

Zeitschrift: Schweizerische Bauzeitung
Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine
Band: 117/118 (1941)
Heft: 4

Artikel: Bedeutung und Messung der Wasserkraft-Ionen-Konzentration
Autor: Neuweiler, N.G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-83488>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.01.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

INHALT: Bedeutung und Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. — Festigkeit und Berechnung der Schweissverbindungen. — Das Konservatorium für Musik in Bern. — Aktuelle Strassenbau-Fragen. — Erdbebenwirkung auf Hochbauten. — Mitteilungen: Das Benzin-Einspritzsystem «Scintilla». Die Technik der Spreng- und Zündmittel. Bombardierungsleistung und Flugstrecke. Druckregelung des Blutkreislaufs.

Das Stadtarchiv Zürich. Das Alkatonwerk in Ems (Graubünden). Konservierte Schneeflocken. Internationale permanente Baufach-Ausstellung. Bau der Sustenstrasse. — Nekrologe: Heinrich Mayer. Alfred Wolgensinger. — Wettbewerbe: Abdankungshalle und Verwaltungsgebäude im Bremgarten-Friedhof in Bern. — Literatur: Alte Bündner Bauweise und Volkskunst. Graph. Untersuchung von Fangdämmen und Ankerwänden.

Band 118

Der S. I. A. ist für den Inhalt des redaktionellen Teils seiner Vereinsorgane nicht verantwortlich. Nachdruck von Text oder Abbildungen ist nur mit Zustimmung der Redaktion und nur mit genauer Quellenangabe gestattet

Nr. 4

Bedeutung und Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration

Von Dipl. Ing. N. G. NEUWEILER, Genf

Schon gegen Ende des 19. Jahrhunderts hatte der schwedische Gelehrte Arrhenius, gestützt auf Beobachtungen des osmotischen Druckes in Lösungen von Säuren, Basen und Salzen die Hypothese aufgestellt, dass solche Lösungen sich in dissoziiertem Zustand befinden, d. h. dass sich in der Lösung gleichzeitig positiv und negativ geladene Ionen befinden. Diese Hypothese führte nachträglich zu der Erkenntnis, dass die Wasserstoffionen eine wesentliche Rolle bei der Abwicklung vieler biologischer und chemischer Prozesse spielen. Es wurde ferner gefunden, dass die Wasserstoffionenkonzentration pH als Index für die sich vollziehende Reaktion dienen kann, wobei die Wasserstoffionen selber an der Reaktion aktiv nicht beteiligt sind. Heutzutage ist die Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration für die verschiedensten industriellen Betriebe voll erkannt worden.

Dissoziiert reines Wasser, so ist die gleiche Anzahl Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen vorhanden und das Wasser ist «neutral». Die Konzentration der H^+ und OH^- Ionen in reinem Wasser und neutralen Lösungen ist je 10^{-7} oder $0,0000001$ Mol pro l^1) bei $+ 22^\circ C$. Da es umständlich ist, einen negativen Exponenten oder eine mit vielen Nullen behaftete Dezimalzahl zur Bezeichnung solcher Konzentrationen zu verwenden, wurde allgemein vereinbart, den absoluten Wert des Exponenten als Basis der pH-Skala zu gebrauchen. So haben neutrale Lösungen ein $pH = 7$ statt 10^{-7} Mol/l.

Mathematisch ausgedrückt ist pH der Logarithmus des reziproken Wertes der Wasserstoff-Ionen-Konzentration:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad pH = -\log [H^+]$$

Wenn z. B. Salzsäure HCl dissoziiert in H^+ und Cl^- Ionen, so ist die Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängig vom Dissoziationsgrade. Ähnlich bilden sich bei Dissoziation einer Base NaOH Na^+ und OH^- Ionen. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, dass für saure Lösungen pH zwischen 0 und 7 liegt, hingegen für alkalische Lösungen zwischen 7 und 14.

Die gewählte pH Skala hat verschiedene nicht zu unterschätzende Vorteile und kann sinngemäss verwendet werden, sogar wenn man nicht genau weiss, wie eigentlich die Skala abgeleitet wurde, ähnlich wie man z. B. mit der Celsius-Skala Temperaturmessungen vornehmen kann ohne zu wissen, was $1^\circ C$ bedeutet. Die Einfachheit der pH-Bezeichnung ermöglicht es, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration in industriellen Betrieben zu messen und die Resultate praktisch zu verwerten. Es muss nur stets im Auge behalten werden, dass bei einer Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration um das Zehnfache der pH-Faktor sich bloß um eine Einheit erhöht. Praktisch gesprochen ist eine Lösung mit $pH = 4$ zehnmal so sauer wie eine solche mit $pH = 5$. Es muss sofort hervorgehoben werden, dass die Zahl pH die Anzahl der tatsächlich dissoziierten Wasserstoff-Ionen angibt; saure Lösungen sind aber bekanntlich nicht vollständig dissoziiert. In Salzsäure ist z. B. nur ein Teil des Wasserstoffes in Ionenform vorhanden, während der Rest durch Chlor gebunden ist, jedoch zur Ionisation unter günstigen Bedingungen zur Verfügung steht. pH kann somit als die augenblickliche «Säure» einer Lösung betrachtet werden, die sich durch den Einfluss verschiedener Faktoren verändern kann.

Die Temperatur beeinflusst die Ionisation einer Lösung beträchtlich, und hat daher ebenfalls einen Einfluss auf den pH-Wert. Wie bereits erwähnt, ist die Wasserstoff-Ionen-Konzentration von reinem Wasser bei $+ 22^\circ C$ $1 \cdot 10^{-7}$ Mol/l, bei

¹) 1 Mol = 1 Gramm-Atom bzw. 1 Gramm-Molekül H bzw. OH.

$+ 100^\circ C$ bereits $6,07 \cdot 10^{-7}$ Mol/l. Daher ist es unbedingt notwendig, den Temperaturfaktor bei der Berechnung von pH zu berücksichtigen. Die Behandlung von Kessel-Speisewasser gestützt auf Angaben bei $+ 22^\circ C$ wäre z. B. ungenügend, wenn man die Vergrößerung des pH-Wertes bei der Kessel-Betriebs-Temperatur nicht berücksichtigen würde.

Eine für einen Industrie-Prozess verwendete Lösung kann einen gewissen Widerstand gegen die Veränderung des pH-Wertes leisten durch Zugabe von Säuren oder Basen. Dieser Widerstand wird Pufferwirkung genannt. Essigsäure und Natriumazetat üben z. B. eine solche Pufferwirkung aus, und können bis zu gewissen Grenzen Säuren und Basen neutralisieren. Eine Mischung, die gleichwertige Mengen von Essigsäure und Natriumazetat enthält, kann als Beispiel einer Pufferwirkung dienen, wenn eine Säure oder Base hinzugefügt wird. Wird Salzsäure zugegeben, so bleibt das sonst stark ionisierbare HCl nicht als solches, sondern verwandelt einen Teil des Natriumazetats in nur gering ionisierbare Essigsäure; der somit hinzugefügte Wasserstoff wird in molekularer Bindung beibehalten und ist nicht ionisiert, somit wird keine Änderung des pH-Wertes hervorgerufen.

Es muss ferner hervorgehoben werden, dass eine solche Pufferwirkung begrenzt ist und von der Menge der vorhandenen Puffersubstanzen wie auch von der Konzentration der zugefügten Säure oder Base abhängt. Die Pufferwirkung hängt ferner ab vom Typ und Konzentration des Grundstoffes, dem pH-Bereich, in dem die Pufferwirkung erfolgt, und von der Beschaffenheit der Säure oder Base. Es folgt, dass die gleiche Lösung eine starke oder schwache Pufferwirkung ausüben kann. Substanzen wie Karbonate, Borate, Phosphate, Azetate, Zitate usw. üben in ganz verschiedenen pH-Bereichen eine Pufferwirkung aus. Bei gewissen Prozessen wird diese Pufferwirkung ausgenützt, um ein ganz bestimmtes pH aufrecht zu erhalten. Wird eine Puffersubstanz zu einer Mischung zugefügt zwecks Aufrechterhaltung eines konstanten pH, so muss die Substanz in keiner Weise den Verlauf der Hauptreaktion stören.

Die Bedeutung der pH-Ueberwachung

Die Wichtigkeit der pH-Ueberwachung in chemischen Prozessen wird am besten an einem Beispiel illustriert. Die Herstellung von Brom erfordert eine genaue Dosierung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration während wenigstens zwei Stufen des Prozesses. Dem Seewasser wird Schwefelsäure bis zu einem bestimmten pH-Wert beigemischt, bevor die Zugabe von Chlor erfolgt. Die darauf folgende Behandlung mit einer Sodalösung erzeugt Natrium-Bromid-Bromat. Diese Mischung wird bei einem bestimmten pH-Wert mit Schwefelsäure behandelt, um freies konzentriertes Brom zu erzeugen. Die Bromproduktion ist einer der ersten Prozesse, wo die pH-Ueberwachung sich als absolut notwendig herausstellte.

Unter den Faktoren, die entscheidend durch den pH-Wert beeinflusst werden, seien folgende genannt: Adsorption, Absorption, Kristallisation, Filtration, Korrosion, Ausscheidung, Korngrösse, Koagulation. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration beeinflusst die Geschwindigkeit und Vollständigkeit vieler chemischer Reaktionen. Einige industrielle Prozesse, die unter ganz bestimmter Wasserstoff-Ionen-Konzentration verlaufen, sind in Tabelle 2 angegeben, wo man ebenfalls die optimalen pH-Werte ablesen kann. Die richtige Dosierung von pH trägt nicht nur wesentlich zum Gelingen des Prozesses bei, sondern ist noch von grosser wirtschaftlicher Bedeutung. Bei vielen industriellen

Tabelle 1: Vergleich von pH, pOH und Ionen-Konzentration bei $+ 22^\circ C$

	← Starke Säure				Neutrale Lösung						Starke Base →				
$[H^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Tabelle 2: pH-Bereiche für verschiedene Prozesse

Industrie	Prozess	pH-Bereich
Metallüberzüge	Nickel-Bad	5,2 bis 6,8
	Zink-Bad	4 bis 5
Textil-Industrie	Baumwollen-Reinigung	11 bis 13
	Bleichen von Baumwolle	8 bis 10
	Bleichen von Wolle	6,5 bis 11,5
Papier-Industrie		4 bis 6,5
Leder-Industrie	Hautreinigung	5,5 bis 6
	Gerben	3 bis 4
Brauerei		4,5
Wäscherei	Seifenbad	9 bis 12
	Spülen	7 bis 8,5
Bäckerei		7,1
Pharmazeutische Industrie	Kokain-Extrakt	4
Zucker-Industrie	Raffinationsprozess	> 6,8

Prozessen wirkt sich eine genaue pH-Ueberwachung aus in der Verbesserung der Qualität des Produktes, höherer Produktion, Gleichmässigkeit des Erzeugnisses, niedrigeren Kosten, Ausschaltung von Ausschuss und in der Verhinderung von Korrosion.

Allein in Amerika waren schon im Jahre 1937 etwa 350 automatische pH-Reguliereinrichtungen im Betrieb, wobei allein auf die Zuckerindustrie etwa 225 Anlagen entfallen. Der Rest wurde in Papierfabriken, Wasserreinigungsanlagen usw. verwendet. Die genannten Zahlen beziehen sich lediglich auf automatische Industrie-pH-Anlagen und schliessen Laboratoriumseinrichtungen nicht ein. Seit 1937 ist eine grosse Anzahl weiterer pH-Anlagen montiert worden, wobei in vielen Fällen von der Glaselektrode Gebrauch gemacht worden ist.

Die Bestimmung von pH

Bei der Bestimmung von pH muss man zwischen zwei grossen Gruppen von Methoden, die prinzipiell verschieden sind, unterscheiden: a) kolorimetrische, b) elektrometrische Bestimmung. Die erstgenannte hat wesentlich dazu beigetragen, unsere heutigen Kenntnisse bezüglich der Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf eine hohe Stufe zu bringen und den Wert der pH-Messung richtig zu erkennen. Die kolorimetrische Methode ist besonders geeignet für Gebiete, wo eine genaue pH-Messung nicht wesentlich ist und wo die Apparatekosten gering sein müssen. Die Genauigkeit kann bei dieser Methode nicht grösser als 0,2 pH sein. Es kann jedoch keine scharfe Begrenzung zwischen dem Anwendungsbereich der kolorimetrischen und der elektrometrischen Methode gezogen werden, da alle Anwendungsgebiete ihre eigenartigen Probleme besitzen. Allerdings ist die kolorimetrische Methode dort nicht anwendbar, wo eine registrierende Apparatur benötigt wird: in solchen Fällen ist nur die elektrometrische Methode möglich, die sich als sehr anpassungsfähig erwiesen hat.

Die kolorimetrische Bestimmung von pH

Wie das Wort «kolorimetrisch» aussagt, ist diese Methode auf der Farbenänderung gewisser Indikatoren begründet. Diese Indikatoren sind organische, schwach saure oder alkalische Farbstoffe, die einer Farbenänderung unterliegen, falls sie sich in einer Lösung befinden, die aus einem pH-Bereich in einen andern übergeht. Jeder Indikator ist für einen ganz bestimmten pH-Bereich geeignet, in welchem die zwei Farben sich zeigen, und die am besten geeigneten Indikatoren sind jene, die einen möglichst kleinen pH-Bereich umfassen. Der durchschnittliche Bereich eines brauchbaren Indikators beträgt etwa 1,5 pH-Einheiten, d. h. dass die Farbe sich vollständig innerhalb dieses Bereiches ändert. Heutzutage beruht die kolorimetrische pH-Bestimmung auf dem Vergleich der Farben, die hervorgerufen werden durch Hinzufügen einer bestimmten Menge des Indikators zu einem bestimmten Volumen einer unbekanntem Lösung und zu einer standardisierten Pufferlösung. Gewöhnlich werden diese Vergleichsfarben in geschlossenen Glasröhrchen für wiederholten Gebrauch geliefert. Statt flüssigen Vergleichsfarben werden ebenfalls gefärbte Glasplatten verwendet.

Die meisten kolorimetrischen pH-Bestimmungen werden mittels eines Block-Komparators durchgeführt, der in seiner ein-

fachsten Gestalt aus einem Holzblock mit drei Paar Bohrungen besteht. Diese dienen zur Aufnahme von Proberröhrchen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und den Farbenvergleichs-Normallösungen. Zu Vergleichszwecken sind Schlitze vorge-

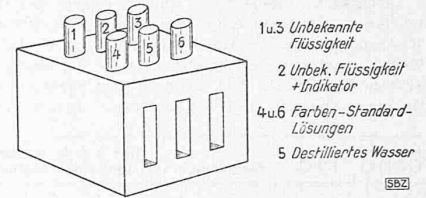


Abb. 1. Blockkomparator

sehen, durch die das Licht jeweils ein Paar Proberröhrchen durchdringt. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, sind die hinteren Proberröhrchen mit der unbekanntem Flüssigkeit gefüllt, mit einer ganz bestimmten Menge der Indikatorflüssigkeit im mittleren Proberröhrchen. In den beiden seitlichen vorderen Proberröhrchen werden verschiedene Farben-Standardlösungen gegeben, bis das durch die mittlere Gruppe von zwei Proberröhrchen durchgehende Licht die gleiche Farbe aufweist wie das linke oder rechte Paar, oder dann eine Zwischenstellung einnimmt.

Bequemlichkeitshalber wurden verschiedene Abarten des soeben beschriebenen Grundprinzips entwickelt. Der La Motte Roulette-Komparator verwendet Versuchsröhrchen, in Haltern befestigt, abwechselungsweise mit Röhrchen mit destilliertem Wasser; das ganze ist in einer Trommel montiert, in deren Axe sich eine tageslichtähnliche Lichtquelle befindet. Durch Drehen der Trommel werden die verschiedenen Farben-Standardlösungen nacheinander betrachtet und der Wert pH kann somit raschestens ermittelt werden. Der Taylor-Schieber-Komparator ist auf einem ähnlichen Grundprinzip aufgebaut, wobei die Proberröhrchen auf einem Schieber statt auf einer Trommel montiert sind. Der Hellige-Komparator verwendet Farbscheiben statt flüssige Standardlösungen, ist aber grundsätzlich mit den zwei erstbeschriebenen Modellen gleich.

Die kolorimetrische pH-Bestimmung ist mit grundsätzlichen Fehlern behaftet, u. a. durch die Verwendung von Indikatoren bei verschiedenen Temperaturen, auch entstehen Ungenauigkeiten durch die Anwesenheit von Salzen, die die Löslichkeit gewisser Indikatoren einschränken. Ferner entstehen Fehler infolge Beobachtung durch Flüssigkeitsschichten von verschiedener Dicke, infolge Vorhandensein von Kolloiden und Proteinen, die durch selektive Adsorption die Farbe beeinflussen können. Endlich sind subjektive Fehler zu erwähnen infolge verschiedener Abschätzung der Farben durch verschiedene Personen.

Für gewisse Untersuchungen, wo eine angenäherte Bestimmung des pH-Wertes genügt, können Indikator-Messstreifen, z. B. pH-Skala nach Nyberg²⁾, Universal-Indikatorpapier «Merck» (Darmstadt), «Lyphan» von Dr. G. Klotz, Leipzig (Vertr. f. d. Schweiz: Medicina S. A. Vaduz) und LPW-Peha-Papier³⁾, mit Vorteil verwendet werden. Solche Indikator-Messstreifen (Abb. 2) vereinigen die einfache Handhabung des Lackmuspapiers mit der Messgenauigkeit des Folienkolorimeters; sie enthalten Streifen von verschiedenen Farben, die die unveränderliche Vergleichsskala bilden. Der breite Streifen «I» ist der Indikator. Nach Eintauchen des Messstreifens in das Bad wird die veränderte Indikatorfarbe mit der Farbenskala verglichen. Den beiden andern Papier-Indikatorstreifen sind gedruckte Farbskalen beigegeben, nach denen kurze Zeit nach erfolgtem Eintauchen des Streifens in die zu bestimmende Lösung der pH-Wert abgelesen wird.



Abb. 2.

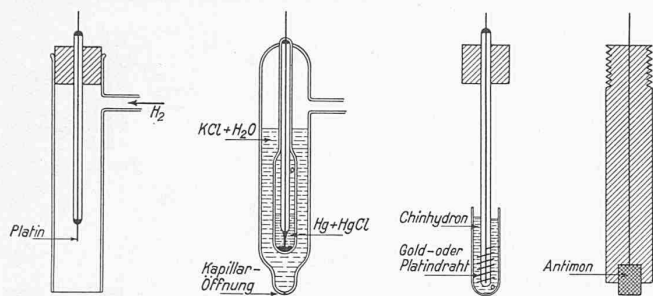
Die elektrometrische Bestimmung von pH

Die elektrometrische pH-Bestimmung⁴⁾ wird durch die Messung der elektromotorischen Kraft, die in einer elektrolytischen Zelle entwickelt wird, möglich. Die eine Elektrode ist dabei in die Lösung mit dem unbekanntem pH-Wert getaucht, die andere ist eine Standard-Bezugselektrode wie z. B. die Kalomel-Elektrode. Es ist unmöglich, das Potential einer einzigen Elektrode, d. h. zwischen dieser Elektrode und der Flüssigkeit zu messen, da, um den Messkreis zu schliessen, eine zweite Elektrode in die Flüssigkeit getaucht werden muss. Das so gemessene Potential ist die algebraische Summe beider. Eine Kombination der zwei Elektroden, die in die selbe Flüssigkeit eintauchen und eine Potentialdifferenz und somit einen Strom hervorrufen, sobald der Kreis geschlossen wird, wird Zelle genannt, und jede in die Flüssigkeit eintauchende Elektrode halbe Zelle oder einfach Elektrode.

²⁾ Zeitschrift f. Klin. Med., 113, 362 (1930).

³⁾ Zeitschrift für Elektrochemie, 42, No. 10, 736, 1936.

⁴⁾ Chemical Engineering Bd. 47, No. 8, S. 554-560, August 1940.



Schemata typischer Elektroden:

Abb. 3 Wasserstoff Abb. 4 Kalomel Abb. 5 Chinhydrone Abb. 6 Antimon

Ein Voltmeter ist für die Potentialmessung deshalb nicht verwendbar, weil, um ein solches Voltmeter zu betätigen, Strom durch das Instrument fließen müsste. Der durchgehende Strom beeinflusst aber die Spannungsangabe des Voltmeters infolge Polarisationswirkung der Elektroden. Die stromlose Spannungsmessung wird durch das Potentiometer ermöglicht. Instrumente, die lediglich für die pH-Messung bestimmt sind, werden meistens mit Handregulierung ausgerüstet und sind so einfach wie möglich gestaltet. Für pH registrierende und regelnde Instrumente wird automatischer Potentiometer-Ausgleich verwendet.

Bezugselektroden

Da, wie bereits erwähnt, es unmöglich ist, das absolute Potential einer einzigen Elektrode zu messen, musste eine Elektrode als Bezugselektrode verwendet und ein beliebig festgelegter Nullpunkt für diese angenommen werden. Die normale Wasserstoff-Elektrode mit ihrem willkürlich gewählten Nullpunkt wird allgemein als Bezugselektrode gewählt. Obwohl die Wasserstoff-Elektrode für bestimmte Anwendungsgebiete weniger anpassungsfähig ist als andere Bezugselektroden, bleibt sie die Grund- und Bezugselektrode für alle pH-Messungen. Die für industrielle Zwecke bestimmte Bezugselektrode muss solid gebaut sein und jede Verunreinigungsmöglichkeit ausschliessen; sie muss ein konstantes Potential beibehalten und einen niedrigen Temperatur-Koeffizienten besitzen. Für solche Zwecke wird die Kalomel-(HgCl)-Elektrode verwendet.

Die Wasserstoff-Elektrode. Wasserstoffgas ist kein elektrischer Leiter, und es ist daher notwendig, auf irgend eine Art einen guten elektrischen Kontakt mit der Flüssigkeit herzustellen, um den Wasserstoffatomen die Ionisation und das Eindringen in die Lösung zu ermöglichen. Wird Wasserstoff durch fein verteiltes Platin adsorbiert, so nimmt es die Eigenschaften einer metallischen Elektrode an.

Es sind verschiedene Arten von Wasserstoff-Elektroden bekannt. Im wesentlichen bestehen sie alle aus einer Platinfolie mit feinverteilter Platin, das mit Wasserstoff gesättigt ist (Abbildung 3). Wasserstoff wird unter einem Druck von 740 bis 780 mm Quecksilbersäule um die Platinfolie geleitet, wobei die Temperatur der Lösung $+ 22^{\circ}\text{C}$ betragen sollte. Innerhalb des angegebenen Druckintervalls und zwischen 20 und 30°C beträgt die Abweichung von 760 mm Hg und 22°C weniger als 0,02 pH-Einheiten, ausserhalb der angegebenen Grenzen müssen Korrekturen angebracht werden. Zu den Vorteilen der Wasserstoffelektrode gehört in erster Linie deren Verwendungsmöglichkeit im ganzen pH-Bereich zwischen 0 und 14, ferner dass die Anwesenheit von Salzen die Messungen nicht beeinflusst, dass Wasserstoffelektroden in gefärbten und trüben Lösungen verwendet werden können und niederen Widerstand aufweisen. Andererseits muss hervorgehoben werden, dass die Wasserstoffelektrode nur im Laboratorium, nicht aber für industrielle Messungen Anwendung finden kann. Gewisse Substanzen zerstören die Wirksamkeit der Platinschicht rasch, die Wasserstoffelektrode kann daher in stark oxydierenden oder reduzierenden Lösungen nicht verwendet werden. Ferner ist es nicht empfehlenswert, Wasserstoff-Elektroden in ungepufferten Lösungen zu verwenden, besonders im pH-Bereich zwischen 5,0 und 8,5. Die Wasserstoffelektrode ist daher nur für Forschungs- und Vergleichszwecke besonders geeignet.

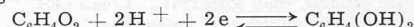
Die Kalomel-Elektrode. Es bestehen drei Standardformen von Kalomelelektroden, die als Bezugselektroden gebraucht werden: die normale, die $1/10$ normale und die gesättigte Elektrode, wobei die Benennungen sich auf die Konzentration der Kaliumchloridlösung beziehen. Abb. 4 zeigt eine typische Form einer solchen Elektrode. Sie besteht im wesentlichen aus Quecksilber, Kalomel (HgCl) und einer H_2O -Lösung von Kaliumchlorid. Am meisten wird die gesättigte Kalomelhalbzelle gebraucht.

Es entstehen ziemlich komplizierte Probleme bei der Entwicklung eines unveränderlichen und reproduzierbaren Flüssigkeitskontaktes zwischen der KCl-Lösung, der Kalomelhalbzelle und der zu untersuchenden Lösung. An der Grenze der zwei Elektrolyten entsteht eine Potentialdifferenz, die offensichtlich auf ein Wandern der Ionen zurückzuführen ist. Es ist nicht gelungen, diese Potentialdifferenz rechnerisch zu ermitteln, ihre Grössenordnung konnte jedoch auf Grund gewisser Voraussetzungen experimenteller Natur festgestellt werden. Da diese Potentialdifferenz nicht während der ganzen Messperiode konstant gehalten werden kann, werden automatisch Fehler eingeführt, falls man nicht öfters Kontrollmessungen ausführt.

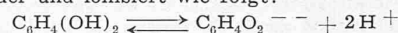
Messelektroden

Die Chinhydrone-, Antimon- und Glaselektroden sind die Hauptelektrodentypen, die bei industriellen Messungen von pH Verwendung finden. Jeder Elektrodentyp hat seinen ganz bestimmten Messbereich und seine Anwendungsgebiete. Entgegen einer verbreiteten Ansicht ist die Glaselektrode nicht überall verwendbar.

Die Chinhydrone-Elektrode. Chinhydrone besteht aus Chinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ und Hydrochinon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$; die Lösbarkeit in Wasser ist 3,94 g/1000 cm^3 . Chinhydrone dissoziiert bei dieser Konzentration in Chinon und Hydrochinon bis zu 93% unter Beibehaltung konstanter und äquivalenter Mengen beider Substanzen. Der Zusammenhang zwischen Chinon und Hydrochinon in der Gleichgewichtslage ist:



wo e das Freiwerden eines Elektrons bedeutet. Hydrochinon ist schwach sauer und ionisiert wie folgt:



Die Wasserstoffionen der letztgenannten Reaktion sind das pH-Mass der Lösung, die Chinhydrone enthält. Das Verhältnis von Hydrochinon zu Chinon muss ein konstantes und äquivalentes sein, dies wird es auch sein, falls die Lösung sauer ist und ungelöstes Chinhydrone vorhanden ist. Diese Substanz ist so wenig löslich, dass die letzte Bedingung ohne weiteres erfüllt werden kann. Ist jedoch die Lösung alkalisch mit $\text{pH} > 9$, so ändert sich das Verhältnis von Hydrochinon zu Chinon, die pH-Messung ist dann jedoch auf Grund der zweiten Gleichung möglich.

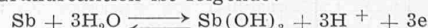
Wird eine neutrale Elektrode wie z. B. ein Stück Platin oder Gold in eine Lösung, die Chinhydrone enthält, eingetaucht, so erhält die Elektrode ein Potential, das von der Ionisation von Hydrochinon abhängt, wie bereits erklärt. Der Ionisationsgrad ist wiederum von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung abhängig und somit kann das Potential als pH-Mass angenommen werden. Eine typische Chinhydrone-Elektrode für Gebrauch im Laboratorium und im Werk ist in Abb. 5 gezeigt.

Bei $\text{pH} > 9,0$ besitzt Chinhydrone eine grössere Lösbarkeit und es ist schwer, eine gesättigte Lösung aufrecht zu erhalten. Chinhydrone ist vorzüglich brauchbar im pH-Bereich zwischen 0 und 9, aber für grösste Präzision im Bereich $\text{pH} = 7$ bis 9 sollte diese Substanz nur in stark gepufferten Lösungen verwendet werden.

Die Chinhydronelektrode kann in einer Anzahl schwach oxydierender Lösungen verwendet werden, ebenfalls in Lösungen, die Aluminium, Nickel, Kupfer, Milch, Bier usw. enthalten, oft dort, wo die Wasserstoffelektrode unbrauchbar ist. Bei der pH-Messung mit der Chinhydronelektrode im Säure-Bereich wird eine Fehlergrenze von 0,1 pH angegeben.

Die Chinhydronelektrode wird nur selten in pH registrierenden oder regulierenden Anlagen verwendet. Bei Dauerbetrieb sollte sie täglich gereinigt werden.

Die Antimon-Elektrode. Verschiedene Metalloxyde von geringer Löslichkeit wurden als Wasserstoff-Ionen-Indikatoren vorgeschlagen: eingehende Versuche im Laboratorium und Betrieb haben jedoch alle Metall-Metalloxyd-Elektroden als unbrauchbar ausgeschaltet, u. a. solche Kombinationen wie Silber-Silberoxyd, Kupfer-Kupferoxyd, Blei-Bleioxyd, Tungsten-Tungstenoxyd, Quecksilber-Quecksilberoxyd. Als einzig brauchbar hat sich die Antimonelektrode erwiesen. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, ist ihre Konstruktion einfach: sie besteht lediglich aus einem Antimonzylinder, der Zuleitungsdraht ist von der Lösung isoliert. Die Grundreaktion ist folgende:



Die Metallionen-Konzentration hängt von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ab, und da die Metallionen-Konzentration das Potential der Elektrode reguliert, steht das Elektrodenpotential in direkter Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration. Der Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft und pH einer Antimonelektrode wird u. a. bestimmt durch die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche, den Bewegungszustand an dieser Oberfläche, die Natur und Konzentration der gelösten Salze, die Temperatur des Systems und durch die in Lösung befindliche Luft bzw. den Sauerstoff.

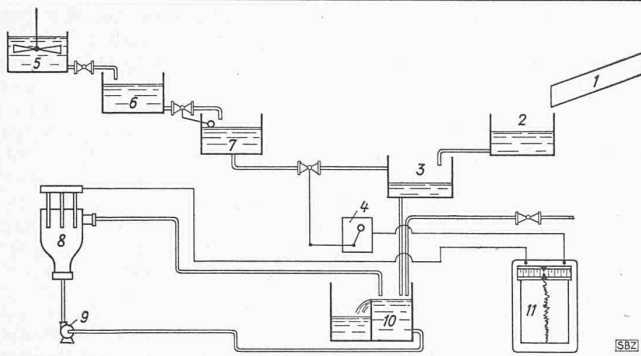
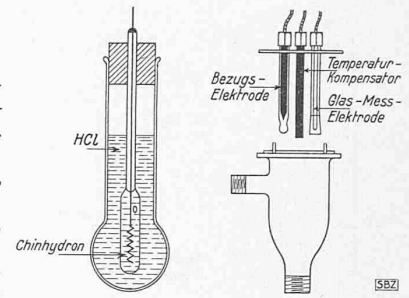


Abb. 7 (links).

Schema einer Leeds & Northrup Antimon-Elektroden-Anlage in einer Papierfabrik. 1 Papier, 2 Sieb, 3 Mischbehälter, 4 Ventilbetätigung, 5 Alaunmischer, 6 Alaunbehälter, 7 Reguliergefäß, 8 Elektroden, 9 Pumpe, 10 Mischbehälter, 11 Registrier- und Regulierapparat

Abb. 8.
Schema der
GlaselektrodeAbb. 10.
Beckmann Typ E
Glaselektrode

Es bestehen verschiedene Auffassungen bezüglich der Reaktion zwischen der Antimonelektrode und der Lösung. Jedenfalls muss die Elektrode für jeden Spezialzweck kalibriert werden, solch ein Kalibrieren ist verschieden für in Ruhe oder in Bewegung befindliche Flüssigkeiten.

Die Antimonelektrode besitzt einige Vorteile gegenüber anderen Elektrodentypen, vor allem soliden Aufbau, niederen Widerstand (verwendbar ohne Verstärker) und die Verwendungsmöglichkeit in trüben und gefärbten Lösungen. Die Antimon-Elektrode findet Verwendung in Lösungen, die Azetate, Zucker, Seife, Ton, Alaun, Sulfide, Kalk und andere Substanzen enthalten, die das Funktionieren anderer Elektrodentypen beeinflussen. Die Antimonelektrode kann für bestimmte Lösungen innerhalb einer Fehlergrenze von 0,1 pH kalibriert werden. Der nützliche Bereich dieser Elektrode liegt zwischen $\text{pH} = 4$ und 11,5, kann aber unter gewissen Umständen von 2 bis 12 pH erweitert werden.

Zu den Nachteilen der Antimonelektrode gehört ihre Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Kupfer und Silber, Fehlanzeigen in oxydierenden oder reduzierenden Flüssigkeiten und die Abhängigkeit der Eichung von der in Lösung befindlichen Gas- oder Luftmenge. Antimonelektroden werden mit Erfolg in Zuckerraffinerien, Papierfabriken, Wasserbehandlungsanlagen usw. verwendet, wo eine ständige und automatische Prozessüberwachung erforderlich ist. Eine typische Anlage in einer Papiermassefabrik zeigt Abb. 7. Eine gewisse Menge Alaun wird ständig zugegeben und ein optimaler pH-Wert muss stets eingehalten werden. Dies wird durch laufende pH-Messung und automatische Einstellung der benötigten Alaunmenge erreicht. Die pH-Messeinrichtung besteht aus einer Antimon-Messelektrode, einer Kalomel-Bezugselektrode und einem Temperatur-Kompensator, die ständig von der durchfließenden Lösung umspült werden.

Die Glas-Elektrode. Obwohl das Prinzip der Glaselektrode schon gegen Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt war, wurde

sie zu pH-Messungen erst im Jahre 1922 verwendet. Seither sind auf diesem Gebiet eingehende Forschungsarbeiten ausgeführt worden und die Glaselektrode wird in den letzten fünf Jahren für industrielle Zwecke verwendet.

Wenn eine dünne Glasmembran zwei Flüssigkeiten mit verschiedener Wasserstoff-Ionen-Konzentration abgrenzt, entsteht ein Potential, das eine Funktion dieser Wasserstoff-Ionen-Konzentration ist. Wird der pH-Wert einer Flüssigkeit konstant gehalten, so kann durch Ablesen des Potentials der pH-Wert der andern Flüssigkeit errechnet werden. Die ursprünglichen Glaselektroden bestanden aus einer etwa 0,08 mm dicken Glaskugel am Ende eines Glasröhrchens. Die Bezugsflüssigkeit mit bekanntem pH-Wert befand sich in dieser Glaskugel, und die Flüssigkeit, deren pH-Wert zu messen war, umspülte diese Glaskugel.

Um einen elektrischen Kontakt herzustellen, war es notwendig, eine innere Elektrode zu verwenden, die in die Bezugsflüssigkeit eintauchte. Einige Forscher verwenden mit Chinhydrone gesättigte HCl-Lösung, in die eine Platinelektrode eintaucht. Die innere Elektrode gibt genau die erzeugte Potentialdifferenz an, so lange die innere Bezugsflüssigkeit bezüglich Zusammensetzung und Konzentration konstant ist. Da die innere Chinhydronelektrode manche Schwierigkeiten verursachte, wurde sie später durch die gesättigte Kalomel- oder Silber-Silberchlorid-Elektrode ersetzt. Fast alle Glaselektroden (Abb. 8) werden im Herstellungswerk verschlossen und bedürfen keines Unterhaltes mit Ausnahme einer periodischen Reinigung. Die sehr dünne Glaskugel hat sich im Laboratoriumsbetrieb gut bewährt. Für Industriezwecke ist eine dauerhaftere Elektrode erforderlich und eine viel stärkere Glaskugel mit der Folge, dass der elektrische Widerstand vergrößert wird. Die erzeugten Potentiale sind dann nicht mehr imstande, sogar die empfindlichsten Instrumente zu betätigen und es mussten daher Verstärkeranlagen eingebaut werden.

Tabelle 3: Elektrodenvergleich.

Elektrode	pH-Bereich	Vorteile	Begrenzungen	Anwendungen
Wasserstoff	0 bis 14	Basis für alle pH-Messungen. Deckt ganzen pH-Bereich. Wird durch Salze nicht beeinflusst. Kann in trüben und gefärbten Lösungen verwendet werden. Geringer elektrischer Widerstand.	Benötigt katalytische Pt-Oberfläche und reines Wasserstoffgas. Kann nicht in Flüssigkeiten mit gelöstem Gas verwendet werden.	Forschungslaboratorium. Eichung von Puffer- und kolorimetrischen Standardlösungen. Biochemische Forschung. Absolutes Mass für pH-Messungen.
Chinhydrone	0 bis 9	Benötigt keine katalytische Gasoberfläche. Kann in Flüssigkeiten mit gelöstem Gas verwendet werden. Einfach und wirtschaftlich.	Kann nicht bei Anwesenheit vieler oxydierender und reduzierender Substanzen verwendet werden. Nicht anwendbar bei Anwesenheit von chrom- und eisenhaltigen Salzen. Chinhydrone-Verunreinigung.	Forschungslaboratorium. Nickelbäder. Fermentationsprozesse. Wasserreinigung. Biologische Forschung. Milchindustrie.
Antimon	4 bis 11	Dauerhaft. Niederer Widerstand. Kann verwendet werden bei Anwesenheit von Azetaten, Zucker, Seife, Ton, Alaun, Kalk, usw.	Eichung verschieden für ruhende und bewegte Flüssigkeiten. Beeinflussung durch Spuren von Cu und Ag. Etwas löslich in sauren Medien. Fehlangaben in oxydierenden und reduzierenden Lösungen.	Zucker-Raffinerien. Papierfabriken. Wasserreinigung. Koagulations- und Neutralisationsprozesse. Korrosionsschutz.
Glas	0 bis 14	Keine Verunreinigung des zu messenden Mediums. Kann bei Anwesenheit von oxydierenden und reduzierenden Substanzen, in ungepufferten Lösungen und bei Anwesenheit von gelösten Gasen verwendet werden.	Fehlangaben (alkalische Salze) bei $\text{pH} > 9$. Hoher Widerstand, Verstärkeranlage benötigt. Löslichkeit in stark alkalischen Medien.	Forschungslaboratorium. Allgemeine industrielle Verwendung. Lederindustrie. Wasserreinigung. Abwasserbehandlung.

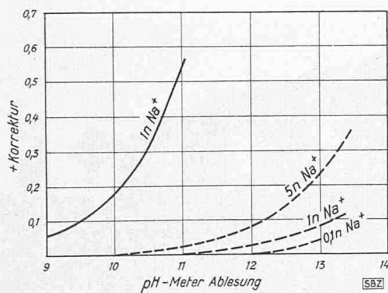


Abb. 9. Natrium-Ionen-Korrektur
 ——— gewöhnliche Glaselektrode
 - - - Beckmann Typ E Elektrode
 Beckmann Typ E Elektrode bei + 25°C

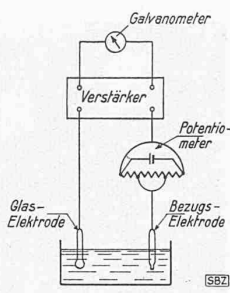


Abb. 11. Schema eines pH-Indikators mit Glaselektrode

Die rasche und aussichtsreiche Entwicklung der Glaselektrode kann ihren vielen Vorteilen gegenüber andern Typen zugeschrieben werden. Allein die Glaselektrode nähert sich der Wasserstoffelektrode bezüglich des pH-Messbereiches. Sind in der Lösung keine Natrium-, Kalium- oder Lithium-Salze vorhanden, so kann u. U. die Glaselektrode für die ganze pH-Skala, also zwischen 0 und 14 verwendet werden. Oxydierende und reduzierende Substanzen, feste Teilchen und gelöste Gase beeinflussen die Ablesungen nicht. Die Glaselektrode ist in klaren, trüben oder gefärbten Flüssigkeiten verwendbar und ist gegen Verunreinigungen unempfindlich.

Für $pH > 9$ und bei Anwesenheit von alkalischen Salzen ist bei den Messungen mit der Glaselektrode eine Natriumionen-

Korrektur anzubringen. Abb. 9 zeigt diese Korrektur für eine gewöhnliche Glaselektrode, wie auch für die Beckman-Typ E-Elektrode. Weil Glaselektroden in alkalischen Flüssigkeiten mit hohem pH-Wert etwas löslich sind, wird ihre Verwendung für ständiges Eintauchen in solche Flüssigkeiten nicht empfohlen.

Die grosse Nachfrage nach Glaselektroden führte zu umfangreichen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiete, deren neueste Entwicklung die in Abb. 10 dargestellte Beckman-Typ E-Glaselektrode zeigt. Diese ist auch für Dauerbetrieb bei Temperaturen zwischen + 50 und + 100°C geeignet. Da die Glaselektrode hohen inneren Widerstand aufweist, muss sie gegen elektrostatische Potentiale abgeschirmt werden. Glaselektroden sind für Dauerbetrieb geeignet und werden gewöhnlich zusammen mit den Bezugselektroden zu einer Einheit zusammengebaut (Abb. 10).

Zu den wichtigsten Problemen bei der elektrometrischen pH-Messung gehört ein genauer Temperaturengleich. Die Temperaturänderungen der zu untersuchenden Flüssigkeit kann automatisch durch Serienschaltung von Widerstandsthermometer und Potentiometer kompensiert werden. Um bekannte Fehler auszuschalten, wie z. B. Verunreinigung der Elektroden, kann ein einstellbarer Widerstand in den Potentiometerkreis eingebaut werden. Der hohe Widerstand der Glaselektrode ist ein Problem für sich, das bei andern Elektrodentypen nicht anzutreffen ist. Der benötigte Verstärker (Abb. 11) muss so konstruiert sein, dass er für den Dauerbetrieb ohne Wartung geeignet ist und er muss mit einer Einrichtung versehen sein, um die Spannungsschwankungen im Netz zu kompensieren.

Abschliessend sind die Charakteristiken verschiedener Elektroden in Tabelle 3 zusammengestellt⁵⁾.

⁵⁾ Chemical Engineering, Bd. 47, No. 8, S. 554 bis 560, Aug. 1940.

Festigkeit und Berechnung der Schweissverbindungen

Am 97. Diskussionstag des Schweiz. Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (5. Juli 1941) referierte Prof. Dr. M. Roß, Direktionspräsident der EMPA, über dieses Thema. Die Technik des Schweissens von Stahl im Brücken- und Hochbau, Leitungs- und Behälterbau hat in den letzten Jahren hinsichtlich der Festigkeit der geschweissten Verbindung bedeutende Fortschritte erzielt, die heute bei der Bemessung ihre gerechte Berücksichtigung erfahren sollten. Die EMPA macht daher Vorschläge, in welchem Masse die zulässigen Beanspruchungen nach den heute geltenden amtlichen Vorschriften zu erhöhen sind, um sie den neuesten Versuchsergebnissen anzupassen, und stellt diese Vorschläge zur Diskussion. Den Ausführungen des Referenten über die Festigkeit der geschweissten Verbindungen von Konstruktionsstahl normaler Güte liegen die zahlreichen und interessanten Versuche der EMPA aus den Jahren 1936 bis 1940 über Stumpfnähte, K-Nähte und Kehlnähte in ihren verschiedenen Verwendungsformen zu Grunde. Die statische Festigkeit und auch die Ermüdungsfestigkeit der Schweissverbindungen sind als Folge der Entwicklung in der Schweissttechnik fast durchwegs gestiegen. Das Schweißgut selbst ist heute besser als das zu verschweißende Grundmaterial. Darüber orientiert der soeben erschienene Bericht Nr. 133 der EMPA. Stumpfnähte und K-Nähte erreichen Ursprungsfestigkeiten von 18 bis 22 kg/mm²; sie sind demnach der Nietung nicht mehr unterlegen. Der Stumpfstoss hat bei sorgfältiger Ausführung und Nachbehandlung die Äquivalenz in der Festigkeit mit dem ungestossenen Blech erreicht. Die Nachbearbeitung der Nähte zur Erreichung möglicher Kerbentfreiheit erhöht die Ermüdungsfestigkeit um 20 bis 30%; durch spannungsfreies Glühen kann bei guten Voraussetzungen bei der Erstellung der Naht keine wesentliche Verbesserung mehr erreicht werden. Auch K-Nähte weisen längs und quer zur Naht gleich hohe Festigkeiten auf. Wichtig ist, dass das Schweißgut möglichst porenfrei und das zu verbindende Grundmaterial möglichst frei von Schlacken und Seigerungen ist. Die Nachbearbeitung der Nähte ist sehr zu empfehlen. Wo sie nicht durchgeführt werden kann, ist auf möglichst kerbmilde Ausführung zu achten. Stumpfnähte sind jedenfalls immer wurzelseitig nachzuschweißen. Kehlnähte erreichen bei weitem nicht die Festigkeiten der Stumpf- oder K-Nähte. Die Festigkeitswerte für Beanspruchung senkrecht zur Naht bleiben unter der Hälfte der vorstehend erwähnten Werte für Stumpfnähte. Eine Verbesserung dieser Werte ist nicht zu erreichen, es bleibt immer die Kerbe in der Wurzel. Die Festigkeiten längs und quer zur Naht sind stark verschieden, weshalb die Anordnung von Kehlnähten zweckmässig so zu gestalten ist, dass die Beanspruchung quer zur Naht klein wird. Diese Forderung führt zum Schrägstoss, wodurch eine Steigerung der Festigkeit der Verbindung bis zu 175% zu erreichen ist.

In den Ausführungen über die Dimensionierung der geschweissten Verbindungen tritt Prof. Roß kurz auf die Frage der gefährlichen Anstrengung eines zähen Baustoffes und damit auf die Theorie der konstanten Gestaltänderungsenergie von Huber-Henky und der Theorie der grössten Schubspannung von Guest-Mohr ein. Die EMPA hat diesen Fragen seinerzeit eine Reihe von Versuchen gewidmet und als erste unter Beibehaltung des Grundgedankens von Mohr die Schubspannungstheorie verallgemeinert und den Versuchsergebnissen über die gefährliche Anstrengung vor Eintreten des Bruches angepasst¹⁾. Die Ergebnisse dieser Theorien finden ihren Ausdruck in der Formulierung der Vergleichspannung als Mass für die zulässige Beanspruchung eines Bauteiles. Die Uebertragung dieser Erkenntnisse auf Schweissverbindungen hat die EMPA schon im Jahre 1935²⁾ vorgeschlagen und über die praktische Anwendung auf Sonderfälle ist in diesem Blatt im Jahre 1936 eine Veröffentlichung erschienen³⁾.

Durch Einführung von Koeffizienten zu den einzelnen Gliedern in der Formel der Vergleichspannung werden die Festigkeitsunterschiede der Schweissverbindungen nach den verschiedenen ausgezeichneten Richtungen berücksichtigt und dadurch wird es möglich, die verschiedenen räumlichen und ebenen Spannungszustände auf einfache Weise zu erfassen. Alle erforderlichen Koeffizienten sind an der EMPA aus zahlreichen vergleichenden dynamischen Versuchen (Ursprungsfestigkeit) mit geschweissten und genieteten Probstäben ermittelt worden. Sie sind demnach Verhältniszahlen zwischen der Festigkeit der Schweissverbindung und der Nietverbindung, für welche die Vorschriften die zulässigen Beanspruchungen angeben. Dem heutigen Stand der Schweissttechnik angepasst, schlägt Prof. Roß Erhöhungen dieser Koeffizienten und damit Erhöhungen der zulässigen Beanspruchung der Schweissverbindungen vor, die im Stahlbau gegenüber der Verordnung vom 14. Mai 1935 bis 40%⁴⁾, für Druckleitungen gegenüber den üblichen Bestimmungen 25% und im Kessel- und Behälterbau gegenüber den heute gültigen Vorschriften bis 40% betragen. Voraussetzung hierfür ist einwandfreie saubere Arbeit, wie sie in einer richtig geleiteten Konstruktionswerkstätte geleistet werden kann, sowie zweckmässige Prüfung und Ueberwachung.

Die Ausführungen von Prof. Roß waren sehr interessant und aufschlussreich. Sie gaben Kenntnis von dem unermüdlichen

¹⁾ Versuche zur Klärung der Frage der Bruchgefahr; Diskussionsbericht der EMPA Nr. 14 vom September 1926, sowie Nr. 34 vom Februar 1929.

²⁾ Festigkeit geschweisster Verbindungen; Bericht Nr. 86 der EMPA vom März 1935.

³⁾ Berechnung geschweisster Verbindungen. Von Dipl. Ing. A. Eichinger, «SBZ» Bd. 108, S. 26* (18. Juli 1936).

⁴⁾ Siehe auch: Gütebewertung und zulässige Spannungen von Schweissungen im Stahlbau. Von Prof. Dr. M. Ros und Dipl. Ing. A. Eichinger, «SBZ» Bd. 112, S. 171* (1. Okt. 1938).