



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **235 919 B1**

4(51) G 01 N 27/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP G 01 N / 274 658 8	(22)	01.04.85	(45)	28.10.87
				(44)	21.05.86

(71)	DEFA Zentralstelle für Filmtechnik, Groß-Berliner-Damm 71, Berlin, 1197, DD
(72)	Pollakowski, Goetz, Dr. Dipl.-Chem.; Grüßner, Theodor; Dittrich, Klaus, Dipl.-Phys., DD

(54)	Bezugselektrode
------	-----------------

Patentansprüche:

1. Bezugselektrode für Messungen in Medien, die reduzierende Substanzen, Komplexbildner, Sulfidionen und Halogenidionen einzeln oder im Gemisch enthalten, bestehend aus metallischem Silber oder aus mit Silbersulfid überzogenem Silber, das in eine an einem schwerlöslichen Silbersulfid gesättigte wäßrige Lösung eintaucht, gekennzeichnet dadurch, daß die wäßrige Lösung zusätzlich an einer Sulfidionen abgebenden Substanz gesättigt ist.
2. Bezugselektrode nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Sulfidionen abgebende Substanz ein schwerlösliches Metallsulfid ist, das ein höheres Löslichkeitsprodukt als Silbersulfid aufweist.
3. Bezugselektrode nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Sulfidionen abgebende schwerlösliche Metallsulfid Zinksulfid oder Mangan(II)-sulfid ist.
4. Bezugselektrode nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Sulfidionen abgebende Substanz eine organische Schwefelverbindung ist.
5. Bezugselektrode nach Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, daß die organische Schwefelverbindung für die Abgabe von Sulfidionen Thioharnstoff ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Bezugselektrode, bestehend aus metallischem Silber oder mit Silbersulfid überzogenem Silber, das in eine an einem schwerlöslichen Silbersalz gesättigte wäßrige Lösung eintaucht, und für Messungen in Medien bestimmt ist, die reduzierende Substanzen, Komplexbildner, Sulfidionen und Halogenidionen einzeln oder im Gemisch enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Überwachung, Kontrolle und Regelung vieler chemischer Prozesse werden potentiometrische Verfahren benutzt, bei denen die Potentialdifferenz zwischen einer für den jeweiligen Prozeß geeigneten Indikatorelektrode und einer Bezugselektrode gemessen wird.

Auch bei Elektrolyseprozessen wird oft das Abscheidungspotential zwischen der Katode bzw. Anode und einer Bezugselektrode gemessen oder für die Regelung des Elektrolysestromes in Abhängigkeit von der Konzentration eines bestimmten Badbestandteiles abgeleitet.

Als Indikatorelektroden sind je nach dem angestrebten Ziel der Messung Metall- und Glaselektroden und ionensensitive Elektroden, sogenannte Sensitroden, in Gebrauch.

Zur Messung der Silberionenkonzentration ist eine Elektrodenkomponente bekannt, die beim Eintauchen in eine Salzlösung eine elektromotorische Kraft erzeugt, bestehend aus einem Gemisch eines Metalls und eines Salzes dieses Metalls. Dieses Gemisch ist zu einer im wesentlichen unporösen integralen Masse zusammengepreßt, wobei das Metall und das Metallsalz Silber und Silbersulfid sein können (DE-AS 1423371). Diese Indikatorelektrode ist aber dafür vorgesehen, gerade sich verändernde Silberionenkonzentrationen in silberhaltigen Lösungen zu messen und nicht als Bezugselektrode eingesetzt zu werden. Als Bezugselektrode werden in der Praxis die üblichen, gut handhabbaren Kalomel- oder Silber/Silberchlorid-Elektroden verwendet (Untersuchungen der Gerätetechnik zur Entsilberung fotografischer Fixierlösungen / K. Dittrich; T. Grüßner — In: Bild und Ton — Leipzig 34 (1981) 3 — S. 75).

Bezugselektroden zeichnen sich durch ein konstantes Potential aus. Sie werden durch ein Diaphragma, das im Idealfall lediglich Ladungen, jedoch keine Teilchen passieren läßt, von der zu messenden Lösung getrennt. Die realen Diaphragmen sind jedoch für Teilchen durchlässig.

Die als Bezugselektroden verwendeten Kalomel- bzw. Silber/Silberchlorid-Elektroden bestehen aus einer metallischen Elektrode (Quecksilber oder Silber) und einer gesättigten Lösung mit Bodenkörper eines schwerlöslichen Salzes des entsprechenden Metalls (Kalomel bzw. Silberchlorid). Da die Aktivität der Metallionen in der gesättigten Metallsalzlösung von der Aktivität des Anions abhängt, wird der Elektrodenpotentialsprung sekundär von der Aktivität des Anions bestimmt. Diffundieren Substanzen in die Elektrode, die das Gleichgewicht zwischen dem Metall und seinem Ion beeinflussen, so ändert sich das Potential der Bezugselektrode und die zwischen der Indikator- und der Bezugselektrode gemessene Potentialdifferenz hängt nicht mehr allein von den Prozeßveränderungen ab, die ursprünglich mit der Indikatorelektrode verfolgt werden sollten. Durch die Verwendung geeigneter Diaphragmen, Fritten und elektrolytischer Heber versucht man, die Eindiffusion störender Substanzen zu vermindern, ohne sie völlig ausschalten zu können. Vor allem bei Dauermessungen führt die Eindiffusion störender Substanzen zu einer schleichenden Veränderung des Potentials der Bezugselektrode und damit zu ihrem Unbrauchbarwerden.

Die herkömmlichen Bezugselektroden werden vor allem durch reduzierende Substanzen, Komplexbildner, Sulfidionen und Halogenidionen unbrauchbar gemacht.

So werden zum Beispiel Bezugselektroden in automatisierten Elektrolyseeinrichtungen eingesetzt, die für die Rückgewinnung des Silbers aus gebrauchten fotografischen Fixierbädern und zur Auffrischung der Bäder für einen erneuten Einsatz dienen. Diese Bezugselektroden, mit deren Hilfe der Elektrolysestrom in Abhängigkeit von der aktuellen Silberkonzentration geregelt wird, werden durch die in den Fixierbädern enthaltenen (z. B. Thiosulfat-, Silber- und Silberthiosulfatkomplexionen), sich anreichernden (z. B. Bromid- und Jodionen und fotografische Stabilisatoren) und sich durch Zersetzung bildenden Substanzen (z. B. Schwefelwasserstoff und Sulfidionen) beim industriellen Dauereinsatz innerhalb von ein bis vier Monaten zerstört. Das ursprüngliche Potential der Bezugselektroden wird durch eine Vielzahl möglicher Reaktionen und Reaktionsprodukte in kurzer Zeit so verändert, daß eine exakte Messung bzw. Regelung unmöglich wird.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, Bezugselektroden für Messungen in Medien, die reduzierende Substanzen, komplexbildende Verbindungen, Sulfidionen und Halogenidionen enthalten, zu entwickeln, die für längere Zeit resistent bleiben und beim Dauereinsatz in derartigen chemischen Prozeßlösungen ein konstantes Potential aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Bezugselektrode für Messungen in Medien, die reduzierende Substanzen, komplexbildende Verbindungen, Sulfid- und Halogenidionen einzeln oder im Gemisch enthalten, zu entwickeln, bei der die aus der zu messenden Lösung in die Bezugselektrode eindiffundierenden Substanzen die in ihr für die Konstanz des Potentials vorhandene und bestimmende Silberionenaktivität nicht stören.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei Bezugselektroden, bestehend aus metallischem Silber oder aus mit Silbersulfid überzogenem Silber, das in eine an einem schwerlöslichen Silbersalz gesättigte wäßrige Lösung eintaucht, das Silbersalz Silbersulfid ist und die wäßrige Lösung zusätzlich an einer Sulfidionen abgegebenen Substanz gesättigt ist, so daß beide Substanzen einen Bodenkörper bilden. Vorzugsweise ist die Sulfidionen abgebende Substanz ein schwerlösliches Metallsulfid, das ein höheres Löslichkeitsprodukt als Silbersulfid aufweist, wie Zinksulfid oder Mangan(II)-sulfid. Es können ebenfalls organische Schwefelverbindungen, insbesondere Thioharnstoff verwendet werden.

Messungen von Potentialdifferenzen und Abscheidungspotentialen in Lösungen, die reduzierende Substanzen, Komplexbildner, Halogenid- und Sulfidionen enthalten, zum Zwecke der Konzentrationsbestimmung, Überwachung und Regelung werden durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Bezugselektroden, die auch beim Dauereinsatz ein konstantes Potential liefern und durch Eindiffusion der in den Lösungen enthaltenen Substanzen nicht gestört werden, möglich.

Es wurde gefunden, daß Elektroden, bei denen die Aktivität des Metallions durch die Aktivität des Sulfidions bestimmt wird, durch die genannten Bestandteile von Prozeßlösungen, wie zum Beispiel Bestandteile gebrauchter Fixierbäder, nicht störend beeinflußt werden.

Die Silberionenaktivität in der Bezugselektrode wird sekundär durch die Sulfidionenkonzentration des schwerlöslichen Silbersulfids bestimmt. Eine Sulfidionen spendende Substanz gewährleistet, daß aus der zu messenden Lösung etwa eindiffundierende Silberionen, beispielsweise aus Fixierbädern, in der Elektrode als Silbersulfid gefällt werden und somit das Potential nicht stören. Andere in der zu messenden Lösung enthaltene, mit Silberionen reagierende Substanzen stören eine solche Elektrode nicht, da Silbersulfid die am schwersten lösliche Silberverbindung ist und die durch die Sulfidionen bestimmte Silberionenaktivität in der Bezugselektrode nicht beeinflußt werden kann.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Die angeführten Beispiele beziehen sich auf Bezugselektroden, die für die in Abhängigkeit von der Silberkonzentration geregelte Elektrolyse von gebrauchten Fixierbädern eingesetzt werden können, ohne damit den Umfang der Anwendungsmöglichkeiten einzuschränken.

Beispiel 1:

Ein Silberdraht oder ein mit Silbersulfid überzogener Silberdraht taucht in eine wäßrige Lösung, die gesättigt ist an Silbersulfid, Zinksulfid und Natriumthiosulfat und diese Substanzen als Bodenkörper enthält. Die elektrolytische Verbindung zu der zu messenden Lösung wird durch einen mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung gefüllten elektrolytischen Heber hergestellt, der einen Bodenkörper von Natriumthiosulfat enthält. Eine solche Bezugselektrode kann für Messungen in gebrauchten Fixierbädern eingesetzt werden und hat eine weit längere Lebensdauer als die herkömmlichen Bezugselektroden. Das schwerlösliche Zinksulfid dient in der Elektrode als Sulfidionenspender zum Abfangen eindiffundierender Silberionen. Die Verwendung des Thiosulfats im Heber ist für die Funktion der Elektrode nicht maßgebend. Thiosulfat wird verwendet, weil fotografische Fixierbäder Thiosulfat enthalten; für andere Verwendungszwecke ist auch ein anderer Elektrolyt, zum Beispiel Kaliumchlorid oder Kaliumnitrat verwendbar.

Beispiel 2:

Ein Silberdraht oder ein mit Silbersulfid überzogener Silberdraht taucht in eine wäßrige Lösung, die gesättigt ist an Silbersulfid, Zinksulfid und Kaliumchlorid und diese Substanzen als Bodenkörper enthält. Die elektrolytische Verbindung mit der zu messenden Lösung wird durch einen mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllten elektrolytischen Heber hergestellt, der einen Bodenkörper von Kaliumchlorid enthält.

Beispiel 3:

Ein Silberdraht oder ein mit Silbersulfid überzogener Silberdraht taucht in eine wäßrige Lösung, die gesättigt ist an Silbersulfid, Thioharnstoff und Natriumthiosulfat, diese Substanzen als Bodenkörper enthält und alkalisch eingestellt ist. In dieser Elektrode dient der in alkalischem Medium vorliegenden Thioharnstoff als Sulfidionenspender.

Beispiel 4:

Als Sulfidionenspender wird an Stelle des im Beispiel 1 genannten Zinksulfids Mangansulfid verwendet.