

Entwicklung der Potentialmeßgeräte für Laboratorium und Technik

Von E. GREUTER, Chemiker

in Firma Metrohm AG., Herisau

Die praktische Anwendung der Potentiometrie hängt außer von zweckmäßigen Elektroden ebenso sehr von zuverlässigen Potentialmeßgeräten ab. Die heute besonders viel verwendeten hochohmigen Glaselektroden konnten ihren Eingang in die Praxis erst finden, nachdem die Elektronenröhre als Hilfsmittel zur Potentialmessung herangezogen wurde.

Jede Elektrodenmeßkette stellt ein galvanisches Element dar; sie ist in der Regel aufgebaut aus Meß- und Bezugselektrode. Da das Potential der letzteren stets bekannt ist, so kann das uns interessierende Einzelpotential der Meßelektrode sehr einfach berechnet werden, sobald die Spannung der Meßkette selbst ermittelt ist¹.

Die an den Elektroden auftretenden Potentialdifferenzen vermögen einen Strom zu erzeugen, sobald diese durch einen Widerstand verbunden werden. Wir nennen sie die elektromotorische Kraft E (EMK) des Elementes. Bezeichnen wir den Schließungswiderstand mit R_a und den inneren Widerstand des Elementes mit R_i , so ist der fließende Strom $i = \frac{E}{R_i + R_a}$. Durch diesen Strom wird elektrische Energie als Wärme an die Widerstände $R_i + R_a$ abgegeben.

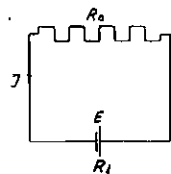


Abb. 1. Element mit Schließungswiderstand

Nach dem OHmschen Gesetz teilt sich E auf in $i R_a + i R_i$. Die um den inneren Potentialabfall $i R_i$ verminderte elektromotorische Kraft E nennen wir Klemmenspannung U :

$$U = E - i R_i.$$

U wird sich um so mehr E annähern, je größer R_a und je kleiner R_i ist.

Der durch die Zelle fließende Strom wird durch Ionen transportiert und es tritt somit eine Konzentrationsänderung der maßgebenden Stoffe vor allem in unmittelbarer Nähe der Elektroden auf, die eine Veränderung der EMK zur Folge hat. Diese Erscheinung nennen wir *Polarisation*. Ohne näher auf sie einzutreten, soll lediglich noch festgehalten werden, daß sie um so kleiner ist, je geringer die Stromdichte an den Elektroden wird.

Durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche können wir somit der Polarisation entgegenwirken. Davon wird

z. B. bei der Wasserstoffelektrode durch Platinierung Gebrauch gemacht. Die einmal aufgetretene Polarisation klingt erst wieder ab, nachdem der Stromfluß unterbrochen worden ist und ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion wieder stattgefunden hat. Selbstverständlich darf der Stromfluß nicht zu lange gedauert haben.

Potentiometrische Messungen verlangen stets die Ermittlung der EMK einer Meßkette. Diese selbst hat oft, besonders bei Verwendung von Glaselektroden, einen sehr hohen inneren Widerstand. Die Betrachtungen über EMK, Klemmenspannung und Polarisation haben deutlich gezeigt, daß eine absolute Messung der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes nur möglich ist, solange ihm kein Strom oder, anders ausgedrückt, keine Energie entnommen wird. Wir wollen schon an dieser Stelle festhalten, daß sich die an eine EMK-Messung gestellte Bedingung der absoluten Stromlosigkeit nie ganz erfüllen läßt.

Es sollen nun die verschiedenen Methoden der elektrischen Spannungsmessung näher betrachtet werden. Der bekannteste Spannungsmesser ist das Voltmeter. Das für Gleichspannungsmessungen vielverwendete Drehspulinstrument ist mit einer auf einem mechanischen Drehsystem mit Zeiger montierten Spule ausgerüstet. Diese taucht in ein permanentes Magnetfeld. Das System wird durch Spiralfedern in seiner Ruhelage gehalten. Eine Auslenkung aus dieser Lage kann nur erfolgen, wenn die Federkraft durch eine Gegenkraft überwunden wird. Eine solche kommt zustande, sobald in der Spule zufolge eines durchfließenden Stromes ein Feld entsteht. Da der Spulenwiderstand stets derselbe ist, ist der fließende Strom proportional der angelegten Spannung. Präzisionsvoltmeter haben einen Instrumentenwiderstand von 1000 oder meistens weniger Ohm pro Volt Spannungsbereich. Wählen wir als Beispiel ein Instrument mit einem Widerstand von 400 Ohm und einem Meßbereich von 1 Volt. Damit soll eine EMK von 800 mV gemessen werden. Der im Instrument fließende Strom beträgt $i = \frac{0,8}{400} = 0,002$ A. Nehmen wir nun noch einen Widerstand des zu messenden Elementes von nur 1000 Ohm an, so wird die Klemmenspannung bedeutend niedriger als die EMK sein.

$$E = i R_i + i R_a. \quad U = E - i R_i.$$

$$i = \frac{E}{R_i + R_a} = \frac{0,8}{1000 + 400} = 0,00057 \text{ A} = 0,57 \text{ mA.}$$

$$U = 0,8 - 1000 \cdot 5,7 \cdot 10^{-4} = 0,23 \text{ Volt.}$$

Abgesehen davon, daß eine Meßzelle mit den für pH- und ähnliche potentiometrische Messungen üblichen Di-

¹ OSTWALD-LUTHER, *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen*, S. 576, Leipzig 1931.

mensionen durch den eben genannten Strom polarisiert wird, zeigt das Voltmeter einen für unsere Zwecke ganz unbrauchbaren Wert an.

Eine für die Zwecke der Potentiometrie geeignete Anordnung ist die *Kompensationsschaltung nach POGGENDORF*. Der zu messenden Spannung wird eine solche von gleichem Betrag entgegengeschaltet. Über dem Potentiometer R , d. h. zwischen den Punkten A und C , liegt die Spannung E_1 . Mittels des Abgreifers B kann eine beliebige Spannung zwischen den Werten 0 bis E_1 abgenommen werden. Sobald diese dem zu messenden Wert E entspricht, fließt kein Strom mehr durch die Meßzelle. Dieser Zustand wird mittels des angeedeuteten Instrumentes angezeigt (Abb. 2).

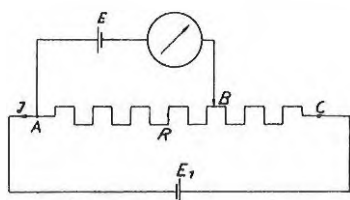


Abb. 2. Prinzip der POGGENDORFSchen Kompensationsschaltung

Diese sehr interessante und zweckdienliche Schaltung verdient es, noch etwas eingehender, anhand der Abb. 3,

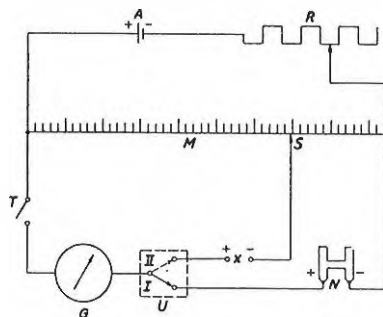


Abb. 3. POGGENDORFSche Kompensationsschaltung

besprochen zu werden. M ist ein Meßdraht oder Stöpselrheostat, der vom Strom eines Akkumulators A durchflossen wird, die Stromstärke und somit auch die Spannung an M können mittels des Schiebewiderstandes R reguliert werden, und zwar so, bis sie dem Potential des Normalelementes N entspricht. Der Tastschalter T sorgt dafür, daß das Normalelement oder die Meßkette X stets nur kurze Zeit in den Stromkreis eingeschaltet werden. Das Instrument G dient als Nullindikator in der bereits besprochenen Weise. Nachdem mit Hilfe eines Normalelementes eine definierte Spannung an M gelegt worden ist, wird der Umschalter U auf Stellung II gebracht und Stromlosigkeit durch Verschieben von S hergestellt. Die mittels S abgegriffene Gegenspannung kann leicht ermittelt werden, nachdem die Spannung über M bekannt ist.

Die Meßgenauigkeit der POGGENDORFSchen Kompensationsschaltung kann sehr hoch sein. Sie ist gegeben durch die Genauigkeit des Meßdrahtes bzw. des Stöpsel-

rheostaten, des Normalelementes und der Empfindlichkeit des Nullinstrumentes. Als solches wird sehr oft das LIPPMANNSche Kapillarelektrometer verwendet. Als wesentlichen Teil weist es eine Kapillare auf, in der Quecksilber und eine Hg-Ionen enthaltende Lösung aneinandergrenzen. Durch eine elektrische Beladung der Grenzfläche ändert sich die Grenzflächenspannung, was sich durch eine Verschiebung des Quecksilbermeniskus zu erkennen gibt. Instrumente, die mit Beobachtungsmikroskop ausgestattet sind, weisen in der Regel eine Spannungsempfindlichkeit von 1 bis 0,1 mV auf. Seine Kapazität ist ziemlich groß, der Widerstand liegt in der Größenordnung von 10^4 bis 10^6 Ohm.

In der Literatur sind verschiedene Formen des Kapillarelektrometers beschrieben worden. Am meisten verwendet wird noch stets das von LUTHER beschriebene Modell².

Gelegentlich werden auch empfindliche Zeiger galvanometer oder Spiegelgalvanometer als Nullinstrumente verwendet. Mit den letzteren lassen sich bemerkenswerte Empfindlichkeiten erreichen. Als äußerst hochohmiges Instrument ist früher fast ausschließlich das Quadrantenelektrometer verwendet worden. Eine Spannungsempfindlichkeit von 0,1 mV läßt sich mit ihm gut erreichen. Für die grundlegenden Forschungen über die Glaselektrode hat es beste Dienste geleistet. Seine große Empfindlichkeit gegen die verschiedensten Einflüsse gestalten das Arbeiten umständlich, so daß es heute für potentiometrische Messungen nur noch selten verwendet wird.

Von den Schaltelementen der POGGENDORFSchen Kompensationsschaltung bedarf noch das Normalelement besonderer Erwähnung. Jeder Messung muß eine definierte Einheit zugrunde liegen. Die Einheit der elektrischen Spannung und der EMK ist das Volt (Symbol: V). In der Verordnung zum Bundesgesetz über Maß und Gewicht ist es folgendermaßen definiert: «Das Volt ist die Potentialdifferenz, die zwischen zwei Punkten eines von dem unveränderlichen Strom ein Ampère durchflossenen drahtförmigen Leiters besteht, wenn in ihm die Leistung ein Watt umgesetzt wird.»

Experimentell ist es sehr schwer, die Spannungseinheit nach der Art der Definition zu reproduzieren. In der Praxis wird daher ausschließlich das Weston-Normalelement als Spannungsnormalelement benutzt. Bei sorgfältiger Zusammensetzung ist seine Spannungskonstanz außerordentlich gut. Es braucht allerdings eine gewisse Erfahrung dazu, Normalelemente herzustellen, deren Potential auch für die genauesten Spannungsmessungen absolut sichergestellt ist³. Jedenfalls ist zu empfehlen, Elemente, die für präziseste Messungen verwendet werden, sich vom Eidgenössischen Amt für Maß und Gewicht eichen zu lassen.

² OSTWALD-LUTHER, S. 500; F. KOHLRAUSCH, *Praktische Physik*, Band 2, S. 139, Leipzig 1943.

³ W. JÄGER, *Die Normalelemente*, Halle 1902.

Am 1. Januar sind an Stelle der internationalen die absoluten Einheiten eingeführt worden. Andere Länder haben diese Umstellung schon früher vorgenommen. Genaue Potentialmessungen müssen diese Umstellung berücksichtigen. Am Beispiel des gesättigten Weston-Normalelementes wirkt sie sich folgendermaßen aus:

Bei 20°C beträgt seine Spannung
1,01830 internationale Volt
oder 1,01864 absolute Volt.

Das von der Weston Comp. hergestellte Element enthält nicht eine bei Meßtemperatur, sondern eine bei 4°C gesättigte Cadmiumsulfatlösung. Seine Spannung beträgt 1,01875 internationale Volt oder 1,01909 absolute Volt.

Der Wissenschaftler mißt oft Spannungen auf 0,1 mV genau. Nach der Einführung der absoluten Einheiten ist es für die Übergangszeit notwendig, stets anzugeben, ob man in internationalen oder absoluten Einheiten mißt. Um diese Übergangszeit zu verkürzen, ist es empfehlenswert, zukünftig in absoluten Einheiten zu messen.

Mit dem Anwachsen der Bedeutung der pH-Messung sind verschiedene Geräte im Handel erschienen, die die Einzelteile der POGGENDORFSchen Schaltung in einem handlichen Apparat vereinigen. Vereinzelt gestatten sogar, die pH-Werte direkt abzulesen. In der Praxis trifft man sie nur noch wenig an, da sie meistens keine Messungen mit der Glaselektrode ermöglichen.

Die durchgeführten Betrachtungen über EMK, Klemmenspannung und Widerstand der Elektrodenmeßkette haben gezeigt, daß zwischen letzterem und dem Widerstand des Meßinstrumentes ein bestimmtes Verhältnis vorhanden sein muß, um eine Klemmenspannung zu messen, die praktisch gleich der EMK ist. Wenn auch die POGGENDORFSche Kompensationsschaltung die Bedingung der stromlosen Messung erfüllen läßt, so trifft das praktisch nur zu bei Verwendung eines Nullinstrumentes mit sehr hohem innerem Widerstand. Beispielsweise soll eine Elektrode mit einem Widerstand von 10^8 Ohm nach der Kompensationsmethode mit einer Genauigkeit von 1 mV gemessen werden. Das Nullinstrument muß also noch deutlich ansprechen auf die Potentialdifferenz von weniger als 1 mV. Damit die Klemmenspannung nicht wesentlich von der EMK abweicht, darf somit der Meßstrom des Instrumentes nur etwa 10^{-12} A betragen. Auf das Quadrantenelektrometer, das diese Bedingung erfüllt, ist bereits hingewiesen worden. In den folgenden Abschnitten werden die heute praktisch verwendeten hochohmigen Instrumente beschrieben werden. An dieser Stelle muß auch festgehalten werden, daß für genaueste Potentialmessungen die Kompensationsmethode durch keine bessere ersetzt werden ist.

Eine große Wendung in der Konstruktion von Potentialmeßgeräten brachte die Einführung der *Elektronenröhre* mit sich. Da heute in der Praxis größtenteils elek-

tronische Meßgeräte, vor allem pH-Meter, in Gebrauch sind, soll auf ihre grundlegende Wirkungsweise näher eingegangen werden, so weit das im Rahmen einer solchen Betrachtung überhaupt möglich ist.

Wir stellten fest, daß einer Meßzelle zur EMK-Messung eine nur geringe Energiemenge entnommen werden darf und der Widerstand des Meßinstrumentes denjenigen des Meßobjektes um einige Größenordnungen überreffen soll.

Meßinstrumente, wie sie für die praktische Verwendung in Frage kommen, benötigen eine relativ hohe Leistung und haben einen viel zu geringen Widerstand. Mit Hilfe der Verstärkerröhre gelingt jedoch die «Anpassung» solcher Instrumente an hochohmige Meßketten.

Ohne vorerst näher auf das Wesen der Elektronenröhre einzutreten, soll der Begriff der Anpassung an einem Beispiel erläutert werden. Es soll eine Spannung von 300 mV gemessen werden mit Hilfe einer Elektronenröhre, die einen Eingangs-(Gitter-) Strom von 10^{-12} A aufweist. Die der Meßkette entnommene Leistung ist somit $0,3 \cdot 10^{-12}$ Watt. Der Ausgang der Verstärkerröhre kann, wie wir später sehen werden, als Spannungsquelle mit dem Innenwiderstand R_i aufgefaßt werden. R_i sei z. B. 1000 Ohm, die Spannung werde nicht verstärkt, sei also wieder 300 mV. Den Widerstand des nun folgenden Drehspulmeßinstrumentes nehmen wir zu 2000 Ohm an. Der durch dieses fließende Strom ist somit $0,3/3 \cdot 10^3 = 10^{-4}$ A. Die vom Instrument aufgenommene Leistung ist somit ($N = J^2 R$) $10^{-8} \cdot 2 \cdot 10^3 = 2 \cdot 10^{-5}$ Watt.

Durch Zwischenschaltung einer Elektronenröhre gelingt es also, die Spannung eines sehr hochohmigen Meßobjektes mit einem gewöhnlichen Drehspulinstrument zu messen, dessen Leistungsaufnahme sehr viel größer ist als die dem Meßobjekt entnommene Leistung.

Die einfachste Elektronenröhre, die als Verstärker gebraucht werden kann, ist die Triode. Ihr Name rührt davon her, daß sie drei Elektroden aufweist, und zwar eine Kathode, ein Gitter und eine Anode, die sich in einem evakuierten Glaskolben befinden. Die Kathode wird durch direkte oder indirekte Heizung auf hohe Temperatur gebracht. Dank einer besonderen Oberflächenschicht können aus ihr leicht Elektronen austreten. An die Anode wird eine positive Spannung (AB) angelegt, der negative Pol der Spannungsquelle geht zur Kathode. Die aus ihr austretenden Elektronen werden von der Anode abgesogen. Innerhalb eines gewissen Bereiches der an die Anode angelegten Spannung (Anodenspannung) ist die Zahl der an sie gelangenden Elektronen von ihr abhängig nach bestimmter Gesetzmäßigkeit. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter zeigt, daß durch die Röhre wirklich ein elektrischer Strom fließt. Dieser ist null, sofern die Anschlüsse der Spannungsquelle umgepolt werden. Die Zweielektronenröhre (Diode) ist ein heute sehr viel verwendeter Gleichrichter für Wechselströme.

Die Triode weist zwischen Kathode und Anode ein maschen- oder spiralförmiges Gitter auf. Im normalen Betrieb der Röhre als Verstärker wird diese Elektrode an ein negatives Potential (GB) gegenüber der Kathode gelegt; der Potentialunterschied wird als Gittervorspannung bezeichnet. Die an die Anode wandernden Elektronen müssen das Gitter passieren. Je nach seiner negativen Spannung kann nur noch ein Teil der Elektronen durch das Gitter hindurch an die Anode gelangen. Mit Hilfe der Gitterspannung kann der Elektronenstrom gesteuert werden. Eine Spannung kann daher so gemessen werden, daß sie an das Röhrengitter angelegt wird. Die nun auftretende Anodenstromänderung ist ein Maß für die zu messende Spannung. Die Elektronen können nicht ans Gitter selbst gelangen, solange dieses genügend negativ geladen ist. Ein solches Gitter kann also einen Strom steuern, ohne daß zu ihm hin oder von ihm weg ein solcher fließt.

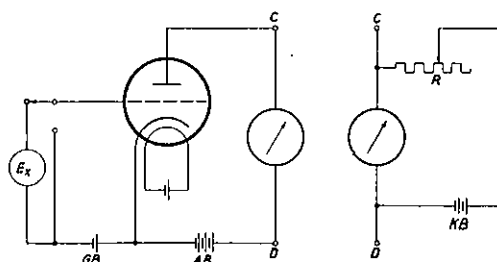


Abb. 4. Einfache Röhrevoltmeterschaltung

Eine einfache Meßschaltung mit einer Triode zeigt Abb. 4. Im Ruhezustand ist der mit dem Gitter verbundene Meßschalter direkt mit der Gittervorspannungsquelle verbunden; das zwischen den Punkten C und D liegende Ampèremeter zeigt einen bestimmten Anodenstrom, den Ruhestrom, an. Sobald nun die zu messende Spannung E_x in den Gitterkreis eingeschaltet wird, erfährt der Anodenstrom eine Änderung. Sofern die Röhre richtig betrieben wird, ist diese proportional E_x . Um die E_x proportionalen Anodenstromänderungen genauer erfassen zu können, wird meistens der Ruhestrom mit einer Hilfsspannung KB kompensiert. Moderne Schaltungen benutzen in der Regel nicht diese, sondern die nachfolgend beschriebenen Anordnungen. Sie sollte lediglich dazu dienen, die Wirkungsweise der Elektronenröhre in einfacher Weise zu erklären. Die Kapazität des Gitters ist derart klein, daß der Strom zur Aufladung bzw. Umladung des Gitters vernachlässigt werden kann. Eine im eben geschilderten Sinn ideale Röhre existiert jedoch nicht. Es fließt stets ein Gitterstrom, der je nach Röhrentype und Betriebsdaten sehr verschieden ist. Eine normal betriebene Radioröhre hat einen Gitterstrom von beispielsweise 10^{-7} bis 10^{-8} A.

Der Gitterstrom ist zur Hauptsache zusammengesetzt aus dem Ionen- und Isolationsgitterstrom. Der erstere kommt durch die Ionisation von Gasresten in der Röhre durch Elektronenstoß zustande, der zweite durch die Spannungsdifferenz und dem nur endlichen Widerstand

zwischen dem Gitter und den übrigen Elektroden. In einem pH-Meßgerät ist natürlich für die Größe des Isolationsstromes nicht nur die Isolation der Röhre selbst, sondern auch diejenige der Zuleitung von der Elektrodenanschlußklemme bis zum Gitter maßgebend.

Der Gitterstrom einer Röhre bei sonst konstanten Betriebsverhältnissen kann gegen die Gittervorspannung graphisch aufgetragen werden (Abb. 5). Bei einem bestimmten Wert des Gitterpotentials ist der Strom null.

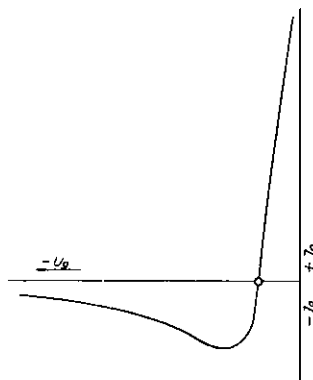


Abb. 5. Gitterstromkennlinie

Leider ist dieser Punkt sehr labil, so daß sich Röhrenschaltungen für Potentialmessungen nicht hier betreiben lassen. Man verlegt den Arbeitspunkt in der Regel mehr nach links, d. h. auf ein negativeres Gitterpotential.

Anhand eines Elektrodenwiderstandes soll nun untersucht werden, in welcher Größenordnung sich der Gitterstrom einer Röhre bewegen darf, wenn diese zur Messung von pH-Meßketten verwendet werden soll. Der Widerstand einer Glaselektrode sei 500 Megohm, das Spannungsgefälle an der Elektrode durch den Meßstrom dürfe 1 mV betragen. Der Strom ist $\frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^8} = 0,2 \cdot 10^{-11}$ A (entspricht etwas weniger als 2/100 pH), der dauernd durch die Meßkette fließen darf. Die Rechnung zeigt, daß eine normale Radioröhre nicht taugt. Es gibt Röhren mit besonders kleinem Gitterstrom, es sind die Elektrometerröhren. Mit Radioröhren gelingt es bei einzelnen Typen ebenfalls, durch besondere Behandlung und Betriebsweise den Gitterstrom so niedrig zu halten, daß sie für pH-Meter geeignet sind.

Nachdem uns bekannt ist, in welcher Größenordnung der Energieaustausch zwischen Meßzelle und Röhre ist, bleibt noch festzustellen, auf welche Weise die Röhre eine bedeutend größere Energie abgeben kann. Wir gelangen damit zur Behandlung der eigentlichen Verstärkerschaltungen⁴. Zwischen Anode und Stromquelle ist ein Widerstand (Arbeitswiderstand) eingeschaltet. Die Anode weist eine um das Spannungsgefälle U an R niedrigere

⁴ SCHINTLMEISTER, *Die Elektronenröhre als physikalisches Meßgerät*, Wien 1942; ROTHE-KLEEN, *Elektronenröhren als Anfangsstufenverstärker*, Leipzig 1948; VALLEY und WALLMANN, *Vacuum Tube Amplifiers*, Radiation Laboratory Series, New York/Toronto/London 1948.

Spannung auf als die Spannungsquelle. Sobald zufolge einer Gitterspannungsänderung der Anodenstrom eine Änderung erfährt, so ändert sich auch U . Das Voltmeter

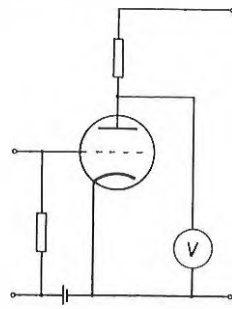


Abb. 6. Anodenverstärker

zwischen Kathode und Anode zeigt eine Spannungsänderung an, die größer ist als diejenige am Röhrengitter. Die angelegte Spannung ist also verstärkt worden. Diese Art eines Verstärkers wird als Anodenverstärker bezeichnet. Um die Spannungsänderung präziser erfassen zu können, schalten wir das Voltmeter so, daß es nur diese anzeigt. Im Prinzip haben wir eine Brückenschaltung vor uns.

Aus Gründen, die wir später erwähnen, wird R_1 sehr oft durch eine zweite Röhre ersetzt. In netzbetriebenen Geräten sind Batterien unerwünscht; die negative Vorspannung des Gitters wird durch einen Widerstand zwischen Kathode und negativem Anschluß der Spannungsquelle erzeugt.

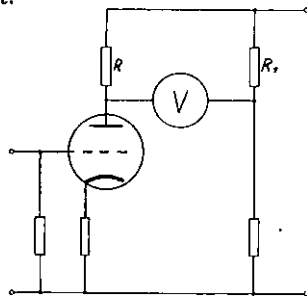


Abb. 7. Anodenverstärker in Brückenschaltung

Die von der Meßketten abgegebene Spannung ist eigentlich groß genug, um als solche direkt mit einem Drehspulinstrument gemessen werden zu können. Oft wird daher der Arbeitswiderstand der Röhre nicht an die Anode, sondern an die Kathode geschaltet (Abb. 8).

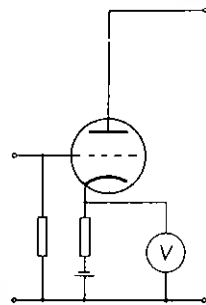


Abb. 8. Kathodenverstärker

Eine Spannungsänderung am Gitter wird vom Voltmeter nur als ein Teilbetrag von ihr angezeigt, d. h. eine Spannungsverstärkung wie im vorher erwähnten Fall des Anodenverstärkers findet nicht statt.

Auch hier wird in der Regel die schon erwähnte Brückenschaltung angewendet. Dieser Verstärker wird als Kathodenverstärker bezeichnet. Das Meßinstrument beider Verstärker verbraucht Energie, die von ihnen geliefert werden muß. Die Energieabgabe erreicht ein Optimum, wenn der Innenwiderstand des Verstärkers und der Widerstand des Meßinstrumentes in einem bestimmten Verhältnis stehen (1:1). Ohne näher den Begriff des Widerstandes des Verstärkerausganges zu erläutern, wollen wir festhalten, daß derjenige des Kathodenverstärkers bedeutend niedriger ist als derjenige des Anodenverstärkers. Der erstere paßt bedeutend besser zu den Widerständen der als Anzeige-Instrumente in der Regel verwendeten Drehspulinstrumente. Wir können ihn daher auch als typisches Gerät zur Anpassung eines hochohmigen Meßobjektes an ein relativ niederohmiges Meßinstrument auffassen. Das vorhin gegebene Zahlenbeispiel zur Erläuterung der Anpassung bezieht sich auf einen Kathodenverstärker. Je nach dem Energieverbrauch des Meßinstrumentes und der Größe der an den Verstärkereingang gelegten Spannung genügt oft der Einröhrenverstärker nicht. In solchen Fällen baut man den Verstärker mehrstufig.

Die besprochenen Verstärker sind sogenannte Gleichstromverstärker. Heute verlangt man von einem Potentialmeßinstrument meistens, daß es alle seine Betriebsspannungen dem Netz entnimmt, dessen Spannungen stets Schwankungen unterworfen sind. Das Gerät jedoch soll seine Anzeige dadurch nicht verändern, was soviel bedeutet, daß seine Betriebsspannungen absolut konstant sein müssen. Der Gleichspannungsverstärker ist in dieser Hinsicht viel empfindlicher als der Wechselspannungsverstärker.

Es ginge weit über den Rahmen dieses Vortrages hinaus, über die heute in Gleichstromverstärkern angewendeten Stabilisierungsmittel für die Betriebsspannungen zu berichten⁵. Außer den eigentlichen Stabilisierungsmitteln für die Betriebsspannungen wird auch oft noch der Verstärker selbst so gebaut, daß er weniger empfindlich gegen Spannungsschwankungen ist. Die schon erwähnte Zweiröhrenschtaltung ist z. B. eine solche Maßnahme. Sie hat jedoch den Nachteil, nur solange stabilisierend zu wirken, als die Röhren gleichmäßig altern, was in der Praxis selten zutrifft. Der Aufwand für die Stromversorgung und Stabilisierung ist meist größer als der für den Verstärker selbst. Ein Verstärker, wie wir ihn bis jetzt kennengelernt haben, kann als Nullinstrument in der POGGENDORFSchen Kompensationsschaltung verwendet werden, so daß mit ihr auch ohne weiteres hochohmige Elektroden gemessen werden können.

⁵ Electronic Eng. 21, 155 (1949); Philips Techn. Rdsch. 6, Heft 2, (Februar 1941).

Bedeutend beliebter ist heute das *direktzeigende Meßinstrument*. Der Zusammenhang zwischen Gitterspannung und Anodenstrom einer Röhre ist innerhalb eines gewissen Bereiches linear. Daher ist es möglich, mit Röhren ausgestattete – also elektronische – Potentialmeßgeräte als direktzeigende Instrumente zu bauen.

In vielen der im Handel erhältlichen Geräte ist die Linearisierung durch sogenannte Gegenkopplung verbessert (Abb. 9). Ein Teil (U_C) der verstärkten Ausgangs-

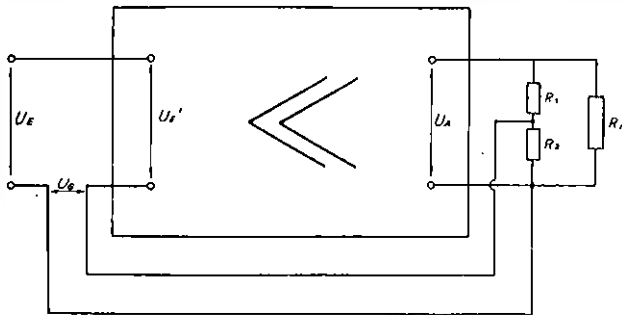


Abb. 9. Prinzip der Spannungsgegenkopplung

spannung U_A wird an den Verstärkereingang gelegt, d. h. der Eingangsspannung U_E entgegengeschaltet. Der Grad der Gegenkopplung ist durch das Widerstandsverhältnis R_1/R_2 gegeben. Die Gegenkopplung wirkt nicht nur linearisierend, sie erhöht auch den Eingangswiderstand des Verstärkers. Der Wechselstromverstärker wird durch sie auch stabilisiert. Ein direktzeigendes Meßgerät wird vorteilhaft mit Gegenkopplung ausgerüstet. Der Kathodenverstärker ist von sich aus sehr stark gegengekoppelt. Sehr oft angewendet werden auch teilweise kompensierende Geräte. Bei ihnen wird ein Teil der zu messenden Spannung kompensiert und nur der Rest gelangt zur direkten Anzeige.

Der Gleichspannungsverstärker ist noch stets das Sorgenkind vieler Konstrukteure, während der Wechselspannungsverstärker auf viel einfachere Weise stabil zu bekommen ist. Der Gedanke, die von den Meßketten gelieferte Gleichspannung vor der Verstärkung in eine Wechselspannung umzuformen, ist naheliegend. Es ist jedoch nicht einfach, einen solchen Umformer zu bauen, der auch an höchstohmigen Meßketten einwandfrei arbeitet, so daß noch die Mehrzahl der sich im Handel befindlichen pH-Meßgeräte mit Gleichstromverstärkern arbeiten.

Wir haben schon anfänglich festgestellt, daß ein modernes pH-Meßgerät die direkte Ablesung in pH-Einheiten erlaubt. Der Zusammenhang zwischen dem Potential der Meßkette und der Ionenkonzentration, also z. B. des pH-Wertes, ist durch das bekannte NERNSTsche Gesetz festgelegt. In ihm kommt auch die Temperatur vor, was soviel bedeutet, daß das an der Elektrode auftretende Potential nicht nur von der Ionenkonzentration, sondern auch von der Temperatur bestimmt wird. Bei einer Ionenkonzentrationsänderung um eine Zehner-

potenz, also z. B. um eine pH-Einheit, verändert sich das Potential bei 20 °C um 58,17, bei 50 °C um 64,12 mV. Ein in pH-Einheiten geeichtes Instrument kann entweder nur bei einer bestimmten Temperatur richtig messen oder es muß einen Temperaturkompensator enthalten, der erlaubt, die Instrumentenempfindlichkeit so zu verändern, daß die pH-Skala bei jeder Meßtemperatur richtig ist. Bei Laboratoriumsinstrumenten wird der Temperaturkompensator meistens von Hand bedient, während bei industriellen Anlagen Hand- oder automatische Kompensation angetroffen wird. Bei der letzteren befindet sich ein temperaturabhängiger Widerstand im Meßgut, der ein Schaltelement der Meßschaltung ist.

Um jedem Mißverständnis zu entgegnen, soll hier besonders betont werden, daß die Temperaturkompensation nur im besprochenen Sinn wirkt. Ionenkonzentrationsänderungen zufolge Temperaturwechsel des Meßgerätes werden nicht berücksichtigt, d. h. das Meßgerät mit Temperaturkompensation zeigt die bei der Meßtemperatur vorhandene Ionenkonzentration – oder besser Aktivität – an. Berichtigungsschaltungen, die den letztgenannten Wert stets auf eine festgelegte Temperatur korrigieren, können nur für eine bestimmte Substanz richtig sein. In der Praxis trifft man sie sehr wenig an.

Ein elektronisches Meßgerät moderner Bauart eignet sich meistens auch für industrielle Messungen. An seine Stabilität werden besonders hohe Anforderungen gestellt. Für die Betriebskontrolle werden selbstschreibende Apparate stets mehr eingesetzt. An Stelle des sonst üblichen Meßinstrumentes – oder neben dieses – tritt ein sogenannter Schreiber. Am verbreitetsten sind die Punkt- und Linienschreiber. Der eine enthält ein sehr empfindliches Drehspulmeßwerk. Periodisch wird der Zeiger durch einen Fallbügel auf ein Farbband gedrückt. Un-

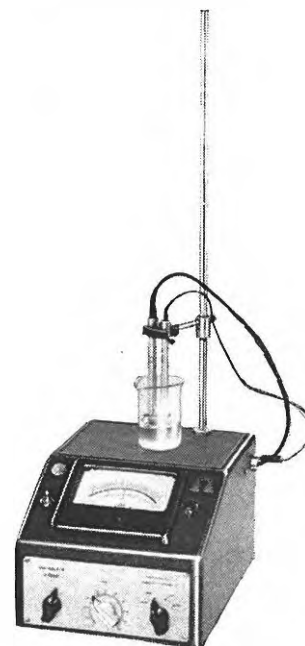


Abb. 10. pH-Meter Type E 150 A (Metrohm AG, Herisau)

ter diesem läuft das Registrierpapier durch. Die Punktfolge ist so gewählt, daß in der Regel eine Linie geschrieben wird. Der Punktschreiber braucht keine größere Energie als ein empfindliches Drehspulinstrument. Der Linienschreiber trägt auf dem Schreiber ein kleines Tintengefäß, das nach einer Seite kapillar ausmündet. Die Kapillare berührt das Registrierpapier sehr leicht, um darauf schreiben zu können. Es ist selbstverständlich, daß ein Linienschreiber eine bedeutend größere Energie braucht, da stets die Reibung der Kapillare auf dem Papier zu überwinden ist. Punktschreiber lassen sich als Mehrfachschreiber bauen, so daß mehrere Meßwerte in verschiedenen Farben aufgezeichnet werden. Die Meßwerte können gleicher oder verschiedener Art sein.

Mehrfachanlagen für pH-Registrierung können mit einem Verstärker auskommen. Synchron mit der Farbhandumschaltung läuft ein hochwertig isolierter Umschalter, der periodisch die Meßketten an den Verstärker anschaltet.

Eine große Bedeutung kommt heute der *selbsttätigen pH-Regelung* zu. Im Prinzip funktioniert sie so, daß, sobald eine Abweichung vom beliebig zu wählenden Sollwert eintritt, ein Ventil betätigt wird, das den Zufluß eines Stoffes freigibt, der den Sollwert wiederherstellt. Sobald dieser erreicht ist, schließt das Ventil wieder. Natürlich muß die Anlage so konstruiert sein, daß nicht schon durch eine geringe Sollwertabweichung das Ventil kräftig geöffnet wird und überdosiert. Eine solche Anlage käme ins Pendeln, sie ist labil. Es gibt in der Regelungs-

technik verschiedene Möglichkeiten, um dieses Pendeln zu verhindern. Meistens wird auf irgendeine Weise der Regelvorgang verzögert. So wird z. B. das Ventil nur durch Impulse betätigt. In der Impulswischenzeit bleibt das Ventil in seiner Lage stehen, unabhängig davon, ob eine Sollwertabweichung noch besteht oder nicht. Durch diese Maßnahme kann bei richtiger Wahl der Impulsdauer und Zwischenzeit eine Regelung aus dem labilen in den stabilen Zustand gebracht werden. Die Regeltechnik kennt noch weitere Mittel zur Stabilisierung eines Regelkreises.

Ein Regler muß dem Regelproblem stets angepaßt sein. Bei der pH-Regelung sind vor allem die anfallende Menge Säure oder Lauge, die zeitlichen Schwankungen, die Art der Substanz, ihre Pufferkapazität, der angestrebte Sollwert und die Regelgenauigkeit maßgebend. Mit diesen Hinweisen soll angedeutet werden, wie mannigfaltig das Regelproblem ist.

Selbstverständlich können mit den bis jetzt besprochenen Anlagen nicht nur pH-Werte, sondern auch Redoxpotentiale und rH-Werte sowie die Konzentration der verschiedensten Ionen gemessen, registriert und selbsttätig geregelt werden. Die notwendigen Voraussetzungen dafür sind heute geschaffen.

Chemische Reaktionen verlangen oft nicht die Konstanz einer der eben genannten Werte, sondern eine Veränderung nach festgelegtem Programm. Für solche Fälle leisten Programmregler außerordentlich gute Dienste. Für andere Regelaufgaben, wie z. B. Temperaturregelung, werden sie schon lange mit Erfolg verwendet.