

# Copyright ©

---

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

## Über ein potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung von Chloridkonzentrationen in Meerwasser

Von PETER H. KOSKE

**Zusammenfassung:** Es werden Versuche mit zwei verschiedenartig aufgebauten Konzentrationszellen beschrieben, deren EMK auf Grund der Verwendung von Silber/Silberchlorid-Elektroden von der Chloridkonzentration im Elektrolyten abhängt. Die Arbeitsweise von Zellen mit Polyäthylen- und mit Ionenaustauschmembranen wird durch Meßreihen mit reinen NaCl-Lösungen und mit Seewasser verglichen. Es wird eine potentiometrische in-situ Anordnung beschrieben und ein Beispiel für eine schnelle Oberflächenaufnahme der Salzgehalts- und Temperaturverteilung gegeben.

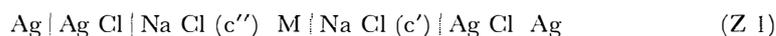
**On a Potentiometric Method for the Determination of Chloride Concentrations in Sea Water (Summary):** Experiments are discussed with two concentration cells of different construction. The emf of these cells depends on the concentration of chloride ions in solution because of the silver/silverchloride-electrodes used. The behaviour of cells with polyethylene membrans and with ion exchange membrans is compared by measurements with pure NaCl-solutions and with sea water. A potentiometric in-situ device is described and an example is given for a fast way of recording the surface distribution of salinity and temperature.

In der vorliegenden Arbeit soll die experimentelle Verwendung von Seewasser-Konzentrationszellen bei der potentiometrischen Bestimmung von Ionenkonzentrationen in Meerwasser behandelt werden.

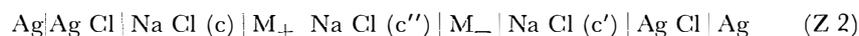
Während über die grundsätzliche Anwendungsmöglichkeit derartiger Potentialmessungen sowie über die Größenordnung der auftretenden elektromotorischen Kräfte (EMK) in Abhängigkeit von Änderungen der Konzentration, der Temperatur und des Druckes bereits früher (Koske, 1963) berichtet wurde, sollen hier Versuche mit Zellenanordnungen beschrieben werden, deren Potential bei Verwendung von Silber/Silberchlorid-Elektroden von der Aktivität der gelöst vorliegenden Chloridionen abhängt und die somit die Ermittlung von Chloridkonzentrationen erlauben.

Um die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Überlegungen vergleichen zu können und die Arbeitsweise der Zellen zu überprüfen, wurde zunächst bei Laborversuchen reine NaCl-Lösung als Elektrolyt verwendet und somit ein System untersucht, dessen Verhalten bekannt und der Berechnung zugänglich ist. Anschließend wurden dann entsprechende Messungen an Seewasserzellen durchgeführt.

Es wurde mit zwei Zellenanordnungen gearbeitet, deren Aufbau nachfolgend angegeben ist:



und



Die Anordnung (Z 1) ist eine Konzentrationszelle mit Überführung, bei der zwei Silber/Silberchlorid-Elektroden in NaCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen ( $c''$  und  $c'$ ) tauchen. Die beiden Elektrolytlösungen grenzen über eine Polyäthylenmembran M aneinander.

Die EMK dieser Zelle beruht auf dem Bestreben zum Konzentrationsausgleich der beiden durch die Membran voneinander getrennten Lösungen und entspricht der aus dieser Anordnung gewinnbaren Verdünnungsarbeit. Nach Nernst läßt sich für die elektromotorische Kraft einer Konzentrationszelle mit Überführung schreiben:

$$E_1 = n_+ \cdot \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} \quad (1a)$$

oder mit  $a_{\pm} = c \cdot f_{\pm}$

$$E_1 = n_+ \cdot \frac{2RT}{F} \ln \frac{c'' \cdot f_{\pm}''}{c' \cdot f_{\pm}'} \quad (1b)$$

Hierin bedeuten  $a_{\pm}'$  und  $a_{\pm}''$  die Aktivitäten der NaCl-Lösungen, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, bei der die Zellreaktion stattfindet, F die Faradaykonstante,  $n_+$  die kationische Überführungszahl (im vorliegenden Fall die des  $\text{Na}^+$ -Ions).  $c'$  und  $c''$  sowie  $f_{\pm}'$  und  $f_{\pm}''$  sind die Konzentrationen bzw. die Aktivitätskoeffizienten der beiden Lösungen. Die Anordnung (Z 2) unterscheidet sich von der Zelle (Z 1) dadurch, daß anstelle der elektrisch neutralen Polyäthylenmembran Ionenaustauschmembranen verwendet werden. Diese enthalten in hoher Konzentration Gruppen<sup>1)</sup>, die in Wasser dissoziieren und so ein mit negativen (Kationenaustauschmembran) bzw. positiven (Anionenaustauschmembran) Ladungen besetztes Gitterwerk darstellen, das im Idealfall für Ionen gleicher Ladung undurchlässig ist.

Es handelt sich bei der Anordnung (Z 2) wieder um eine Konzentrationszelle, in der zwei NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration ( $c''$  und  $c'$ ) über eine Kationenaustauschmembran  $M_-$  aneinandergrenzen. Die linke Seite der Zelle (Z 2), die aus der Anionenaustauschmembran  $M_+$  und einer weiteren NaCl-Lösung der Konzentration ( $c$ ) besteht, dient als Elektrolytschlüssel für die Ag/AgCl-Elektrode und ermöglicht eine symmetrische Anordnung der beiden Elektroden, was für das Temperaturverhalten der Zelle von Bedeutung ist, wie später noch gezeigt wird. Die EMK wird dadurch nicht beeinflusst.<sup>2)</sup>

Infolge der Selektivität der Kationenaustauschmembran  $M_-$  erfolgt der Stromtransport in Lösung zwischen den beiden NaCl-Lösungen ( $c''$ ) und ( $c'$ ) nur durch  $\text{Na}^+$ -Ionen. Eine Verminderung des Konzentrationsausgleichs durch anionische Überführung in Lösung entfällt daher und die EMK der Zelle (Z 2) läßt sich beschreiben durch:

$$E_2 = \frac{2RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} \quad (2a)$$

oder wieder mit:  $a_{\pm} = c \cdot f_{\pm}$

$$E_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{c'' \cdot f_{\pm}''}{c' \cdot f_{\pm}'} \quad (2b)$$

Für eine Temperatur von 293,15° K (20,00° C) werden die Ausdrücke (1a) und (2a) zu:

$$E_1 = n_+ \cdot 0,1163 \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} \text{ (Volt)} \quad (1c)$$

und

$$E_2 = 0,1163 \cdot \ln \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} \text{ (Volt)} \quad (2c)$$

<sup>1)</sup> z. B.: Karboxyl- bzw. Sulfonsäure-Gruppen für Kationenaustauschmembranen, Aminogruppen in der „-onium“ Form für Anionenaustauschmembranen.

<sup>2)</sup> Da  $\text{Na}^+$ -Ionen auf der linken Seite der Zelle (Z 2) weder an der Elektrodenreaktion teilnehmen noch durch die Membran  $M_+$  zu- bzw. abwandern können, bleibt die Konzentration der NaCl-Lösung unverändert.

Im folgenden soll nun näher auf die Messungen eingegangen werden, die an Konzentrationszellen der beschriebenen Art mit NaCl-Lösungen und mit Seewasser als Elektrolyt vorgenommen wurden: Die Elektroden bestanden aus Feinsilber-Netzgewebe<sup>1)</sup> und wurden nach einem thermischen Verfahren<sup>2)</sup> in Silber/Silberchlorid-Elektroden überführt. Die Ionenaustauschmembranen stellte uns<sup>3)</sup> freundlicherweise die Firma AMERICAN MACHINE + FOUNDRY COMPANY zur Verfügung. Der Hersteller gibt für 0,2/0,1 n KCl-Lösungen eine Permselectivität von  $98\% \pm 1\%$  an (AMF Membranen A 104 B und C 103 C).

Bei den Versuchen befand sich eine von einer Chloridlösung konstanter Konzentration ( $c'$ ) umgebene Ag/AgCl-Elektrode in einem einseitig geschlossenen PVC-Rohr, das auf seiner offenen Seite mit der jeweilig verwendeten Membran (Polyäthylenmembran M bzw. Kationenaustauschmembran  $M_-$ ) dicht abgeschlossen werden konnte. Diese „Bezugshalbzelle“ tauchte in eine Chloridlösung, deren Konzentration ( $c''$ ) durch Zugabe von destilliertem Wasser stufenweise geändert wurde. Ebenfalls in diese Lösung tauchte die Ag/AgCl-„Meß“-Elektrode, entweder, wie in der Anordnung (Z 1) in offener Form, oder, wie in der Zelle (Z 2), in einem PVC-Rohr von Chloridlösung konstanter Konzentration ( $c$ ) umgeben und mit der Anionenaustauschmembran  $M_+$  abgeschlossen. Die jeweilige Chloridkonzentration ( $c''$ ) wurde maßanalytisch bestimmt. Die Messung der Zellenpotentiale erfolgte mit einer Kompensationsmeßbrücke bzw. einem Kompensationsschreiber.

In der Abbildung 1 sind die nach den Gleichungen (1c) und (2c) für reine NaCl-Lösungen<sup>4)</sup> berechneten Kurven wiedergegeben. Ferner sind die bei den Messungen in NaCl-Lösungen erhaltenen Werte eingetragen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist bei der Anordnung (Z 1) die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten gut, während bei der Anordnung (Z 2) Abweichungen von der berechneten Kurve auftreten. Diese Differenzen beruhen auf der Tatsache, daß die verwendeten Ionenaustauschmembranen sich nicht ideal verhalten sondern doch eine gewisse Durchlässigkeit<sup>5)</sup> gegenüber gleichgeladenen Ionen zeigen und dadurch eine Überführung nicht vollständig auszuschließen ist. Der in Abbildung 1 wiedergegebene experimentell gefundene Verlauf der Zellen-EMK (Z 2) für NaCl-Lösungen läßt sich formal beschreiben durch die Gleichung

$$E_2(\text{NaCl}) = 0,92 \cdot \frac{2RT}{F} \lg \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}'} \quad (3)$$

die sich von den theoretisch hergeleiteten Ausdrücken (2) nur durch den empirisch ermittelten Faktor 0,92 unterscheidet.

<sup>1)</sup> Drahtstärke 0,35 mm, 64 Maschen pro  $\text{cm}^2$ .

<sup>2)</sup> Eine Zusammenstellung verschiedener Verfahren findet sich bei IVES und JANZ (1961). Im vorliegenden Fall wurden aus dem Netzgewebe etwa  $2 \times 2$  cm große Stücke geschnitten, zylindrisch gerollt und mit einer Paste aus 9 Teilen Silberoxyd und einem Teil Silberchlorid bestrichen. Die Elektroden wurden dann etwa 20 Minuten bei  $450^\circ \text{C}$  in einem Ofen geglüht.

<sup>3)</sup> AMERICAN MACHINE + FOUNDRY COMPANY, Research + Development Division, 689 Hope Street, SPRINGDALE, CONN., USA

<sup>4)</sup> Die Überführungszahl des  $\text{Na}^+$ -Ions wird zu  $n_+ = 0,380$  angenommen und die Konzentrationsabhängigkeit vernachlässigt.

$c_{\text{NaCl}} = 0,01 \text{ mol.lit}^{-1}$ ,  $a_{\pm}' = 0,0090_5 \text{ mol.lit}^{-1}$

<sup>5)</sup> siehe Herstellerangaben über Permselectivität!

---

Legende zu der nebenstehenden Abbildung (Tafel 1)

Abb. 1: Berechnete und gemessene Zellenpotentiale in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration.

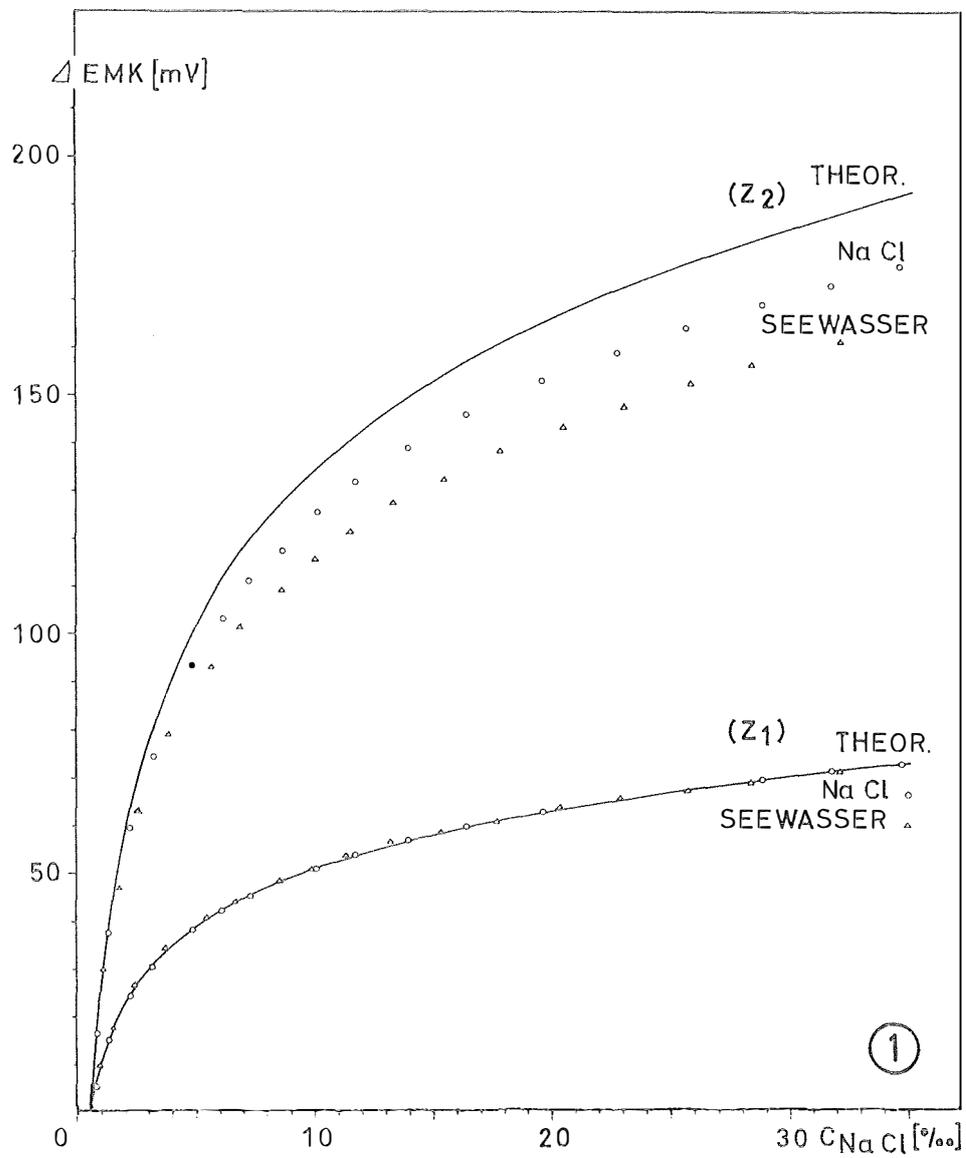
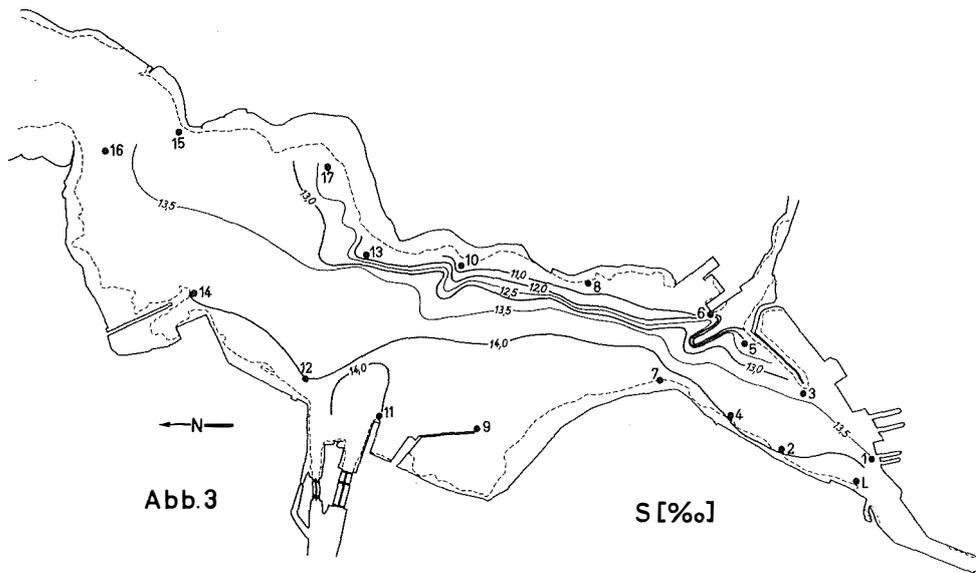
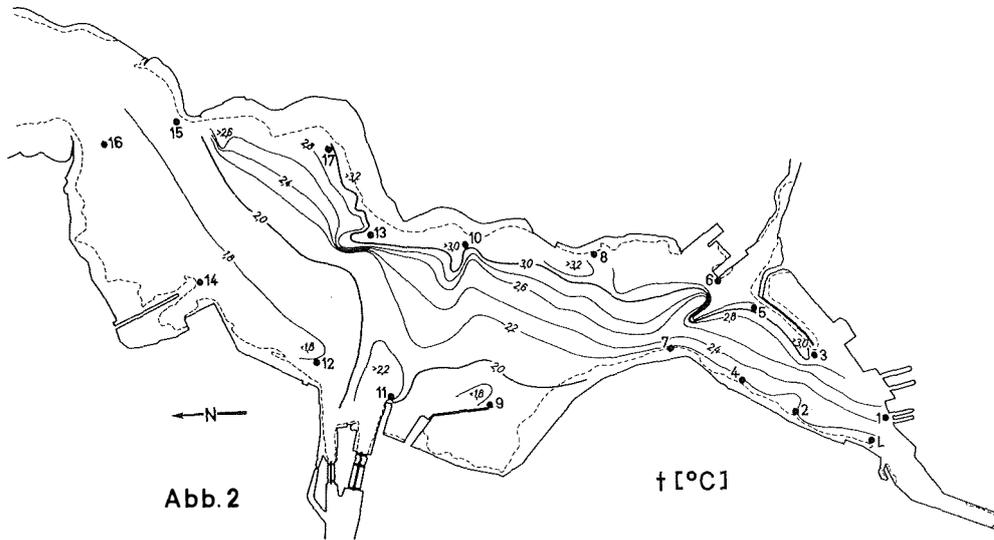


ABBILDUNG 1: BERECHNETE UND GEMESSENE ZELLENPOTENTIALE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER NaCl-KONZENTRATION

Tafel 1 (zu P. H. Koske)



Tafel 2 (zu P. H. Koske)

In der Abbildung 1 sind ferner die Ergebnisse der Labormessungen mit Seewasser eingetragen<sup>1)</sup>, die methodisch entsprechend den NaCl-Versuchen durchgeführt wurden. Während sich bei der Anordnung (Z 1) kein Unterschied zu der reinen NaCl-Lösung zeigt, weichen die mit der Seewasserzelle (Z 2) gefundenen Resultate beträchtlich von NaCl-Werten ab. Sie lassen sich formal beschreiben durch die Gleichung<sup>2)</sup>:

$$E_2 (\text{Seewasser}) = 0,86 \cdot \frac{2RT}{F} \lg \frac{a_{\pm}''}{a_{\pm}} \quad (4)$$

Abschließend soll über einige Versuche auf See in-situ berichtet werden. Eine Zellenanordnung nach Art der eingangs beschriebenen Zelle (Z 2) wurde wiederholt auf Fahrten in der westlichen Ostsee von Bord aus eingesetzt, sowohl bei Oberflächenregistrierungen während der Fahrt<sup>3)</sup> als auch bei Vertikalregistrierungen auf den Stationen. Hierbei wurden die beiden Elektroden an einem Kabel ausgebracht und die jeweilige Zellen-EMK, die durch den Chloridgehalt des Meerwassers in der Umgebung der Elektroden bestimmt wird, auf einem Kompensationsschreiber<sup>4)</sup> registriert. Die Schreiberanzeige und die ihr zu Grunde liegende Eichkurve wurden an gelegentlich entnommenen Wasserproben mit der Knudsen-Titration überprüft. Die Empfindlichkeit dieses potentiometrischen Verfahrens ergibt sich aus der nach  $a''$  abgeleiteten Gleichung (4):

$$\frac{dE}{da''} = 0,86 \cdot 0,1163 \cdot \lg e \cdot \frac{1}{a''} \quad (5a)$$

$$\frac{dE}{da''} = \frac{0,0434}{a''} \quad (5b)$$

Die Änderung der Zellen-EMK beträgt bei einem Salzgehalt von  $S = 35,0\text{‰}$  etwa 1,2 mV pro  $1\text{‰}$  Salzgehaltsänderung, bei einem Salzgehalt von  $S = 15\text{‰}$  etwa 2,5 mV pro  $1\text{‰}$  Salzgehaltsänderung. Aus diesen Angaben sowie aus den in Abbildung 1 wiedergegebenen Kurven ist ersichtlich, daß die Empfindlichkeit der Methode mit geringeren Salzgehalten zunimmt.

Die Temperaturabhängigkeit des Zellenpotentials ist gering, wie bereits früher (Koske, 1963) gezeigt wurde, solange sich beide Elektroden auf gleicher Temperatur befinden. Dieser Forderung wird durch den gleichartigen Einbau der Elektroden entsprochen.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit der Konzentrationszelle (Z 2) bei Messungen auf See in-situ dienen die Abbildungen 2 und 3, die eine Oberflächenaufnahme der Temperatur- und Salzgehaltsverteilung auf der Kieler Innenförde am 8. 4. 1964 zeigen. Hierbei wurde eine Meßsonde, die neben den beiden Elektroden noch einen in Brückenschaltung betriebenen Thermistor enthielt, von dem F. K. „Hermann Wattenberg“ geschleppt. Vom Liegeplatz an der Seegartenbrücke aus wurden nacheinander die Punkte 1 bis 17 angefahren, dann wieder Punkt 13 und Punkt 10. Die auf diesen Kursen

<sup>1)</sup> Hierfür wurde der jeweilige Salzgehalt des Meerwassers auf eine NaCl-Lösung gleichen Chloridgehalts umgerechnet ( $31,85\% \text{ NaCl} = 35,0\text{‰}$  Seewasser).

<sup>2)</sup> Bei dieser Betrachtungsweise ist zu beachten, daß mit den Aktivitäten reiner NaCl-Lösungen gleichen Chloridgehaltes gerechnet wird.

<sup>3)</sup> bei 10 kn.

<sup>4)</sup> Wichtig hierfür ist, daß der Schreibereingang erdfrei ist, da an Bord eines Schiffes die „Erde“ der Schiffskörper ist, der seinerseits eine Metallelektrode darstellt.

#### Legenden zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 2)

Abb. 2: Oberflächentemperaturkarte der Kieler Innenförde (8. 4. 1964 mittags).

Abb. 3: Oberflächensalzgehaltskarte der Kieler Innenförde (8. 4. 1964 mittags)

innerhalb von etwa 2 Stunden erhaltenen kontinuierlichen Registrierungen dienten zum Zeichnen der abgebildeten Oberflächenkarten, wobei der registrierte Potentialverlauf durch etwa 20 während der Fahrt entnommene Wasserproben überprüft wurde.

Aus den Karten geht deutlich hervor, wie sich das aus der Schwentine kommende Wasser mit einer Temperatur  $t > + 3^{\circ} \text{C}$  und einem Salzgehalt  $S < 11\text{‰}$  bei der an diesem Tage herrschenden Westwindlage<sup>1)</sup> in einer schmalen Zone an der Ostseite der Innenförde bis in die Heikendorfer Bucht vorschiebt. In den Übergangszonen finden sich horizontale Salzgehaltsgradienten von  $2\text{‰}$  und mehr auf 100 m.

Die hier angeführte Oberflächenaufnahme der Kieler Innenförde ist ein Beispiel aus einer Reihe von Untersuchungen, die in der westlichen Ostsee und in der inneren Deutschen Bucht nach dem beschriebenen potentiometrischen Verfahren durchgeführt wurden.

---

<sup>1)</sup> Wind zur Zeit der Messung: W 3—4.

#### Literaturverzeichnis

J. G. IVES, G. J. JANZ (1961): Reference Electrodes, Academic Press, New York. — КОСКЕ, P. H. (1963): Über EMK-Messungen zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen im Meerwasser. Kiel. Meeresf. 19, 182.