

# Potentiometrie

Eine potentiometrische Messung erfolgt unter Verwendung von Elektroden. Eine Elektrode besteht aus einem Metallstab, der in einer *Salzlösung* steckt. Metall und Salzlösung bilden die Hälfte des zur späteren Messung verwendeten Systems. Darum wird eine Elektrode auch als Halbsystem oder *Halbelement* bezeichnet. So wie es der Name vermuten lässt, werden für das System zur Messung zwei Elektroden (Halbelemente) benötigt. Doch erst wenn die beiden Elektroden über eine Strombrücke verbunden sind, dann kann die Messung der *elektrischen Spannung* erfolgen.

Die im Text kursiv geschriebenen Begriffe werden jetzt erläutert.

## Salzlösung

Eine wässrige Lösung mit positiv geladenen Teilchen (Kationen) und negativ geladenen Teilchen (Anionen). Weil die Salzlösung in der Lage ist Elektronen zu transportieren, wird die Salzlösung auch als Elektrolyt bezeichnet.

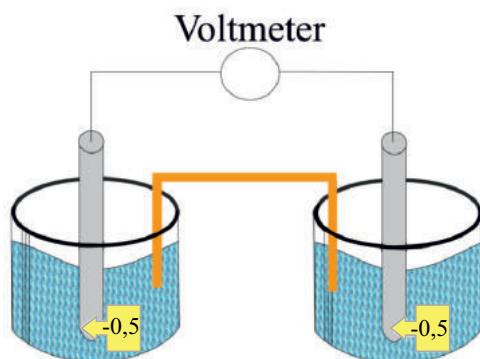
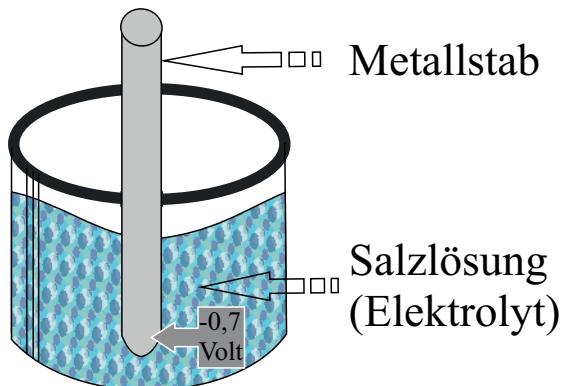
## Halbelement

Befindet sich ein Metall in der Wechselwirkung mit den Anionen und Kationen eines Elektrolyten, so bildet sich ein *elektrisches Potential*. Atome des Metallstabs streben danach, in die Salzlösung über zu treten und in der Salzlösung enthaltene Ionen streben danach, sich am Metall anzulagern. Beide Bestrebungen gehen mit der Bewegung von Elektronen einher und bewirken die Bildung eines elektrischen Potentials.

## Elektrische Spannung

Die elektrische Spannung entsteht durch das Ausgleichsbestreben von elektrischen Ladungen. Gleich der gespannten Feder, die von selbst in den Ausgangszustand zurück kehrt, neutralisieren sich elektrisch positive und elektrisch negative Ladungen. Die elektrische Spannung ist gleich dem Unterschied zwischen dem negativen und positiven Potential (Potentialdifferenz).

## Halbelement



Werden zwei identische Halbelemente (Elektroden) über eine Strombrücke verbunden, dann ist keine Spannung messbar, weil die Potentiale gleich sind.

Das von der Elektrode erzeugte Potential ist nicht messbar. Messbar ist der Unterschied zum Potential einer weiteren Elektrode.

## Elektrisches Potential

Ein elektrisches Potential besteht aus geladenen Teilchen mit gleichen Vorzeichen. Die elektrische Ladung trägt das Symbol (Q) und hat die Einheit Coulomb. Es gibt keine Ladung ohne Teilchen aber Teilchen ohne Ladung (Neutron).

## Messung eines Potentials

Die Messung eines Potentials bezieht sich immer auf einen Bezugspunkt der ohne Spannung ist und somit 0 Volt besitzt.

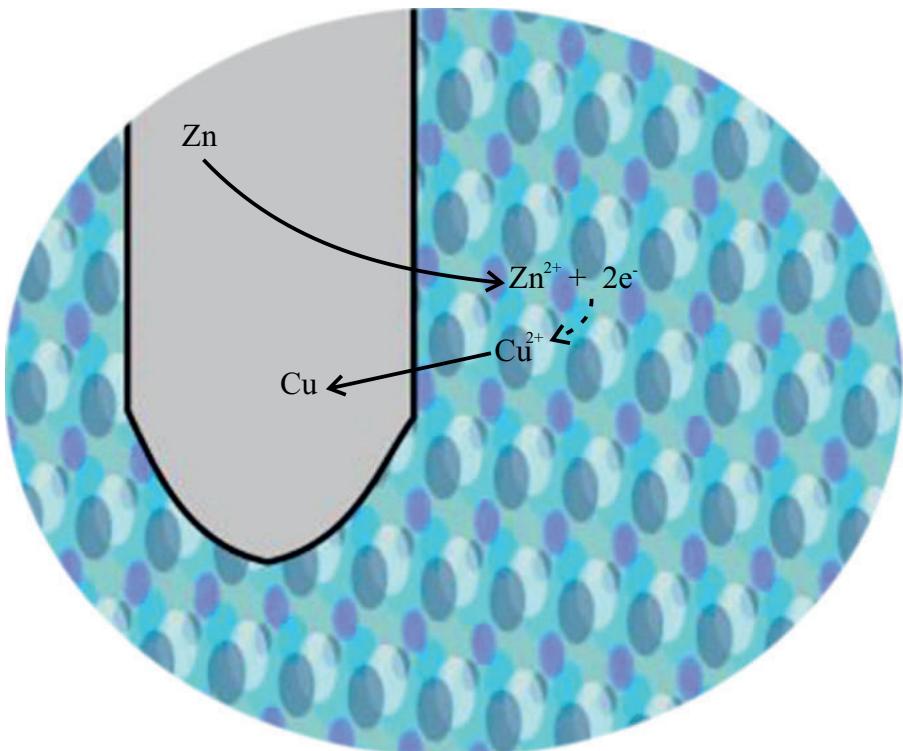
# Potentiometrie 2

## Entstehung eines Potentials

Für das Metall wird Zink gewählt und für die Salzlösung Kupfersulfat. Je edler das Metall, um stärker ist es bereit, freie Elektronen aufzunehmen. Je unedler ein Metall ist, desto stärker ist seine Bereitschaft Elektronen abzugeben.

Zink und Kupfer unterscheiden sich in ihrem Redoxpotential. Das Redoxpotential beschreibt die Bereitschaft (das Potential) der reduzierten Metallionen Elektronen aufzunehmen. Die Kupferionen haben die stärkere Bereitschaft Elektronen aufzunehmen als die Zinkionen.

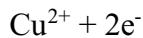
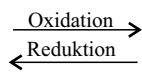
Deshalb gehen Zinkionen in die Salzlösung über und nach der Aufnahme der Elektronen lagert sich Kupfer am Zinkstab ab.



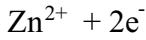
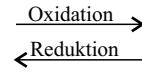
Das Metallatom und sein Kation bilden ein Redoxpaar. Dabei ist das Atom der reduzierte Zustand und das Kation der oxidierte. In dem dargestellten Fall sind zwei Redoxpaare beteiligt. Das eine Paar ist das Kupfer und sein Kation und das andere das Zink und sein Kation.

reduzierter Zustand  
Reduktionsmittel

oxidierter Zustand  
Oxidationsmittel



*Der Doppelpfeil steht für die Umkehrbarkeit der Reaktion.*



Das Kupfer gibt zwei Elektronen ab und wird dabei oxidiert. Es ist gleichzeitig das Mittel für die Reduktion. Das zweiwertige Kupferion nimmt zwei Elektronen auf und wird damit zum Kupferatom reduziert. Es ist gleichzeitig das Mittel für die Oxidation. Reduktionsmittel geben Elektronen ab und Oxidationsmittel nehmen Elektronen auf.

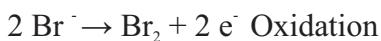
# Potentiometrie 3

Finden Oxidation und Reduktion gleichzeitig statt, dann wird dies als Redoxreaktion bezeichnet. Es müssen also zwei Redoxpaare beteiligt sein.

## Redoxreaktionen mit zwei Paaren

Beteiligen sich zwei Redox-Paare an der Reaktion, dann reagiert die oxidierte Form des einen Partners mit der reduzierten Form des anderen Partners.

Die Redoxreaktion:  $2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Br}_2$  besteht aus den beiden Redox-Paaren:

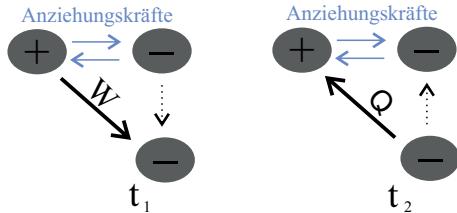


Das Oxidationsmittel Chlor ist ein Elektronenakzeptor und wir bei der Reaktion den reduziert. Reduktionsmittel Brom ist ein Elektronendonator (lat. donatio, Schenkung) und wird oxidiert.

## Das Prinzip der Galvanische Zelle (Batterie)

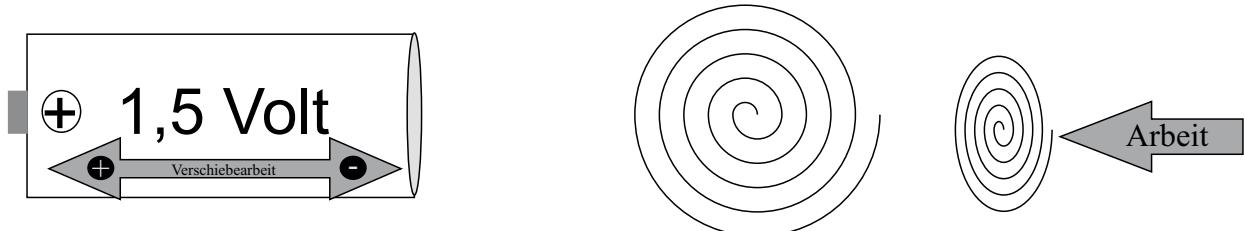
Die im elektrischen Feld geleistet Arbeit (W) beim Verschieben von geladenen Teilchen erzeugt eine Spannung (U), die von der Ladung (Q) abhängt. Das verschobene Teilchen hat das Bestreben (Potential), an seinen Ort zurück zu kehren.

$$U = \frac{W}{Q} \quad \text{Volt} = \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}}$$



Die beiden Pole der Batterie symbolisieren die Lage der positiv und negativ geladenen Teilchen (Q). Um sie an den Polen zu verordnen wurde eine Verschiebearbeit geleistet. Der positive Pol ist zugleich das positive Potential und der negative Pol das negative Potential. Die Differenz der beiden Potentiale ist die elektrische Spannung. Beispielsweise kann das positive Potential +0,8 Volt und das negative -0,76 Volt betragen und somit die elektrische Spannung 1,56 Volt.

In der Mechanik wird das Potential einer gespannten Feder, wieder in den Ausgangszustand zurück zu kehren mit Spannung (Federspannung) benannt. Die elektrische Spannung beschreibt die Bereitschaft der Elektronen ihren Ort zu verlassen und sich zu bewegen. Wenn sie sich bewegen, dann erzeugen sie einen Ladungsfluss pro Zeit und der wird als Stromstärke gemessen.

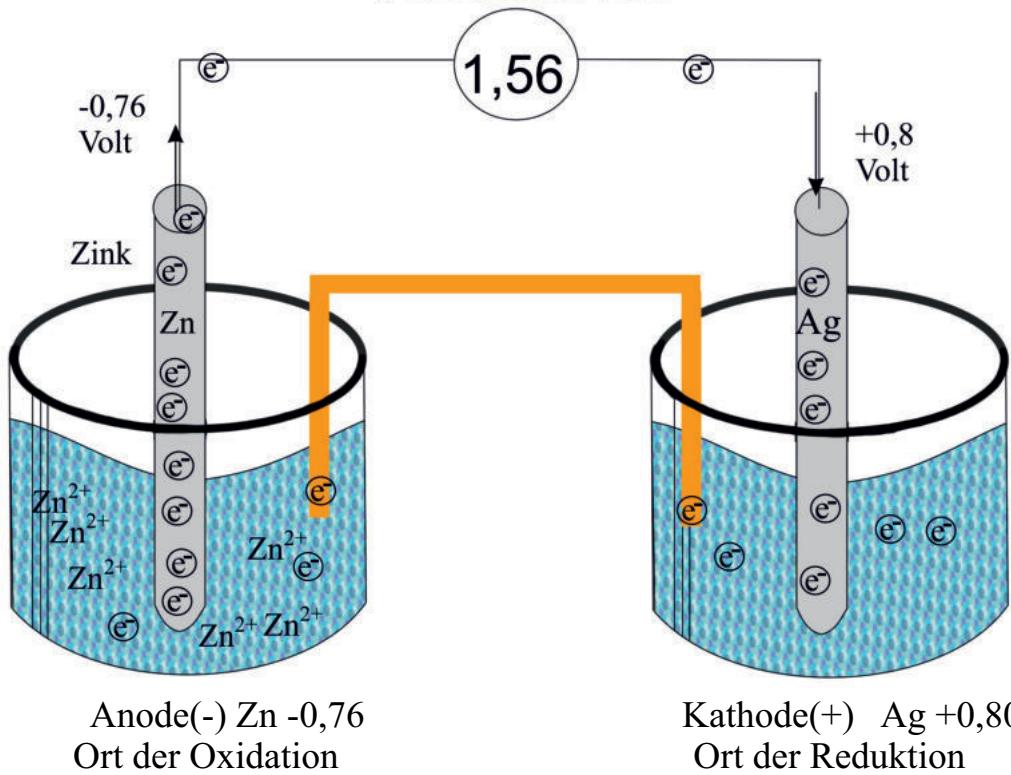


Ein Teil der geleisteten Verschiebearbeit im elektrischen Teil kann als elektrische Energie wieder abgegeben werden. Die von der Feder aufgenommene Energie kann fast vollständig wieder abgegeben werden und zum Beispiel eine Taschenuhr antreiben.

# Potentiometrie 4

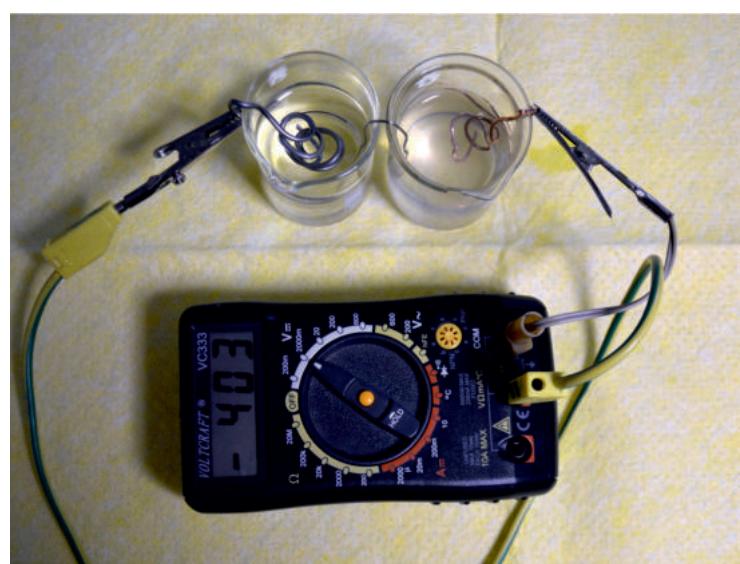
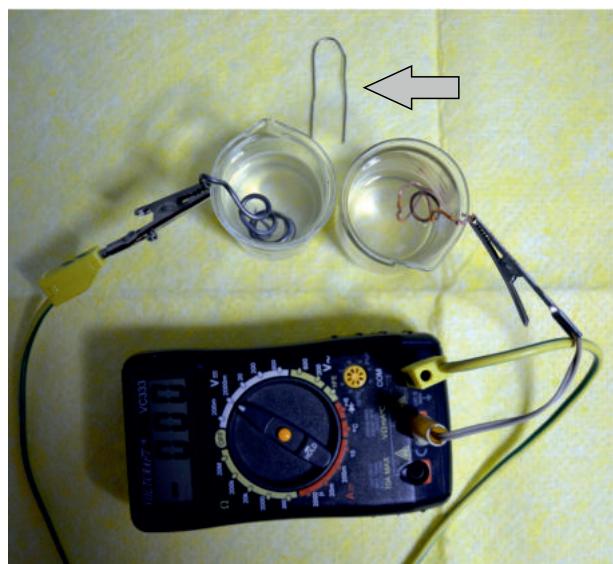
Darstellung der Elektronenbewegung

## Voltmeter



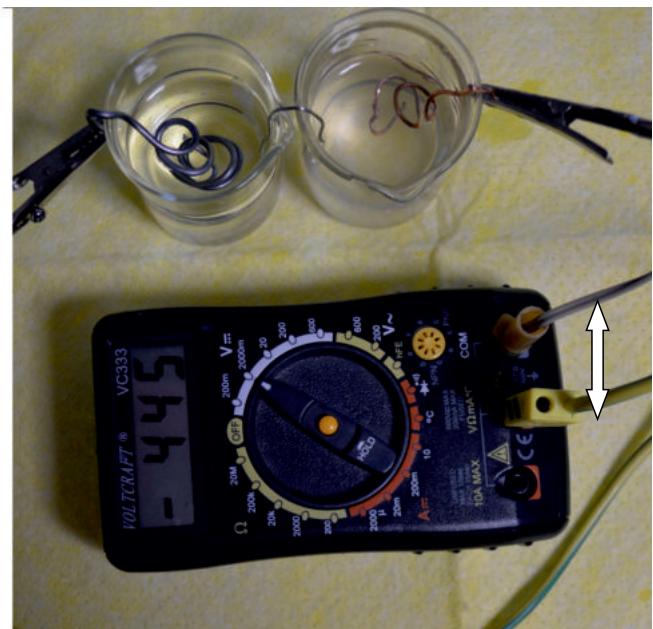
Das edlere Silber erzeugt ein positives Potential und nimmt die Elektronen vom Zink auf.

Hinweis: Galvanischen Zelle und Elektrolyse unterscheiden sich in der Kennzeichnung der Ladung. Bei der Elektrolyse ist die Anode positiv und die Kathode negativ geladen!



Im linken Foto sind die beiden Halbelemente nicht durch die Strombrücke verbunden und das Messgerät zeigt keine Spannung an. Im rechten Foto ist die Strombrücke aktiv und der Spannungsmesser zeigt - 403 Millivolt an.

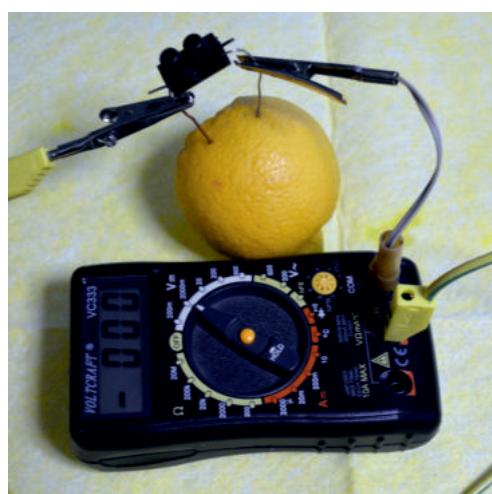
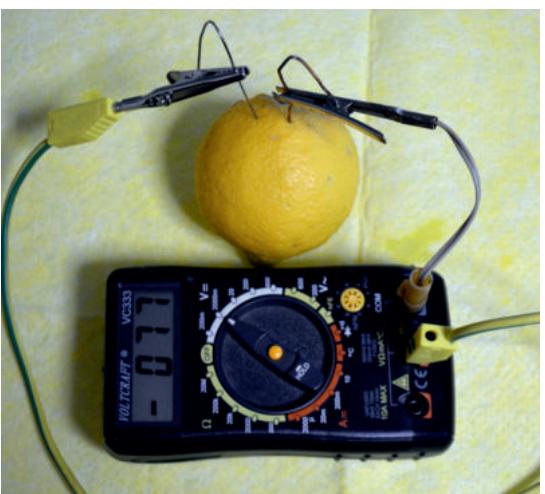
# Potentiometrie 5



Das Vorzeichen am Spannungsmesser ändert sich, wenn die Versuchsanordnung geändert wird.



Die Abbildung zeigt die Verwendung der selben Metalle beim Einsatz eines anderen Elektrolyten. Die Potentialdifferenz ist deutlich geringer. Die Ionenkonzentration, die Wertigkeit der Ionen und der pH-Wert sind wichtige Parameter für die Qualität des Elektrolyten. In den oben zu sehenden Fotos wurde ein Elektrolyt mit pH 9 verwendet. Im Nebenstehenden Foto eine Lösung mit pH 7.



## Kurzschluss

Eine sehr einfach durchzuführender Versuch. Die Elektronen nehmen den leichtesten Weg und wo sie nicht mehr sind, da kann auch nichts gemessen werden.

# Potentiometrie 6

## Galvanispannung

Steht ein Metall mit einer Salzlösung in Kontakt, die seine Ionen enthält (Kupfer/Kupfersulfat), dann wird das entstehende elektrische Potenzial mit Galvanispannung benannt. Wenn ein Kupferatom vom Metall in die Lösung geht, dann lädt sich der Metallstab negativ auf und die Lösung wird positiver. Dies geschieht so lange, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und genau so viele Kupferatome in Lösung gehen wie sich Kupferionen aus der Kupfersulfatlösung am Metall anlagern. Das so entstandene Potential ist für das Kupfer und die Konzentration des Kupfersulfats charakteristisch und ergibt unter definierten Bedingungen das Standardpotential ( $U_0$ ). Diese Zusammenhänge nahm Walther Nernst auf und fasste die Gesetzmäßigkeit in der nach ihm benannten Gleichung zusammen.

## Nernst Gleichung

Nach der Nernst-Gleichung hängt die Galvanispannung vom Standardpotenzial ( $U_0$ ) und den Variablen (Temperatur und der Aktivität des Metalls) ab.

$$U = U_0 + NF \ln a_{\text{Me}^+}$$

$U_0$  - Standardpotential

NF - Nernst Faktor

$a_{\text{Me}^+}$  - Aktivität des Metalls

$$U = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oxi}}}{a_{\text{Red}}}$$

R - Gaskonstante

T - absolute Temperatur

n - Wertigkeit

F - Faraday-Konstante

$$U = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Oxi}}}{a_{\text{Red}}}$$

Für die Galvanispannung gilt  $a=c$

$c_2$  - stärkere Konzentration

$c_1$  - schwächere Konzentration

$$\Delta U = 0,059 \text{ Volt} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

wenn  $c_2 = c_1$ , dann ist  $\ln 1 = 0$  und es gilt  $U = U_0$

der temperaturabhängige Nernst Faktor (0,059V) ergibt sich, wenn  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $n = 1$  beträgt und der  $\ln$  in den  $\lg (2,303)$  umgerechnet wird

Für die pH-Messung gilt folgende vereinfachte Gleichung

$$U = 0,059 \text{ Volt} \cdot \frac{\lg \frac{[\text{H}_1^+]}{[\text{H}_2^+]}}{\lg \frac{[\text{H}_1^+]}{[\text{H}_2^+]}}$$

$$U = 0,059 \text{ Volt} \cdot (\lg \frac{[\text{H}_1^+]}{[\text{H}_2^+]} - \lg \frac{[\text{H}_2^+]}{[\text{H}_1^+]})$$

wenn  $\lg \frac{[\text{H}_1^+]}{[\text{H}_2^+]} = 1$ , dann gilt  $\lg = 0$

$$U = 0,059 \text{ Volt} - \lg \frac{[\text{H}_2^+]}{[\text{H}_1^+]}$$

$$U = 0,059 \text{ Volt} \cdot \lg \frac{[\text{H}_1^+]}{[\text{H}_2^+]}$$

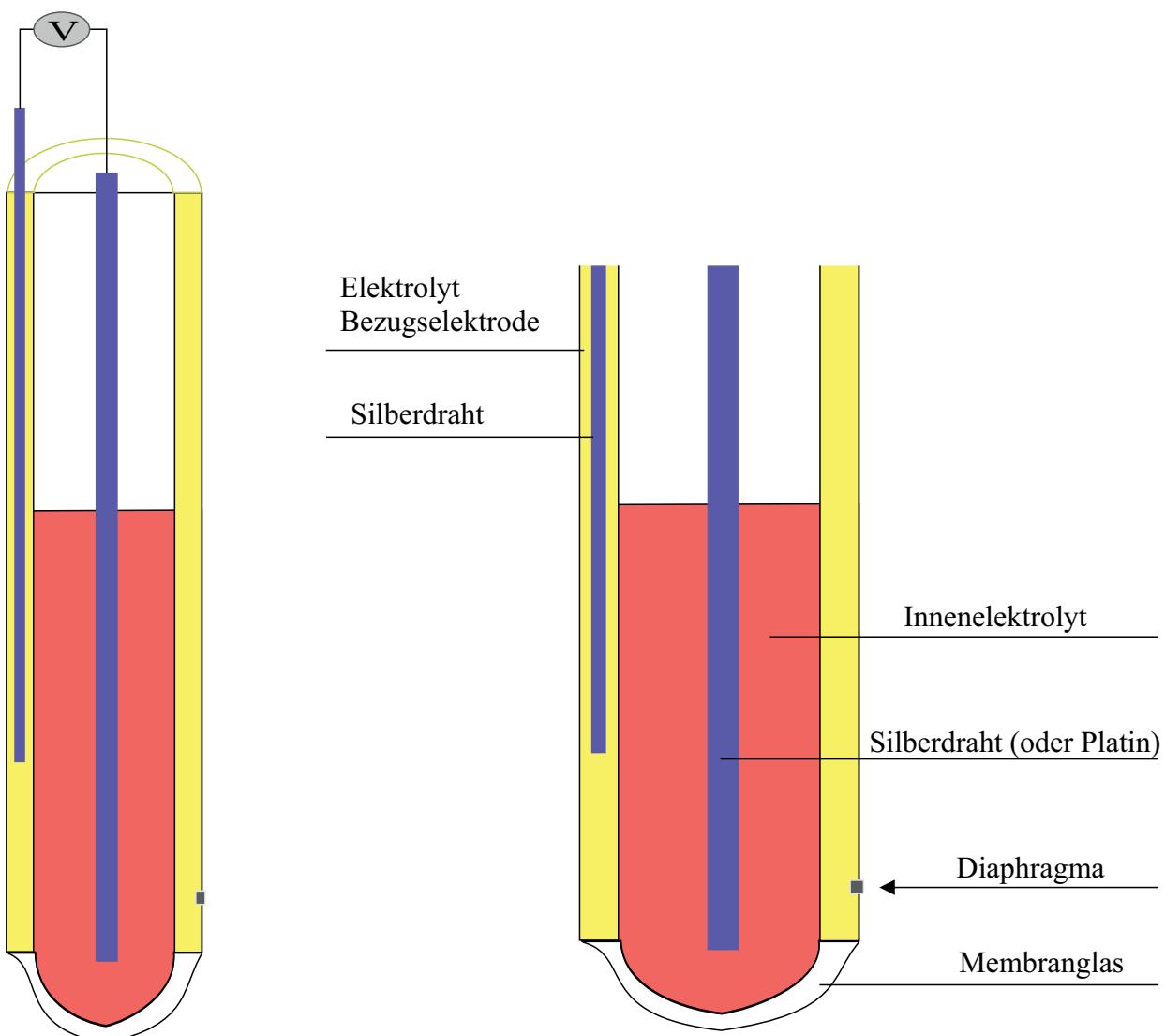
$-\lg \frac{[\text{H}_2^+]}{[\text{H}_1^+]}$  = pH

Die am pH-Meter gemessene Spannung wird durch Multiplikation mit 0,059 Volt in den pH-Wert umgerechnet und angezeigt. Durch die vorangegangene Justierung des pH-Meters wird die technisch bedingte Abweichung vom rechnerischen Wert (0,059mV) ausgeglichen.

# Potentiometrie 7

## pH-Elektrode

Aus Gründen der einfachen Handhabung befinden sich die beiden Halbelemente in einem Instrument vereint. Deshalb wird die pH-Elektrode mit Einstabmesselektrode bezeichnet. Sie vereint eine Bezugselektrode aus Silber/Silberchlorid ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) und besitzt ein Diaphragma. Über das Diaphragma steht die Bezugselektrode mit der zu analysierenden Lösung im elektrischen Kontakt und schließt den Stromkreis. Am Bau der Messelektrode sind Silber/Innenelektrolyt und ein spezielles pH-Membranglas zu finden. Das Membranglas ist das Sensormaterial für Wasserstoffionen. Im Wasser quillt das Membranglas und verändert die Membranoberfläche. Aus dem Silikatgerüst werden Alkaliionen gelöst und gegen Wasserstoffionen getauscht somit entsteht ein Oberflächenpotential auf der Außenseite. Mit dem Potential der Innenseite der Membranoberfläche bildet sich ein Gleichgewicht (Gesamtpotential), dass zur Wasserstoffionenkonzentration proportional ist. Die pH-Messung erfolgt durch Messung des Membranpotentials.

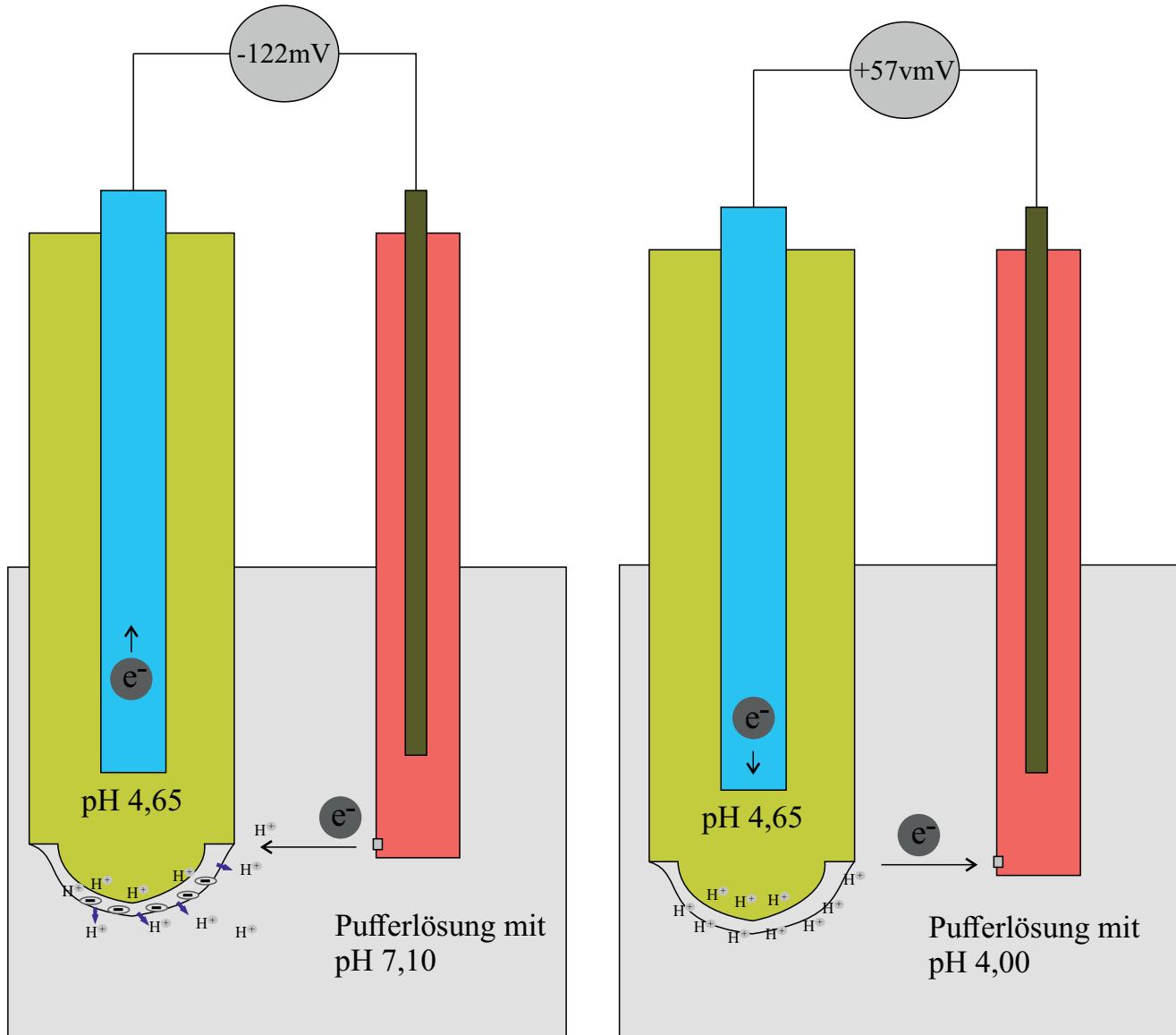


Das Diaphragma ist eine bewusst erzeugte undichte Stelle in der Bezugselektrode für den elektrolytischen Kontakt mit der zu analysierenden Lösung. Gleichzeitig soll es aber auch das Vermischen der zu analysierenden Lösung und des Elektrolyten der Bezugselektrode verhindern. Das Diaphragma muss somit gleichzeitig zwei entgegen gerichtete Aufgaben erfüllen.

# Potentiometrie 8

Zum Zweck der leichteren Visualisierung und des Verständnisses wird nachfolgend die Einstabmesselektrode in zwei Halbelementen dargestellt. Das eine Halbelement ist die Bezugselektrode und das andere die Messelektrode.

Die pH-Messung gehört zur vergleichenden Analytik. Vor der Messung der Probe ist das pH-Meter mit Pufferlösungen zu justieren. Dabei soll der pH-Unterschied mindestens zwei Zehnerpotenzen betragen. Mit der gemessenen Spannung wird die Elektrodenfunktion berechnet.



Je nach dem pH der Pufferlösung bildet sich ein Diffusionspotential in der Quellschicht des Membranglases. Bei einer alkalischen Lösung diffundieren die Wasserstoffionen aus der Quellschicht heraus und in der Außenseite des Membranglases entsteht ein negatives Potential. In der Innenseite besteht durch den Innenpuffer (pH 4,65) ein konstantes Potential. Die Differenz zwischen dem Potential der Innenseite und dem der Außenseite ergibt in diesem Beispiel eine Spannung von -122mV.

Die Pufferlösung mit dem pH von 4,0 erzeugt ein positives Diffusionspotential in der äußeren Schicht des Membranglases. Die durch den pH des Puffers erzeugte Spannung beträgt +57mV. Das Diffusionspotential entsteht innerhalb von Sekunden und wird beim anschließenden Säubern der Elektrode mit destillierten Wasser genau so schnell wieder beseitigt.

# Potentiometrie 9

## Berechnung der Elektrodenfunktion

Standardpuffer pH 7,10 Spannung in mV -122

Standardpuffer pH 4,0 Spannung in mV +57

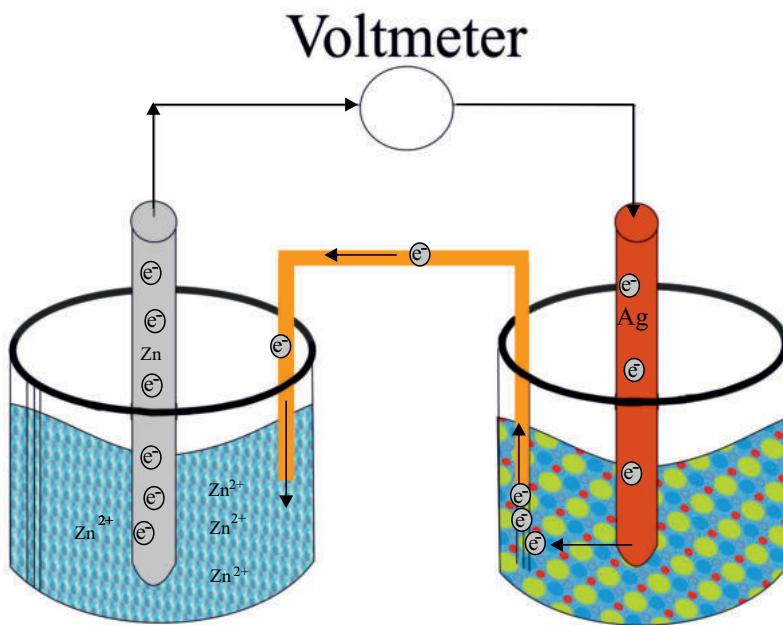
Δ3,1

Δ 179

$$\text{Elektrodenfunktion} = \frac{\Delta \text{mV}}{\Delta \text{pH}} = \frac{179}{3,1} = 57,74 \text{ mV pro pH-Einheit}$$

Die Elektrodenfunktion gibt an, wie gut das Messinstrument funktioniert. Die empfindliche Quellschicht kann schnell Schäden durch Trocknung erleiden. Die Analyse sehr saurer und alkalischer Lösungen beansprucht das Membranglas und lässt es schneller altern. In biologischen Flüssigkeiten sind zumeist Eiweiße enthalten, die sich auf dem empfindlichen Sensor ablagern. Wenn dies geschieht, dann wird das Ergebnis für die Elektrodenfunktion kleiner. Der Hersteller gibt an, bis zu welchen Wert die Elektrode zuverlässig funktioniert. Geringe Abweichungen vom Optimum (Asymmetriepotential) werden durch die Justierung mit den Pufferlösungen kompensiert, denn das Altern ist ein Prozess. Wichtig ist, dass Justierung und Messung bei konstanter Temperatur durchgeführt werden.

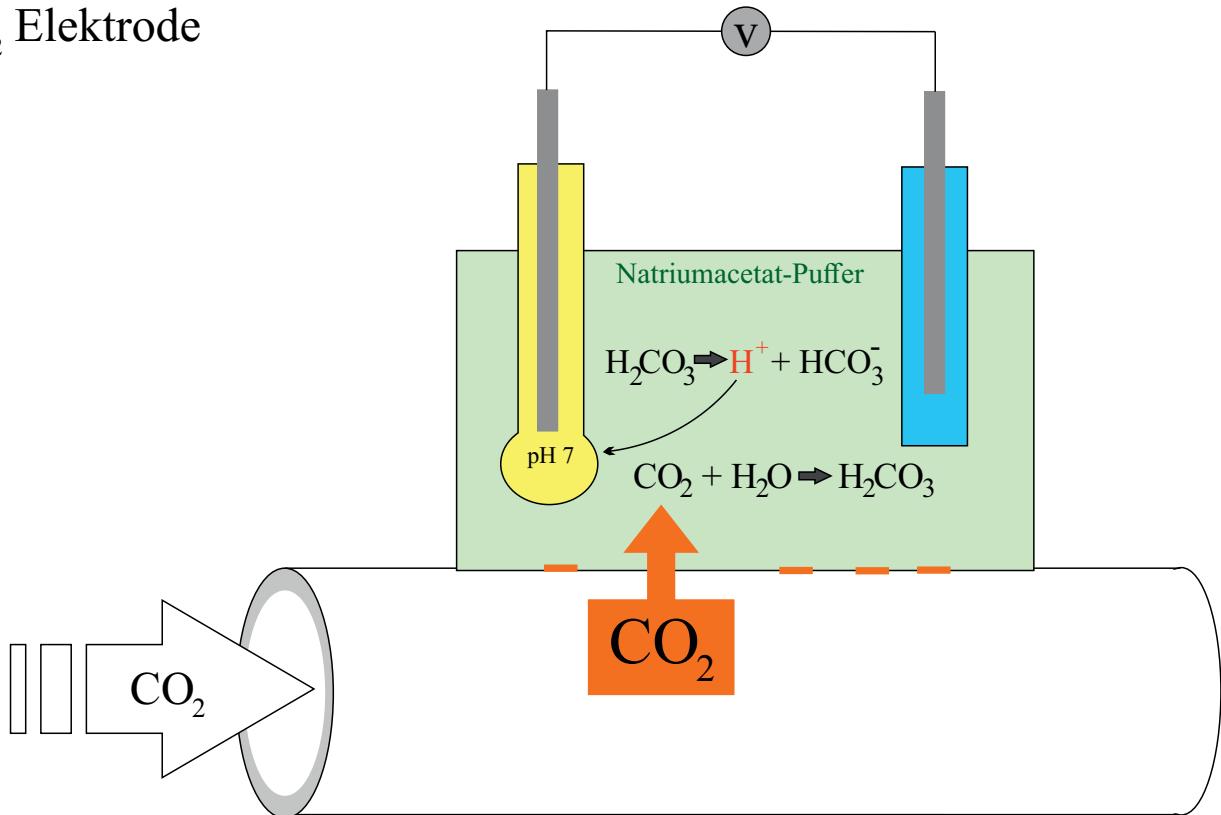
## Der Stromkreis in der Messkette



Der Stromkreis wird in einen äußeren und inneren Kreis unterschieden. Der innere besteht aus dem Elektrolyten und der Strombrücke bzw. Diaphragma. In der Grafik ist zu sehen, dass ein elektrisch negatives Potential durch die in die Lösung gehenden Zinkionen entsteht. Vom Zinkstab gelangen die Elektronen über einen metallischen Leiter zum Messgerät und zum Silberstab. Der äußere Kreis entspricht einem elektrischen Leiter der ersten Ordnung und der innere Kreis dem der zweiten Ordnung. Der Zinkstab ist die Anode, da hier die Oxidation stattfindet. Der Silberstab ist die Kathode.

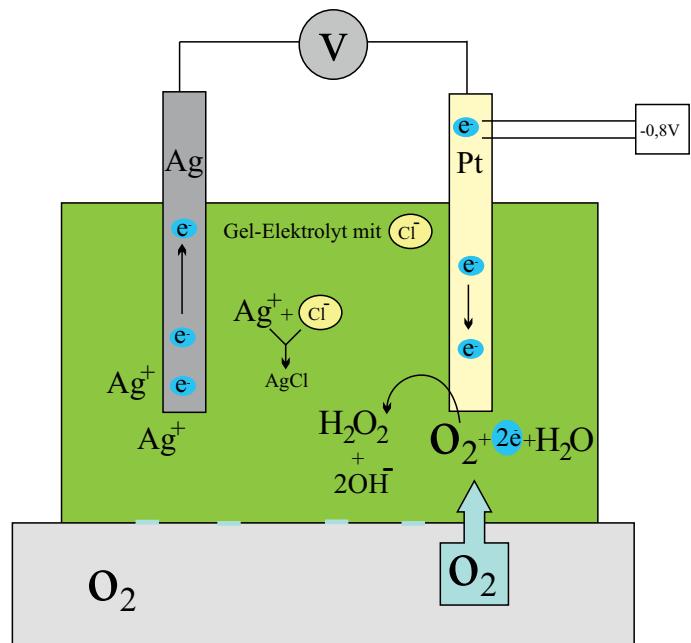
# Potentiometrie 10

## CO<sub>2</sub> Elektrode



Der Methode liegt das Funktionsprinzip der pH-Messung zugrunde. Eine kohlenstoffdioxydhaltige Flüssigkeit (Blut) strömt durch eine Kapillare, die für das Gas permeabel ist. Beim Übertritt in den Elektrolyten reagiert das  $\text{CO}_2$  mit Wasser zur instabilen Kohlensäure. Beim Zerfall der Säure werden Wasserstoffionen und Hydrogenkarbonationen frei. Der Acetatpuffer puffert die Hydrogenkarbonationen und die Wasserstoffionen erzeugen an der pH-Elektrode ein Diffusionspotential.

## O<sub>2</sub> Elektrode (Clark-Elektrode)

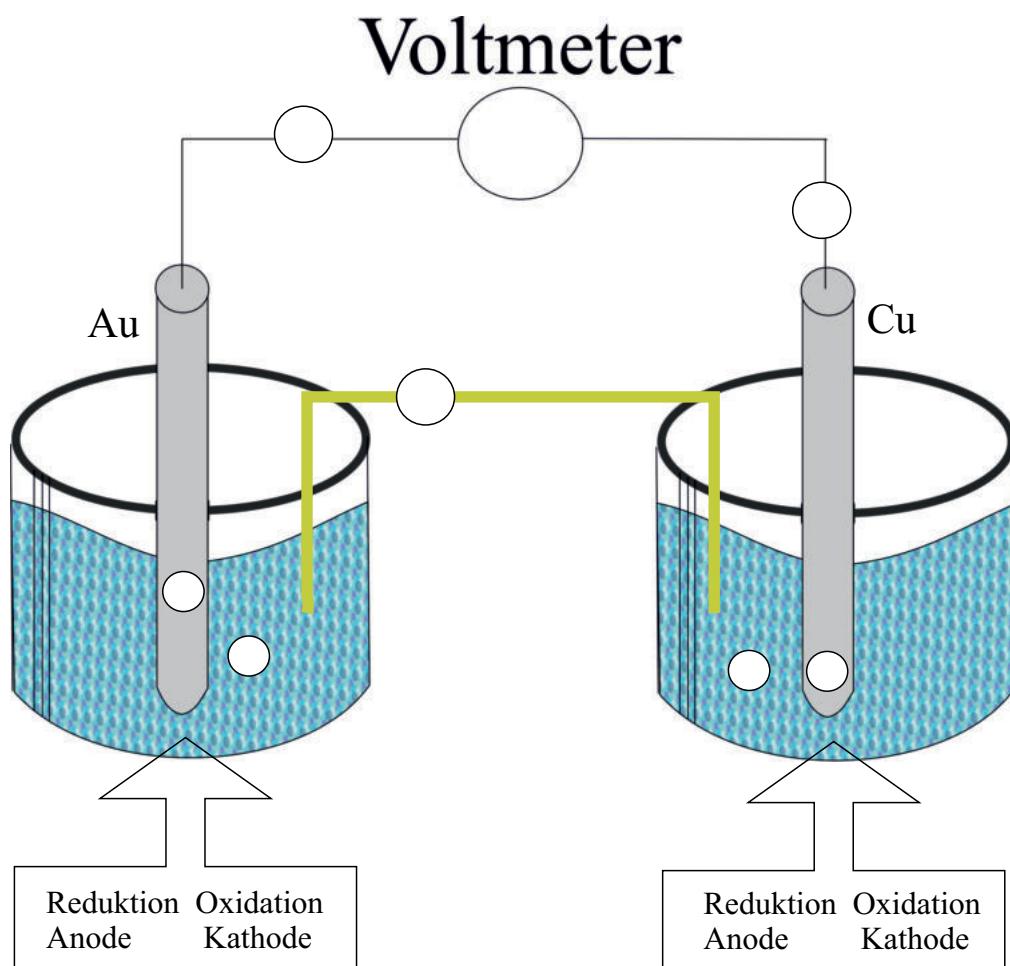


Die von Leland Clark entwickelte Methode beruht auf der Reduktion von Sauerstoff an einer Kathode. Diese besteht aus Platin oder Gold und wird extern mit einer Spannung von  $0.8$  Volt versorgt. Die bei der Reaktion entstehenden Hydroxidionen erhöhen den Anteil an negativ geladenen Ionen im Elektrolyten. An der Anode gehen Silberatome als Kationen in den Elektrolyt und reagieren mit Chloridionen zu Silberchlorid. Die dabei erzeugte Spannung ist zur Sauerstoffkonzentration des Untersuchsmaterials proportional. Der Sauerstoff diffundiert entlang des Druckgefälles durch die permeable Membran in den Elektrolyten der Messzelle.

## Übungsaufgaben

Die Metallstäbe der Elektroden bestehen aus Gold und Kupfer!

1. Wo befindet sich der Ort der Oxidation? Die falsche Benennung ist zu streichen!
2. Wo befindet sich der Ort der Reduktion? Die falsche Benennung ist zu streichen!
3. Der falsche Bezeichnung für Anode bzw. Kathode ist zu durchzustreichen!



4. Visualisierung der Elektronenbewegung! (→)

5. Der Metallstab aus Kupfer wird durch einen Stab aus Aluminium ersetzt!

Wie verändert sich die zu messende Spannung?

- a) Die Spannung ändert sich nicht.
- b) Die Spannung wird stärker.
- c) Die Spannung wird schwächer

Welche Aussage zur Bewegungsrichtung der Elektronen ist nicht zutreffend?

- a) Die Richtung ändert sich nicht.
- b) Die Richtung ändert sich.

6. Darstellung der Redoxpaare!