

95. Kompensationspotentiometer mit Kathodenstrahlindikator

von P. Urech und R. Sulzberger.

(9. V. 45.)

I. Einleitung.

Wie bei allen physikalisch-chemischen Methoden wird auch bei der Potentiometrie ein physikalisches Verfahren angewendet, um den Ablauf einer chemischen Reaktion zu verfolgen. Die chemische Reaktion vollzieht sich dabei durch Titration der zu untersuchenden Lösung in einer von der gewöhnlichen Massanalyse her bekannten Weise. Wird bei einer Titration der Äquivalenzpunkt erreicht, so tritt eine sprunghafte Konzentrationsänderung auf. Diese wird nun bei der Potentiometrie nicht durch den Umschlag von Farbindikatoren angezeigt, sondern die Konzentrationsveränderungen werden durch fortlaufende Potentialmessungen der zu untersuchenden Lösung verfolgt und eine sprunghafte Konzentrationsänderung bewirkt einen Potentialsprung. Dieser zeigt dann den Endpunkt der Titration an.

In den letzten 10 Jahren sind hinsichtlich Vervollkommnung der Apparaturen und Schaffung von neuen Bestimmungsmethoden beträchtliche Fortschritte erzielt worden.

Die potentiometrische Methode besitzt gegenüber der Titration mit Farbindikatoren folgende Vorteile:

1. Die potentiometrische Titration kann noch in Verdünnungen ausgeführt werden, in denen die rein-chemische Bestimmung versagt.
2. Das Verfahren ist unabhängig von Indikatoren, die nicht genau im Äquivalenzpunkt umschlagen oder bei gefärbten Lösungen nicht verwendet werden können. Die subjektive Feststellung von Farbumschlägen wird durch objektive Anzeige abgelöst.
3. Der Hauptvorzug der potentiometrischen Titration liegt in der Möglichkeit, mehrere Elemente nebeneinander bestimmen zu können.

Die potentiometrische Titration kann mit einem Akkumulator, Nullinstrument und Voltmeter sowie einer Messbrücke, gemäss dem *Poggendorfschen* Kompensationsverfahren, ausgeführt werden. In der Praxis sind meistens vollständige Apparaturen, welche im Handel erhältlich sind, in Gebrauch. Nachstehend soll über eine selbstgebaute Apparatur, welche sich bei potentiometrischen Schnelltitrationen bewährt hat, berichtet werden.

II. Kompensationspotentiometer mit Kathodenstrahlindikator.

Als neueste Entwicklung auf diesem Gebiet ist die Verwendung eines Röhrenvoltmeters mit Kathodenstrahlindikator anzusehen.

A. Das Messprinzip.

Zum Messen der Potentiale wird — wie bereits erwähnt — die *Poggendorfsche* Kompensationsmethode verwendet. Vom Kompensationswiderstand kann eine Gegenspannung abgegriffen werden und wenn diese gleich dem zu messenden Potential ist, so besteht am Nullindikator keine Potentialdifferenz. Als Nullindikator wird ein Röhrenvoltmeter mit Kathodenstrahlindikator verwendet.

B. Beschreibung und Schaltung des Apparates.

Der ganze Apparat besteht aus 2 Teilen, nämlich aus dem Kompensationsapparat und dem Nullindikator.

1. Kompensationsapparat (Fig. 1).

Die Batterie B 1 von 1,5 V liefert die Kompensationsspannung. Mit dem Widerstand R 1 können die Spannungen des Kompensationswiderstandes geeicht werden. Zur Eichung dient ein Cadmium-Normalelement von 1,018 V. Der Kompensationswiderstand besteht aus 2 Teilen: R 2 und R 3. R 2 ist mit festen Anzapfungen versehen, die zu einem Stufenschalter geführt werden. Dieser hat 14 Stufen von 0—1300 mV. Es können immer je 100 mV von R 2 abgegriffen werden. R 3 ist ein Drehwiderstand. An diesem werden die mV von 0—100 kontinuierlich eingestellt und auf 1 mV genau abgelesen. Es empfiehlt sich, die Widerstände mit Hilfe einer Messbrücke auf 0,1% genau zu eichen. Vermittelst des Umschalters U 3 kann der Eingang des Nullindikators entweder mit der Kompensationsbrücke oder mit dem Nullpotential verbunden werden. Ist das zu messende Potential genau kompensiert, so besteht am Eingang des Nullindikators keine Potentialdifferenz und beim Hin- und Herschalten vom U 3 wird der Indikator keine Spannungsänderung anzeigen. Je empfindlicher der Nullindikator ist, desto genauer ist die Kompensation. Der Schalter U 2 dient zum Umpolen der Kompensationsbrücke.

2. Der Nullindikator.

Die Nullanzeige geschieht durch eine Kathodenstrahlindikatorröhre AM 2. Da diese als solche eine zu geringe Empfindlichkeit hat, wird die Hochfrequenzpenthode AF 7 als Verstärkeröhre vorgeschaltet. Man erreicht so eine Empfindlichkeit von 0,5 mV.

Die Wirkungsweise des Nullindikators ist folgende:

Es herrscht zum Beispiel am Eingang eine kleine Potentialdifferenz. Diese tritt verstärkt an der Anode A der AF 7 auf. Um dieselbe auf das Steuergitter St der AM 2 zu bringen, kommt nur, da es sich um eine Gleichspannung handelt, die direkte Kopplung in Frage, d. h. die Anode der Vorröhre ist direkt mit dem Steuergitter St der folgenden Röhre über einen Schutzwiderstand R 5 verbunden. Der günstigste Arbeitspunkt der AF 7 wird am Widerstand R 12 fest eingestellt. Die direkte Kopplung erfordert, dass die Kathode K der AM 2 eine positivere Spannung besitzt als die Anode A der Vorröhre AF 7.

Die Kathodenspannung wird mit dem Widerstand R 11 reguliert. Da die Spannungsdifferenz zwischen der Anode A der AF 7 und der Kathode K der AM 2 massgebend für den Leuchtwinkel AM 2 ist, so wird dieser mit dem Widerstand R 11 eingestellt.

Die in der AF 7 verstärkte und direkt auf das Steuergitter St der AM 2 gekoppelte Potentialdifferenz tritt verstärkt an der Anode A der AM 2 auf und steuert dort den Leuchtwinkel.

Um den Leuchtwinkel von einem schmalen Strich auf 180° steuern zu können, wird die verstärkte Spannung von der Anode A über den Spannungsteiler R 7 und R 8 auf das Steuergitter L direkt gekoppelt. Die Batterie B 2 von 4,5 V hält am Steuergitter L trotz der direkten Kopplung eine negative Spannung aufrecht. Dank dieser Doppelsteuerung genügt eine Potentialdifferenz von 10 mV am Eingang des Nullindikators, um den Leuchtwinkel von einem schmalen Strich auf 180° aussteuern zu können.

Die AM 2 befindet sich ausserhalb des Apparates in einem besonderen Gehäuse, und ist mit einem flexiblen Kabel mit dem Apparat verbunden. Sie kann so direkt neben der Titrationsbürette in Augenhöhe festgeklemmt werden, was für die Ausführung der Titration ausserordentlich bequem ist. Sie kann auch direkt an den Apparat angelegt werden.

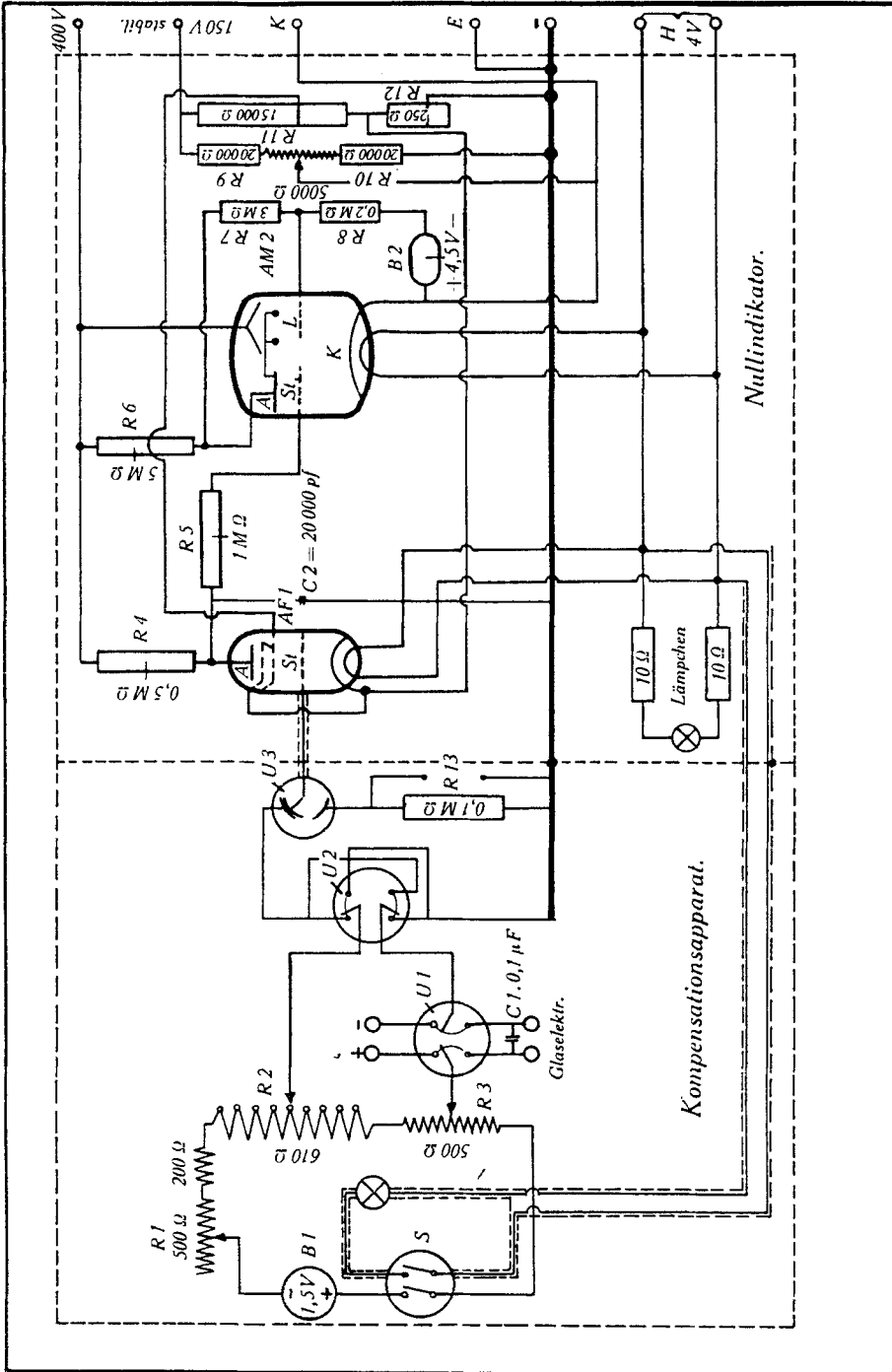


Fig. 1. Kompensationspotentiometer mit Kathodenstrahlindikator.

Tafel I.

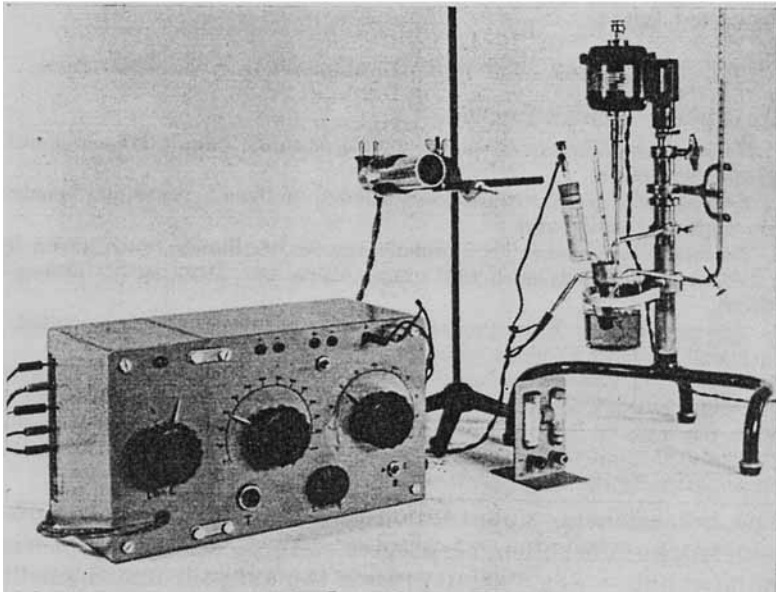
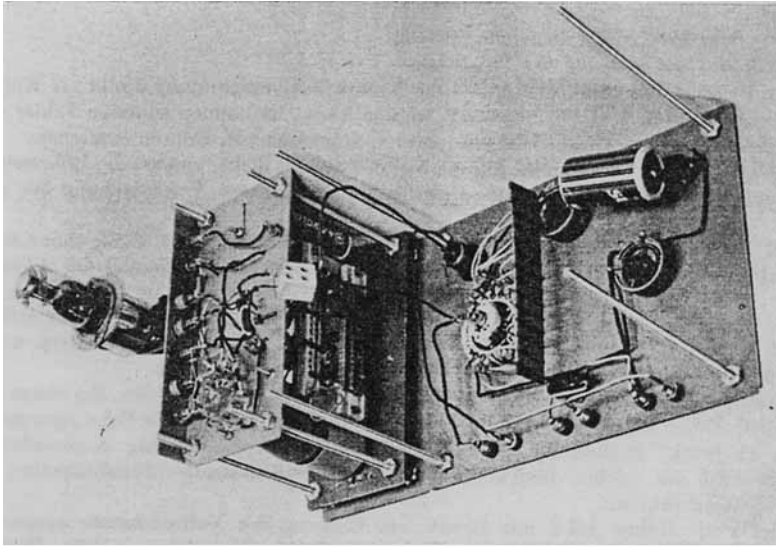


Fig. 3.

Die Spannungen für das Gerät, 280 V Gleichspannung und 4 Volt Wechselspannung für die Heizung der Röhren, werden einem Gleichrichter üblicher Konstruktion entnommen.

Die Schaltung bietet folgende Vorteile:

- a) Stromlose Messung des Potentials.
- b) Richtige Potentialmessung, da die Kompensationsspannung direkt am Kompensationswiderstand in Millivolt abgelesen werden kann. Es können so keine Fehler durch dazwischengeschaltete Messinstrumente oder Unkonstanz von Röhren entstehen.
- c) Da das Röhrenvoltmeter nur als Nullinstrument dient, müssen die Röhrenströme nicht unbedingt stabilisiert werden. Dies bedingt eine grosse Vereinfachung der Apparatur.
- d) Durch Verwendung der Kathodenstrahlindikatorröhre an Stelle eines teuren, hochempfindlichen Messinstrumentes wird eine bedeutende Verbilligung der Apparatur erreicht. Die Röhre ist sehr empfindlich, trotzdem darf man sie ruhig übersteuern, ohne dass sie Schaden nimmt. Man darf auch plötzlich, wie das bei einer potentiometrischen Schnelltitration vorkommt, von negativer zu positiver Übersteuerung wechseln, was bei einem Messinstrument mit hoher Empfindlichkeit nicht ratsam ist.
- e) Die Anzeige des Kathodenstrahlindikators ist völlig trägeheitslos. Bei einem Messinstrument hoher Empfindlichkeit erschweren die Trägheit und die Schwingungen des Zeigers die rasche Auffindung der richtigen Kompensationsspannung ausserordentlich. Ausserdem ist mit solchen Instrumenten eine potentiometrische Schnelltitration überhaupt nicht ausführbar.
- f) Da die Röhre AM 2 mit 10 mV am Eingang des Nullindikators angesteuert werden kann, wird bei einer Titration ein sehr scharfer Umschlag erreicht. Dieser ist sehr deutlich, denn der Leuchtwinkel ändert sich plötzlich von einem schmalen Strich bis auf 180°.

Einen Begriff vom Aufbau und vom Aussehen der fertigen Anlagen geben die Fig. 2 und 3 auf Tafel I.

III. Ausführung einer potentiometrischen Schnelltitration.

Beispiel: Neutralisation.

1. Messung des Potentials der zu titrierenden Lösung. Dann U 3 dauernd auf Kompensationsbrücke stellen.
2. Herabsetzung der Kompensationsspannung um 60 mV, wobei der Leuchtwinkel zu einem schmalen Strich wird.
3. Rasches Zulaufenlassen der Normlösung aus der Bürette, unter gutem Rühren, bis der Leuchtwinkel gerade nach 180° umgeschlagen hat. Dann ist die Lösung bis zu 90% titriert.
4. Herabsetzung der Kompensationsspannung auf das Umschlagspotential, wobei der Leuchtwinkel wieder zu einem schmalen Strich wird.
5. Vorsichtiges Titrieren der restlichen 10% bis zum Umschlag des Leuchtwinkels.
6. Steigt bei der Titration das Potential an, so wird dieselbe nach Punkt 1 bis 5 ausgeführt, nur muss die Kompensationsspannung erhöht werden und der Umschlag des Leuchtwinkels geht von 180° nach einem schmalen Strich. Auch kann vermittelst U 2 die Kompensationsbrücke umgepolt werden.

Die beschriebene Apparatur kann für sämtliche bekannte, potentiometrische Methoden verwendet werden, wobei sie — wie eingehend erwähnt — den Vorteil grosser Genauigkeit und Schnelligkeit besitzt.

Aluminium-Industrie A.-G.
Zentrallaboratorium der Al-Betriebe.