39 Einführung in die pH-Messtechnik aus dem Jahre 1963

Von Dr.Johannes Otto

In fast allen Zweigen der chemischen Industrie sowie der Biochemie spielen die aktuellen Wasserstoffionen eine derart große Rolle, dass wohl heute in jedem Industrie- und Forschungslabor pH-Messungen durchgeführt werden. In jeder sauren Lösung wird zwischen einer potentiellen und aktuellen Azidität unterschieden. Die potentielle Azidität, auch gelegentlich Titrationsazidität bezeichnet, ist bei allen Säuren gleicher Normalität

(s. u.) die gleiche. Der Teil, der infolge Dissoziation als Wasserstoffionen vorliegt, bildet die aktuelle Azidität und ihre Konzentration wird durch den pH-Wert ausgedrückt. Wasserstoffionen sind die kleinsten überhaupt existierenden Masseteilchen. Sie sind der positiv geladene Kern eines Wasserstoffatoms und werden Protonen genannt. Wegen der Kleinheit besitzen die Wasserstoffionen besondere Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit und üben so einen großen Einfluss auf die meisten chemischen Prozesse aus. Wasserstoffionen sind in allen wässrigen Lösungen enthalten. Da praktisch alle gerbereichemischen Prozesse im wässrigen Medium verlaufen, spielt auch hier die Anwesenheit der Wasserstoffionen eine hervorragende Rolle. Daher muss die Wasserstoffionenkonzentration, um einen optimalen Reaktionsablauf zu gewährleisten, ständig bekannt sein und überwacht werden, damit eine gleichmäßige Arbeitsweise gewährleistet ist.

Reines Wasser besteht bekanntlich nicht nur aus einfachen und assoziierten Wassermolekülen, sondern ist zum Teil zerfallen (dissoziiert) in positiv geladene Wasserstoffatome (Wasserstoffionen = H+) und negativ geladene Hydroxylreste (Hydroxidionen = OH-). Dieser Zerfall wird als elektrolytische Dissoziation bezeichnet und ist im Falle Wasser äußerst gering wie z. B. Leitfähigkeitsmessungen zeigen.

$H_2O = H^+ + OH^-$ (Gleichung 1)

Die Wasserstoffionen sind die Träger der sauren Eigenschaft, je mehr Wasserstoffionen eine Flüssigkeit enthält, um so saurer ist sie, um so größer ist ihre „Azidität„. Die Hydroxidionen rufen die alkalische oder basische Reaktion hervor. Es ist üblich, in der Chemie den Gehalt einer Lösung an dem gelösten Stoff in Mol/l anzugeben. Da reines luft- und kohlensäurefreies Wasser neutral reagiert, ist die Konzentration c der Wasserstoffionen gleich der Konzentration der Hydroxidionen. Die physikalischchemischen Messungen haben ergeben, dass das Produkt der Wasserstoffionenkonzentration (cH^+) - Hydroxidionenkonzentration (cOH^-) in jedem wässrigen System immer einen konstanten Wert und zwar bei Zimmertemperatur den Wert von rd. 10^{-14} $Mol^2 * 1^{-2}$ besitzt (Ionenprodukt des Wassers).

$cH^+ * cOH^- = 10^{-14}$ $(Mol/l)^2$ (Gleichung 2)

Durch dieses Ionenprodukt ist auch die OH-Ionenkonzentration gegeben, wenn die

HIonenkonzentration bekannt ist. Wird in einer wässrigen Lösung die Wasserstoffionenkonzentration größer, so muss die Hydroxidionenkonzentration um den entsprechenden Betrag kleiner werden und umgekehrt. Beträgt z.B. Die

Wasserstoffionenkonzentration =1/1000 =10^{-3} Mol/l, so muss die OH-Ionenkonzentration gemäß

Gleichung 2 10^{-11} sein, damit das Ionenprodukt den Betrag von 10^{-14} erfüllt. Wenn die Wasserstoffionenkonzentration und die Hydroxidionenkonzentration gleich sind (bei Zimmertemperatur gemäß Gleichung 2 10^{-7} Mol/l), so wird die Lösung neutral genannt.

$cH^+ * cOH^- = 10^{-7} * 10^{-7} = 10^{-14}$ (Gleichung 3)

Eine besondere Fähigkeit, Wasserstoffionen zu bilden, kommt den Säuren zu. Bei Basen, die sich durch Bildung von OH-Ionen auszeichnen, wird die H-Ionenkonzentration auf einen ganz geringen Betrag vermindert. Auch gewisse Salze (z. B. Ammoniumsulfat) können in wässriger Lösung durch Hydrolyse Wasserstoffionen bilden und so wie schwache Säuren reagieren. Diese Eigenschaft wird bei der Entkälkung mit Ammoniumsulfat ausgenutzt. Umgekehrt bilden andere Salze (z. B. Schwefelnatrium) im wässrigen Milieu Hydroxidionen und reagieren demzufolge alkalisch. Auch die Eigenschaft der Alkalitätserhöhung durch Zusatz von Schwefelnatrium zum Äscher ist dem Gerber bekannt. Viele chemische Umsetzungen und fast alle biochemischen Prozesse (Beize) finden bei sehr kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen zwischen 10^{-3} bis 10^{-9} Mol/l statt. Um die für den Praktiker lästig wirkende Schreibweise mit Potenzen zu vereinfachen, führte Sörensen im Jahre 1907 den pH-Begriff (pondus bzw. potentia hydrogenii) ein. Nach ihm ist der pH-Wert numerisch dem Exponenten mit umgekehrtem Vorzeichen gleich (Wasserstoffexponent), und der Mathematiker definiert ihn als den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration bzw. Aktivität.

$pH = -lg\ cH^+$ (Gleichung 4)

Freie H^+-Ionen kommen in wässrigen Systemen in Wirklichkeit kaum vor, da sie sich mit den Dipolmolekülen des Wassers zu H_3O^+ (gemäß Gleichung 5), die auch Hydroniumionen genannt werden, vereinigen. Doch pflegt man diese der Kürze halber als Wasserstoffionen zu bezeichnen.

$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ (Gleichung 5)

Es ist vielleicht interessant darauf hinzuweisen, dass Sörensen Chemiker in einer Bierbrauerei war und als erster den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und den biochemischen Abläufen von Gärungserscheinungen in der Brauerei erkannt hatte.

Bild 1

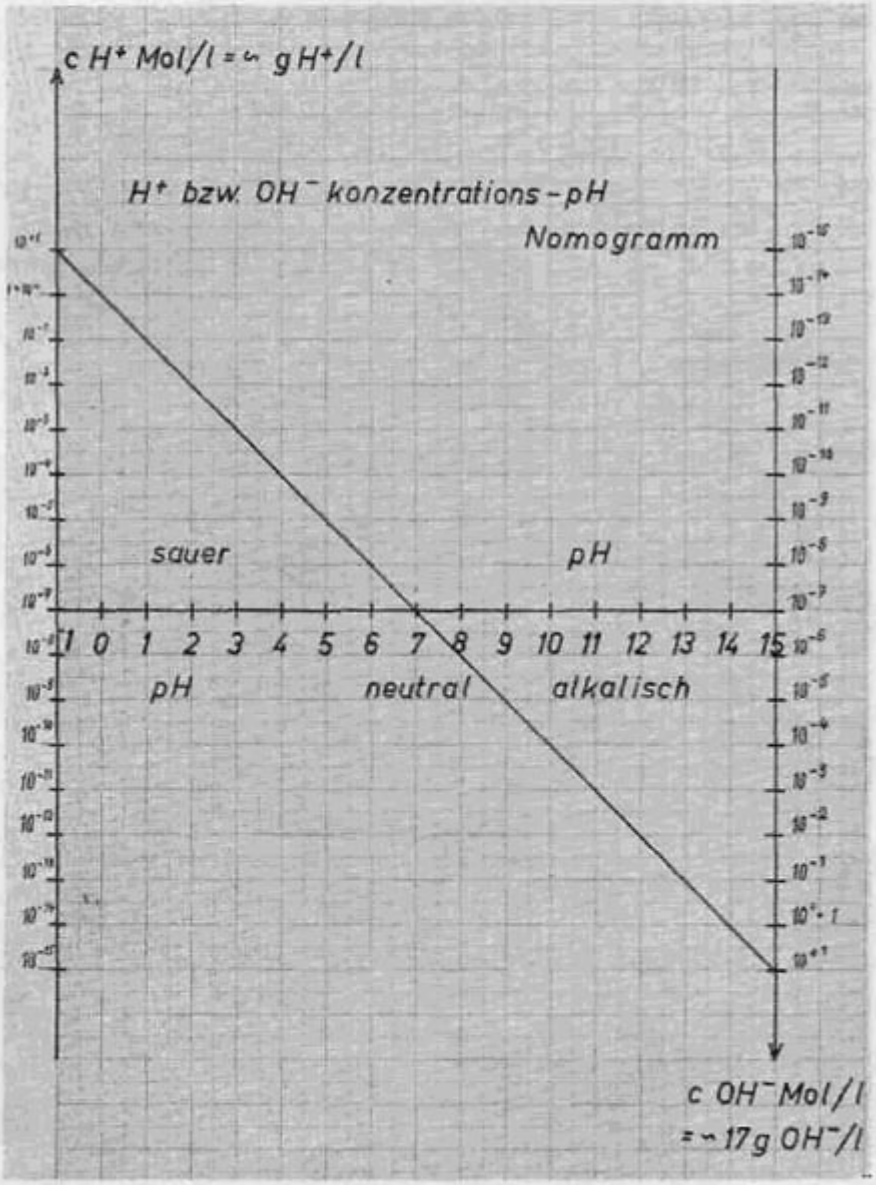
Bei pH-Berechnungen (s. u.) wird gelegentlich auch der Hydroxylexponent pOH benötigt.

$$pOH = -\lg cOH^- \text{ (Gleichung 6)}$$

Für die beiden Größen gilt in Analogie zum Ionenprodukt (Gleichung 2) folgende Beziehung:

$$pH + pOH = 14 \text{ (Gleichung 7)}$$

Beträgt z. B. die cOH^- $\frac{1}{100}$ (Mol/l), dann ist das pOH = 2 und der pH-Wert = 12.



Vorstehendes **Nomogramm (Bild 1)** bringt den Zusammenhang zwischen der Wasserstoffionen- bzw. Hydroxidionen-Kon-

Wir sehen also, dass der pH-Wert angibt, ob eine Lösung sauer, neutral oder alkalisch reagiert. Bei pH 5 entnehmen wir dem Nomogramm, dass 1 Liter Lösung

10^{-5} Mol/l H-Ionen =1/100000 g Wasserstoffionen und 10^{-9}

Mol/l OH-Ionen =1/Milliardstel Mol/l Hydroxidionen enthält.

Messung des pH-Wertes

Dass man den pH-Wert einer Lösung, wenn der Elektrolytgehalt (Säure, Base oder Salz) dieser bekannt ist, berechnen kann, soll nur am Rande vermerkt werden. So hat z. B. eine n/100 starke Säure einen pH-Wert von 2, eine andere gleicher Konzentration, deren Dissoziationsgrad 1% beträgt, einen pH-Wert von 4. Der pH-Wert einer Äscherkalkbrühe, die man als gesättigte Lösung von Calciumhydroxid in Wasser betrachten kann, beträgt, wenn man einen Dissoziationsgrad der Kalkbase von 80% und eine Löslichkeit von 1,5 g $Ca(OH)_2$/l annimmt, ca 12,5.

Die Bezeichnung n/100 oder 1/100n (n = normal) bedeutet,

dass 1/100 des Äquivalentgewichtes (1 Val) (bezogen auf 1 g Wasserstoff) in 1 Liter Wasser gelöst ist. Nachstehende Tabelle 1 gibt den Zusammenhang zwischen der Normalität einer Lösung und dem pH-Wert wieder.

Der Dissoziationsgrad gibt an, wieviel Prozent eines Elektrolyten in Ionen zerfallen sind.

α =Moleküle zerfallen/Moleküle insgesamt * 100

Bei α von 1% sind von 100 Molekülen Säure (HX) 1 Molekül gemäß

$$\mathbf{HX = H^+ + X^-}$$

zerfallen (X- Säureanion). Starke Elektrolyte sind schon in verhältnismäßig konzentrierten Lösungen fast vollständig dissoziiert, während schwache bei dieser Konzentration nur ein wenig zerfallen sind.

Die „aktuelle“ Azidität bzw. Alkalität ist daher bei starken Elektrolyten (Säuren und Basen) gleich der Konzentration des Gesamtsäurewasserstoffes bzw. der Gesamthydroxylmenge der Säure bzw. Base. dass der Dissoziationsgrad mit der Verdünnung beträchtlich zunimmt, ist interessant zu wissen.

Tabelle 1

Tabelle 1

Lösung		cH+	cOH−	pH	pOH
1	nHCl	$1 = 10^0$	10^{-14}	0	14
0,1	nHCl	10^{-1}	10^{-13}	1	13
0,01	nHCl	10^{-2}	10^{-12}	2	12
0,001	nHCl	10^{-3}	10^{-11}	3	11
0,0001	nHCl	10^{-4}	10^{-10}	4	10
Wasser		10^{-7}	10^{-7}	7	7
1	nNaOH	10^{-14}	$1 = 10^0$	14	0
0,1	nNaOH	10^{-13}	10^{-1}	13	1
0,01	nNaOH	10^{-12}	10^{-2}	12	2
0,001	nNaOH	10^{-11}	10^{-3}	11	3
0,0001	nNaOH	10^{-10}	10^{-4}	10	4

In dieser Tabelle sind der Einfachheit halber 2 starke Elektrolyte ($\alpha = 100\%$) aufgenommen.

Auf diese Weise wird bei der Analyse eine starke (= stark wirkende) von einer schwachen Säure im Leder durch 2 pH-Messungen in dem wässrigen Auszug und der zehnfachen Verdünnung unterschieden (Differenzzahl). Eine stark dissoziierte Verbindung ändert ihren pH-Wert bei der zehnfachen Verdünnung um 1, während ein schwacher Elektrolyt infolge Nachdissoziation eine Erhöhung nur um ca. 0,5 pH-Einheiten zeigt. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass eine Neutralisation auf pH 3,5 - 4 genügt, und dass die Differenzzahl nicht entscheidend ist; sie ist daher zumindest bei der Analyse aller Leder außer Unterleder weggefallen. Bei Unterleder, die durch die meist stärker saure Gerbung und vor allem Bleiche oft größere Mengen Säure enthalten können, schlagen die zur Zeit gültigen Bedingungen noch vor, im Bereich zwischen 3,0 und 4,0 die Differenzzahl zu ermitteln, wobei unterhalb pH 3 infolge Anwesenheit stark wirkender Säure das Bodenleder zu verwerfen ist. Oberhalb 4,0 ist die Säuremenge so gering, dass eine Säureschädigung unabhängig von der Säureart nicht zu befürchten ist, und andererseits die Ermittlung der Differenzzahl, durch den geringen Elektrolytgehalt und die „Reinheit„ des bidestillierten Wassers mit mannigfachen Fehlerquellen behaftet ist, dass eine zuverlässige Feststellung nicht mehr gewährleistet werden kann.

In diesem Zusammenhang soll kurz noch auf gepufferte und ungepufferte Systeme eingegangen werden. Bei vielen chemischen, insbesondere biochemischen Reaktionen ist es oft entscheidend, dass während der Reaktion ein bestimmter pH-Wert eingehalten wird. Die Verwendung von Säuren und Basen für Einstellung dieser Werte führt meist zu keinem befriedigenden Ergebnis, da bei vielen Reaktionen (Entkälkung, Pickel, Gerbung) Säure oder Base gebildet bzw. verbraucht wird oder sich die Konzentration der Reaktionspartner ändert. Deshalb ist man gezwungen, Lösungen zu verwenden, deren pH-Wert gegen diese „Störung“ relativ unempfindlich ist. Solche Lösungen bezeichnet man als Pufferlösungen. Es handelt sich dabei um Mischungen schwacher Säuren oder Basen und deren Salze in bestimmten Mengenverhältnissen. Als Beispiele dienen Essigsäure und Natriumazetat oder Ammoniak und Animonchlorid. Viele gerberische Prozesse spielen sich im gepufferten Milieu ab, so

sind viele Entkälkungs-und Entsäuerungsmittel Puffergemische, auch pflanzliche Gerbextraktlösungen sind gepuffert, wobei Pyrogallolgerbstoffe stärker gepuffert sind als die aus der Pyrokatechingruppe, wodurch der quellende und adstringenzerhöhende Einfluss der Säure in diesen Gerbbrühen mehr oder weniger abgeschwächt wird. Auch beim Beizen bedient man sich zur Konstanthaltung des pH-Wertes puffernder Stoffe.

Zum „Eichen„ oder Testen von pH-Messgeräten benötigt man Pufferlösungen, und bei Messung des pH-Wertes mit Indikatoren ist es wichtig zu wissen, ob das Medium gepuffert oder ungepuffert ist. Eine entscheidende Rolle spielen Pufferlösungen auch in unserem Körper. Bei der Lebenstätigkeit bilden sich durch chemische Reaktionen Säuren (z. B. Milchsäure), die zu einer Verschiebung des pH-Wertes führen würde. Zur Verhinderung derartiger lebensgefährdender Veränderungen dient das Blut, das ein gepuffertes System darstellt.

Für die Praxis der pH-Messung kommen zwei Methoden in Frage, die kolorimetrische und die potentiometrische oder elektrometrische Methode.

1. Potentiometrische pH-Messung

Theorie:

Jedes Metall zeigt, wenn man es in eine Lösung seiner Ionen taucht, eine Aufladung (Potential), dessen Größe von dem Metall selbst, der Konzentration und der Temperatur seiner Lösung abhängt. Dieses Potential lässt sich kaum messen, da der Elektronenausgleich zwischen den Atomen erfolgt. Auch der Wasserstoff verhält sich wie ein Metall, wenn man ihn z. B. in Platin „auflöst“. Kombiniert man aber ein eben beschriebenes Halbelement mit einem zweiten und schließt beide über ein Messinstrument kurz, so kann die „Potentialdifferenz„ (Spannungsunterschied) zwischen diesen gemessen werden. Man kommt auf diese Weise zu einem galvanischen Element oder einer galvanischen Kette. In diesen Elementen hat immer von den beiden Metallen (Elektroden) das unedlere Metall das negative Potential. Bei galvanischen Elementen, deren Elektroden aus demselben Metall bestehen und in Lösungen verschiedener Konzentration tauchen, hat die Elektrode in der kleineren Konzentration ebenfalls das negative Potential.

W. Nernst hat eine fundamentale Formel aufgestellt, nach der sich das Einzelpotential berechnen lässt.

$E = E_0 + RT/nF * \ln * c$ (Gleichung 8)

E = Potential

E_0 = Normalpotential (s. u.)

R = allgemeine Gaskonstante

T = absolute Temperatur

F = die elektrische Ladung in Faraday von 1 Grammion des betreffenden Stoffes

n = die Zahl der abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen (Wertigkeit der entstehenden Ionen)

c = molare Konzentration der Ionen

Wenn E in Volt V oder Millivolt mV angegeben wird, statt des natürlichen Logarithmus der dekadische Logarithmus lg eingeführt, und die Zahlenwerte für die Konstanten eingesetzt werden, ergibt sich für die Temperatur von 18° C nachstehender vereinfachter Ausdruck:

$E = E_0 + 0.0577/n * lg * c$ (Gleichung 9)

Zur Klärung des Begriffes Normalpotential setzen wir in die Gleichung die Konzentration c = 1 (1 Grammion/l) ein, dann wird der zweite Summand, da lg 1 = Null und bei einem einwertigen Ion n = 1 ist, gleich Null. So wird das gemessene Potential (E) gleich dem Normalpotential (E_0). E_0 ist das Potential zwischen Metall und Lösung, das sich einstellt, wenn die Konzentration der Metall oder Wasserstoffionen in der Lösung 1 Grammion je Liter beträgt. Um statt Potentialdifferenzen absolute Potentiale zu messen, braucht man ein Bezugspotential. Es ist das Potential der „Normalwasserstoffelektrode“, das willkürlich gleich Null festgelegt wurde. Eine solche Normalwasserstoffelektrode besteht aus einem Platinblech, welches meist zur Vergrößerung der Oberfläche platiniert, von gasförmigem Wasserstoff von 1 at umspült wird und in eine Lösung, deren Wasserstoffionenkonzentration = 1 (1 Grammion/l) beträgt, hineinragt. Kombiniert man eine solche Normalwasserstoffelektrode mit einer Wasserstoffelektrode, die in die zu untersuchende Lösung mit unbekannter Wasserstoffionenkonzentration taucht, so erhält man das absolute Potential. Daraus lässt sich der pH-Wert der Lösung berechnen, wie wir noch sehen werden. Da die Handhabung dieser Elektrode umständlich und die Potentialeinstellung langsam erfolgt, ist sie in der praktischen pH-Messung verdrängt worden. Man konstruiert heute Messketten mit Elektroden, die statt der absoluten Potentiale relative Potentialdifferenzen messen.

Wie bereits oben berichtet, geben auch 2 Elektroden des gleichen Metalls eine Potentialdifferenz, wenn sie in Lösungen zweier verschiedener Ionenkonzentrationen hineinragen (Konzentrationsketten). Diese Ketten sind die Grundlage für die potentiometrische pH-Messung. Für die Berechnung der Potentialdifferenz in Konzentrationsketten gilt folgende Gleichung:

$E= +/- RT/nF * ln * c_1/c_2$ (Gleichung 10),

wobei c_1 und c_2, die beiden Ionenkonzentrationen sind.

Bleiben wir noch bei der Wasserstoffelektrode. Taucht man 2 Wasserstoffelektroden in zwei Lösungen unterschiedlicher Wasserstoffionenkonzentration, aber gleicher Temperatur, so nimmt jede Elektrode ein Potential an, dessen Höhe nur durch die Konzentration bestimmt wird. Verbindet man beide über ein Messinstrument, wobei man wegen Stromführung beide Elektrolyte durch einen „Stromschlüssel„ verbindet, so erhält man eine ganz bestimmte Potentialdifferenz. Wählen wir z. B. zwischen C_1 und c_2 ein H^+-Konzentrationsverhältnis von 10 : 1 (also für eine pH-Einheit), so erhält man nach Gleichung 10 bei 18° C eine Potentialdifferenz von 0,0577 Volt oder 57,7 mV, da lg

10/1= 1 ist. Ist das Verhältnis zwischen c_1 und c_2, 100 : 1 (also 2 pH-Einheiten), so beträgt die Potentialdifferenz bei gleicher Temperatur 115,4 mV (lg 100/1 = 2). Jede Konzentrationskette zeigt bei einem H-Ionen-Konzentrationsunterschied von einer Zehnerpotenz =1pH eine Potentialdifferenz von 57,7 mV.

Misst man nach obiger Anordnung bei 18° C eine n/10, n/100, n/1000, n/10000 Salzsäure gegen die Normalwasserstoffelektrode, so finden wir folgende Potentialdifferenzen:

-57,7 -115,4 -173,1 -230,8 mV

Praxis der pH-Messung

Zur potentiometrischen pH-Messung benötigt man ein galvanisches Element aus 2 Halbelementen, wobei die eine Elektrode in die zu messende Lösung taucht (Messelektrode) und die zweite Elektrode (Bezugselektrode) mit ihr stromleitend verbunden wird. Die Bezugselektrode hat ein konstantes Einzelpotential, so dass die gemessene Potentialdifferenz nicht auf den Nullpunkt (Potential der Normalwasserstoffelektrode), sondern auf einen anderen Fixpunkt (Potential der Bezugselektrode) bezogen wird. Als Bezugselektrode wird jetzt allgemein die gesättigte Kalomelelektrode verwendet. Das Metall Quecksilber wird mit Kalomel Hg_2Cl_2 überschichtet. Zur Herabsetzung der Löslichkeit und damit zur besseren Potentialkonstanzhaltung ist das Quecksilber (I)-chlorid mit KCl gesättigt versetzt. Die Ableitung wird durch einen Platindraht, der in das Quecksilber taucht, bewirkt. Diese Elektrode hat ein positives Potential von ca. 250 mV gegenüber der Normalwasserstoffelektrode.

Die früher in Gerbereilaboratorien speziell bei der Lederanalyse verwendete Chinhydronelektrode als Messelektrode ist heute gegen die universell verwendbare Glaselektrode ersetzt worden. Diese misst nahezu über das gesamte pH-Gebiet und gehorcht von pH 1-10 der Nernst'schen Gleichung, d. h. sie zeigt pro pH eine Potentialdifferenz von 57,7 mV bei 18° C. Oberhalb pH 10 weicht sie etwas von der linearen Potentialfunktion ab, doch gibt es auch jetzt für dieses alkalische Gebiet (Äscher) Spezialelektroden, sogenannte Alkaliglaselektroden, anderenfalls muss eine Eichung mit Puffern in diesem Bereich vorgenommen werden. Für pH-Messungen bei höherer Temperatur oberhalb 60° C sind Hochtemperaturglaselektroden im Handel.

Die heute übliche Messkette bei der pH-Messung besteht also aus einer Glaselektrode und einer Kalomelelektrode, vielfach benutzt man heute auch der einfacheren Handhabung wegen „Einstabmessketten“, die in einem Bauelement die Mess- und Bezugselektrode vereinen. Über weitere Elektroden wie Chlorsilber-, Wismut- und Antimonelektroden soll nicht berichtet werden. dass zur kontinuierlichen pH-Messung und Registrierung in strömenden Flüssigkeiten auch Durchflusselektroden im Handel sind, soll nur am Rande vermerkt werden.

Messen der Potentialdifferenzen

Die Messung der an der Mess und Vergleichselektrode auftretenden Potentialdifferenz (EMK) kann auf mehrere Arten erfolgen, wobei entscheidend ist, dass die Messelektrode (Glaselektrode) auf die zu messende Wasserstoffionenkonzentration konzentrationsrichtig anspricht; das wiederum setzt eine richtige Behandlung der Glaselektrode voraus, auf die später noch eingegangen werden soll. Die Messung der EMK in galvanischen Elementen muss „stromlos„ erfolgen, weil durch Stromentnahme an den Elektroden Veränderungen (Polarisation) eintreten würden, die zu Fehlmessungen Veranlassung geben können.

a)Messung nach der Kompensationsmethode

Die früher übliche Messung nach der Kompensationsmethode in Poggendorff'scher Schaltung wird heute in der praktischen pH-Messung kaum noch angewendet. Das in vielen Gerbereilaboratorien verwendete Lautenschläger'sche Ionometer arbeitet nach diesem Prinzip. Hier wird die Spannung der Messkette gegen eine bekannte Spannung geschaltet. Zeigt das Galvanometer Stromlosigkeit (Nullinstrument), so kann an dem Millivoltmeter, das auf pH geeicht ist, der pH-Wert abgelesen

werden.

b)Die direkte Messung

Wenn das genannte Messsystem einen derart hohen Widerstand besitzt, dass die Strombelastung der Elektrodenkette verschwindend klein ist, so dass ein Auftreten von Polarisationsfehlern ausgeschlossen ist, kann auch die Ermittlung der EMK bzw. des pH-Wertes durch direkte Messung erfolgen. Zu verwenden sind bei dieser Methode hochohmige Glaselektroden (Membranwiderstand R > 100 M Ω) und ein Galvanometer mit hohem Eingangswiderstand (R > 5000 Ω). Da nur minimale Ströme bei der Messung fließen, muss das Messinstrument hochempfindlich sein (Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von ca. $5* 10^{-10}$ A/Skalenteil). Auch diese Messanordnung hatte sich in der praktischen pH-Messung in verschiedenen Gerbereilabors bewährt.

c)Die Messung mit Röhrengeräten

Durch die Nutzbarmachung der Röhrentechnik für die Entwicklung der heutigen pH-Messgeräte hat die pH-Messtechnik erst den heutigen Umfang angenommen. Obwohl die Schaltung im Inneren der Geräte kompliziert ist, sind die modernen pH-Messgeräte genauso narrensicher wie etwa ein Rundfunk- oder Fernsehgerät zu bedienen. Um den technisch versierten oder interessierten Laboranten oder Technikern einen kleinen Einblick zu geben, soll kurz auf den Aufbau derartiger Geräte eingegangen werden. Eine Elektronenröhre sendet an ihrer Kathode, wenn sie durch eine Spannung zum Glühen gebracht wird, Elektronen aus. Diese fliegen, nachdem sie ein Gitter passiert haben, zur Anode, die durch eine Anodenspannung positiv geschaltet ist. Die Menge der emittierten Elektronen, die als Anodenstrom bezeichnet wird, kann geregelt werden.

Im Anodenstromkreis liegt das Anzeigeinstrument. Durch Aufladung des Gitters kann dieser Anodenstrom verstärkt oder geschwächt werden, wobei das Instrument diese Änderung anzeigt. Benutzt man zur Aufladung des Gitters die EMK der Messkette, so zeigt das auf pH geeichte Instrument direkt den pH-Wert an (Direktanzeigende pH-Geräte). Die EMK dient, da zwischen Gitter und Kathode ein sehr hoher Eingangswiderstand liegt, nur zur elektrostatischen Aufladung des Gitters (Steuergitter). Es ist somit der Idealfall der stromlosen Messung. dass die Heiz- und Anodenspannung durch die Netzschwankungen bedingt ist und daher besonders stabilisiert sein muss, soll nur am Rande vermerkt werden (Nullpunktkonstanz der Geräte). Des weiteren befinden sich in den Geräten Regelwiderstände (Potentiometer) zur Einstellung und Regelung der Temperatur und der Steilheit der Elektrode (lineare Potentialfunktion). Diese Steilheit ist nicht mit der einer Elektronenröhre zu verwechseln, worunter man das Verhältnis des Anodenstromes zur zugehörigen Gitterspannung versteht. Diese Größe ist ein Maß für die Verstärkerwirkung der Röhre.

Potentiometrische Titration

Auch wenn es darum geht, eine Lösung (Farbengang) auf einen bestimmten pH-Wert zu titrieren oder zu neutralisieren, ist die potentiometrische Titration die einzig exakte Methode. „Während der Titration kann ständig die pH-Änderung verfolgt werden. Bei Aufstellung einer entsprechenden Titrationskurve kann am Kurvenverlauf gleichzeitig festgestellt werden, ob das System mehr oder weniger gepuffert ist. Unter einer potentio-metrischen Titration versteht man einen massanalytischen Vorgang, bei der der Endpunkt bzw. Äquivalenzpunkt durch Erreichen eines bestimmten Potential- oder pH-Wertes angezeigt wird.

Handhabung und Pflege der Elektroden

Es ist schon lange her, dass die Glaselektrode (z. B. Jenaer Kölbchenelektrode mit 30 mm Durchmesser) so empfindlich war, dass sie gelegentlich beim Eintauchen in die Messflüssigkeit zerbrach. Manchmal musste sogar die Stärke der schon dünnen Membran durch Behandeln mit Flusssäure verringert werden, wenn der Membranwiderstand zu groß war, so dass die Empfindlichkeit der Anzeigeinstrumente nicht ausreichte. Heute können die modernen Glaselektroden dank empfindlicher Messgeräte derart robust gebaut werden, dass Bruchgefahr fast ausgeschlossen ist (Hartglaselektrode). Die Glaselektrode besteht aus der Membran, die Träger des Potentials ist, und dem Schaft mit der inneren Ableitungselektrode. Meist kommen die Glaselektroden bereits messfertig in angequollenem Zustand und mit Pufferlösung gefüllt in den Handel; selten findet man noch Elektroden mit Paraffinüberzug, der vor Gebrauch durch Lösen z. B. in Tetrachlorkohlenstoff entfernt werden muss, worauf gewässert werden muss, bis die Elektrode in Pufferlösungen reproduzierbare Werte zeigt. Für die Entstehung des Potentials in der Glaselektrode gibt es mehrere Theorien. Dadurch, dass die Elektrode innen mit einer Flüssigkeit bekannter Wasserstoffionenkonzentration (Puffer) gefüllt, in eine Flüssigkeit unbekannter Wasserstoffionenkonzentration taucht (Messlösung), entsteht an der Innen- wie an der Außenseite der Glasmembran (Kieselgel) durch Diffusion eine Potentialdifferenz (Konzentrationskette). Zur Ableitung im Innern enthält sie eine entsprechende Elektrode, die mit einer Kalomelelektrode, die ebenfalls in die zu messende Flüssigkeit taucht, zu einer Messkette vereinigt wird.

Damit die Glaselektrode ihre Steilheit und damit Genauigkeit (lineare Potentialfunktion) lange behält, muss sie schonend behandelt werden. Sie ist stets in destilliertem Wasser oder in einem Puffer (z. B. Standardacetat nach Michaelis pH = 4,62) aufzubewahren. Messungen in extremen pH-Bereichen sollen tunlichst vermieden werden. Zweckmäßig ist es, zwei Glaselektroden für das saure und stark basische Gebiet in Gebrauch zu halten. Nach jeder Messung muss gut gespült und gewässert werden. Besonders bei der Bestimmung der Differenzzahl muss die Elektrode nach der ersten Messung solange gespült werden, bis sie keine Wasserstoffionen, die von der Membran absorbiert waren, an das destillierte neutrale Wasser abgibt (Erholung der Glaselektrode). Veränderungen an der Glaselektrode erkennt man oft an einer trägen Potentialeinstellung. Besondere Beachtung ist geboten, wenn eiweiss und fetthaltige Lösungen gemessen werden (Äscherbrühen, Farben, Leder- und Fettauszüge). Schon nach kurzen Messzeiten muss die Glasmembran durch Behandlung mit Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden. Mechanische Reinigung und Behandlung mit konzentrierten Säuren und Basen oder Chromschwefelsäure hat zu unterbleiben. Versuche, alte Glaselektroden durch wechselseitige Behandlung mit Lösungen extremer pH-Werte zu regenerieren, führen selten zum Erfolg, man sollte daher nach ca. 1 ½ bis 2 Jahren eine neue Elektrode verwenden, wenn geschilderte Mängel auftreten.

Unter den Bezugselektroden, die ein konstantes und pH-unabhängiges Potential zeigen, spielt praktisch nur die Kalomelelektrode eine Rolle. Die Verbindung dieser Elektrode mit der Messflüssigkeit übernimmt ein Asbestfaden oder ein Tonstift (Diaphragma), die Ableitung besorgt ein Platindraht. Wesentlich ist, dass der Schaft stets mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllt ist, damit auf Grund des höheren Flüssigkeitsniveaus keine Fremdionen in die Elektrode wandern können. Das Diaphragma sowie die Elektrode sind stets nach Gebrauch zu säubern und in gesättigte Kaliumchloridlösung zu stellen.

Meßgenauigkeit

Das potentiometrische Verfahren zur pH-Messung - im Gerbereibereich mit Glaselektrode - ist die sicherste Methode, die in allen Medien bei sachgemäßer Arbeit absolute pH-Werte liefert, doch soll man sich über die erreichbare Messgenauigkeit im klaren sein, da gewisse Erscheinungen die Messergebnisse verfälschen können. Hier kurz ein Zahlenbeispiel. In jedem galvanischen Element mit verschiedenartigen Elektrolyten entstehen durch ungleichmäßig schnelle Wanderung der Ionen Diffusionspotentiale. Schreibt man diesem nie ganz zu vermeidenden Diffusionspotential einen Mittelwert von 5 mV, der Kalomelelektrode eine Messungenauigkeit von 1 mV zu, so ergibt sich im ungünstigsten Falle ein Fehler von 6 mV, das ist eine Ungenauigkeit von

6/57,7 = 0,1 pH bei 18° C.

Hierbei ist das Asymmetriepotential der Glaselektroden durch unterschiedliche Wandstärken bedingt und sonstige Messfehler (Temperatur) unberücksichtigt. Der Einfluss der Temperatur ist nicht zu unterschätzen, da die Elektrodenpotentiale beträchtlich temperaturabhängig sind. Die Temperatur ist daher im Messgut zu messen und durch den Temperaturregler am Messgerät zu korrigieren. Die Angabe des pH-Wertes bei absoluten Messungen auf mehrere Dezimalstellen erscheint daher ungerechtfertigt, sofern es sich nicht um Vergleichswerte innerhalb einer Versuchsreihe an ähnlich zusammengesetzten Lösungen handelt. Es wird daher unmöglich, unter praktischen Bedingungen den pH-Wert genauer als auf ± 0,05 pH anzugeben.

2. Kolorimetrische pH-Messung

Theorie:

Indikatoren sind organische Farbstoffe von Säure- oder Basenatur. Wie jeder Elektrolyt zerfallen auch die Indikatoren je nach Stärke mehr oder weniger in Ionen (elektrolytische Dissoziation). Bromkresolgrün hat annähernd die gleiche Säurestärke wie die Essigsäure. Phenolphthalein ist zum Beispiel eine weitere Indikatorsäure (HInd) und dissoziiert gemäß Gleichung

$Hind = H^+ + Ind^-$ (Dissoziationsgleichgewicht des Indikators)

Mit der Dissoziation ist eine Änderung der chemischen Konstitution verbunden. Wendet man auf die elektrolytische Dissoziation schwacher Elektrolyte das Massenwirkungsgesetz an (MWG), so erhält man die Dissoziationskonstante k der Indikatorsäure, deren negativer Logarithmus der Säureexponent (pk) ist.

$K= cH^+ * cInd^-/cHInd$ (Gleichung 11)

Die Dissoziationskonstante k der Ameisensäure beträgt $2 * 10^{-4}$, die der Essigsäure $2* 10^{-5}$. In Worten: Bei jedem Elektrolyten ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentration (Mol/l) der dissoziierten Bestandteile (Kation und Anion) zu der Konzentration der undissoziierten Verbindung eine Konstante k (Dissoziationskonstante). Lösen wir die Gleichung nach cH^+ auf, so entsteht folgender Ausdruck:

$cH^+ = k\ cHInd/cInd^-$ (Gleichung 12)

Hieraus sehen wir, dass jeder H-Ionenkonzentration (pH-Wert) ein ganz bestimmtes Verhältnis von

undissoziierter Verbindung und Indikatoranion entspricht. Da nun die undissoziierte Verbindung und das Indikatoranion verschieden gefärbt sind, resultiert, dass jeder Wasserstoffionenkonzentration auch eine ganz bestimmte Indikatorfärbung entspricht. Ist der Indikator z. B. zur Hälfte dissoziiert, dann wird das Verhältnis von

cHInd/cInd = 1/1 * Die cH^+ entspricht dann der Dissoziationskonstante des Indikators

cH^+ = k * 1/1 oder pH =pk,

wenn man für beide Größen den negativen Logarithmus wählt. Diesen pH-Wert bezeichnen wir als den Umschlagspunkt des Indikators, er ist durch den pH-Wert der Lösung genau definiert. Bei zweifarbigen Indikatoren wie Bromkresolgrün ist der Umschlagspunkt gleich der Mischfarbe (grün) aus gelb (undissoziierte Form) und blau (Indikatoranion). Die Farbänderung wird allerdings dem Auge schon erkennbar, wenn statt 50% nur etwa 10% vor und nach dem Umschlagspunkt der gefärbten Form vorliegen. Der allmähliche Farbübergang erstreckt sich daher bei den meisten Indikatoren über annähernd 2 pH-Einheiten. Dieses Gebiet bezeichnen wir als den Umschlagsbereich oder das Umschlagsgebiet (pH = pk ± 1). Bromkresolgrün hat ein Umschlagsgebiet von 3,8 bis 5,4 pH; die untere und die obere Zahl gibt die Grenzfarbe an, in der der Indikator die rein gelbe bzw. blaue Farbe besitzt. Ein Indikator lässt sich daher nur in einem pH-Bereich verwenden, der von seinem pk-Wert nicht stark abweicht.

Es gibt nun eine Unzahl von Indikatoren mit verschiedener Säure- und Basestärke (Dissoziationskonstante) und verschiedenen Umschlagspunkten in allen pH-Gebieten, so dass das ganze pH-Intervall lückenlos von 1-14 überstrichen und jeder pH-Wert der Lösung gemessen werden kann. dass infolge der Säure oder Basenatur des Indikators nur einige Tropfen der verdünnten Indikatorlösung zur messenden Flüssigkeit, besonders wenn sie ungepuffert ist, gegeben werden darf, versteht sich von selbst, deshalb ist es sehr schwierig, den pH-Wert von destilliertem Wasser zu ermitteln.

In nachfolgender Tabelle. 2 sind einige wichtige Indikatoren für die kolorimetrische

pH-Messung mit Umschlagsbereich und Grenzfarben angegeben.

Tabelle 2 und 3

Tabelle 2

Name des Indikators	Grenzfarben	pH-Intervall
Thymolblau (1. Umschlag)	rot-gelb	1,2— 2,8
Methylorange	rot-gelb	3,1— 4,5
Bromkresolgrün	gelb-blau	3,8— 5,4
Methylrot	rot-gelb	4,4— 6,3
Neutralrot	rot-gelb	6,8— 8,0
Thymolblau (2. Umschlag)	gelb-blau	8,0— 9,6
Phenolphthalein	farblos-rot	8,3—10,0
Alizaringelb	gelb-violett	10,0—12,1

Die **Tabelle 3** enthält pk-Werte einiger Säuren und Indikatoren.

Tabelle 3

Ameisensäure	3,7
Essigsäure	4,7
Methylorange	3,6
Bromkresolgrün	4,7
Methylrot	5,1
Phenolphthalein	9,7

17

Praxis der kolorimetrischen pH-Messung

Bei der kolorimetrischen pH-Messung ist sehr darauf zu achten, ob das zu messende System störende Stoffe in größerer Menge enthält, die zu Fehlmessungen Veranlassung geben können. Zu diesen Stoffen zählen Elektrolyte, amphotere Verbindungen und Stoffe kolloider Dimensionen. Auch die Einhaltung der Messtemperatur und die Farbtüchtigkeit des einzelnen ist für gute Messergebnisse ausschlaggebend. Größere Salzkonzentrationen können die Dissoziation des Indikators, wenn auch nur in geringem Maße, beeinflussen (Salzfehler). Amphotere Elektrolyte wie Eiweiße sind Protonenacceptoren bzw. -donatoren, sie können sowohl als Base wie als Säure reagieren und verschieben das Dissoziationsgleichgewicht des Indikators und damit die Farbe, wodurch Fehlmessungen entstehen, deren Abweichungen von den absoluten Werten beträchtlich sein können (Eiweißfehler besonders in Äscherbrühen). Kolloide wie Gerbstoffe besitzen wie alle Stoffe mit großer Oberfläche Kräfte, die zur Adsorption führen, wobei der Indikator je nach Ladung an das entgegengesetzt geladene Kolloidteilchen stärker an der Oberfläche gebunden und so die Lichtabsorption beeinflusst wird (Kolloidfehler). Am Institut gesammelte Erfahrungen haben ergeben, dass die pH-Messungen mit Indikatoren in Äschern unsicher werden, wobei Abweichungen bis zu 1 pH-Stufen auftreten. dass Säuren oder Basen die Dissoziation der Indikatorsäure oder -base

zurückdrängen bzw. verstärken können, bringt naturgemäß auch eine Verschiebung des Umschlagspunktes mit sich. Durch höhere Temperatur wird die Dissoziation des Wassers und die des Indikators verstärkt, der Neutralpunkt des Wassers verschiebt sich in Richtung saures Gebiet. Phenolphthalein zeigt in Wasser von Zimmertemperatur bei pH 10 seine maximale rote Farbe, in Wasser von 90° C bereits bei pH 9.

Aus dem kurz Dargelegten ersehen wir, dass man mit Indikatoren in ungepufferten Lösungen, salzarmen Lösungen sowie in Säure- und Baselösungen, zumal wenn sie noch kolloide oder amphotere Stoffe enthalten, nur relative pH-Werte erhält. Misst man in der Praxis jedoch ständig artgleiche Flotten wie Entkälkungs und Beizflotten, Pickel und Chrombrühen, so erhält man gute reproduzierbare Werte, die man untereinander vergleichen kann. Meist bestehen zu den absoluten, durch elektrometrische Methoden gemessenen pH-Werten nur geringfügige Abweichungen. Es empfiehlt sich daher, seine mit Indikatoren gemessenen Werte ab und zu mit der Glaselektrode zu testen, um so die Unterschiede zu den absoluten pH-Werten zu kennen, insbesondere, wenn die Zusammensetzung der Bäder geändert wird.

Um die zum Teil nicht leicht erkennbaren Farbumschläge besonders in gefärbten Lösungen zu verbessern, sie kontrastreicher zu gestalten und den Umschlagsbereich weitgehend in einen Umschlagspunkt zu verwandeln, verwendet man Indikatorgemische. Hierzu zählen auch die sogenannten Universalindikatorlösungen, mit deren Hilfe man einen größeren Bereich der pH-Skala kontinuierlich erfassen kann. Auch den Indikatorpapieren liegen Zusammenstellungen mehrerer Indiktoren zugrunde. Dabei braucht bei einer Mischung der eine Farbstoff nicht unbedingt seine Farbe bei pH-Änderung zu wechseln (Methylenblau, Indigo). So sind die Lyphanstreifen seit einiger Zeit durch Kontrastindikatoren empfindlicher gestaltet.

Ein anderes Beispiel ist der Mischindikator 5, den man bei der Stickstoffbestimmung (Hautsubstanz in der Lederanalyse) einsetzt. Er ist eine Mischung von Methylrot und Methylenblau als Kontrastfarbstoff und schlägt von violett über grau nach grün scharf um, Umschlagspunkt pH 5. Es gibt auch Indikatoren, die im UV-Licht bei bestimmten pH-Werten zu fluoreszieren beginnen. Mit diesen Indikatoren können Titrationen auch gefärbter Lösungen auf einen bestimmten pH-Wert vorgenommen werden.

Da die Indikatorpapiere in geschmackvollen Packungen, Rollen und Streifen in den Handel kommen, erfreuen sie sich in der Praxis immer größerer Beliebtheit, zumal ihre Handhabung denkbar einfach ist. Neuerdings sind Packungen im Handel, die man auch mit nassen Händen bedienen kann, durch einmaliges Drehen der Kunststoffdose wird der Indikatorstreifen freigegeben, durch ein entgegengesetztes Drehen ist die Indikatorrolle wieder luft- und wasserdicht in der Dose verschwunden. Eine Vergleichsskala auf der Packung lässt den pH-Wert erkennen, nur muss bei der Messung der Techniker wissen, dass erstens die Messgenauigkeit geringer und zweitens zu den mit der Glaselektrode gemessenen absoluten Werten gewisse Abweichungen bestehen können. Bei pH-Angaben sollte daher die Art der Feststellung angegeben werden.

Ausblick

Im Rahmen der Mechanisierung und Automatisierung der Produktionsabläufe vieler Betriebe so auch mancher Gerbereien kommt der potentiometrischen pH-Messung für die Zukunft eine wichtige Aufgabe zu. Obwohl sich der pH-Wert auch auf kolorimetrischem Wege kontinuierlich verfolgen lässt, kommen für die laufende Registrierung in strömenden Flüssigkeiten praktisch nur elektrometrische

Methoden in Betracht, da für diese Verfahren der pH-Wert nicht nur ständig verfolgt sondern auch registriert werden kann (Potentiographen, Schreibgeräte). Ein weiterer Vorteil ist, dass auch die Temperatur des Messgutes gleichzeitig mit aufgenommen und auf derselben Trommel aufgezeichnet werden kann (Mehrfachschreiber), wobei neuere Schreibgeräte bis zu 6 Messstellen (pH, Temperatur) in verschiedenen Farben auf dem Papier aufnehmen können. Weitgehende Messung und Registrierung der pH-Werte findet man schon in höchster Vollendung auf dem Abwassergebiet auch einiger Gerbereien.

In verschiedenen Betrieben ist man schon übergegangen, so z. B. in der Milchverwertungsindustrie, den Rahmreifungsprozess mit pH-Anlagen vollautomatisch zu steuern. Die Geräte haben meist an ihren Schreibern zwei Grenzwertschalter für das saure und basische Gebiet und übernehmen so die Dosierung der Chemikalien (z. B. Säure) über elektronisch gesteuerte Magnetoder Motorventile. Durch diese Überwachung wird eine falsche Behandlung des Rahms vermieden und damit der gesamte Prozess automatisiert (Programmschaltung), wobei die Arbeitsproduktivität wesentlich gesteigert und ein reibungsloser Ablauf mit gleichmäßiger Qualität durch Ausschalten subjektiver Prüfungen durch möglicherweise ungelernte Arbeiter gewährleistet wird. dass man gleichzeitig Rührwerke oder Maschinen mit oben angeführten Apparaturen automatisch ein- und ausstellen und gleichzeitig die vorgewählte Temperatur über Temperaturregler elektronisch regeln kann, dürfte auch für Gerbereien interessant sein. Störungen im Produktionsablauf (Abweichung vom Programm) können durch optische oder akustische Alarmvorrichtungen angezeigt werden.

Die Automatisierung bedingt zwar einen erheblichen Investitionsaufwand, der sich aber nach kurzer Zeit durch Qualitätssteigerung und durch Einsparen von Löhnen und Gehältern amortisiert.

Kategorien:

Alle-Seiten, Gesamt, Lederpruefung, Sonderdrucke

Quellenangabe:

Quellenangabe zum Inhalt

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz CC Attribution-Share Alike 4.0 International. Informationen dazu finden Sie hier Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de. Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus Lederpedia.de muss zuvor eine schriftliche Zustimmung (Anfrage via Kontaktformular) zwingend erfolgen.

www.Lederpedia.de - *Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon*
Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

From:
https://www.lederpedia.de/ - **Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon**

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/39_einfuehrung_in_die_ph-messtechnik_aus_dem_jahre_1963

Last update: **2019/04/28 14:56**