

# Allgemeine und Anorganische Chemie

## Potentiometrische pH-Messung

Die Meßanordnung für die potentiometrische pH-Messung ist eine galvanische Zelle mit folgender Anordnung:

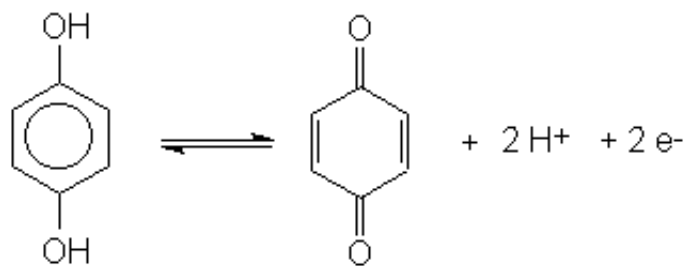
Meßelektrode / Probelösung / Bezugselektrode  
(Indikator-E.) (Vergleichs-E.)

Als Meßelektrode (Indikatorelektrode) scheint hier die Wasserstoffelektrode geeignet zu sein. Ihr Potential ergibt sich wie bereits behandelt zu:

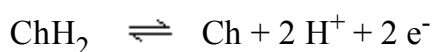
$$E = 0 \text{ V} + 0,059 \text{ V} \cdot \lg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ oder } E = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}.$$

Als Vergleichselektrode kann die Standardwasserstoffelektrode oder eine andere Elektrode konstanten Potentials wie die Silberchlorid- oder die Kalomelektrode verwendet werden.

Da die Handhabung von Wasserstoffelektroden aber umständlich ist, verwendet man lieber Elektroden 2. Art, deren Potential ebenfalls von der Oxoniumionenkonzentration abhängt. Die in ihrer Funktion übersichtlichste Elektrode für diesen Zweck ist die **Chinhydronelektrode**. Das Redoxpaar wird gebildet durch die Verbindungen Hydrochinon und Chinon:



Hydrochinon (Benzo-) Chinon



Chinhydrone ist eine Additionsverbindung von Chinon und Hydrochinon im-Verhältnis 1:1, das in wäßriger Lösung in ihre Bestandteile Ch und ChH<sub>2</sub> dissoziiert. Die NERNST-Gleichung für das Redoxpaar bei 25 °C lautet:

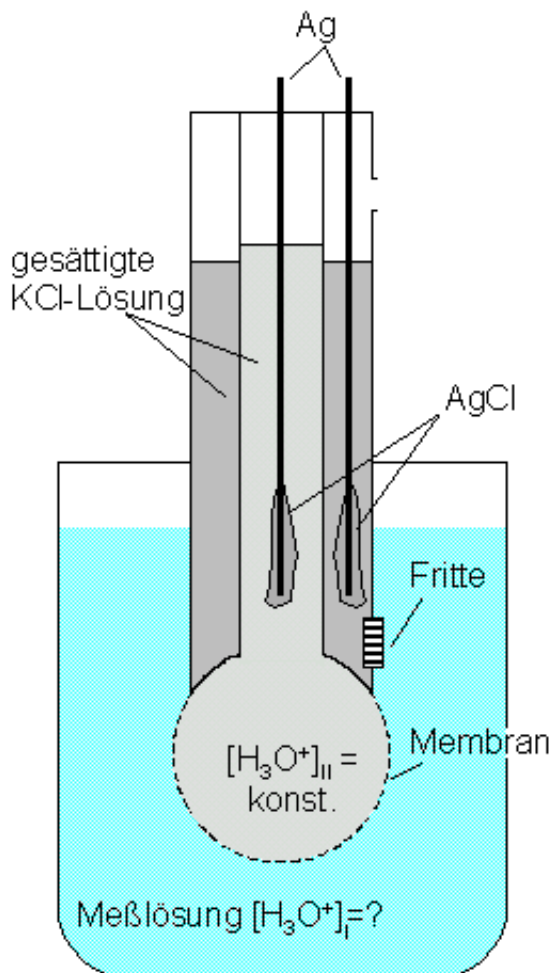
$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{[\text{Ch}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{ChH}_2]} \quad \text{mit} \quad \frac{[\text{Ch}]}{[\text{ChH}_2]} = 1$$

Weil das Verhältnis von Chinon und Hydrochinon bei Auflösen von Chinhydron 1 ist, folgt

$$E = E^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

Die Elektrode besteht aus einem Platinblech, das in eine gesättigte Chinhydronlösung eintaucht. Das Potential der Elektrode hängt in ähnlicher Weise vom pH-Wert ab wie das der Wasserstoffelektrode. Die Vorteile der Chinhydronelektrode liegen in der einfachen Handhabung, der schnellen Potentialeinstellung und dem hohen Standardpotential von  $E^0 = 0,70 \text{ V}$ . Letzteres bedingt, daß die Chinhydronelektrode auch eingesetzt werden kann, wenn in der Analysenlösung Oxidationsmittel vorhanden sind, die durch Wasserstoff am Platin reduziert würden. - In alkalischen Lösungen mit pH-Werten über 8,5 kann die Chinhydronelektrode hingegen nicht verwendet werden, denn Hydrochinon ist eine schwache zweiprotonige Säure, die im alkalischen Gebiet weitgehend als Anion vorliegt, so daß das Potential nicht mehr in einfacher Weise vom pH-Wert abhängt. Im übrigen wird Chinhydron in alkalischer Lösung leicht durch Luftsauerstoff oxidiert, was zwar nicht prinzipiell unvermeidbar, im praktischen Einsatz aber lästig ist.

Wesentliche Vorteile gegenüber der Wasserstoffelektrode ohnehin und auch gegenüber der Chinhydronelektrode bietet die **Glaselektrode**, die heute zur pH-Messung fast ausschließlich eingesetzt wird.





Die Glaselektrode besteht aus einer dünnwandigen Glaskugel, die mit einer Lösung von bekanntem und konstantem pH-Wert (Pufferlösung) gefüllt ist und in die Probelösung mit unbekanntem pH eintaucht. In die Innen- und Außenlösung tauchen zwei Ableitelektroden (z.B. Kalomel- oder Silberchloridelektroden) mit festgelegter KCl-Konzentration.

Da die beiden Elektrodenpotentiale entgegengesetzt gleich sind, ist das Potential der Zelle ausschließlich durch den an der Glasmembran auftretenden Potentialsprung bestimmt. Die Potentialdifferenz hängt von der pH-Differenz zwischen Innen- und Außenlösung ab.

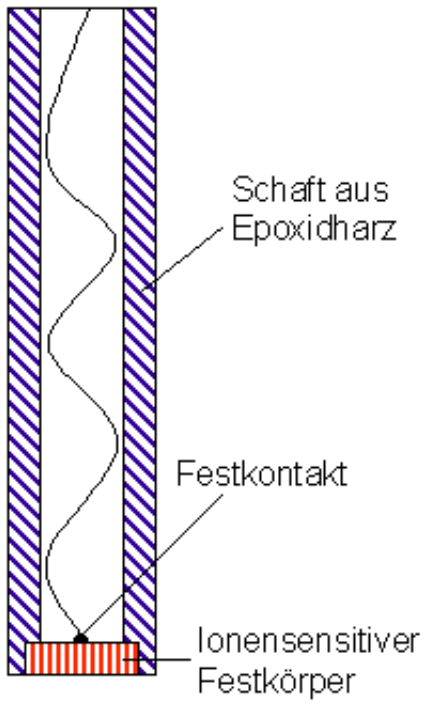
$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{I}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{II}}} \quad \text{mit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{II}} = \text{konstant:}$$

$$\Delta E = E^0 + 0,059 \text{ V} \cdot \lg [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{I}} \quad \text{bzw.} \quad \Delta E = E^0 - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

$E^0$  hängt von der verwendeten Glasart und auch von der Zeit ab, d.h. Glaselektroden verändern ihr Potential geringfügig im Laufe von Monaten bzw. Jahren. Die Messung erfolgt in der Praxis nach Eichung der Glaselektrode mit Pufferlösungen bekannten pH-Wertes. Der Anwendungsbereich liegt zwischen pH 1 und 9. Im alkalischen Gebiet treten Abweichungen auf (Alkalifehler). Deshalb wurden auch spezielle Glaselektrode für den alkalischen Bereich entwickelt.

Die Wirkungsweise der Glaselektrode erscheint zunächst recht undurchsichtig. Man ist heute der Ansicht, daß die Potentialbildung durch Ionenaustausch auf beiden Seiten der Glasmembran stattfindet und zwar Oxonium- gegen Alkaliionen des Glases. Der Übertritt von Oxoniumionen durch die Membran würde theoretisch bei Stromfluß stattfinden, ist allerdings extrem gehemmt, weshalb lediglich stromlos die EMK gemessen wird. Redoxreaktionen sind an der Potentialbildung offenbar nicht beteiligt, was in der Unempfindlichkeit der Glaselektrode gegen oxidierende oder reduzierende Substanzen zum Ausdruck kommt.

Die Glaselektrode ist die älteste **ionenspezifische (ionensensitive, ionenselektive) Elektrode**, denn ihr Potential wird nur von der Oxoniumkonzentration, nicht von anderen vorhandenen Ionen bestimmt. Im Laufe der vergangenen 30 Jahre sind eine Vielzahl von ionensensitiven Elektrode für alle möglichen Kationen und Anionen entwickelt worden, die mehr oder weniger erfolgreich zum Einsatz kommen, obwohl häufig ihr Wirkungsmechanismus noch unklar ist.



---

Die Visualisierungen entstanden in einem Projekt, das gefördert wird durch den  **bmb+f**

---

*Last Updated by Dr. Allwissend on 30.01.2000*

*© 1997-1999, 2000 by Prof. Dr. Gernot Reininger and Prof. Dr. Volker Schubert, University of Paderborn*