Butter, Brotteig oder dergleichen.

Die Elektrode besteht aus einer spitz ausgezogenen, verhältnismässig stabilen Glasröhre, die ebenfalls mit 1/10n Chinhydrongesättigter Salzsäure gefüllt wird. Es soll kein festes Chinhydrin in die Elektrode eingebracht werden, da sonst die Reinigung Schwierigkeiten bereitet. In die Salzsäure taucht eine Chinhydrin-Elektrode ein, die zur Abnahme des Potentials dient.

Man füllt zunächst die Glaselektrode bis in die Spitze mit dieser Säure, taucht die Chinhydrin-Elektrode ein und entfernt in der Spitze zurückgebliebene Luftblasen durch vorsichtiges Klopfen und Schütteln, oder durch Absaugen mittels einer feinen Glaskapillare. Die Ableitungselektrode muss mit dem Platinblech vollständig in die Säure eintauchen.

Zur Messung wird die so vorbereitete Nadel-Glaselektrode in das auf ca. 20...25°C erwärmte Messgut vorsichtig eingestochen und

die Vergleichs-Elektrode (gesättigte Kalomel-Elektrode) in der Nähe der Einstichstelle mit dem feuchten Tonstift fest aufgesetzt. Die Messung des pH-Wertes erfolgt mit dem Pehavi C wie bei der Kölbchen-Elektrode mit abgestützter Glasmembrane beschrieben. Die Nadel-Glaselektrode muss stets gut sauber gehalten und im Schutzgefäss unter Wasser aufbewahrt werden. Es ist zweckmässig, das Potential der Elektrode öfters mit Hilfe von Pufferlösungen zu kontrollieren. Wie bei der niedrig-ohmigen Glaselektrode stimmt auch hier das Potential weitgehend mit der Chinhydronelektrode überein. Geringe Abweichungen sind durch das Asymmetrie-Potential bedingt. Grössere Abweichungen werden behoben, indem man die Platin-Ableitungselektrode reinigt und ausglüht, oder, falls das noch keine Abhilfe bringt, die Füllung erneuert.



TEMPERATUR - KORREKTIONSTAFEL

für die pH-Werte der Elektrodenkette  
 Glas - Elektrode / ges. Kalomel - Elektrode  
 (Potential-Abnahme mit der Chinhydronelektrode)

pH- Wert b. 18°C	17°	16°	15°	14°	13°	12°	11°	10°	9°	8°	7°	6°
	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°
1,0	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
1,5	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07
2,0	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08
2,5	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11
3,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,13
3,5	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12	0,14	0,15
4,0	0,01	0,03	0,04	0,06	0,07	0,08	0,10	0,11	0,13	0,14	0,16	0,17
4,5	0,01	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,13	0,14	0,16	0,17	0,20
5,0	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,19	0,21
5,5	0,02	0,04	0,06	0,08	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23
6,0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21	0,23	0,25
6,5	0,02	0,04	0,07	0,09	0,11	0,14	0,16	0,18	0,21	0,23	0,25	0,27
7,0	0,02	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15	0,17	0,20	0,22	0,25	0,27	0,29
7,5	0,03	0,05	0,08	0,10	0,13	0,16	0,18	0,21	0,24	0,26	0,29	0,32
8,0	0,03	0,05	0,08	0,11	0,14	0,17	0,20	0,22	0,25	0,28	0,31	0,34
8,5	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15	0,18	0,21	0,24	0,27	0,30	0,33	0,36
9,0	0,03	0,06	0,09	0,12	0,16	0,19	0,22	0,25	0,28	0,32	0,35	0,38
9,5	0,03	0,06	0,10	0,13	0,17	0,20	0,23	0,27	0,30	0,33	0,37	0,40
10,0	0,04	0,07	0,10	0,14	0,17	0,21	0,24	0,28	0,32	0,35	0,39	0,42
10,5	0,04	0,07	0,11	0,15	0,18	0,22	0,26	0,29	0,33	0,37	0,41	0,45
11,0	0,04	0,08	0,12	0,15	0,19	0,23	0,27	0,31	0,35	0,39	0,43	0,47

Gebrauch der Tafel. Bei Temperaturen unter 18°C Korrekturwerte dem abgelesenen pH-Wert zuzählen, bei Temperaturen über 18°C Korrekturwerte vom abgelesenen pH-Wert abziehen.

Beispiel: Die mV-Skala des Pehavi zeigt -14 mV, was nach der Kurve 8,00 pH entspricht. Die Messtemperatur ist 25°. Die obige Tabelle gibt für diese Temperatur den Korrekturwert -0,20 pH an.

Also wirklichen pH-Wert: 8,00 - 0,20 = 7,80 pH.