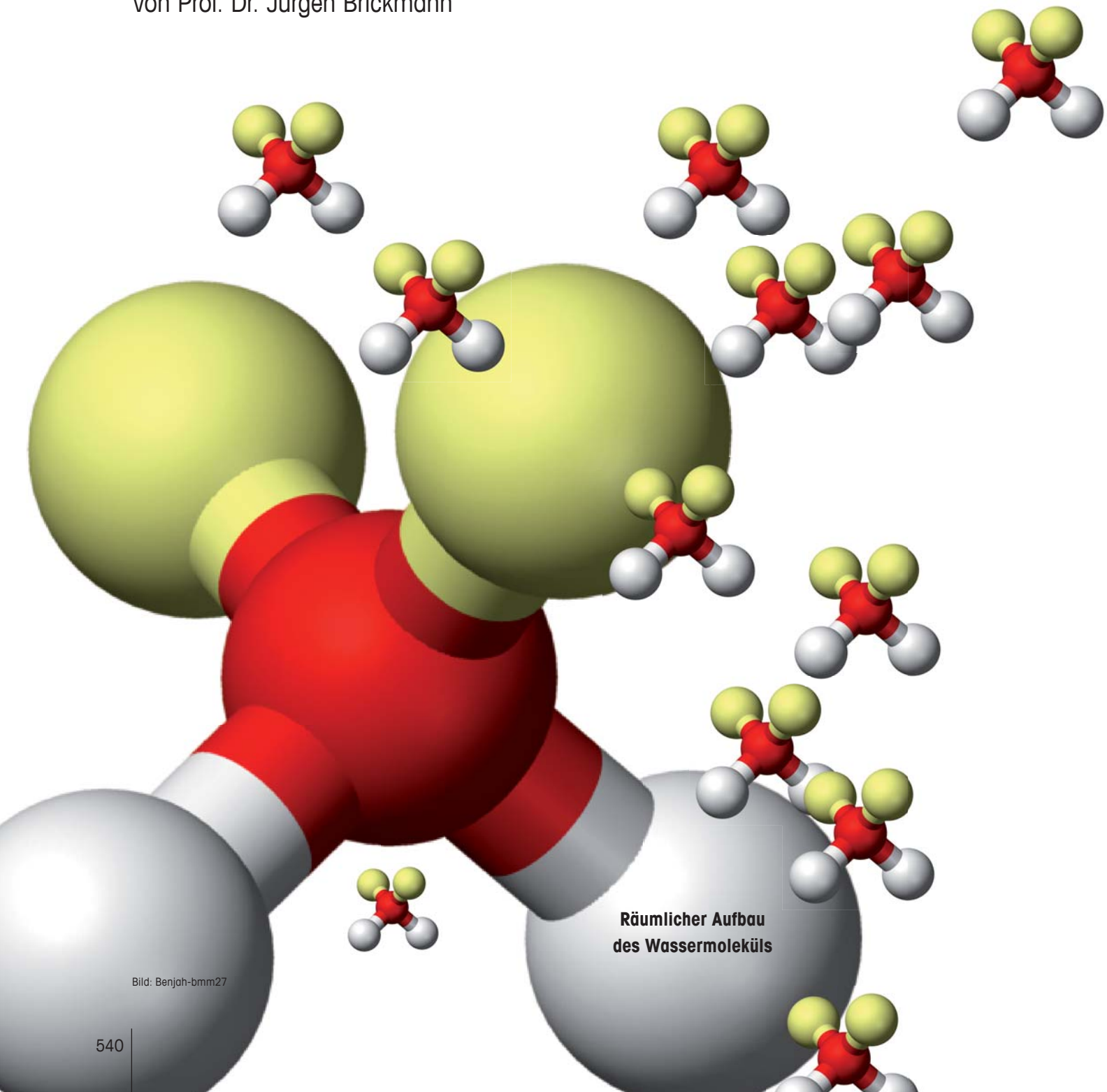
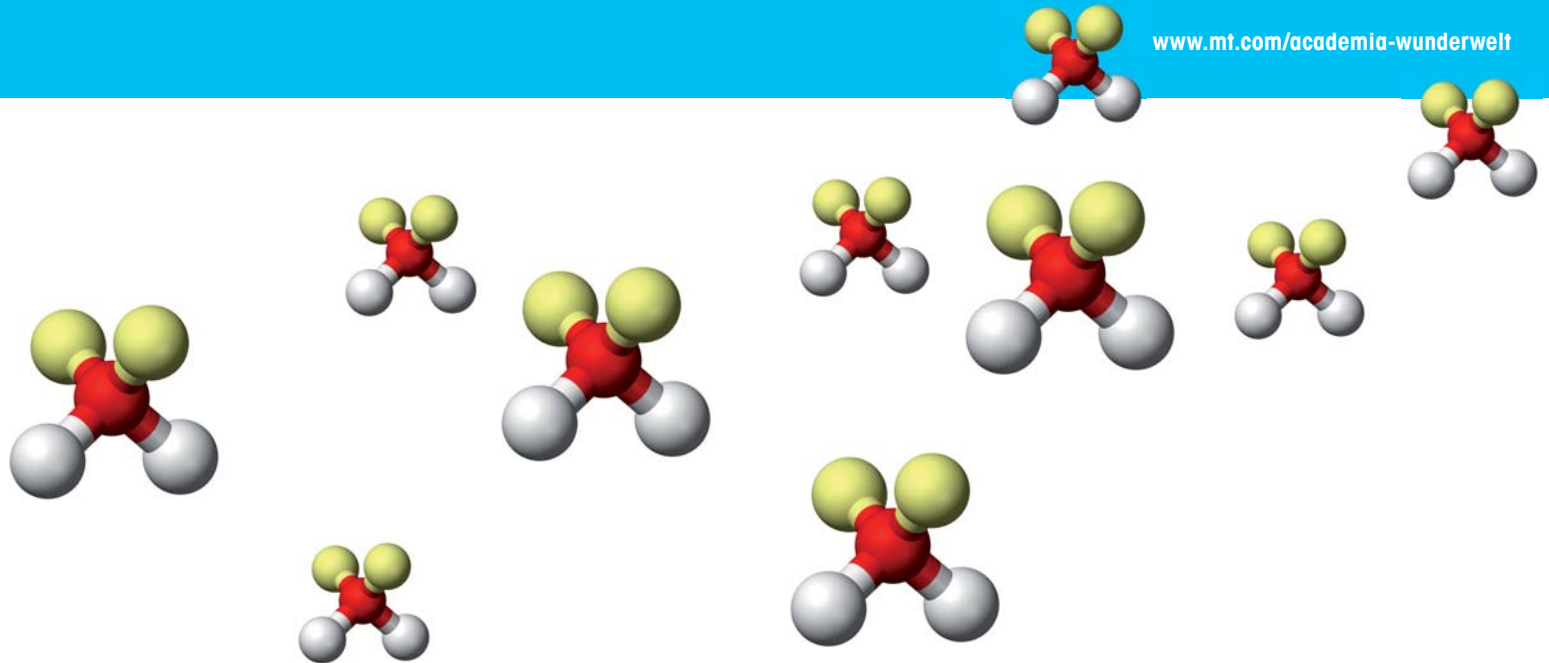


Der pH-Wert

oder die Potenz der Protonenmännchen

Von Prof. Dr. Jürgen Brickmann





Bei reinem Wasser ist nur jedes zehnmillionste Wassermolekül in Ionen dissoziiert. Auf der Erde leben über 6 Milliarden Menschen. Geht man davon aus, dass ein Drittel, also 2 Milliarden, in eheähnlichen Verhältnissen lebt, dann gibt es ca. 1 Milliarde Paare. Interpretieren wir diese Paare als Wassermoleküle – bestehend aus einem H⁺-Männchen und einem OH⁻-Weibchen – dann würden von all diesen Paaren im Gleichgewicht nur 100, nämlich der zehnmillionste Teil getrennt leben – eine saubere Gesellschaft. Das Produkt aus der Zahl der getrennt lebenden H⁺-Männchen mit dem der weiblichen OH⁻-Singles ergäbe 100x100 = 10.000. Diese Zahl muss aus Gleichgewichtsgründen erhalten bleiben.

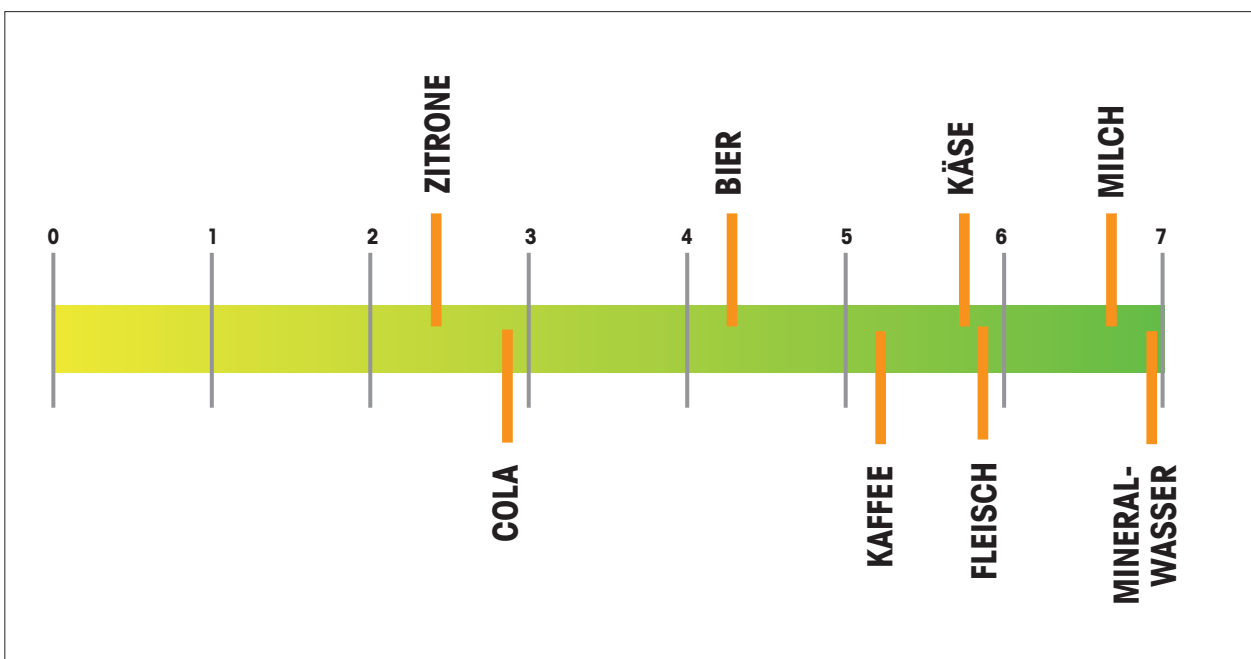
Fügen wir nun zu unseren 1 Milliarde Wassermolekülen nur 1.000 Moleküle von Chlorwasserstoffgas HCl hinzu, dann reagieren diese Moleküle spontan mit Wasser und bilden Salzsäure.

In unserem Bild treten in die friedliche Gesellschaft der Wassermoleküle Paare ein, bei denen schon bei ihrem Eintritt Trennung angesagt ist. Die Protonen-Männchen – von den Cl⁻-Weibchen verschmäht – suchen sich andere Partnerinnen, d.h. die wenigen vorhandenen, aber paarungswilligen OH⁻-Weibchen werden drastisch reduziert. Man kann das Ganze durchrechnen. Im Gleichgewicht bleiben rund 1.010 Protonen-Männchen und rund 10 OH⁻-Weibchen und natürlich die 1.000 paarungsunwilligen Cl⁻-Weibchen übrig. Das Gleichgewicht ist hergestellt: Es gibt gleich viele weibliche wie männliche Singles und das Produkt aus der Menge der Protonen-Männchen und der OH⁻-Weibchen ist gleich 10.000. Die frei herumvagabundierenden Protonen-Männchen bilden grob den millionsten Teil aller Wasserpaare: 10⁻⁶. Das entspricht nach obiger Definition pH=6. Die Bestimmung des pH-Werts ist also nicht anderes als das Zählen von Protonen-Männchen.



Unser Geschmackssinn nimmt die Qualitäten bitter, süß, umami und salzig wahr, aus denen sich im Zusammenspiel mit dem Geruchssinn der «Geschmack» ergibt. Jedes Nahrungsmittel wird bewusst oder unbewusst durch den Geschmackssinn analysiert, er liefert qualitative und individuelle Geschmacksempfindungen.

Die zu Grunde liegenden Ionen und Moleküle können mit modernen analytischen Methoden identifiziert werden. pH-Elektroden machen es möglich, den Säuregehalt reproduzierbar und quantitativ zu messen und z.B. verschiedene Lebensmittel objektiv miteinander zu vergleichen.





Für verdünnte Lösungen ist die Wasserstoffionenkonzentration ($c_{\text{H}_3\text{O}^+}$) ein Maß für die Acidität einer Lösung. Sie wird durch den pH-Wert (potentia hydrogenii = Kraft des Wasserstoffs) ausgedrückt. Er ist nach SØRENSEN definiert als der negative, dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$:

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Für konzentrierte Lösungen muss mit Aktivitäten anstelle von Konzentrationen gerechnet werden. Die pH-Skala beruht auf der Dissoziation des Wassers. Die Konzentrationen der Ionen $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ und c_{OH^-} stehen in einem festen Zusammenhang über das Ionenprodukt I des Wassers:

$$I = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \times c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

Für reines Wasser ist $\text{pH} = 7$, da $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ etwa 10^{-7} mol/l ist. Saure Lösungen besitzen danach pH-Werte < 7 , basische pH-Werte > 7 .

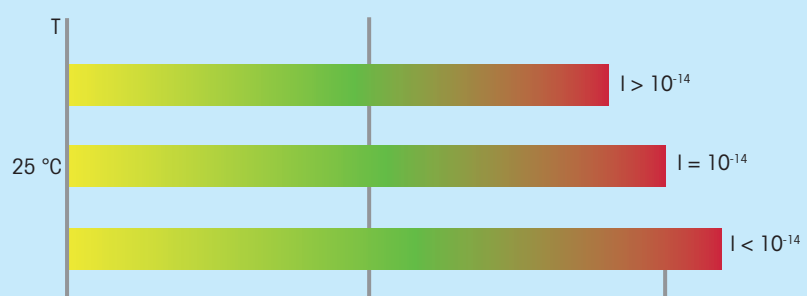
	pH	H ⁺ Konz. (mol/L)	OH ⁻ Konz. (mol/L)
	0	1	0.00000000000001
	1	0.1	0.0000000000001
sauer	2	0.01	0.000000000001
	3	0.001	0.00000000001
	4	0.0001	0.000000001
	5	0.00001	0.00000001
	6	0.000001	0.0000001
neutral	7	0.0000001	0.0000001
basisch (alkalisch)	8	0.0000001	0.000001
	9	0.00000001	0.00001
	10	0.000000001	0.0001
	11	0.0000000001	0.001
	12	0.00000000001	0.01
	13	0.000000000001	0.1
	14	0.0000000000001	1

Die pH-Skala gilt nur für Wasser, für andere Lösungsmittel gelten andere Skalen. So erstreckt sich in Anilin der pH-Wert von $\text{pH} = 0$ bis $\text{pH} = 28$. Der Neutralpunkt ($\text{pH} = 7$) von Wasser ist temperaturabhängig, da auch das Ionenprodukt des Wassers selbst temperaturabhängig ist.

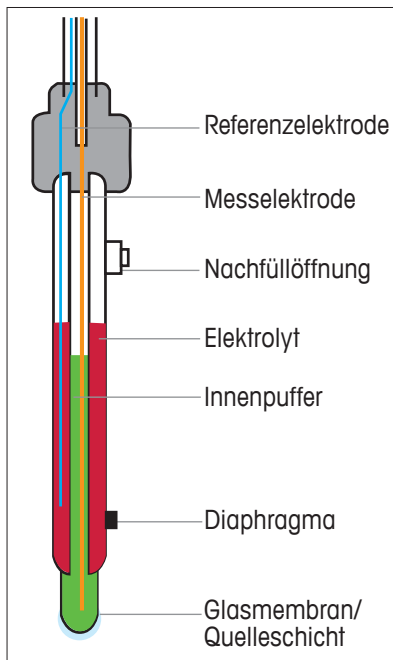
Neutralpunkt bei verschiedenen Temperaturen

pH-Neutralität: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts des Wassers



Der Neutralpunkt der pH-Skala ist temperaturabhängig



Potenziometrie

Die Potenziometrie ist ein elektrochemisches Verfahren und nutzt die Konzentrationsabhängigkeit der elektromotorischen Kraft (EMK). Zur Messung des pH-Wertes sind zwei Elektroden als so genannte Messkette erforderlich: die Bezugslektrode und die Glaselektrode. Die Potentialdifferenz DE dieser beiden Elektroden wird hochohmig gemessen und ist eine Funktion des pH-Wertes der Messlösung:

$$EMK = E_{\text{Glas}} - E_{\text{Bezug}} = f(\text{pH})$$

Die beiden Elektroden der Messkette können auch in einer Elektrode als Einstabmesskette vereinigt sein. Sie ist aus einem inneren und einem äußeren Rohr aufgebaut. Das äußere Rohr dient als Referenzelektrode und besteht aus einer Silberelektrode, Silberchlorid und einer Elektrolytlösung (KCl). Im inneren Rohr befinden sich die Messelektrode aus Silber, AgCl, KCl-Lösung und ein Puffer. Es ist über eine Glasmembran mit der zu messenden Lösung verbunden, der äußere Mantel mit einem Diaphragma.

Wartung

Messelektroden müssen sorgfältig gewartet und gereinigt werden, denn die Lebensdauer jeder pH-Elektrode ist limitiert. Einer der Gründe dafür ist die Alterung des pH-sensitiven Glases. Sie hängt mit einer Veränderung der Quellschicht zusammen, die mit der Zeit dicker wird. Die meisten Probleme bei der pH-Messung werden durch das Diaphragma verursacht, wobei Verunreinigungen die häufigsten Messprobleme verursachen.

Reinigung und Reaktivierung von Elektroden

Symptom	Maßnahme
Verschmutzung durch Silbersulfid	Behandlung mit Thioharnstofflösung
Verschmutzung durch Proteine	Behandlung mit Pepsin/HCl-Lösung
gealterte Membran, erhöhter Membranwiderstand, lange Ansprechzeiten	Behandlung mit Flusssäure*

Nach der Reinigung/Reaktivierung ist eine Konditionierung durch Wässern in Elektrolytlösung und eine Neukalibrierung/Justierung erforderlich.

*Vorsicht:

Flusssäure ist sehr stark ätzend. Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen, unter dem Abzug arbeiten, Dämpfe nicht einatmen!

Redox-Messungen

Bei Redox-Reaktionen tauschen Reaktionspartner Elektronen miteinander aus. Bei der Reaktion



geben die beiden Natriumatome jeweils ein Elektron ab, während die beiden Atome des Chlormoleküls diese beiden Elektronen aufnehmen. Man kann die Reaktion in zwei Teilgleichungen zerlegen:



Reaktion 1 wird als Oxidation, 2 als Reduktion bezeichnet. Demnach ist die Oxidation mit einer Abgabe von Elektronen, die Reduktion mit einer Aufnahme von Elektronen verbunden. Beide Teilreaktionen sind miteinander verkoppelt, keine Oxidation kann ohne gleichzeitige Reduktion ablaufen und umgekehrt. An einer Redox-Reaktion sind also immer zwei korrespondierende Redox-Paare beteiligt.

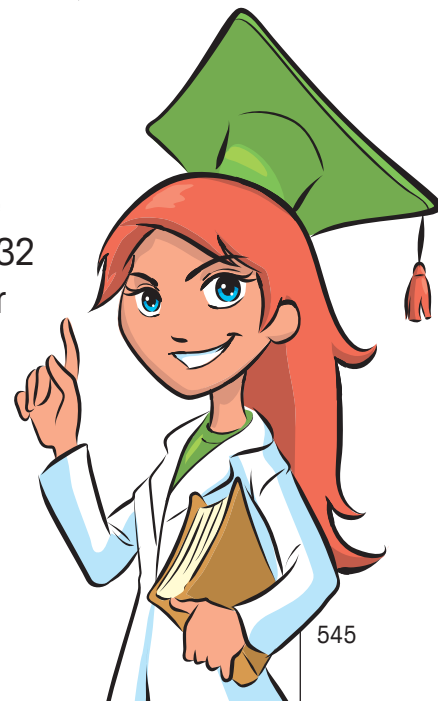
Ein Reduktionsmittel gibt Elektronen ab und wird dabei selbst oxidiert. Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf und wird dabei selbst reduziert.

Reduktion	Elektronenaufnahme
Oxidation	Elektronenabgabe
Reduktionsmittel	gibt Elektronen ab
Oxidationsmittel	nimmt Elektronen auf

1) Für die Aufstellung von Redoxgleichungen gilt, dass links und rechts der Gleichung in Summe die Zahl der Atome und die Zahl der Ladungen gleich sein müssen. Sie können deshalb wie mathematische Gleichungen behandelt werden. Es ist zweckmäßig, Oxidationszahlen (= Oxidationsstufe) zu verwenden.

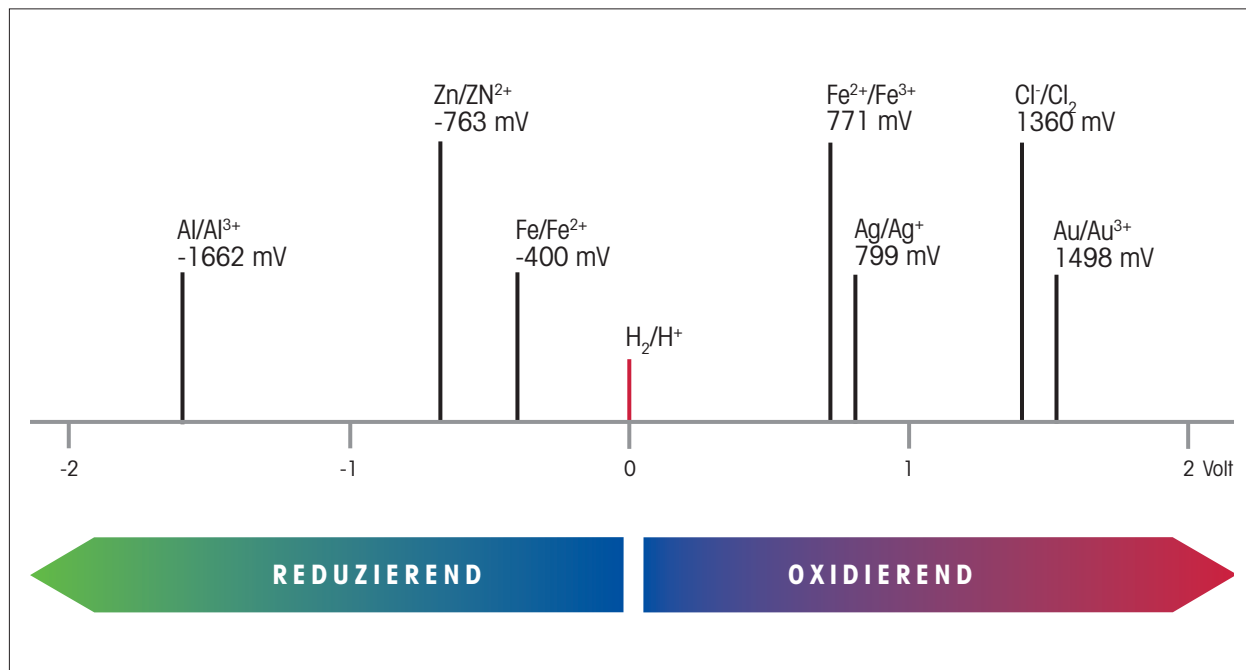
Die richtige Elektrode finden Sie ab Seite 332 oder im Internet unter www.electrodes.net

Alles über unsere pH-Meter steht ab Seite 302.



Redox-Messketten

Elektrochemische Spannungsreihe



Auswahl einiger Normalpotentiale

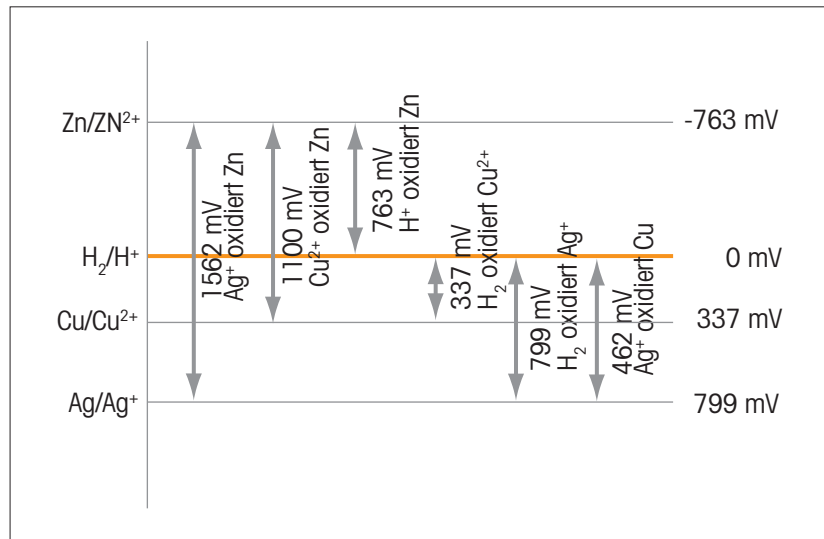
Die elektrochemische Spannungsreihe ist eine Anordnung von Redox-Paaren nach ihrem Standardelektrodenpotenzial. Da einzelne Potentiale nicht in absoluten Werten gemessen werden können, wurde willkürlich das Redox-Paar $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ als Bezugspunkt mit dem Potenzial 0 mV festgelegt. Die Potentiale aller anderen korrespondierenden Redox-Paare beziehen sich auf diesen Bezugspunkt.

Viele Messprobleme sind auf kinetische Hemmungen zurückzuführen. Dies führt zu falschen Ergebnissen aufgrund ungenügender Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts und/oder geringer Austauschstromdichten. So könnte man die Konzentration von gelöstem Sauerstoff über eine Redox-Messung erfassen. Dies scheitert jedoch an der kinetischen Hemmung der Reaktion $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.

Damit eine Reaktion in der betrachteten Richtung ablaufen kann, muss gelten:

$E_{Ox} > E_{Red}$

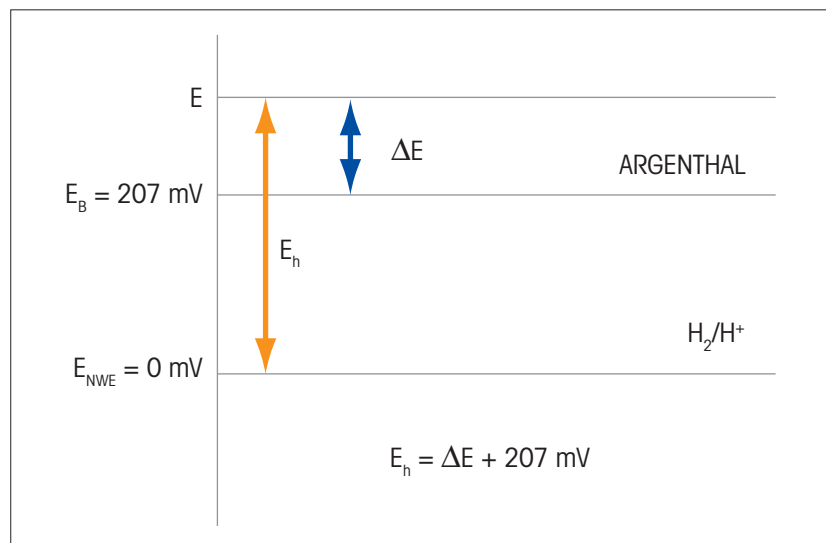
Das korrespondierende Redox-Paar, welches das Oxidationsmittel stellt, muss also ein höheres Potenzial aufweisen als das des korrespondierenden Reduktionsmittels. Das Potenzial eines korrespondierenden Redox-Paares kann mithilfe der Nernst-Gleichung berechnet werden.



Oxidation/Reduktion

In Redox-Messketten tauschen die Redox-Partner über das Metall der Messelektrode Elektronen aus. Die Metallelektrode greift so das Redox-Potenzial der in der Lösung vorhandenen Redox-Partner ab. Der Anzeigewert ΔE ergibt sich als Differenz des Redox-Potenzials der Messlösung E und des Bezugssystems E_B :

$\Delta E = E - E_B$



Soll der Messwert auf die Standard-Wasserstoff-Elektrode (NWE) bezogen werden, so ist das Potenzial des Bezugssystems dem Messwert hinzu zu addieren.