Elektroden für die Potentiometrie und ihre Anwendungen in Laboratorium und Technik*

Von W. Ingold

Fabrikation von Glaselektroden und wissenschaftlicher Mitarbeiter der Firma Polymetron AG., Zürich

Allgemeines

Die folgenden Ausführungen gelten einem speziellen Kapitel der Potentiometrie, der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, und wir wollen zunächst die hierfür in Frage kommenden *Meßketten* näher betrachten. Die Meßkette ist auch hier aufzubauen aus einer auf H-Ionenkonzentrationsänderungen ansprechenden *Meßelektrode* und einer *p*H-unabhängigen, konstanten Gegenelektrode, der sogenannten *Bezugselektrode*.

Als Bezugselektroden eignen sich besonders Elektroden, bei denen Quecksilber an eine Hg-Ionen enthaltende Lösung grenzt. Diese Elektrode ist natürlich nur dann konstant, wenn die Hg-Ionenkonzentration in der Umgebung des Quecksilbers konstant ist. Dies wird durch Verwendung eines schwerlöslichen Hg-Salzes, wie Hg_2Cl_2 (Kalomel), besonders einfach erreicht. Seine Löslichkeit wird noch dadurch verringert, indem als Lösungsmittel gesättigte KCl-Lösung verwendet wird. Gegen die Meßlösung ist die mit Kalomel gesättigte KCl-Lösung meist durch ein Diaphragma getrennt (vgl. etwa Abb. 2).

Als *p*H-Meßelektrode kommt jede Elektrode in Frage, die auf Wasserstoffionen *konzentrationsrichtig* anspricht, m. a. W. die die Bedingung für eine Konzentrationskette nach Nernst erfüllt (vgl. hierzu den vorstehenden Artikel von Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach). Aus dieser Beziehung läßt sich herleiten, daß das Elektrodenpotential E dem *p*H der Meßlösung direkt proportional ist:

$$E \sim K \cdot p\mathrm{H}.$$

Graphisch ergibt sich der Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und *p*H aus Abb. 1. Wenn wir die Potentiale in Abhängigkeit vom *p*H-Wert der Lösung auftragen, muß sich eine Gerade ergeben. Die Steilheit dieser Geraden ist, wie aus der Formel ersichtlich, von der Temperatur abhängig. Sie beträgt beispielsweise für 20 °C 58,1 mV/*p*H.

*Konzentrationsrichtiges Ansprechen einer p*H-*Meßelektrode heißt also, daß die Potentialdifferenz, die wir mit ihr an zwei Lösungen, die sich im p*H *um eine Einheit unterscheiden, messen, bei 20 °C 58,1 mV sein muß.*

Als solche stehen uns näherungsweise folgende vier Meßelektroden zur Verfügung:

1. die Platin-Wasserstoff-Elektrode,
2. die Chinhydronelektrode,
3. die Antimonelektrode,
4. die Glaselektrode.

* Gekürzte Fassung.

1. Die mit Wasserstoff beladene Platinelektrode wirkt in der Tat wie eine Elektrode aus Wasserstoff, die in eine Wasserstoffionen enthaltende Lösung taucht. Sie hat den großen Vorteil, daß sie einerseits bei Einhalten einwandfreier Arbeitsbedingungen die Berechnung genauer *p*H-Werte aus den gemessenen Potentialwerten ermöglicht und andererseits über den ganzen *p*H-Bereich konzentrationsrichtig arbeitet. Sie ist sehr empfindlich gegen Verunreinigungen des Wasserstoffes wie der Meßlösung und bringt einige apparative Schwierigkeiten mit sich. Nicht verwendbar ist sie zur *p*H-Messung von Lösungen, welche leicht *reduzierbare* oder stark *oxydierende* Stoffe enthalten, ferner Metalle, die in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff stehen. Sie ist auch heute noch eine wertvolle Methode für wissenschaftliche Arbeiten. Für irgendwelche industrielle Meßzwecke fällt sie jedoch außer Betracht.

2. Die Chinhydronelektrode erlaubt die *p*H-Bestimmung sehr einfach auszuführen. Die Meßlösung wird mit Chinhydron gesättigt und das Potential einer in die Lösung getauchten blanken Platinelektrode gegen eine Kalomelelektrode gemessen. Das so gemessene Potential einer Chinhydronelektrode stellt eigentlich das Redoxpotential von Chinhydron in Abhängigkeit vom *p*H der Meßlösung dar. Der Einfachheit dieser Meßmethode stehen leider beträchtliche Einschränkungen im Anwendungsbereich gegenüber. Sie ist verwendbar im *p*H-Gebiet 0 bis 8, und dies nur in gut gepufferten Lösungen. Schlecht gepufferte Lösungen geben im neutralen Gebiet wenig gut reproduzierbare Werte. Im alkalischen Gebiet ist Chinhydron eine Säure und wird außerdem rasch zerstört unter Bildung von sauren Oxydationsprodukten. Ferner treten Salz- und Eiweißfehler auf. Auch ist die Anwesenheit von Chinhydron im Meßgut nicht immer zulässig.

3. Die Antimonelektrode ist wegen ihrer mechanischen Stabilität wiederholt zur Lösung industrieller *p*H-Meßprobleme vorgeschlagen und auch verwendet worden. Bei der Sb-Elektrode ist die Abhängigkeit des gemessenen Potentialwertes von der Wasserstoffionenkonzentration selbst in Abwesenheit oxydierender oder reduzierender Stoffe keineswegs eindeutig. In verdünnten, nicht gepufferten Lösungen hängt das Potential im Bereich von *p*H 6–8 überhaupt nicht linear vom *p*H-Wert ab. Die Meßgenauigkeit soll mit der Sb-Elektrode $\pm$ 0,2 *p*H betragen. Ihr Potential wird im übrigen erheblich von gelöstem Sauerstoff und von der Bewegung des zu messenden Elektrolyten beeinflußt. Eine eindeutige Erklärung der *p*H-Abhängigkeit des Antimonpotentials ist bis jetzt nicht gelungen. Infolgedessen sind natürlich

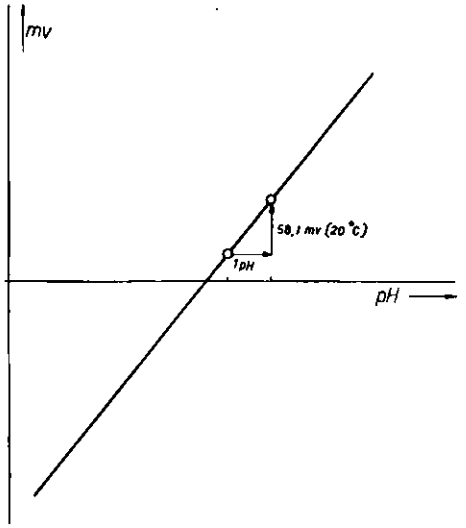


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Potentialdifferenz an der Elektrodenmeßkette in mV und *p*H der Meßlösung. Kurve für 20 °C (Steilheit = 58,1 mV pro *p*H)

auch die Abweichungen und verschiedenen Einflüsse nicht einwandfrei zu deuten[1].

4. Bei der Glaselektrode wirkt eine Membran aus einem speziellen Glas wie ein Diaphragma, das nur für Wasserstoffionen durchlässig erscheint. Werden zwei Lösungen verschiedenen *p*H-Wertes durch eine solche Membran getrennt, so tritt zwischen ihnen eine Potentialdifferenz auf, die der Beziehung von NERNST für Konzentrationsketten folgt, und zwar in diesem Falle

$$E = \frac{RT}{F}\, a\,(pH_1 - pH_2),$$

wobei E die elektromotorische Kraft der Meßkette, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, F die Äquivalentladung des Wasserstoffions, a der Umrechnungsfaktor des natürlichen in den dekadischen Logarithmus und pH_1 bzw. pH_2 die *p*H-Werte der Lösungen zu beiden Seiten der Membran bedeuten (Abb. 2).

Zur Messung dieser Potentialdifferenz werden in beide Lösungen *p*H-unabhängige Ableitungselektroden eingebracht, die gegeneinander gleiches Potential (symmetrische Kette) oder eine konstante bekannte Potentialdifferenz (asymmetrische Kette) haben. Ist die Potentialdifferenz einer solchen Kette gemessen und der *p*H-Wert der einen Lösung bekannt (pH_1), so läßt sich **somit der unbekannte *p*H-Wert der zweiten Lösung nach der vorerwähnten Gleichung errechnen. Wird die** Potentialdifferenz mit einem *p*H-Meßgerät bestimmt, so können nach vorangegangener Eichung der Meßkette mit einer bekannten Pufferlösung alle gemessenen Spannungen direkt in *p*H-Werten abgelesen werden.

Zwei Lösungen gleichen *p*H-Wertes mit gleichartigen Ableitungselektroden sollten somit bei zwischengeschalteter Elektrodenmembran keine Potentialdifferenz aufweisen. Dies ist jedoch praktisch selten der Fall; die meist noch auftretende kleine Potentialdifferenz wird als *Asymmetriepotential* bezeichnet. Erfahrungsgemäß ist dies am größten bei einer frisch hergestellten Elektrode und fällt durch Wässern der Membran nach Tagen auf einen konstanten Endwert von wenigen Millivolt ab. Das Asymmetriepotential ist auch abhängig von der Membrandicke und der Elektrodenoberfläche. Ungeachtet dieser Erscheinung ist auch für eine neue Glaselektrode die Änderung der Potentialdifferenz bei Änderung des *p*H-Wertes der Meßlösung gleich wie bei der Wasserstoffelektrode, nämlich 58,1 mV pro *p*H-Einheit und bei 20 °C.

Durch die Glaselektrode hat die elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionen eine außerordentliche Ausweitung ihres Anwendungsbereiches erfahren, weil **mit ihr alle oxydierenden und reduzierenden Lösungen sowie stark schwermetallsalzhaltige Elektrolyte ohne** weiteres gemessen werden können.

Nachdem die meßtechnischen Schwierigkeiten mit dieser Elektrode als überwunden angesehen werden können und auch die laufende Registrierung und Regulierung des *p*H-Wertes mit diesem Elektrodensystem möglich geworden ist, bleibt in ihrem Anwendungsbereich **nur insofern eine Lücke, als in stark alkalischen Lösungen gewisse vom *p*H, der Konzentration und der** Natur der vorhandenen Alkaliionen abhängende Fehler auftreten[2]. Immerhin stehen jetzt Spezialgläser zur Verfügung, die bis *p*H 11 bei einer *2n-Na^+-Konzentration* noch kein Abweichen von der Linearität zeigen.

Jede der vier angeführten *p*H-Meßelektroden hat also ihre Vorzüge und Begrenzungen. Aber man darf doch **sagen, daß der Glaselektrode heute die größte praktische Bedeutung zukommt, und zwar deshalb, weil man in ihr** ein Hilfsmittel besitzt, das die Bestimmung der $[H^+]$ ganz unabhängig von stark reaktionsfähigen Ionen der Lösung zu bestimmen gestattet. Zwei Ursachen er-

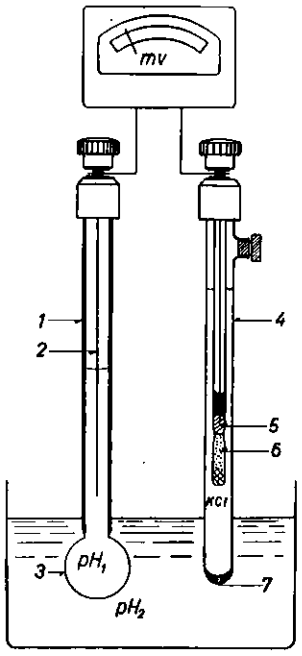


Abb. 2. Glaselektrodenmeßkette, schematisch. 1 nicht abgeschirmte Glaselektrode, 2 Ableitung der Glaselektrode, 3 *p*H-empfindliche Glasmembran, 4 Bezugselektrode, 5 Quecksilber, 6 Kalomel, 7 eingeschmolzener poröser Pfropfen

[1] K. SCHWABE, Z. Elektrochem. *53*, 125 (1949).

[2] N. DOLE, *The Glass Electrode*, p. 310, John Wiley & Sons, New York 1948; H. KUBLI, Helv. Chim. Acta *29*, 1966 (1946).

schwerten dem bereits 1909 von HABER und KLEMENSIEWICS[3] aufgefundenen Zusammenhang den Weg in die Praxis: Der elektrische Widerstand einer Glaselektrodenmeßkette ist, verglichen mit den drei zuerst erwähnten Meßketten, sehr hoch. Dadurch, daß man die Elektrodenmembran sehr dünnwandig und von großer Oberfläche macht, erreicht der elektrische Widerstandswert etwa 0,5 Megohm (1 Megohm $= 10^6\,\Omega$). Dieser immer noch beträchtliche innere Widerstand hat die genaue Spannungsmessung lange Zeit sehr erschwert. (Die Gründe hiefür werden im nachfolgenden Referat von Herrn GREUTER erläutert.)

Eine derart zart anzufassende Meßsonde ist begreiflicherweise nicht geeignet, Eingang in den industriellen Betrieb zu finden. Die große Zerbrechlichkeit, die die Glaselektrode bei ihrem Aufkommen mit sich brachte, bildet noch heute Anlaß zu gelegentlicher mißtrauischer Reserve von seiten des Betriebschemikers. Die wesentlichen Fortschritte, die im Bau von elektronischen Spannungsmeßgeräten in den letzten fünf bis acht Jahren erzielt wurden, ermöglichten schließlich die verlustlose Messung der Spannung an hochohmigen Meßketten bis in den Bereich von 1000 Megohm und mehr. Die Folge dieser Entwicklung auf meßtechnischem Gebiet ist die mechanisch robuste, dickwandige Glaselektrode, wovon Abb. 3 eine Ausführungsform zeigt.

Man wird sofort feststellen, daß sich die niederohmige Elektrode (Abb. 2) von der hochohmigen außer in der Kugelgröße auch sonst unterscheidet: Mit der dickwandigeren Membrankugel ist nicht nur der elektrische Widerstand der Elektrode, sondern auch die Empfindlichkeit auf elektrische und kapazitive Störeinflüsse (z. B. Funken eines Motors, Luftbewegung in der Umgebung der Elektrodenableitung) auf das Ableitungssystem der Glaselektrode stark angestiegen. Um diese Einflüsse auszuschalten, müssen wir die Glaselektrodenableitung mit einem von ihr hochisolierten Schirm versehen, der die Störeinflüsse auf Erde ableiten kann (Abb. 3). Eine derart abgeschirmte Elektrode ist während der Messung vollkommen unempfindlich gegen Berührung oder elektromagnetische Felder. Eine Störung würde sich in einem Mitschwingen des Zeigers am *p*H-Meter mit der Frequenz des Störeinflusses äußern.

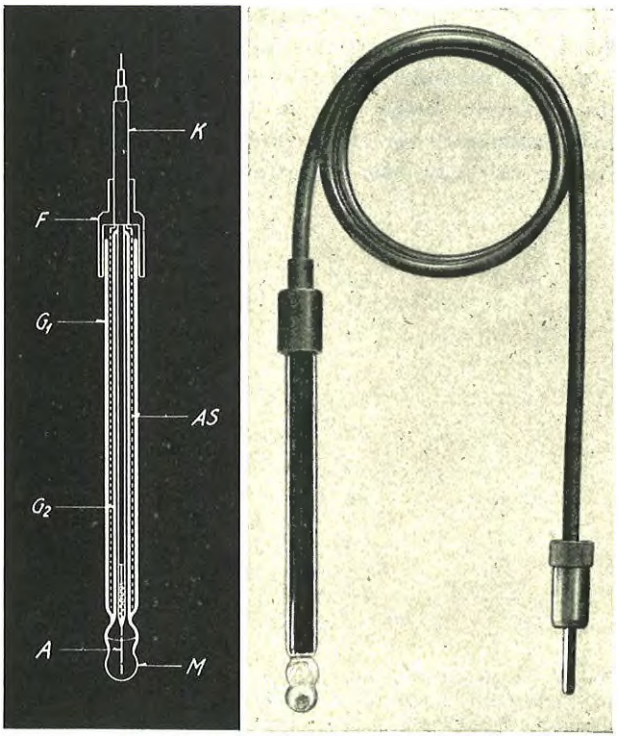


Abb. 3. Links: Schnittzeichnung durch abgeschirmte hochohmige Glaselektrode. *M* *p*H-empfindliche Glasmembran, *A* Glaselektrodenableitung, G_1 äußerer Elektrodenschaft, G_2 innerer Elektrodenschaft, *AS* elektrostatische Abschirmung, *F* Fassonhülse, *K* Elektrodenkabel. – *Rechts:* Fertig montierte Glaselektrode mit Abschirmung

[3] Z. physik. Chem. *67*, 385 (1909).

Meßprobleme

Wir wollen uns jetzt den *p*H-Meßproblemen zuwenden, die sich im Laboratorium und im industriellen Betrieb stellen, und sehen, in welcher Weise diese mit der Glaselektrode gelöst werden können.

Wenn wir den Wunsch haben, beispielsweise den *p*H-Wert eines Flüssigkeitstropfens zu messen, so ist es sofort jedermann klar, daß wir dies nicht mit der soeben beschriebenen Kugelelektrode tun können. Wir können diese Anordnung aber auch nicht verwenden, um im Dauerbetrieb den *p*H-Wert eines Saturationssaftes zu registrieren oder zu regulieren, da die Elektrode schon nach wenigen Minuten außer Betrieb gesetzt wird, indem sich die aktive Membran mit einer kompakten Kalksteinschicht überzieht. Die Mannigfaltigkeit der Meßprobleme in chemischer und baulicher Hinsicht bedingt also automatisch eine Vielfalt an *Elektrodenformen* und besonderen *Anordnungen* der Meßkette.

Legen wir uns einige derartige praktische Probleme vor:

Kleine Flüssigkeitsmengen

Flüssigkeitsmengen unter 1 cm³ können wir mit kugelförmigen Glaselektroden nicht mehr bequem messen. Sehr einfach wird die Messung jedoch, wenn die aktive Elektrodenmembran nach MCINNES zu einer dünnen Kapillare ausgebildet wird, welche die Meßflüssigkeit aufnehmen kann. Die Kapillare ist dann beidseitig in ein äußeres, mit einem seitlichen Tubus versehenes Glasrohr entweder eingeschmolzen (Abb. 4) oder auch nur eingekittet (Abb. 5). Im ersten Fall erhält man eine robuste Elektrode mit einem Meßvolumen von 0,5–1 cm³, während im zweiten Fall durch das Wegfallen der Einschmelzung eine mechanisch zwar weniger widerstandsfähige Elektrode, jedoch mit beinah unbegrenzt kleinem Meßvolumen herstellbar ist. Die Kapillare ist im zweiten Fall jedenfalls so eng zu bemessen, daß die Meßflüssigkeit infolge der Wirkung der Kapillarkräfte von selbst bis über die obere Einkittstelle hochsteigt. Entleert wird die Kapillare durch Aufsetzen des unteren Kapillarendes auf ein Filterpapier.

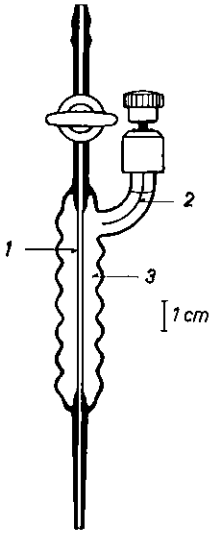


Abb. 4. Kapillarglaselektrode nach Mc Innes für 0,5–1,0 cm³. 1 Kapillare aus *p*H-empfindlichem Glas, 2 Glaselektrodenableitung, 3 Bezugslösung der Glaselektrode

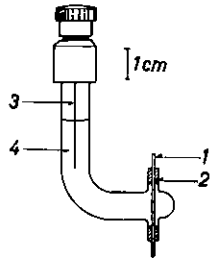


Abb. 5. Mikrokapillarelektrode. 1 Kapillare aus Elektrodenglas, 2 Kittmasse, 3 Elektrodenableitung, 4 Glaselektrodenbezugslösung

Zur Messung wird die mit Meßgut gefüllte Kapillarelektrode mit ihrer unteren Verlängerung, gemeinsam mit einer Kalomelbezugselektrode, in eine kleine, gesättigte Kaliumchloridlösung enthaltende Küvette getaucht. Die mit Hahn versehene Ausführung ist mit Vorteil immer dann anzuwenden, wenn die Messung unter Luftabschluß zu erfolgen hat, z. B. bei der *p*H-Messung von biologischen Flüssigkeiten, wie Blutsera. Die hahnlose *Mikrokapillarelektrode* wird diesem Erfordernis in nicht so vollkommener Weise gerecht, doch sind mit ihr exakte Messungen mit bloß 0,001 cm³ ohne weiteres möglich.

Eine für spezielle Meßzwecke wertvolle Elektrodenkombination ergibt sich nach Angabe des Verfassers durch direkten Einbau der Kalomelbezugselektrode in den Meßkanal der Kapillarelektrode (Abb. 6). Die besonderen Vorteile dieser *Meßkette* liegen in der meßfertig fest zusammengebauten Einheit von Glas- und Bezugselektrode und der daraus sich ergebenden Möglichkeit, relativ kleine, strömende Flüssigkeitsmengen im Durchlauf sehr bequem und kontinuierlich messen zu können. Dies ist überall dort erwünscht, wo der Einbau einer normalen, kugeligen Glas- und Bezugselektrode in ein Meßgefäß eine zu große Menge Meßflüssigkeit bedingt. Als Anwendungsbeispiele seien erwähnt: die kontinuierliche *p*H-Registrierung biologischer Flüssigkeiten im Tierversuch und die industrielle *p*H-Registrierung im Nebenschluß. Das die Elektrode passierende Meßgut kann dabei entweder verworfen oder wieder in den Hauptstrom zurückgeführt werden. Durch Aufsaugen in die Kapillare und Schließen des Hahns können mit dieser Durchfluß-Kapillarelektrodenmeßkette selbstverständlich auch Einzelmessungen ausgeführt werden.

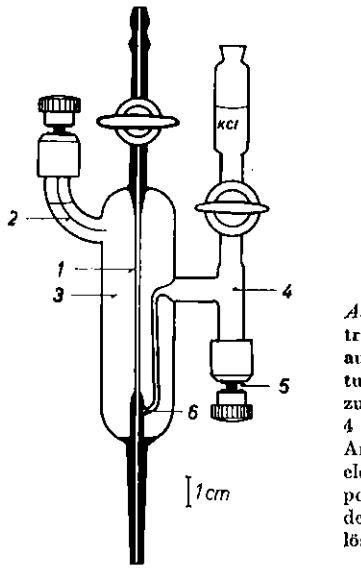


Abb. 6. Durchfluß-Kapillarelektrodenmeßkette. 1 Kapillare aus Elektrodenglas, 2 Ableitung der Glaselektrode, 3 Bezugslösung der Glaselektrode 4 Kalomelbezugselektrode, 5 Anschlußklemme der Bezugselektrode, 6 eingeschmolzener poröser Pfropf (Kontaktstelle der Bezugselektrode zur Meßlösung)

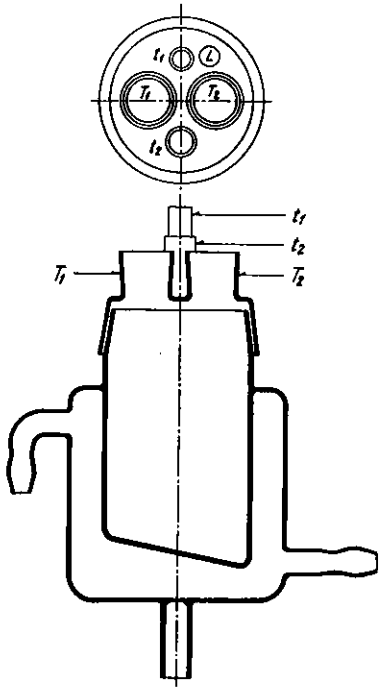


Abb. 7. Universelles *p*H-Meß- und Titrationsgefäß mit Heizmantel und Schliffglocke zum gleichzeitigen Einbau von Glas- und Wasserstoffelektrode (T_1/T_2), Bezugselektrode (t_1), Thermometer (t_2) und Bürettenschnabel (L)

Titrationen

Bei der elektrometrischen Titration einer Säure oder Base werden bekanntlich zur vorgelegten Lösung schrittweise gemessene Volumina Lauge bzw. Säure zugegeben und nach jeder Reagenszugabe der jeweils herrschende *p*H-Wert ermittelt. Diese *p*H-Werte ergeben, in einem Koordinatensystem gegen die entsprechenden Reagenszusätze aufgetragen, die Titrationskurve. Stehen zur elektrometrischen Titration 10–20 cm³ Meßlösung zur Verfügung, so läßt sich diese in einem mit zweckmäßiger Rührvorrichtung versehenen Becherglas durch Eintauchen einer normalen Kugelglaselektrode und einer Bezugselektrode ohne weiteres ausführen. Für höhere Ansprüche (CO_2-Ausschluß, konstante Temperatur) zeigt Abb. 7 ein zweckmäßiges Gefäß, dessen Schliffglocke

Stutzen für gleichzeitigen Einbau von Wasserstoff-, Glas- und Bezugselektrode, Thermometer und Bürettenschnabel besitzt: die Durchmischung erfolgt normalerweise (bei Wegfall der Wasserstoffelektrode) mit CO_2-freiem Stickstoff mittels eines Rührgaseinleitungsrohres (in der Zeichnung nicht gezeigt). Für Titrationen von Volumina unter 1–2 cm³ bildet die Notwendigkeit eines separaten Titrationsgefäßes ein großes apparatives Hemmnis. Mit der sogenannten Napfelektrode wird diese Schwierigkeit in einfacher Weise überwunden, weil die Elektrodenkugel selbst als Titriergefäß dient[1].

Die gesamte Titrationsanordnung geht aus Abb. 8 hervor. Mit ihr können bequem 0,2–1 mg oder mehr Substanz, entsprechend einem Molekulargewicht von 200 bis 1000, mit 0,1n-Lauge titriert und die Titrationskurve erhalten werden (Titrationsvolumen 0,5–1 cm³).

Sonderfälle

Es liegt auf der Hand, daß das Anwendungsgebiet der Glaselektrodenmeßmethode durch besondere Formgebung, speziell der Meßmembran, sehr erweitert werden kann. Es seien erwähnt die Stab- und Nadelelektroden für pastöse Massen bzw. zum Einstich in halbfeste Körper, wie Käse usw. Für den Textilchemiker von besonderem Interesse ist die Glaselektrode mit planer Membran, die so robust ist, daß sie unmittelbar auf das (notwendigerweise) naßfeuchte Gewebe aufgesetzt werden kann. Die Bezugselektrode wird in diesen Fällen vorzugsweise mittels einer Bride an die Glaselektrode parallel angeflanscht, so daß ihre KCl-Kontaktstelle jeweils mit dem Meßgut sichere Berührung hat (Abb. 9).

Zur *p*H-Messung im Magen wird eine kleine Kugelglaselektrode von etwa 15 mm totaler Länge und 6–7 mm Durchmesser an einem abgeschirmten HF-Kabel direkt in den Magen versenkt, während die Bezugselektrode von besonderer Form in den Mund eingeführt wird. Die beiden Ableitungssysteme bestehen in diesem Fall aus Ag/AgCl in verdünnter Kochsalzlösung.

[1] W. Ingold, Helv. Chim. Acta *29*, 1929 (1946).

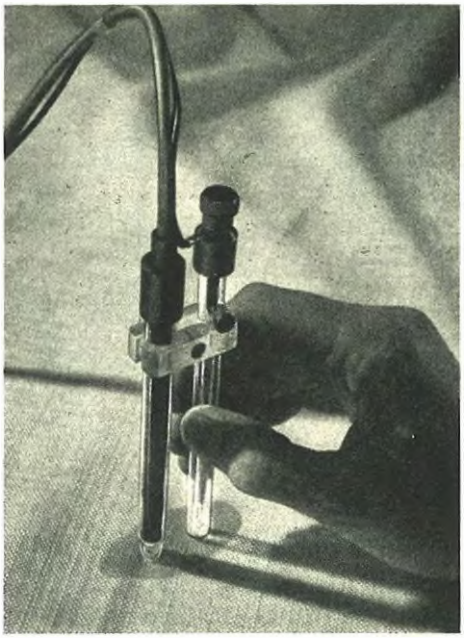


Abb. 9. Glaselektrode mit planer Meßmembran (links) und Kalomelbezugselektrode (rechts), zur direkten *p*H-Messung auf feuchten Oberflächen wie Haut, Gewebe, Papier usw.

Zusammengebaute Meßketten

Üblicherweise finden wir Glas- und Bezugselektrode immer als zwei räumlich getrennte Bauelemente vor, die einzeln in ein Gefäß oder eine Apparatur eingebaut werden. In der Praxis der *p*H-Messung ist es häufig aus apparativen oder meßtechnischen Gründen erwünscht, die viel Raum beanspruchende und relativ umständlich zu handhabende Meßkette aus zwei Einzelelektroden in einer einzigen, die Bezugselektrode mechanisch einschließenden Glaselektrode zu haben. Diesem Bedürfnis entsprechen die vom Verfasser entwickelten kombinierten Meßketten, von denen eine bereits bei der Besprechung der Durchlauf-Kapillarelektrodenmeßkette (Abb. 6) erwähnt wurde. In der Anwendung viel uni-

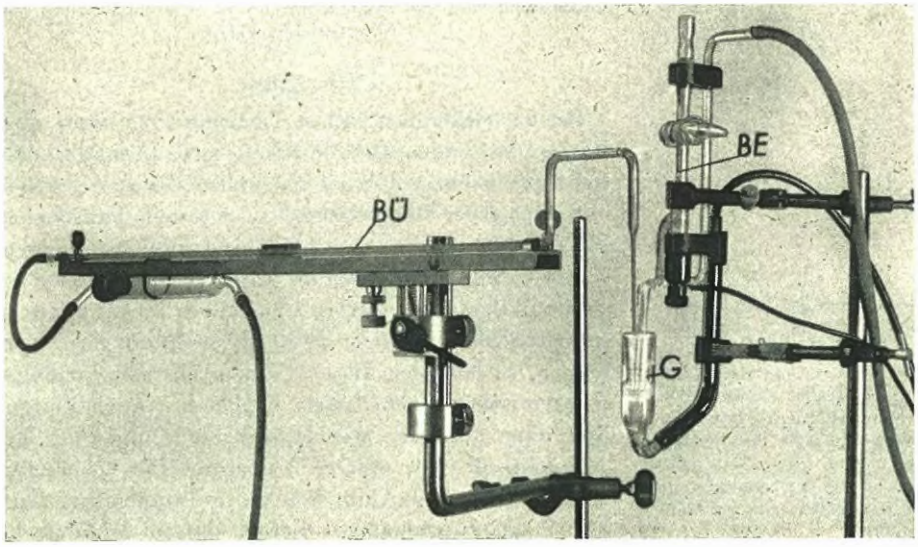


Abb. 8. Apparatur zur Mikrotitration von Säuren und Basen, nach W. Ingold. *G* Napfglaselektrode, *BE* Bezugselektrode, *BÜ* hahnlose Kapillarbürette, 0,1–0,15 cm³ fassend, mit 500 Teilstrichen; freies Ende mit Natronkalkrohr verbunden. Reagensentnahme durch Eintauchen der paraffinierten Spitze in die Meßlösung mittels Hebelmechanismus

verseller als letztere sind die sogenannten *Stabmeßketten*[5] (single rod assembly; chaîne d'électrodes unitubulaire). Der Raumbedarf (Schaftdurchmesser) dieser kompletten Meßkette in *einem* einzigen Stab ist dabei gleich groß wie derjenige einer einzelnen, abgeschirmten Glaselektrode (Abb. 3). In diesem Umstand liegen auch die wesentlichen Vorteile dieser «Einstabmeßsonde»: Eintauch- oder Einbaumöglichkeit in enge Gefäße, direkte Messung in Reagenzgläsern oder Enghalsflaschen, Behältern usw. Den industriellen Bedürfnissen entsprechend kann die Stabmeßkette ohne weiteres bis zu 1 m Länge hergestellt und durch ein geeignetes Metallrohr gegen Beschädigung geschützt werden. Abb. 10 zeigt eine laboratoriumsmäßige Ausführung. Diese stellt eine normale abgeschirmte Kugelglaselektrode dar, in der die sonst räumlich getrennte Kalomelbezugselektrode *(St)* fest eingehaut ist, und zwar derart, daß letztere auch gegen die Abschirmung elektrisch isoliert ist. Die elektrostatische Abschirmung ist hochisoliert gegen Glas- und Bezugselektrode im Raum zwischen G_1 und G_2 untergebracht (Metallbelag oder eine gut leitende Salzlösung). Der Kontakt der Bezugselektrode mit der Meßlösung wird durch eine bei *S* eingeschmolzene poröse Masse hergestellt.

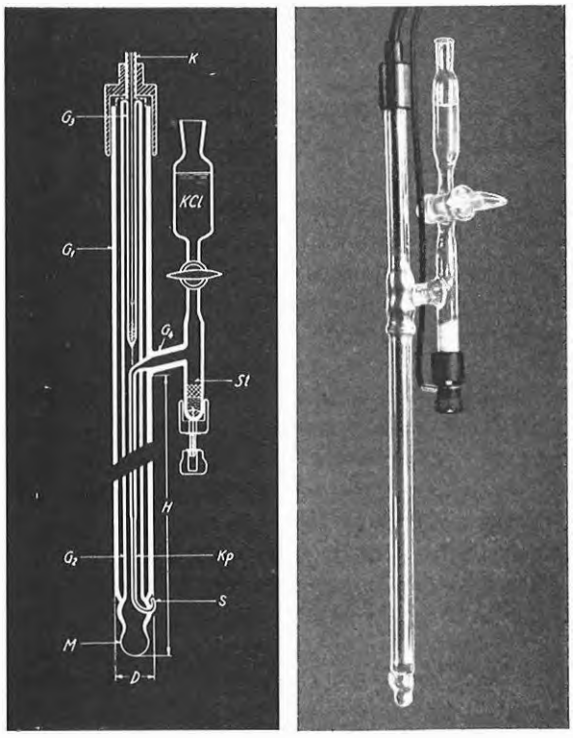


Abb. 10. Stabmeßkette, Abschirmung gegen Bezugselektrode isoliert; *Schnittzeichnung: M* Elektrodenmembran, G_1 äußerer Elektrodenschaft, G_2 innerer Elektrodenschaft, G_3 Glasrohr mit Glaselektrodenableitung, $G_1 + St$ Kalomelbezugselektrode, *S* Austritt der Bezugselektrodenkapillare *Kp* und Kontaktstelle der Bezugselektrode/Meßlösung, *K* abgeschirmtes Elektrodenkabel, *H* Eintauchlänge = 200 bis 900 mm, *D* Schaftdurchmesser = 10–20 mm. – *Rechts:* Ansicht

[5] In der Schweiz patentiert; amerikanische und britische Patente sind angemeldet.

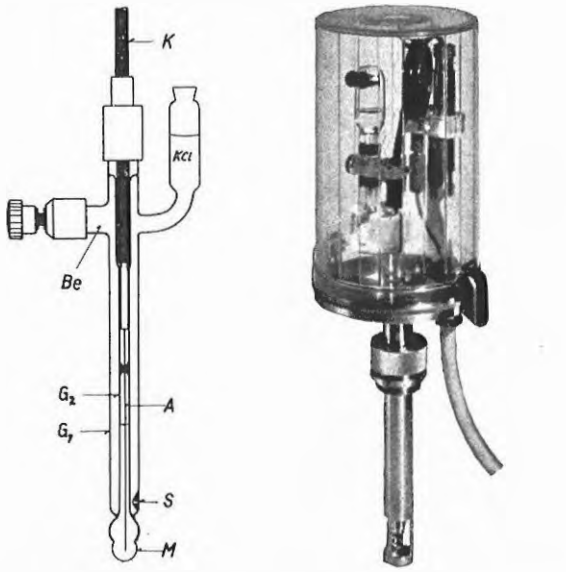


Abb. 11. Stabmeßkette, Abschirmung der Glaselektrodenableitung *teilweise* übernommen durch die Kalomelbezugselektrode. *Links:* Schnitt; *M* Glaselektrodenmembran; *A* Ableitung der Glaselektrode; G_1, G_2 äußerer und innerer Elektrodenschaft; *Be* Kalomelbezugselektrode; *S* Kontaktstelle Bezugselektrode/Meßlösung; *K* abgeschirmtes Elektrodenkabel. – *Rechts:* Armierte Ausführung für technische Zwecke, mit Halterung durch Stopfbüchse

Da die Bezugselektrode mit der Meßlösung immer niederohmig verbunden ist, kann die Abschirmung des gegen die Meßlösung hochohmigen Glaselektroden-Ableitungssystems selbstverständlich auch durch die Bezugselektrode selbst erfolgen, wenn in der oben angedeuteten Weise der Raum zwischen den Glasröhren G_1 und G_2 mit der KCl-Lösung der Bezugselektrode gefüllt wird (Abb. 11). Die Verbindung mit der Meßlösung wird auch hier durch eine oberhalb der Einschmelzstelle von G_1 und G_2 im äußeren Glasrohr eingeschmolzene poröse Masse hergestellt. Dadurch erübrigt sich die zentrale Führung der Kapillaren *Kp*.

Industrielle Anwendungen

Im industriellen Betrieb begegnen wir weniger Einzelmessungen als Dauerkontrollen mit Registrierung oder aber automatischen *p*H-Regulierungen. Die industrielle Anwendung der Glaselektrode stellt an ihr zuverlässiges Arbeiten natürlicherweise erhöhte Anforderungen. Abgesehen von der robusten Ausführung und dem eventuell notwendigen zusätzlichen mechanischen Schutz ist die betriebssichere *p*H-Anlage weitgehend eine Frage der Wahl der geeignetsten Elektrodentype und des richtigen Einbaues der Meßkette in das Flüssigkeitssystem. Zweifellos liegt das Bestreben nahe, mit möglichst wenig Typen das ganze industrielle Anwendungsgebiet zu decken; doch steht diesem Wunsche die große Vielfalt der industriellen Meßprobleme im Wege, die häufig Sonderlösungen unvermeidlich macht.

Die zu kontrollierende Flüssigkeit befindet sich, von Sonderfällen abgesehen, entweder (Abb. 12):

A. 1. in einem *offenen Kanal* (z. B. Abwasserkanal),
2. in einem *offenen Tank, Bottich;*
B. in einem *geschlossenen Behälter*, oder
C. in einer *Rohrleitung.*

Diese Fälle sind nachstehend skizziert, wobei auch die normalerweise zweckmäßigste Möglichkeit des Einbaues der Meßkette eingezeichnet ist.

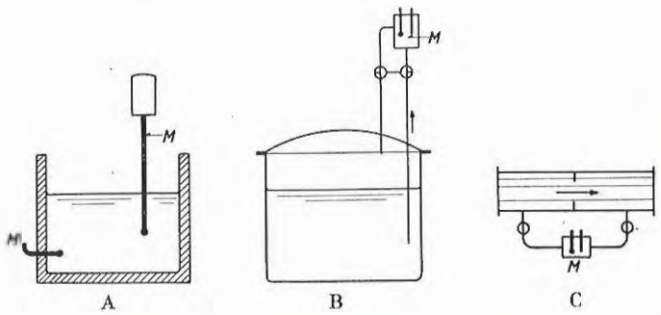


Abb. 12. Beispiele für industrielle *p*H-Meßanordnung
A: *Offener Kanal, Tank oder Bottich. M* Meßkette: Eintauchelektrodenmeßkette, z. B. Stabmeßkette, gezeigt in zwei Varianten
B: *Geschlossener Behälter. M* Meßkette: Normalelektroden in Einbaugefäß im Nebenschluß (vgl. Abb. 14)
C: *Rohrleitung. M* Meßkette: Normalelektroden wie bei *B* oder nach Abb. 15

A. Zur Messung in einem offenen Kanal, Tank oder Bottich eignet sich die industrielle Ausführung der Stabmeßkette in ausgezeichneter Weise. Die Elektrode ist dabei in eine rostfreie Armatur eingebaut, so daß sie ohne Gefahr überall in die Meßlösung eingetaucht und bei Dauermessungen ortsfest montiert werden kann. Im Falle der *p*H-Überwachung im Cellulose-Bleichholländer jedoch liegt gerade ein Beispiel vor, wo von der Norm abgewichen werden muß, da wegen der großen Stoffdichte der einseitige Druck auf den Elektrodenschaft ein zu großes Bruchrisiko darstellt. In diesem Falle hat sich der seitliche Einbau durch die Wand des Bleichholländers bestens bewährt (vgl. Abb. 13).

B. Im allgemeinen soll aus Sicherheitsgründen davon abgesehen werden, die Elektrodenmeßkette mittels Flansch direkt in ein industrielles Reaktionsgefäß ein-

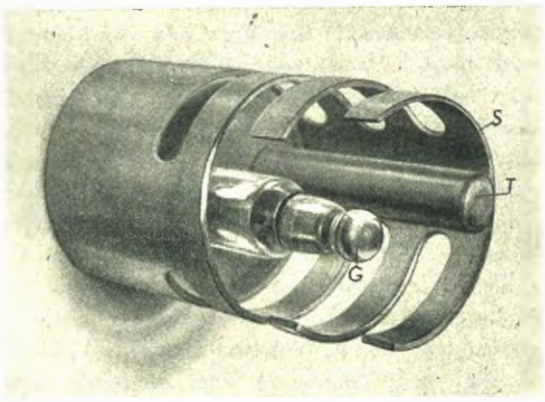


Abb. 13. Einbau einer Stabmeßkette in Bleichholländer. *G* Elektrodenkugel der Stabmeßkette, *S* Schutzrohr aus rostfreiem Stahl, *T* Thermometer zur automatischen Temperaturkompensation

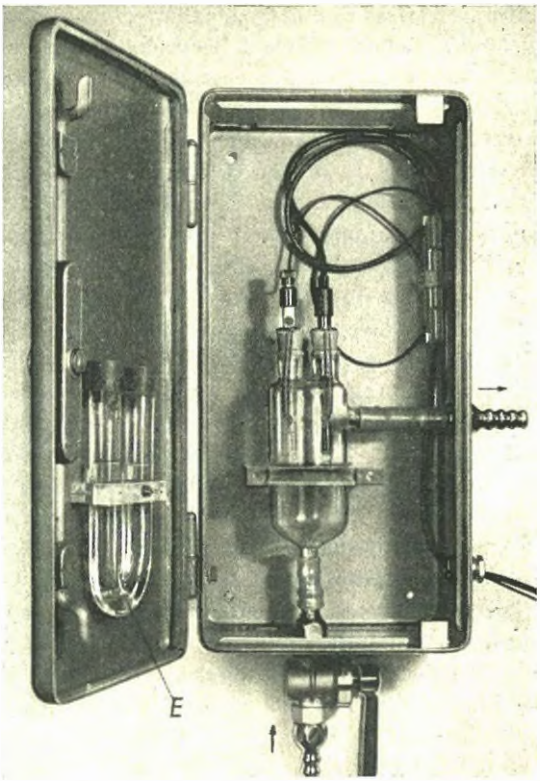


Abb. 14. Meßgefäß aus Pyrexglas mit Normalelektroden, eingebaut in Metallkasten, für kontinuierliche *p*H-Messung im Nebenschluß, mit Eichgefäß *E*. Durchfluß in der Pfeilrichtung

zubauen, da bei irgendwelchen Störungen an der Meßkette diese nicht vor einem Chargenwechsel ausgebaut oder auch nur kontrolliert werden kann. Wenn immer möglich, hat die Messung im Nebenschluß so zu erfolgen, daß mittels einer kleinen Umwälzpumpe dauernd Meßgut durch ein Meßgefäß außerhalb des Reaktionsbehälters und wieder in diesen zurückgepumpt wird. Abb. 14 zeigt ein solches Meßgefäß mit Normalelektroden, eingebaut in einen Metallkasten. Durch Dreiweghahn vor und nach dem Meßgefäß kann die Meßkette jederzeit vom Reaktionsbehälter getrennt werden und nötigenfalls ein Überprüfen der Elektroden erfolgen. Zu diesem Zweck ist an der Innenseite der Kastentür ein U-Rohr mit Pufferlösung angebracht.

C. Beim Einbau einer Meßkette in eine Rohrleitung über 1½ Zoll Durchmesser ist die Messung ebenfalls generell im Nebenschluß vorzunehmen. Eine Pumpe erübrigt sich, sofern in der Rohrleitung zwischen der Nebenschlußabzapfungsstelle und dem Wiedereintritt ein genügend großes Druckgefälle erzeugt werden kann. In manchen Fällen ist es auch möglich, die die Meßkette passierende Flüssigkeit zu verwerfen (Wasseraufbereitung). Der direkte Einbau der Meßkette in die Rohrleitung ist angezeigt, wenn ihr Durchmesser 1 bis 1½ Zoll nicht übersteigt. Sofern an der Meßstelle der Druck in der Rohrleitung den Atmosphärendruck übersteigen kann, so ist auch hier stets dafür zu sorgen, daß durch zwei Dreiweghähne die Meßstelle jederzeit überbrückt werden kann (Abb. 15).

Im Dauerbetrieb wird der Anwendungsbereich der Glaselektrode jedoch dann eingeschränkt, wenn die zu messende Lösung Bestandteile enthält, die sich auf der Glaselektrodenmembran abscheiden können. Schon eine teilweise Bedeckung der Membranoberfläche bedingt eine Verfälschung des Meßwertes, entsprechend der durch die Bedeckung erzeugten Veränderung des Asymmetriepotentials der Glaselektrode. Bei vollständiger, kompakter Bedeckung der Elektrodenmembran geht die *p*H-Empfindlichkeit gänzlich verloren. Beispielsweise wird eine Glaselektrode, die in mit Kalkmilch behandeltes Leitungswasser taucht, bereits nach wenigen Minuten durch eine kompakte Kalksteinschicht außer Betrieb gesetzt. Die in den Abbildungen 16 und 17 gezeigten Vorrichtungen bezwecken die vollkommene Verhinderung der Bildung von festhaftenden Überzügen aus Fremdstoffen auf der Glaselektrodenmembran[6].

In Abb. 16 wird dies erreicht dadurch, daß die Glaselektrodenmembran mit Hilfe einer um die Elektrode kreisenden Bürste fortlaufend gereinigt wird. Das Profil der Reibfläche der Bürste richtet sich nach der jeweiligen Form der Elektrodenmembran (Kugel, Konus, Stab). Dem Ausführungsbeispiel in Abb. 16 liegt eine stabförmige Elektrodenmembran mit dickwandigem Boden zugrunde. Der für die *p*H-Messung aktive Elektrodenteil ist demnach ein gerader (offener) Zylinder und das Profil der Bürstenreibfläche darf folglich eine gerade Linie sein. Zur Vergrößerung der reinigenden Wirkung ist ein Bürsten*paar* symmetrisch zur Glaselektrode angeordnet. Die Abb. 16 zeigt die Reinigungsvorrichtung im Längsschnitt. Die symmetrisch angeordneten Fugen (3) dienen zur Aufnahme der Bürsteneinsätze (2), die beispielsweise aus Schwammgummi bestehen können. Die stabförmige Membran der feststehenden Glaselektrode kommt zwischen die beiden Bürsteneinsätze zu liegen. Mittels des zentrisch angeordneten Zapfens (7) wird der Bürstenhalter über eine flexible Kupplung mit der Welle eines Motors verbunden. Um dem mit der Motorwelle flexibel verbundenen Bürstenhalter eine zentrische Rotation zu gewährleisten, ist der Führungsring (6) vorgesehen. Dieser Ring wird auf dem Halter befestigt und umfaßt lose den feststehenden Elektrodenschaft. Diese Vorrichtung eignet sich nur zum Einbau in ein Nebenschlußgefäß.

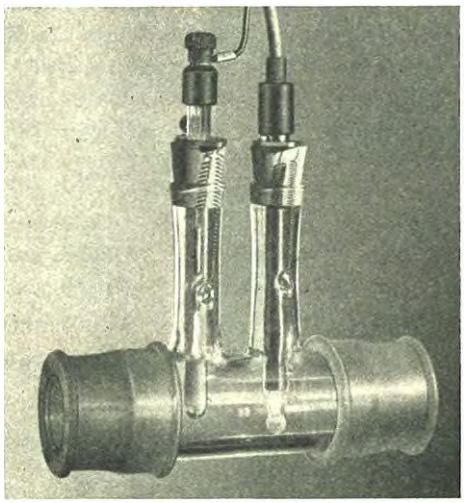


Abb. 15. Einbaugefäß zur direkten *p*H-Messung in einer Hauptleitung, beidseitig mit elastischen Flanschmuffen ausgerüstet, Rohrdurchmesser 1 Zoll. *Links:* Bezugselektrode, *rechts:* Glaselektrode

[6] Beide Vorrichtungen sind zum Patent angemeldet worden.

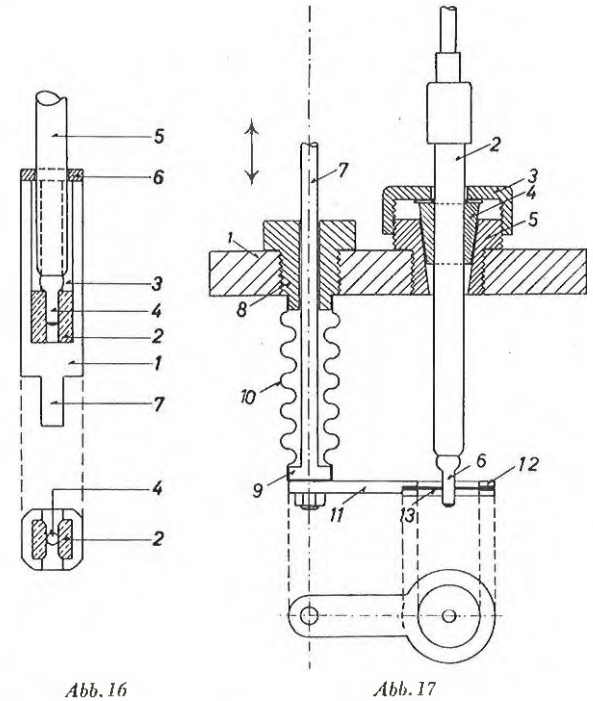


Abb. 16 *Abb. 17*

Vorrichtungen zur kontinuierlichen mechanischen Reinigung von Glaselektroden

Abb. 16. Ausführung für Messungen im Nebenschluß. 1 Bürstenhalter, 2 Gummieinsätze, 3 Fuge für Bürsteneinsätze, 4 stabförmige Glaselektrodenmembran, 5 Elektrodenschaft, 6 Führungsring, 7 Zapfen zur Kupplung auf Motorwelle. *Unten:* Aufsicht ohne Führungsring

Abb. 17. Druckfeste Ausführung zum Einbau in Hauptschluß, 1 Flanschdeckel, 2 Elektrodenschaft, 3 Überfangmutter, 4 Gummistopfen, 5 Schraubstutzen für Glaselektrode, 6 stabförmige Elektrodenmembran, 7 Stange, 8 Schraubstutzen, 9 Flansch, 10 Federrohr oder Gummischlauch, 11 Steg, 12 Ring, 13 scheibenförmiger, elastischer Wischer

Zum direkten Einbau in geschlossene Reaktionsgefäße, z. B. Autoklaven, wo der Antrieb eines rotierenden Wischers von unten Schwierigkeiten bereitet, ist die Lösung, wie sie Abb. 17 zeigt, zweckmäßiger. Diese Vorrichtung besteht im wesentlichen darin, daß eine stabförmige Glaselektrode (6) fortlaufend von einem ringförmigen Wischer (13) bestrichen wird, welcher durch eine Kurbel über die Stange (7) in eine auf- und abgehende Bewegung versetzt wird. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor, der auf dem Flanschdeckel angebracht ist.