

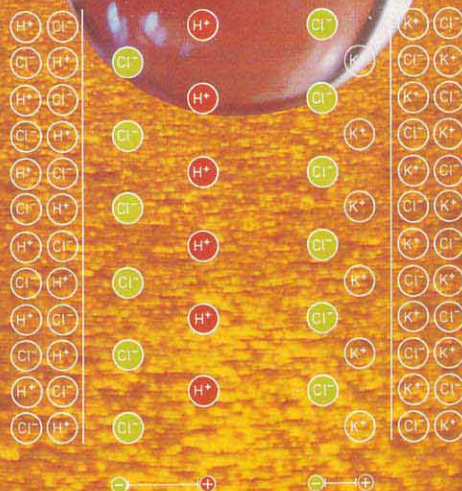
# LaborPraxis

# 6

Juni 1982  
6. Jahrgang  
VOGEL-VERLAG

Sonderdruck

Die richtige Lösung!  
Die Diffusionsspannung  
ist die häufigste Ursache,  
wenn Fehler bei der  
pH-Messung auftreten:  
Je höher die  
KCl-Konzentration im  
Bezugssystem, desto  
kleiner der Fehler!



# Störpotentiale am Diaphragma von Bezugselektroden

Der pH-Wert von Wasser ist eine wichtige Einflußgröße bei chemischen und biochemischen Reaktionen. In der chemischen Industrie ist daher die Messung des pH-Wertes ebenso wie die Temperaturmessung fester Bestandteil einer Anlage, um Reaktionsabläufe zu kontrollieren und zu steuern.

Die einfache Handhabung von pH-Einstabmeßketten mit modernen Digital-pH-Metern hat dazu geführt, daß in kleineren Betrieben und sogar im Haushalt bei anspruchsvollen Hobby-Aquarianern pH-Wert-Messungen durchgeführt werden.

Aber Vorsicht! Gerade digitale Anzeigen verführen zu einer Leichtgläubigkeit an den Meßwert. Die Beurteilung des Meßwertes auf Vertrauenswürdigkeit fällt selbst dem Fachmann schwer, der von der Existenz der Fehlerquellen weiß. Es sind Störpotentiale am Diaphragma in Lehrbüchern der physikalischen Chemie [1, 2] zwar exakt mathematisch definiert und beschrieben, die Möglichkeit zur Berechnung oder ein Gefühl für deren Größe wird jedoch nur selten vermittelt. Diese Lücke soll durch diesen Beitrag zumindest teilweise gefüllt werden.

Günter Tauber\*

## Einleitung

Bei der elektrochemischen Potentialmessung, Messung von pH-Wert, Redoxspannung, Ionenaktivität usw., wird stets die Spannung zwischen „zwei Punkten“ mit einer unsymmetrischen Meßkette gemessen. (Was will man auch mit einer symmetrischen Meßkette messen? Die Spannung ist immer  $U = 0$  mV.) Diese beiden Punkte sind die Eingangsbuchsen am Meßverstärker (pH-Meter) für Meß- und Bezugselektrode. Verfolgen wir einmal die Verbindung der beiden Punkte mit der Meßlösung am Beispiel einer pH-Meßkette mit Silber/Silberchlorid-Ableitsystemen:

Stecker, Kabel, Elektrodenkopf oder Stecker/Steckkopf, Übergang zum Platindraht, Einschmelzung in Glas, angeschmolzener Silberdraht. Stop. Bis hierher herrscht noch Symmetrie und der

Ladungstransport (Spannungsmessung ist immer mit Stromfluß verbunden!) wird im metallischen Leiter (1. Klasse) von Elektronen übernommen. Am Ableitsystem ändert sich nun der Leitungsmechanismus. Der Silberdraht taucht, mit Silberchlorid überzogen, in einen wässrigen Elektrolyt ein. Zwischen innerem und äußerem Ableitsystem fließen nur Ionen (Leiter 2. Klasse). Die unterschiedlichen Ionenleiter, die beide Ableitsysteme miteinander verbinden und den Stromkreis schließen, sollen nun aufgeführt werden:

AgCl-Überzug des Ableitsystems in der Bezugselektrode, KCl-Bezugselektrolytlösung, Diaphragma, Meßlösung, pH-Glasmembran, Innenpuffer der Glaselektrode, AgCl-Überzug des Innenableitsystems. Die Unsymmetrie zwischen Meßlösung, Ableitsystem der Bezugselektrode einerseits und Meßlösung/Innenableitsystem der Glaselektrode andererseits ist wohl recht deutlich.

Aus dieser Aufstellung erkennt man schon eine wichtige Aufgabe des Diaphragmas: Es muß die elektrolytisch leitende Verbindung zwischen Bezugselektrolyt und Meßlösung herstellen und zwar möglichst niederohmig. Eine weitere Aufgabe des Diaphragmas besteht darin, ein Eindringen von Meßlösung in

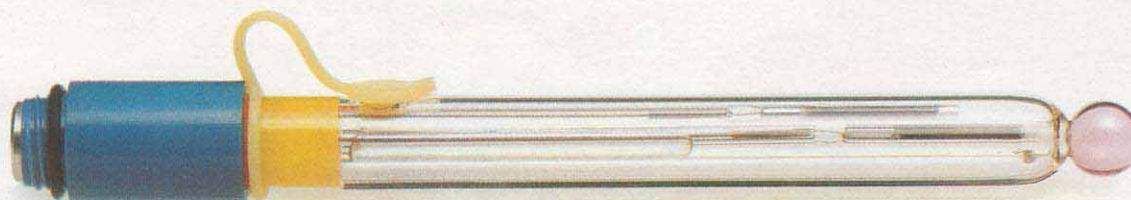
den Bezugselektrodenraum zu verhindern. Verdünnung oder Fremdionen können Stabilität und Temperaturgang des Ableitsystems drastisch verändern, wodurch eine weitere, unerwünschte Unsymmetrie hinzukäme. Als Materialien für Diaphragmen verwendet man poröse Keramikstifte, verzwirnte Platindrähte, Glasfritten, ungefettete Glasschliffe oder andere flüssigkeitsdurchlässige Materialien. Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Diaphragmen gehen aus dem weiteren Text hervor. An dieser Stelle muß aber die Tatsache hervorgehoben werden, daß an jedem Diaphragma zwei unterschiedliche Elektrolyte miteinander in Kontakt stehen. An dieser Kontaktfläche bildet sich die Diffusionsspannung als Störspannung aus.

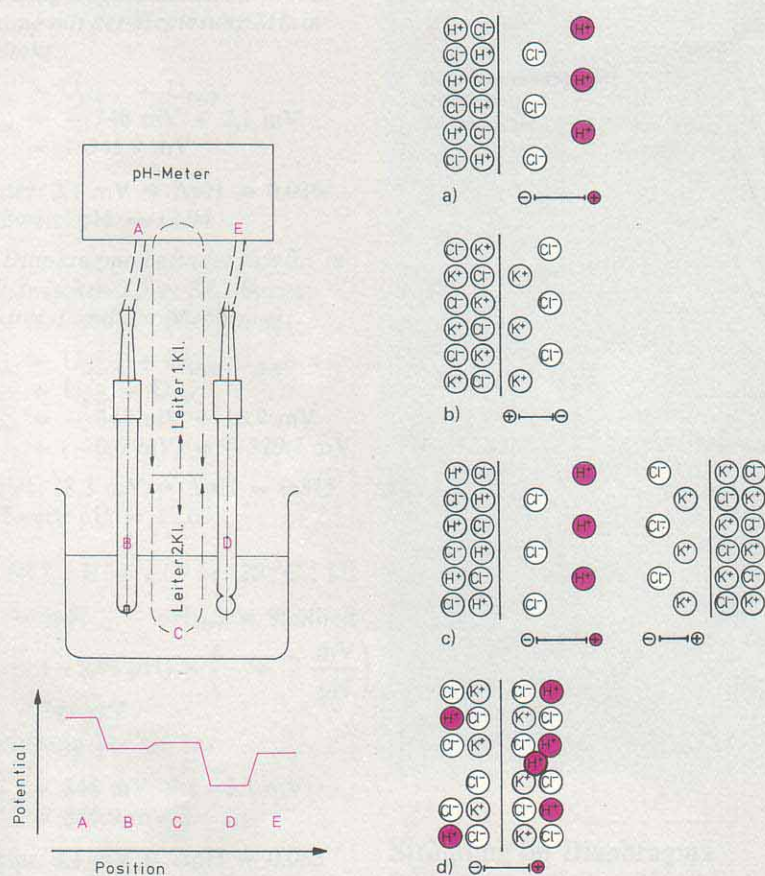
## Aufbau einer pH-Meßkette

Bild 1a und 1b zeigen den schematischen Aufbau einer pH-Meßkette und den Verlauf der wesentlichen Potentialsprünge. Die Positionen A bis E kennzeichnen die Potentiale von A = Verstärkereingang „Bezugselektrode“, B = Bezugselektrolyt, C = Meßlösung, D = Innenpuffer und E = Verstärkereingang „Meßelektrode“. Die Potentialdifferenzen bedeuten  $U_{AB}$  = Spannung der Bezugselektrode,  $U_{BC}$  = Störspannung am Diaphragma,  $U_{CD}$  = Spannung am pH-Glas durch pH-Wert-Unterschied zwischen Meßlösung und Innenpuffer – das erwünschte Meßsignal,  $U_{DE}$  (meist =  $U_{AB}$ ) = Spannung des Innenableitsystems und  $U_{AE}$  schließlich ist die meßbare Spannung, die am Verstärker anliegt.

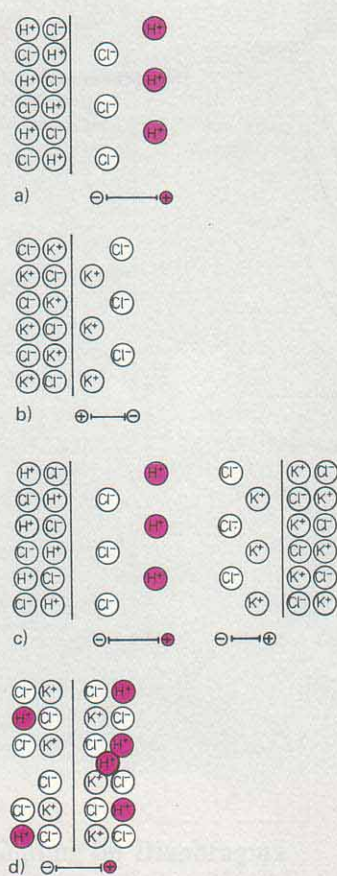
Bei idealen Meßketten, sogenannten symmetrischen Meßketten, ist  $U_{AB} = U_{ED}$  für alle Einsatztemperaturen. Bei idealen Messungen ist zusätzlich  $U_{BC} = 0$ . Beides trifft in der Praxis leider nur selten zu (z.B. wäre  $U_{BC} = 0$ , wenn man mit einer Mikro-Glaselektrode den pH-Wert des Bezugselektrolyten durch die Nachfüllöffnung hindurch messen wür-

\* Dr. G. Tauber, Schott-Geräte GmbH, Postfach 11 30, 6238 Hofheim/a. Ts.

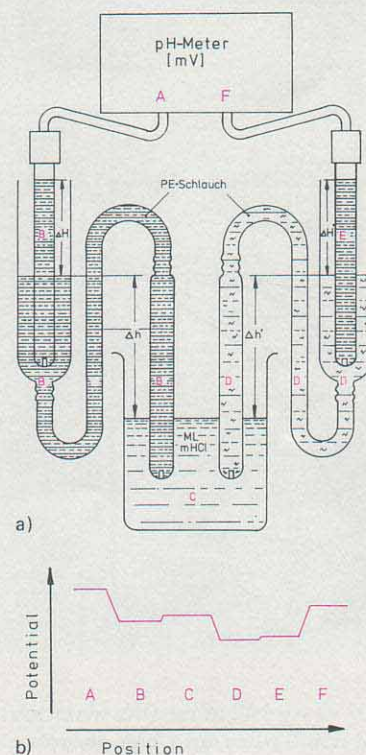




1 Schematischer Aufbau und Potentialverlauf durch eine pH-Meßkette



2 Entstehung der Diffusionsspannung



3 Versuchsaufbau zur Messung von Diffusionsspannungen und Potentialverlauf durch die Meßkette

de). Das eigentliche Meßsignal  $U_{CD}$  gelangt also immer um die Störspannung am Diaphragma  $U_{BC}$  reduziert zum Meßverstärker. Das stört besonders deshalb, weil  $U_{BC}$  in jeder Meßlösung verschieden groß sein kann und beim Eichen schon dem pH-Meter verfälschte Werte vortäuscht. Den größten Beitrag zur Störspannung am Diaphragma liefert meistens die Diffusionsspannung.

## Diffusionsspannung

Wie kommt sie zustande? Wie bereits erwähnt, stehen am Diaphragma zwei unterschiedliche elektrolytische Lösungen miteinander in Kontakt. Quer über die Kontaktfläche bildet sich die Diffusions- oder auch Kontaktspannung aus, deren Größe von Art und/oder Konzentration der gelösten Ionensorten in beiden Lösungen abhängt. Betrachtet man die ideale Kontaktfläche zwischen 0,1 n HCl links und destilliertem Wasser rechts, so beginnen die  $H^+$ - und  $Cl^-$ -Ionen der Salzsäure in das Wasser zu diffundieren (Bild 2a).

Da aber  $H^+$ -Ionen schneller diffundieren als  $Cl^-$ -Ionen, bildet sich auf der rechten Seite ein positiver Ladungsüberschuß aus. Das heißt, eine Diffusionsspannung  $U_{Diff}$  ist entstanden. Diese Diffusionsspannung kann aber nicht beliebig ansteigen, denn sie begrenzt sich

selbst. Das sich aufbauende elektrische Feld mit der positiven Seite rechts zieht die  $Cl^-$ -Ionen elektrostatisch an und stößt die  $H^+$ -Ionen ab. Durch dieses Gegenpiel von Ursache und Wirkung nimmt  $U_{Diff}$  einen Gleichgewichtswert an.

Ersetzt man links die 0,1 n HCl durch 0,1 m KCl-Lösung, geschieht qualitativ das gleiche. Allerdings diffundiert  $Cl^-$  schneller als  $K^+$ . Der Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit von  $Cl^-$  und  $K^+$  ist jedoch nur sehr gering. Es baut sich daher eine sehr kleine Diffusionsspannung auf mit dem negativen Vorzeichen rechts (Bild 2b).

Als nächstes soll eine 0,1 n HCl im Kontakt mit destilliertem Wasser und dieses mit einer 0,1 m KCl-Lösung stehen (Bild 2c).

Die beiden hintereinandergeschalteten Diffusionsspannungen addieren sich, und da ihre Polarität gleichgerichtet ist, steigt die resultierende Diffusionsspannung sogar dem Betrag nach.

Was geschieht nun, wenn die „Wasserschicht“ in Bild 2c entfernt wird und die 0,1 n HCl mit der 0,1 m KCl-Lösung in direktem Kontakt steht? Bild 2d stellt diesen Fall dar und veranschaulicht, warum die resultierende Diffusionsspannung kleiner wird als die beim Kontakt von 0,1 n HCl und  $H_2O$ . Die  $Cl^-$ -Ionen-

konzentrationen links und rechts der Kontaktfläche sind gleich groß; es besteht also für  $Cl^-$ -Ionen kein Anlaß zur Diffusion in eine bevorzugte Richtung. Die  $H^+$ -Ionen diffundieren dagegen überwiegend nach rechts und die  $K^+$ -Ionen überwiegend nach links. Es findet ein Kationenaustausch statt. Doch wegen der schnelleren Diffusion der  $H^+$ -Ionen bildet sich rechts ein positiver Ladungsüberschuß, welcher die negativen  $Cl^-$ -Ionen „hinter sich herzieht“. Da aber dort, wo der  $H^+$ -Ionenüberschuß entsteht, bereits reichlich  $Cl^-$ -Ionen zur Kompensation vorhanden sind, baut sich nur eine kleinere Spannung auf, als wenn die  $Cl^-$ -Ionen aus der HCl den gleichen langen Diffusionsweg wie die  $H^+$ -Ionen zurücklegen müßten.

KCl-Lösung eignet sich besonders gut als Kontaktelektrolyt, da die Diffusionsgeschwindigkeiten von  $K^+$  und  $Cl^-$  etwa gleich groß sind, und zwar innerhalb und außerhalb eines elektrischen Feldes.

Die Größe von Diffusionsspannungen hängt also von den an der Kontaktfläche vorhandenen Ionensorten und deren Konzentrationen ab. Da  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen schneller als alle anderen diffundieren, ist immer dann mit großen Diffusionsspannungen zu rechnen, wenn die Meßlösung stark sauer oder stark alkalisch ist. ▶

Tafel 1

| B         | C                                    | D                         | E                                | $\frac{U_{BE}}{mV}$                 |                               |                          |                              |        |          |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------|----------|
| 3,5 m KCl | $\frac{U_{BC}}{mV}$                  | X n Meßlsg.               | $\frac{U_{CD}}{mV}$              | $U_{CD} = U_{BE} + U_{DE} - U_{BC}$ | Y m KCl-Lsg.                  | $\frac{U_{DE}}{mV}$      | 3,5 m KCl                    | nach * | gemessen |
| + 16,6 –  | 1 n HCl                              | – 27,4 +<br>– 56,2 +<br>– | – 37,4 +<br>– 69 +<br>– 84,5 +   | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + | – 11 +<br>– 40,2 +<br>–  | – 21 +<br>– 53 +<br>– 69 +   |        |          |
| + 3,1 –   | 0,1 n HCl                            | – 9,7 +<br>– 26,8 +<br>–  | – 7,9 +<br>– 24,0 +<br>– 34,1 +  | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + | – 6,8 +<br>– 24,3 +<br>– | – 5 +<br>– 21,5 +<br>– 32 +  |        |          |
| + 1,4 –   | 0,01 nHCl                            | – 2,8 +<br>–<br>– 25,7 +  | – 1,7 +<br>– 9,4 +<br>– 15,8 +   | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + | – 1,6 +<br>–<br>– 25,3 + | – 0,5 +<br>– 9 +<br>– 15 +   |        |          |
|           |                                      |                           |                                  |                                     |                               |                          |                              |        |          |
| – 10,5 +  | 1 n NaOH                             | + 18,8 –<br>+ 45 –<br>–   | + 23,2 –<br>+ 50,1 –<br>+ 60,5 – | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + | + 8,1 –<br>+ 33,9 –<br>– | + 12,5 –<br>+ 39 –<br>+ 49 – |        |          |
| – 2,1 +   | 0,1 n NaOH                           | + 5,4 –<br>+ 18,9 –<br>–  | + 5,3 –<br>+ 18,2 –<br>+ 26,1 –  | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + | + 3,1 –<br>+ 16,2 –<br>– | + 3 –<br>+ 15,5 –<br>+ 23 –  |        |          |
| –         | 0,01 n NaOH                          | –<br>–<br>–               | –<br>–<br>–                      | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + |                          | + 1 –<br>+ 4 –<br>+ 8 –      |        |          |
|           |                                      |                           |                                  |                                     |                               |                          |                              |        |          |
| –         | 1 n H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | –<br>–<br>–               | –<br>–<br>–                      | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + |                          | – 6 +<br>– 26 +<br>– 38 +    |        |          |
| –         | 0,1 n H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | –<br>–<br>–               | –<br>–<br>–                      | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + |                          | – 1,5 +<br>– 11 +<br>– 17 +  |        |          |
| –         | 0,01 nH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | –<br>–<br>–               | –<br>–<br>–                      | 1,0<br>0,1<br>0,01                  | – 0,2 +<br>– 0,6 +<br>– 1,0 + |                          | – 0 +<br>– 2,5 +<br>– 4 +    |        |          |

\* Werte nach Milazzo [2]

Tafel 2

| Y m KCl    | 0,01 bis 1,0 n Meßlösung           |                                           |                                    |                                           |                                    |                                           | Diaphragma-Typ |
|------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|----------------|
|            | NaOH                               |                                           | HCl                                |                                           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>     |                                           |                |
|            | $\frac{\Delta \bar{U}}{\text{mV}}$ | $\frac{\Delta U_{\text{max}}}{\text{mV}}$ | $\frac{\Delta \bar{U}}{\text{mV}}$ | $\frac{\Delta U_{\text{max}}}{\text{mV}}$ | $\frac{\Delta \bar{U}}{\text{mV}}$ | $\frac{\Delta U_{\text{max}}}{\text{mV}}$ |                |
| 1 m KCl    | −0,2                               | −0,5                                      | −6,5                               | −15                                       | −0,3                               | −1                                        | Keramik        |
|            | −0,2                               | −0,5                                      | 0,7                                | 1                                         | 0,5                                | 0,5                                       | Platin         |
|            | −1,8                               | −4                                        | 0,2                                | 0,5                                       | −0,2                               | 0,5                                       | Schliff        |
| 0,1 m KCl  | −2,2                               | −7                                        | 2,2                                | 3,5                                       | 1                                  | 1                                         | Keramik        |
|            | −4                                 | −9                                        | 2,7                                | 3                                         | 1,3                                | 1,5                                       | Platin         |
|            | −0,3                               | −3                                        | 2,7                                | 3                                         | 0,1                                | 1,5                                       | Schliff        |
| 0,01 m KCl | −0,7                               | −1                                        | 2,3                                | 3                                         | 1,7                                | 2                                         | Keramik        |
|            | −0,2                               | −2,5                                      | 2                                  | 3                                         | 0                                  | −1                                        | Platin         |
|            | −0,2                               | −7,5                                      | −7,7                               | −10                                       | −6,3                               | −12                                       | Schliff        |

## Experimentell

lassen sich sogenannte Überführungszahlen ermitteln, aus denen man Diffusionsspannungen berechnen kann. Diffusionsspannungsdifferenzen können aber auch mit Hilfe des Versuchsaufbaus nach Bild 3a recht einfach experimentell bestimmt werden. Bild 3b zeigt den Potentialverlauf durch die Meßkette mit Positionsangaben wie in Bild 3a. Es be-

deuten: A = Verstärkereingang „Bezugs-elektrode“, B = 3,5 m KCl-Bezugs-elektrolyt, C = X n Meßlösung, D = Y m KCl-Schlüsselelektrolyt, E = 3,5 m KCl-Bezugs-elektrolyt und F = Verstärkereingang „Meßelektrode“.

$U_{AB} = U_{EF}$  sind die Spannungen der beiden identischen Bezugselektroden. Die weiteren Potentialsprünge sind die Diffusionsspannungen an den Kontaktflächen 3,5 m KCl // Meßlösung =  $U_{BC}$ ,

Meßlösung // Y m KCl-Lösung =  $U_{CD}$  und Y m KCl-Lösung // 3,5 m KCl-Lösung =  $U_{DE}$ .

Die Diffusionsspannungsdifferenzen  $U_{BE} (= U_{AF})$  wurden für X = 1,0; 0,1 und 0,01 molare KCl-Lösungen bei Zimmer-temperatur gemessen. Die Meßwerte sind in Tafel 1 den berechneten Werten nach Milazzo [2] gegenübergestellt. Die Meßwerte für  $U_{CD}$  berücksichtigen die berechneten Diffusionsspannungen  $U_{BE}$ ,  $U_{BC}$  und  $U_{DE}$  nach Milazzo. Die Vorzeichen neben den Zahlenwerten geben die Polarität der Lösungen entsprechend links und rechts der Kontaktflächen an. In der Tafel 1 sind die mit zwei Glasfritten-Diaphragmen erhaltenen Meßwerte aufgeführt, da diese die geringsten Schwankungen aufwiesen. Selbst bei Änderung des hydrostatischen Überdrucks im Bereich von 10 bis 100 m Wassersäule wurden Abweichungen von weniger als  $\pm 1$  mV beobachtet.

Die mittleren und maximalen Abweichungen der Meßwerte mit anderen Diaphragmen gemessen im Vergleich zu denen der Glasfritte sind in Tafel 2 wiedergegeben. Als besonders kritisch hat sich das Schiffdiaphragma herausgestellt, an dem je nach „Sitz“ des Schiffs (mehr oder weniger fest angedrückt) sehr unterschiedlich große Störspannungen auftraten.

Bild 4 stellt die Diffusionsspannungen ( $U_{Diff} = U_{BE}$ ) in Abhängigkeit von der Normalität von Salzsäure und Natronlauge grafisch dar. Die relativ kleinen Diffusionsspannungen, die beim Kontakt mit 3,5 m KCl-Lösung auftraten, verursachen in den meisten Fällen einen vernachlässigbaren Fehler bei pH-Messungen. Verringert sich jedoch die KCl-Konzentration an der Kontaktfläche, z.B. durch Eindringen von sehr verdünnten Meßlösungen wie Badewasser, Abwasser etc. in das Diaphragma, können größere Meßfehler auftreten. Diese ungünstigen Meßbedingungen entstehen vorwiegend durch ungenügenden Überdruck auf dem Bezugselektrolyten und bei Verwendung von Gel-Elektrolyten, vorzugsweise an sehr feinporigen Keramikdiaphragmen.

Wie groß nun der Einfluß der Diffusionsspannung auf den Fehler bei pH-Messungen ist, zeigen die nachfolgenden Beispiele.

## Beispiele für pH-Messungen

in 0,1 n NaOH und 0,1 n HCl mit einer pH-Meßkette mit Nullpunkt bei  $pH_{NP} = 7,00$  und theoretischer Steilheit. Hier wird gleichzeitig die Anwendung der Tafel 1 auf praktische Meßprobleme deutlich:

$$\begin{aligned}
 1. \ 0,1 \text{ n NaOH, } pH &= 12,98 \text{ bei } 20^\circ \text{C} [3] \\
 U_{\text{theor.}} &= (pH_{ML} - pH_{NP}) \times \text{Steilheit} \\
 &= 5,98 \text{ pH} \times (-58,17) \frac{\text{mV}}{\text{pH}} \\
 &= -348 \text{ mV}
 \end{aligned}$$

- a) Am Diaphragma stehen 3,5 m KCl-Lösung mit der Meßlösung ML in Kontakt:

$$\begin{aligned}U_{\text{gem.}} &= U_{\text{theor.}} + U_{\text{Diff}} \\U_{\text{gem.}} &= -348 \text{ mV} + 2,1 \text{ mV} \\&= -345,9 \text{ mV}\end{aligned}$$

Fehler:  $2,1 \text{ mV} \triangleq \Delta \text{pH} = 0,036$   
Meßwert:  $\text{pH} = 12,94$

- b) Im Diaphragma befindet sich 0,1 m KCl zwischen 3,5 m KCl-Bezugselektrolyt und der Meßlösung:

$$\begin{aligned}U_{\text{gem.}} &= U_{\text{theor.}} + U_{\text{Diff}} + U_{\text{Diff}} \\&= U_{\text{CD}} + U_{\text{DE}} \\U_{\text{gem.}} &= -348 \text{ mV} + 18,9 \text{ mV} \\&\quad + (-0,6 \text{ mV}) = -329,7 \text{ mV}\end{aligned}$$

Fehler:  $18,3 \text{ mV} \triangleq \Delta \text{pH} = 0,315$   
Meßwert:  $\text{pH} = 12,67$

2. 0,1 n HCl,  $\text{pH} = 1,09$  bei  $20^\circ \text{C}$  [3]

$$\begin{aligned}U_{\text{theor.}} &= (\text{pH}_{\text{ML}} - \text{pH}_{\text{NP}}) \times \text{Steilheit} \\&= (-5,91 \text{ pH}) \times \left(-58,17 \frac{\text{mV}}{\text{pH}}\right) \\&= 344 \text{ mV}\end{aligned}$$

- a) Bedingung wie bei 1a)

$$\begin{aligned}U_{\text{gem.}} &= 344 \text{ mV} + (-3,1 \text{ mV}) \\&= 340,9 \text{ mV}\end{aligned}$$

Fehler:  $3,1 \text{ mV} \triangleq \Delta \text{pH} = 0,053$   
Meßwert:  $\text{pH} = 1,14$

- b) Bedingung wie bei 1b)

$$\begin{aligned}U_{\text{gem.}} &= 344 \text{ mV} + (-26,8 \text{ mV}) \\&\quad + (-0,6 \text{ mV}) = 316,6 \text{ mV}\end{aligned}$$

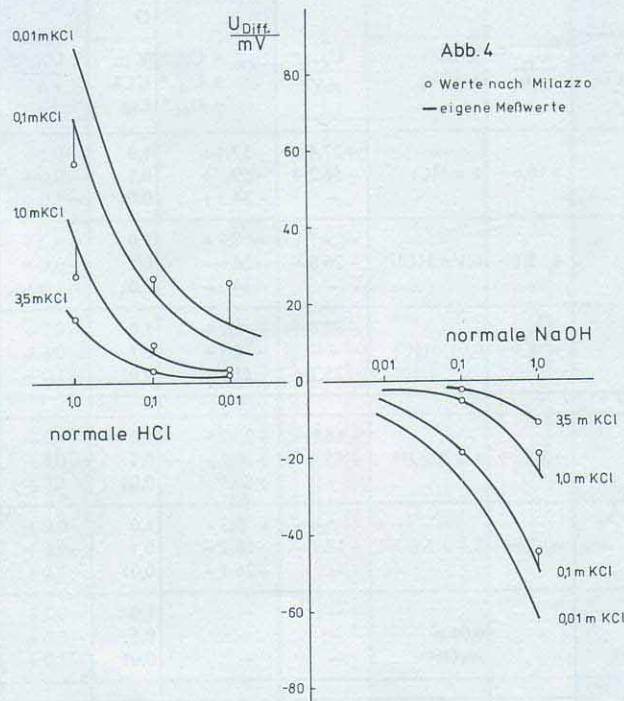
Fehler:  $27,4 \text{ mV} \triangleq \Delta \text{pH} = 0,471$   
Meßwert:  $\text{pH} = 1,56$

Die Polarität von  $U_{\text{Diff}}$  ergibt sich stets durch die Richtung vom Bezugssystem zur Meßlösung. Bei geringer Steilheit der Meßkette vergrößert sich der tatsächliche Fehler noch.

Bei der pH-Messung in 0,1 n HCl wird der Meßfehler etwa verzehnfacht, wenn der Bezugselektrolyt im Diaphragma sich auf 0,1 molar an KCl verdünnt hat. Dieser Fall kann leicht bei der Verwendung von Gel-Elektrolyten eintreten, da die Ausflußgeschwindigkeit verschwindend klein ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit im Gel ist dagegen im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten praktisch unverändert [4]. Es muß auch noch berücksichtigt werden, daß die Geometrie der Kanäle im Diaphragma einen Einfluß auf die Rückdiffusion und Vermischung ausübt. Bei Sinterwerkstoffen wie Keramik und Glasfritte sind in den Ecken und Winkeln der Kanäle die Strömungsverhältnisse undefiniert. Dadurch wird eine Verdünnung des Elektrolyten im Diaphragma begünstigt. Bei einer einzigen Kapillare oder näherungsweise auch beim Platindiaphragma liegen wohldefinierte Strömungsverhältnisse vor. Verdünnung der KCl-Lösung und Rückdiffusion sind hier vernachlässigbar.

#### 4

Diffusionsspannungen bei verschiedenen Kontaktflächen



### Strömung im Diaphragma

Der Elektrolytausfluß aus dem Diaphragma in die Meßlösung ist also eine wichtige Voraussetzung zur Ausbildung einer kleinen und reproduzierbaren Diffusionsspannung. Mit dem Elektrolytausfluß, also einer Strömung im Diaphragma ist aber eine weitere Störspannung verbunden: Es entstehen Strömungspotentiale an Grenzflächen, an denen ein Elektrolyt vorbeiströmt. Man kann sich deren Entstehung so erklären, daß z.B. an den inneren Oberflächen im Kapillarsystem des Diaphragmas eine bestimmte Ionensorte bevorzugt absorbiert. Sind dies Kationen, so wird durch vorbeiströmenden Elektrolyt ein Teil der zur Lösung gerichteten Anionen mit ihrer Ladung verschoben. Mit dieser Ladungstrennung ist die Ausbildung einer Spannung verbunden, die als Fehler in die Messung mit eingeht. Über die Größe dieser Störspannung ist recht wenig bekannt. Es ist aber einleuchtend, daß die Größe solcher Strömungsspannungen mit der spezifischen inneren Oberfläche zunimmt. Ferner spielen die Geometrie der Kanäle und natürlich das Material des Diaphragmas eine wesentliche Rolle bei der Wechselwirkung mit dem strömenden Elektrolyten.

### Fazit:

Die pH-Messung im Bereich von  $\text{pH} = 1$  bis  $\text{pH} = 13$  ist bei richtiger Handhabung der pH-Meßkette problemlos. Außerhalb dieses Bereiches und bei unsachgemäßer Handhabung der Meßketten können je-

doch sehr unterschiedlich große Meßfehler auftreten, und zwar meist durch Störspannungen am Diaphragma.

Diffusionsspannungen entstehen an jedem Diaphragma von Bezugselektroden und stellen die größte Fehlerquelle bei pH-Messungen dar. Im stark sauren Bereich ist der tatsächliche pH-Wert normalerweise niedriger und im stark alkalischen Bereich höher als der angezeigte Wert. Der Meßfehler kann aber sehr klein gehalten werden, wenn möglichst hochkonzentrierte KCl-Lösungen als Bezugs- oder Schlüsselelektrolyt verwendet wird. Dabei sollte stets die KCl-Lösung durch das Diaphragma in die Meßlösung fließen und nie umgekehrt, um Strömungsspannungen und Vergiftungen des Bezugssystems zu vermeiden. Aber auch Gel- und Pastenelektroden haben sich bei großer Langzeitstabilität und sehr geringem Wartungsaufwand bewährt, wenn sie in einem Elektrolytschlüsselsystem mit 3,5 m KCl-Lösung eingesetzt werden und nicht mit der Meßlösung direkt im Kontakt stehen.

### Schrifttum

- [1] Brdicka, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.
- [2] Milazzo, G.: Elektrochemie, Springer-Verlag, Wien 1952.
- [3] Petersen, O.: Chemie-Ingenieur-Technik, Heft 1/2 (1968), Seite 76–79.
- [4] Galster, H.: in GIT 24 (1980) 744–745.