



Potentiometrie - Messungen des elektrischen Potentials

Theoretische Grundlagen, Berechnungen und praktische Messungen

Inhalt

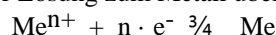
1.1	Das elektrische Potential	E00 - 1
1.2	Messung des elektrischen Potentials	E00 - 2
1.2.1	Messung des edlen Charakters	E00 - 2
1.2.2	Messung der Konzentrationsabhängigkeit	E00 - 4
1.2.3	Kombination: Die Nernst'sche Gleichung	E00 - 4
1.2.4	Zellspannung und chemisches Gleichgewicht	E00 - 5
1.2.5	Zellspannung und molare Freie Reaktionsenthalpie	E00 - 6
1.3	Unter der Lupe: Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt	E00 - 7
1.4	Elektroden 1. und 2. Art	E00 - 8
1.5	Meßkette mit Überführung	E00 - 8
1.6	Ionenselektive Elektroden	E00 - 9
2	Berechnung von Potentialen	E00 - 12
2.1	Titration von Chlorid- mit Silberionen	E00 - 12
2.2	Auswertung von Titrationskurven	E00 - 15
3	Praktische Potentialmessung	E00 - 16
3.1	Elektroden	E00 - 16
3.2	Stromschlüssel	E00 - 17
3.3	Störungen bei elektrischen Potential - Messungen	E00 - 18
3.4	Pflege und Wartung der Elektroden	E00 - 19
4	Tabelle der Normalpotentiale	E00 - 20
5	Materialien	E00 - 21
6	Literatur	E00 - 21

1.1 Das elektrische Potential

Ein Metall, das in die wäßrige Lösung seines Salzes getaucht wird, kann unter Elektronenabgabe in Lösung gehen:



Das "Bestreben" des Metalls, als Ion in Lösung zu gehen, also oxidiert zu werden, nennt man Lösungsdruck. Es ist aber auch möglich, daß die Ionen aus der Lösung zum Metall übergehen (sich als Metall abscheiden):



Das "Bestreben" des Metallions, zu Metall zu werden, also reduziert zu werden, heißt Abscheidungsdruck. Dies wird in der rechten Hälfte der Zeichnung deutlich. In jeder Halbzelle entsteht durch ständiges Lösen und Abscheiden ein Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist z.B. abhängig vom verwendeten Metall.

www.kappenberg.com	Materialien	Experimente zum elektrischen Potenzial	10/2011	1
--------------------	-------------	--	---------	---

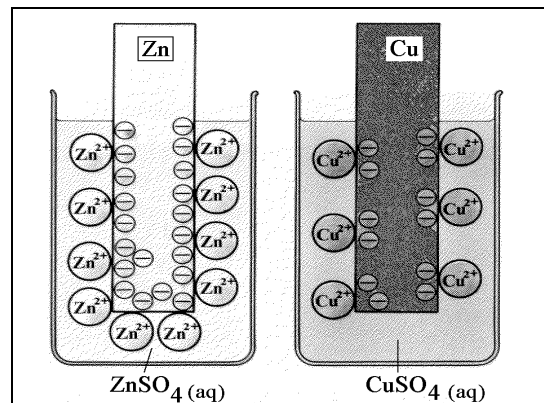


Abb. 1 Schematische Darstellung von Doppelschichten an elektrischen Redoxpaaren [9]

Im ersten Fall (Zink hat einen höheren Lösungsdruck als Kupfer) entsteht am Metall ein Elektronenüberschuß, im zweiten (Kupferionen haben einen höheren Abscheidungsdruck als Zinkionen) ein Elektronenmangel. Gegenüber der Lösung bildet sich also eine positive oder negative Ladung, wodurch sich an der Grenzfläche zwischen Metall und Lösung eine elektrische Doppelschicht (eine Art Mini - Kondensator) aufbaut, die weitere Übergänge erschwert. Es entsteht ein elektrisches Potential. Eine derartige Kombination von einer Lösung und einem Metall wird als Halbzelle bezeichnet.



Eine Metallelektrode wird Anode genannt, wenn das Metall zum Ion oxidiert wird, welches (als Ion) in Lösung geht. (Merke: Elektronen aus der „Chemie“ in den Draht)
Eine Metallelektrode heißt Kathode, wenn an ihr Metallionen reduziert werden, sich als Metall abscheiden. (Merke: Elektronen aus dem Draht in die „Chemie“)

1.2 Messung des elektrischen Potentials

Einzelpotentiale kann man nicht direkt messen, sondern es wird stets die Differenz zu einem anderen Potential, also eine Potentialdifferenz (Spannung), gemessen. Zu diesem Zweck kombiniert man zwei Halbzellen zu einem galvanischen Element. Beispiel: Zink - Kupfer Zelle.

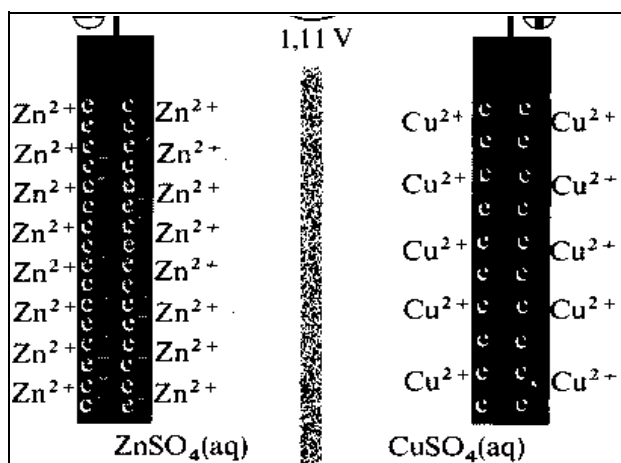


Abb. 2 Galvanische Zelle bestehend aus einer Zink/Zinksulfat- und einer Kupfer/Kupfersulfat- Halbzelle [10]

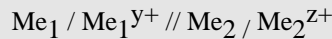
Es werden zwei verschiedene Metallstäbe in zwei Lösungen, die die entsprechenden Metallionen enthalten, gebracht. Die beiden Lösungen werden durch eine poröse Wand, ein sog. Diaphragma, getrennt. Durch das Diaphragma können Ionen wandern, ohne daß eine große Durchmischung der Lösungen stattfindet. Man kann die Lösungen auch in zwei Gefäße füllen und statt des Diaphragmas die "Salzbrücke" oder den "Stromschlüssel", z.B. in KNO_3 getränktes Filterpapier, realisieren. Der Stromkreis wird geschlossen, indem die beiden Me-



tallstäbe über ein Spannungsmeßgerät durch einen Leiter verbunden werden. Dieses galvanische Element wird in Kurzschreibweise mit $Zn/Zn^{2+} // Cu/Cu^{2+}$ beschrieben. Links steht dabei die Donatorhalbzelle, die die Elektronen liefert, und rechts die Akzeptorhalbzelle.

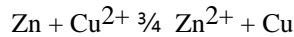


Festlegung eines Zellendiagramms



Elektronendonatorhalbzelle // Elektronenakzeptorhalbzelle

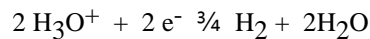
Die beiden Einzelreaktionen, die in den beiden Halbzellen ablaufen, werden zu der Zellenreaktion zusammengefaßt:



1.2.1 Messung des "edlen Charakters" (Standardpotentials)

Da man nur Spannungen (Potentialdifferenzen) und keine Einzelpotentiale messen kann, hat man eine Bezugshalbzelle gewählt, der man willkürlich das Potential 0 V zuschreibt und alle anderen Potentiale darauf bezieht. Die Vergleichshalbzelle ist die Normal-Wasserstoff-Elektrode. (NWE oder NWH).

Bei ihr umspült Wasserstoffgas mit einem Druck von 1013 hPa eine plattinierte Platinelektrode, die in eine Lösung von H_3O^+ - Ionen mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol/L}$ eintaucht. Die Temperatur beträgt 25°C . Der Reaktion:



wird also willkürlich das Potential $U_0 = 0 \text{ V}$ zugewiesen.

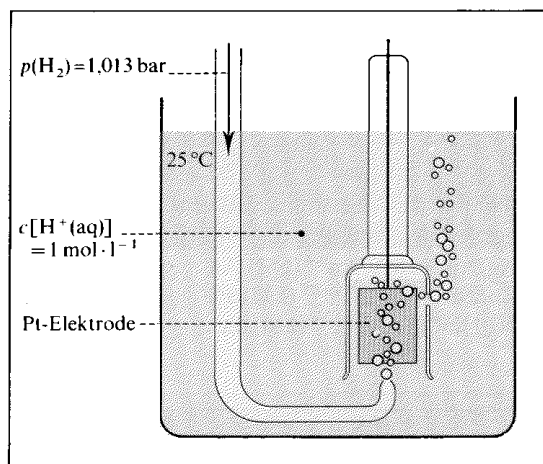


Abb. 3. Aufbau einer Normal - Wasserstoff - Elektrode besser:
Normal- Wasserstoff- Halbzelle [10]

Schaltet man nun Halbzellen, bei denen das Metall in die Lösung seines Ions mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol/L}$ taucht und bei der ebenfalls 25°C vorliegen, gegen die NWH, so erhält man eine bestimmte Spannung, die charakteristisch ist für den edlen Charakter des Metalls. Man erhält die sogenannte Spannungsreihe der **Normalpotentiale U_0** (s. Tabelle Kapitel 4).



Je größer das Normalpotential ist, desto "edler" ist der Stoff, desto größer ist sein Abscheidungsdruck und desto niedriger ist sein Lösungsdruck.

Die Spannung, die sich unter den (Standard-) Bedingungen in unserem Beispiel (siehe Bild 2) mit $c = 1 \text{ mol/L}$ einstellt, ist direkt mit Hilfe der Tabelle zu berechnen.

$$\Delta U = U_0(\text{Akzeptor}) - U_0(\text{Donator})$$



$$\Delta U = U_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - U_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) \Rightarrow U = 0,35\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,11\text{V}$$



Das Vorzeichen des Ergebnisses gibt immer die Polung der Halbzelle an, die in der Rechnung als erste steht.

Die Zinkhalbzelle ist der Minuspol, da dort ein Elektronenüberschuß besteht, und die Kupferhalbzelle stellt den Pluspol dar.



Bei einem galvanischen Element fließen die Elektronen außerhalb der Zelle stets vom Minuspol zum Pluspol.

Natürlich gelten alle diese Überlegungen auch für REDOX- Systeme von Nichtmetallen. Jedoch der Elektronentransport ist nun genau umgekehrt.

Beim Lösen werden Elektronen gebraucht.

Beim Abscheiden werden Elektronen frei.

1.2.2 Abhängigkeit des elektrischen Potentials von der Konzentration

Unser Beispiel wird so abgeändert, daß die Kupferhalbzelle durch eine weitere Zinkhalbzelle ersetzt wird, deren Zinkionenkonzentration höher ist als die in der schon bestehenden Zinkhalbzelle. Derartige Zusammenstellungen werden Konzentrationszellen genannt.



Bei der konzentrierteren Zelle wird das Bestreben der Ionen, sich abzuscheiden, sicher größer sein als bei der Halbzelle mit der kleineren Konzentration. Sie stellt also den Pluspol.

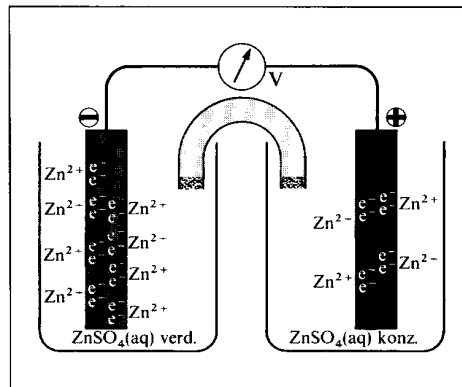


Abb. 4. Konzentrationszelle, aufgebaut aus zwei Halbzellen mit unterschiedlicher Ionenkonzentration [10]

Diese Abhängigkeit läßt sich ebenfalls elektrisch messen: man erhält einen logarithmischen Zusammenhang zwischen Potential und Konzentration.

1.2.3 Material- und Konzentrationsabhängigkeit: Die Nernst - Gleichung

Beide Abhängigkeiten werden in der sogenannten Nernst - Gleichung zusammengefaßt

$$U = U_0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(\text{Donator})}{c(\text{Akzeptor})} \quad [\text{Einheit: V}] \quad (1)$$

R = die allgemeine Gaskonstante: 8,3143 J/K · mol

T = Temperatur in Kelvin

F = die Faraday - Konstante 96487 A · s / mol

z = Anzahl von Donator nach Akzeptor übergebenen Elektronen



Setzt man nun $T = 298,15 \text{ K}$ (25°C), alle Konstanten sowie den Umrechnungsfaktor von natürlichem zum dekadischen Logarithmus $U_L = 2,3025$ ein, so erhält man

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot U_L = \frac{8.3143 \cdot 298.15}{96487} \cdot 2.3025 \cdot \frac{\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}}{\text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{A} \cdot \text{s}} \left(1 \frac{\text{J}}{\text{A} \cdot \text{s}} = 1\text{V}\right) = 0,059 \text{ V}$$

$$U = U_0 - \frac{0,059}{z} \text{ V} \cdot \lg \frac{c(\text{Donator})}{c(\text{Akzeptor})} \quad (2)$$

1.2.4 Zellspannung und Chemisches Gleichgewicht

Aus den Spannungen der beteiligten Halbzellen läßt sich die Gleichgewichtskonstante für die gesamte Zellreaktion ermitteln. Gegeben sei für die Stoffe 1 und 2 eine beliebige Redoxreaktion:



In der Elektrochemie kann man dafür sorgen, daß die Reaktion in 2 "Töpfen" abläuft und die Elektronen durch das Kabel übergeben werden. Dazu baut man die Zellen auf:



Man kann nun für jede der beiden Halbzellen das Potential berechnen

$$U_1 = U_{01} - \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c(\text{Red}_1)}{c(\text{Ox}_1)} \quad \text{Beispiel:} \quad U_{\text{Zn}} = U_{0\text{Zn}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{c(\text{Zn})}{c(\text{Zn}^{2+})}$$

und

$$U_2 = U_{02} - \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c(\text{Red}_2)}{c(\text{Ox}_2)} \quad \text{Beispiel:} \quad U_{\text{Cu}} = U_{0\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{c(\text{Cu})}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

Die Spannung der gesamten Zelle berechnet sich: $\Delta U = U_2 - U_1$. Ausklammern und Umformen führt zu:

$$\Delta U = U_{02} - U_{01} - \frac{0,059}{z} \cdot \log \left(\frac{c(\text{Red}_2)}{c(\text{Ox}_2)} \cdot \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)} \right)$$

$$\text{Beisp: } \Delta U = U_{0\text{Cu}} - U_{0\text{Zn}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \left(\frac{c(\text{Cu})}{c(\text{Cu}^{2+})} \cdot \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Zn})} \right)$$

Da die Konzentration der Elemente $c = 1 \text{ mol/L}$ definiert ist (Achtung: bei Gasen) vereinfacht sich die Gleichung:

$$\Delta U = U_{02} - U_{01} - \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Ox}_2)} \quad \text{Beispiel:} \quad \Delta U = U_{0\text{Cu}} - U_{0\text{Zn}} - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$$



Mit dieser Gleichung lassen sich Zellspannungen recht einfach berechnen, wie man an dem Beispiel sieht. Noch einfacher ist die Berechnung von Zellspannungen bei Konzentrationszellen, da dann auch noch der Ausdruck " $U_{02} - U_{01}$ " wegfällt

Das Massenwirkungsgesetz für die obige Redox - Reaktion lautet:

$$K = \frac{c(\text{Red}_2) \cdot c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Ox}_2) \cdot c(\text{Red}_1)} \quad \text{Beispiel:} \quad K = \frac{c(\text{Cu}) \cdot c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{Zn})}$$



Nun läßt sich der Ausdruck mit den Konzentrationen in der Spannungsgleichung durch K ersetzen.

$$\Delta U = U_{02} - U_{01} - \frac{0,059}{z} \log(K)$$

Man kann nun das System ins Gleichgewicht bringen und durch Kurzschließen der Zellen, die Reaktion solange ablaufen lassen, bis die Spannung $U = 0$ V ist. Dann wird

$$\log(K) = \frac{(U_{02} - U_{01}) \cdot z}{0,059} \quad \text{Beispiel:} \quad \log(K) = \frac{(U_{0Cu} - U_{0Zn}) \cdot 2}{0,059}$$

eingesetzt ergibt sich:

$$K = 10^{\frac{(U_{02} - U_{01}) \cdot z}{0,059}} \quad (3) \quad \text{Beispiel:} \quad K = 10^{(0,35 - (-0,76)) \cdot 2 / 0,059} = 4,2 \cdot 10^{37}$$

Im der allgemeinen Form:

$$K = e^{\frac{(U_{02} - U_{01}) \cdot z \cdot F}{R \cdot T}} \quad \text{bzw. logarithmiert} \quad \ln(K) = \frac{(U_{02} - U_{01}) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \quad (4, 4a)$$

1.2.5 Zellspannung und molare freie Reaktionsenthalpie

Liegen "Standardbedingungen" vor, so ist die Berechnung der Zellspannung besonders einfach. Sie errechnet sich aus den Standardpotentialen der Halbzellen

$$\Delta U = U_{02} - U_{01} \quad (5)$$

Fließen bei dieser Spannung bei molarem Formelumsatz z mol Elektronen, so wird von der Zelle elektrische Arbeit verrichtet.

$$W_{el} = (U_{02} - U_{01}) \cdot z \cdot F \quad (6)$$

Die molare freie Reaktionsenthalpie ist die „maximal nutzbare“ Energie einer Reaktion also gleich der elektrischen Energie.

$$\Delta G_R = - W_{el} \quad (7)$$

$$\Delta G_R = - (U_{02} - U_{01}) \cdot z \cdot F \quad (7a)$$

Die freie Enthalpie ist also solange negativ, wie die Halbzelle 2 die Akzeptorhalbzelle ist.

1.2.6 Gleichgewichtskonstante und molare freie Reaktionsenthalpie

Formt man die Gleichung für den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten und der Zellspannung (4a) um

$$- R \cdot T \cdot \ln(K) = - (U_{02} - U_{01}) \cdot z \cdot F \quad (8)$$

dann zeigt der Vergleich mit Gleichung (7a)

$$\Delta G_R = - R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (9)$$

Für Standardbedingungen und mit der Umrechnung in den dekadischen Logarithmus wird daraus:

$$\Delta G_R = - 5,7 \cdot \lg(K)$$

1.3 Unter der Lupe: Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt

Zum Verständnis der Vorgänge an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt kann zunächst ein atomistisches Modell herangezogen werden: Im Inneren einer homogenen Phase (Elektrodenmaterial, Elektrolytlösung), weit entfernt von einer Phasengrenze ($> 10 \text{ nm}$), halten sich die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen geladenen oder polaren Teilchen im zeitlichen Mittel die Waage. Die Summe aller auf ein Teilchen wirkenden Kräfte ist gleich Null, insgesamt herrscht Elektroneutralität.

In der Nähe einer Phasengrenze wird dieser Gleichgewichtszustand erheblich gestört, denn hier haben Teilchen einseitig Kontakt mit der anderen Phase. Infolgedessen ergibt sich dort ein Nettovektor der auf ein Teilchen wirkenden Kräfte, der Neu- und Umorientierungen in der unmittelbaren Umgebung der Phasengrenze bewirkt. So kann es beispielsweise zu einer Dipolorientierung der unmittelbar an der Phasengrenze "liegenden" Wassermoleküle kommen.

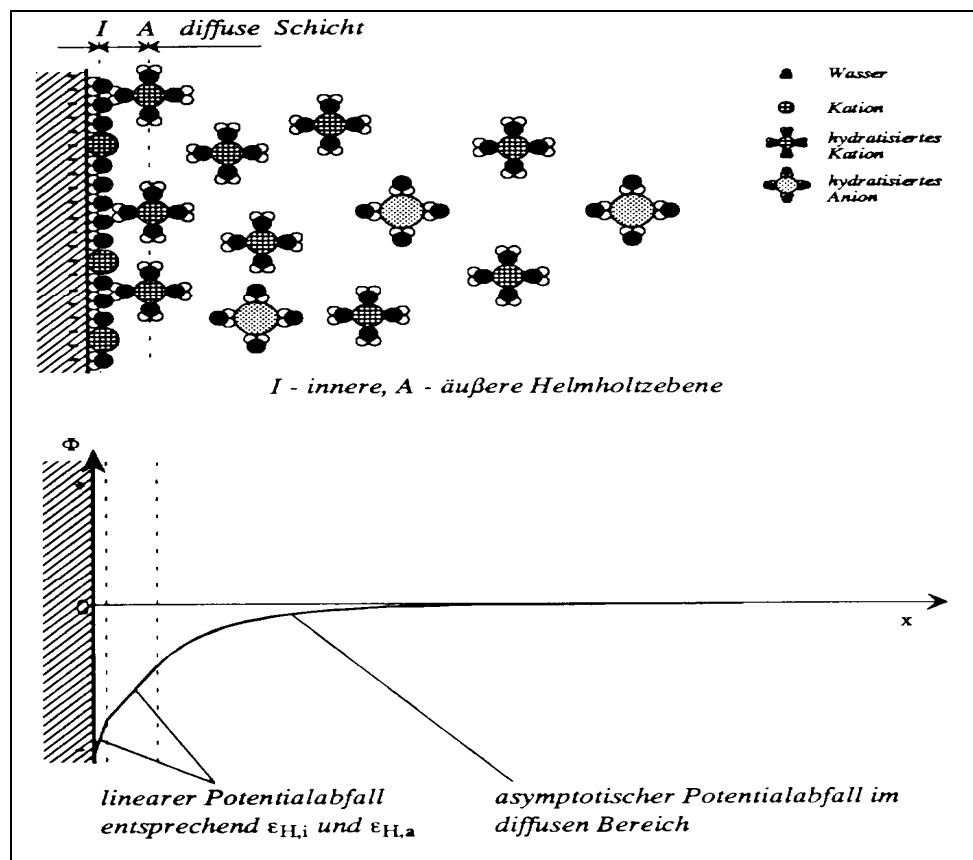
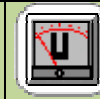


Abb. 5 Konzentrationen und Ladungen in einer Doppelschicht [7]

Die Summe dieser orientierten Wasserdipole an einer Elektrodenoberfläche stellt man sich als geladene Kondensatorplatte im Abstand $d_{H,I}$ vor und bezeichnet diese Fläche auch als "innere Helmholtzebene". Weiterhin können Ionen im Phasengrenzbereich gegenüber ihrer mittleren Konzentration an- oder abgereichert werden. Die Fläche, auf der man sich den größten Teil dieser Ionen vorstellt, wird "äußere Helmholtzebene" (Abstand $d_{H,A}$) genannt.

Die Bildung der inneren und äußeren Helmholtzebene führt an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt zur partiellen Ladungstrennung. Auf der Elektrodenoberfläche wird eine gleich große Gegenladung induziert. Das elektrische Feld bewirkt die Ausbildung einer Potentialdifferenz über der Phasengrenze, es entsteht eine elektrochemische Doppelschicht. Neben den idealisierten elektrostatischen Vorgängen ist weiterhin der Übergang einer Ionensorte von einer Phase in die andere, d.h. der Ladungsdurchtritt durch die Doppelschicht zu berücksichtigen (Transferwiderstand).



Taucht man eine ungeladene Elektrode in eine Elektrolytlösung, so bewegen sich Ionen über die Phasengrenze in Richtung niedrigerer Energie. Innerhalb sehr kurzer Zeit (ms) kommt es so zu einer Ladungsverschiebung und zur Ausbildung eines elektrischen Feldes, das seinerseits aufgrund der elektrostatischen Abstoßung gleichgeladener Ionen und der Anziehung der zurückbleibenden Gegenladungen die Rückreaktion fördert.

Die Ladungsbewegung über die Phasengrenze wird durch die zwei gerichteten Stromdichten charakterisiert. Im Gleichgewichtsfall sind beide "Austauschstromdichten" gleich, makroskopisch herrscht Stromlosigkeit. Die beiden mikroskopischen Ionenströme sind aber vorhanden und gleich groß, sie sorgen dafür, daß die Aufladung der Phasengrenze erhalten und damit meßbar bleibt, da in der Praxis niemals vollkommen stromlos gemessen werden kann (Messkreisstromstärken $10^{-12}..10^{-14}$ A).

1.4 Elektroden 1., 2. und 3. Art

Die Unterscheidung von Elektroden 1., 2., 3. bzw. n-ter Art resultiert aus der Zahl der an der Potentialbildung beteiligten Gleichgewichte.

Elektrode 1. Art

Den einfachsten Fall für ein in seine Salzlösung tauchendes Metall mit nur einem Gleichgewicht nennt man Elektrode 1. Art. Die Gleichgewichtsspannung hängt von der Aktivität der freien Metallionen in der Lösung ab.

Elektrode 2. Art

Ist diese Metallelektrode zusätzlich mit einer Schicht einer ihrer schwerlöslichen Ionenverbindungen überzogen, so daß auf der Metalloberfläche stets Sättigungskonzentration besteht, so wird die Gleichgewichtsgalvanispannung durch zwei Gleichgewichte beeinflusst: ein Beispiel einer solchen Elektrode 2. Art ist ein chloridierter Silberdraht. Dieser robuste Elektrodentyp ist durch anodisches Galvanisieren einer Silber-Elektrode bei geringen Stromstärken leicht reproduzierbar herstellbar. Man kann den Silberchloridüberzug auch durch Eintauchen der Ag-Elektrode in eine AgCl-Schmelze auf die Elektrodenoberfläche aufbringen. Ag/AgCl-Elektroden in Lösungen mit konstanter Cl⁻ Konzentration vertragen geringe Strombelastungen ohne Verschiebung des Elektrodenpotentials. Sie werden deshalb gern als Bezugs Elektroden eingesetzt.

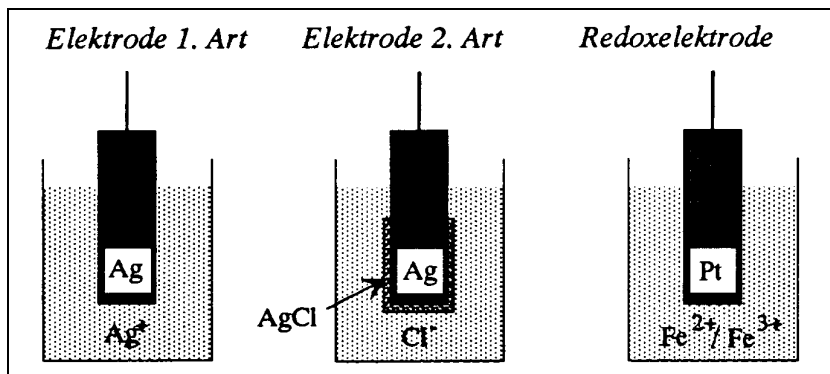


Abb.6: Elektroden unterschiedlicher Art [7]

Redoxelektroden

Auch Elektroden aus einem inerten Metall (oder Kohle), dessen Ionen nicht in der Lösung vorkommen, können benutzt werden, um die Oxidations- bzw. Reduktionskraft von Redoxsystemen zu bestimmen ("Redoxelektroden"). Da eine Metallelektrode gemäß der Nernst-Gleichung auf die Aktivität der eigenen Ionen anspricht, soll diese Ionenaktivität in der Nähe der Elektrodenoberfläche vernachlässigbar gering sein. Dies ist dann der Fall, wenn das Normalpotential für das betreffende Metall um einige hundert mV über dem zu messenden Redoxpotential liegt. Aus diesem Grund kommen für Redoxmessungen hauptsächlich Platin- und Gold-elektroden in Frage.

1.5 Meßkette mit Überführung

Die Gleichgewichtsspannung einer Phasengrenze jedoch ist allein nicht meßbar, es ergibt sich stets das Problem, wie das Potential der Elektrolytlösung dem Meßgerät zugeführt werden kann. Um das Potential im Inneren der Elektrolytlösung zu erfassen, muß die Meßkette mit einer "Ableitelektrode" komplettiert werden, die mit einer Bezugslösung konstanter Zusammensetzung elektrisch zusammengebracht wird. Zur Vermeidung einer schnell-



len Vermischung mit der Meßlösung wird dieser Innenelektrolyt meist durch einen Stromschlüssel von der Meßlösung getrennt. Eine solche Anordnung bezeichnet man als Meßkette mit Überführung.

Durch die neue Kontaktzone entstehen zusätzliche Diffusionspotentiale, die in der Nernst-Gleichung nicht berücksichtigt werden, aber in das Meßsignal mit eingehen und deshalb zumindest auf +/- 1 mV reproduzierbar sein müssen.

Diffusionspotentiale an der Phasengrenze Bezugselektrolyt/Messlösung, d.h. am Diaphragma, stellen recht große potentielle Fehlerquellen dar. Sie können bei hohen H_3O^+ - oder OH^- -Aktivitätsgradienten Absolutwerte bis etwa 30 mV erreichen.

Erläuterungen:

Diffusionspotentiale treten an der Grenzfläche zwischen zwei Elektrolytlösungen unterschiedlicher Konzentration auf. Ihre Ursache liegt in den unterschiedlichen Beweglichkeiten der in den Lösungen vorhandenen Ionen. Betrachten wir z.B. die Kontaktzone zwischen einer HCl - Lösung und einer KCl - Lösung gleicher Aktivität: H_3O^+ - Ionen sind ca. 5 mal beweglicher als K^+ - Ionen, deshalb wandern pro Zeiteinheit 5 mal mehr H_3O^+ -Ionen in die KCl-Lösung als umgekehrt K^+ -Ionen in die HCl- Lösung. Da die Aktivität der Chlorid- Ionen in beiden Lösungen gleich ist, lädt sich die KCl- Lösung gegenüber der HCl -Lösung positiv auf. Auch bei Kontakt zweier unterschiedlich konzentrierter HCl- Lösungen treten Diffusionspotentiale auf. Bei dem Versuch, den an dieser Stelle auftretenden Konzentrationsgradienten ausgleichen, wandern leichtbewegliche Ionen, wie z.B. H_3O^+ , den schwerer beweglichen Gegenionen, wie z.B. Cl^- voraus und es kommt zu einer Ladungstrennung mit einem damit verbunden Potential.

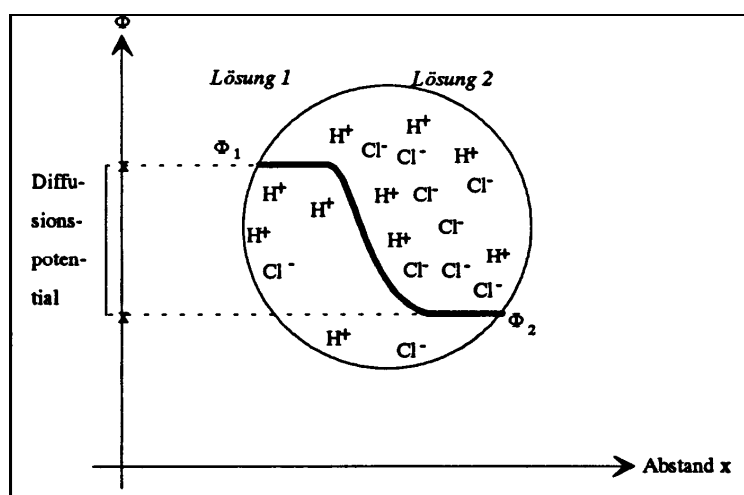


Abb. 7: Entstehung von Diffusionspotentialen [7]

Solche Diffusionspotentiale lassen sich entscheidend verkleinern, indem man als Bezugselektrolyt eine möglichst konzentrierte Lösung eines Salzes verwendet, dessen Anionen und Kationen die gleiche Beweglichkeit besitzen, d.h. äquitransferent sind. Dies gilt beispielsweise für die gesättigte Kaliumchloridlösung, die deshalb häufig als Bezugselektrodenlösung eingesetzt wird. Daneben finden außerdem noch KNO_3 - und NH_4NO_3 -Lösungen Verwendung.

Aus praktischen Gründen verwendet man meist konzentrierte, jedoch ungesättigte Lösungen (ca. 3,5 mol/L). Sie sollen eine starke Auskristallisation in den Diaphragmakanälen vermeiden, die durch fallende Temperatur und der damit einhergehenden, geringeren Löslichkeit von KCl oder ausfallendes, komplex gelöstes AgCl bei Kontakt mit einer Meßlösung geringeren Chloridgehalts ausgelöst werden kann.

1.6. Ionenselektive Elektroden (ISE)

Besonders elegant sind Elektroden, die selektiv nur auf eine Ionensorte reagieren. Das beste und bedeutendste Beispiel sind die Elektroden für Oxonium- Ionen, denen ein eigenes Kapitel (pH-Wert - F) gewidmet ist. Man hat versucht auf der Basis der Glasmembran Gläser für andere Ionen z. B. K^+ oder Rb^+ zu schaffen, doch die Selektivität lässt zu wünschen übrig. Neuerdings verwendet man als Membranmaterial nicht mehr Glas sondern Dialysemembranen oder PVC- Membranen.



Beispiel: Die Kaliumselektive PVC- Membranelektrode

PVC-Membranelektroden sind eine spezielle Ausführungsform der Flüssigmembranelektroden. Bei ihnen wird als flüssige Phase ein Polymergerüst aus Weich-PVC benutzt. Sie sind einfach herzustellen und robust in der Handhabung.

Zur Herstellung dieser Elektroden werden Ionenaustauscher bzw. Ionophor und hochmolekulares PVC mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran) gemischt, sowie ein Weichmacher zugesetzt. Dieser macht einerseits das PVC elastisch, andererseits dient er als Lösungsmittel für die elektroaktive Komponente. Die Lösung wird in einen Glasring pipettiert und mit Zellstoff abgedeckt. Das leicht flüchtige Lösungsmittel läßt man über mehrere Stunden langsam verdampfen. Zurück bleibt eine weiche, durchsichtige Membran, deren Zusammensetzung etwa wie folgt sein soll:

Komponente	% - Anteil
PVC	33
Weichmacher	65
elektroaktive Verbindung	1
Additive	1

Nach dem Gießen der Membran und dem Abdampfen des Lösungsmittels ist die aktive Phase in einer porösen PVC-Matrix fixiert. Die Menge der Lösung wird so bemessen, daß die Dicke der zurückbleibenden Membran zwischen 50 - 100 µm liegt. Die Membran wird auf einen Elektrodenschaft aufgeklebt, anschließend mit einer Innenlösung gefüllt und mit einem Ableitsystem (z.B. Ag/AgCl) versehen.

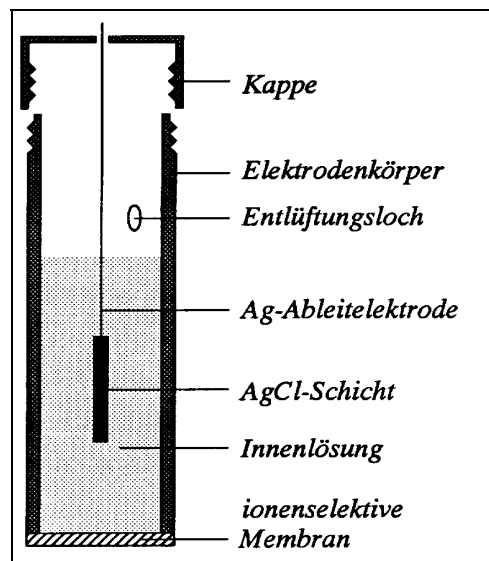


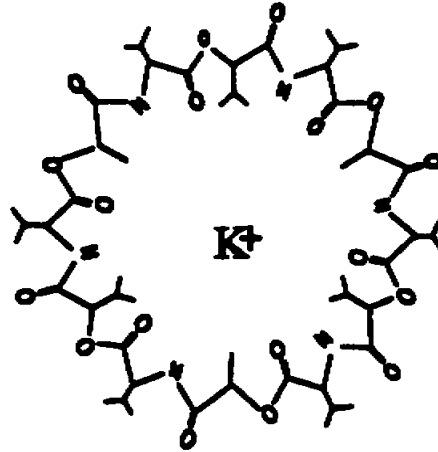
Abb.8: ISE - PVC-Elektrode [7]

Trägt man die PVC-Membran direkt auf einen Draht auf, indem man diesen in eine oben beschriebene PVC-Lösung mit elektroaktiver Komponente eintaucht, so erhält man eine sog. "Coated-wire-Elektrode"

Hauptverantwortlich für die Selektivität von PVC - Membranelektroden ist das in der Membran verwendete Ionophor. Man unterscheidet zwischen elektropositiven, elektronegativen und neutralen Ionophoren. Allen Ionophoren ist gemeinsam, daß sie aus polaren und unpolaren Gruppen aufgebaut sein sollen, beispielsweise durch lipophile Substituenten an hydrophilen Ionen- Bindungsstellen. Sie sind damit mehr oder weniger dauerhaft in der lipophilen Membranphase löslich. Ionophore können gewöhnlich eine Ionenart (bestimmte Kationen oder Anionen) binden und in die lipophile Membranphase extrahieren. Hierbei kommt es zu einem Verteilungsgleichgewicht zwischen der wäßrigen Phase und der Membranphase:



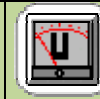
Bisher einzigartig in der Selektivität für das Kalium- Ion ist eine Elektrode auf der Basis des Valinomycins, eines Antibiotikums:



Valinomycin

Die Lebensdauer von PVC-Membranelektroden hängt vor allem von der Wasserlöslichkeit der verwendeten Ionophore und der Beschaffenheit des jeweiligen Meßmediums ab. Beispielsweise ist das Extraktionsvermögen von Körperflüssigkeiten für Valinomycin- Elektroden größer als das rein wäßriger Lösungen, was sich ungünstig auf die Lebensdauer derartiger Elektroden auswirkt. Insbesondere bei Durchflussmessungen muss mit einem verstärkten Auswaschen der elektroaktiven Membrankomponente sowie des Weichmachers gerechnet werden. Zusätzlich beeinflussen Ablagerungen auf den Membranen (z.B. Proteine bei biologischen Proben oder lipophile Partikel in Umweltproben) die Funktionsfähigkeit der Sensoren. Diese Effekte können verringert werden, wenn die Elektroden zwischen den Messungen beispielsweise durch Spülung mit Konditionierlösung gereinigt werden.

Bei kürzeren Meßpausen (einige Tage) empfiehlt sich eine Aufbewahrung in Konditionierlösung (Messionelösung c ca. = 0.01 mol/L), die evtl. mit Ionophor gesättigt ist. Bei längeren Meßpausen ist eine Lagerung in feuchter Luft ratsam. Bei normalem Gebrauch in wenig problematischen Lösungen ist bei PVC-Membranen mit einer Lebensdauer von 3 - 6 Monaten zu rechnen.

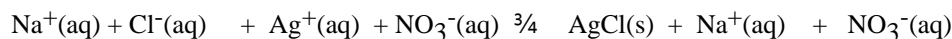


2 Berechnung von Potentialen

Da die Nernst'sche Gleichung in weiten Bereichen Gültigkeit hat, lassen sich Potentiale auch entsprechend gut berechnen bzw. simulieren. Hier soll nur ein Hinweis auf pH - Kurven erfolgen (Kapitel F00). Prinzipiell sind alle Reaktionen geeignet, in denen sich Konzentrationen von Ionen ändern, deren Redox - Spannung man elektrisch abgreifen kann. Für die Praxis besteht als weitere Bedingung, daß die Reaktion ausreichend schnell verlaufen muß. Meist basieren maßanalytische Verfahren daher auf Ionenreaktionen.

2.1 Simulation der Titrationskurve von Chlorid mit Silbernitrat - Lösung

Besonders geschickt ist, wenn man Reaktionen, wie z.B. eine durch das Löslichkeitsprodukt kontrollierte Fällung ausnutzt. Hier als Beispiel die Reaktion von Chlorid - Ionen mit Silberionen:



Das Löslichkeitsprodukt beträgt: $L(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Durch die Bildung von Silberchlorid werden die der Lösung zugetropften Silberionen sofort ausgefällt und nur der Teil, der nach dem Löslichkeitsprodukt in Lösung bleibt, bestimmt mit seiner Konzentration das elektrische Potential dieser Halbzelle. Erst wenn die Chlorid - Ionen ausgefällt sind, steigt die Spannung stark an.

Wenn man den Verlauf der Titrationskurve berechnen will, muß man also die jeweils aktuelle Konzentration an Silberionen ermitteln.

1. Erster Ast: Die Zugabe von AgNO_3 verringert die Anfangsstoffmenge $n_A(\text{Cl}^-)$ durch fast "vollständige" Reaktion zu AgCl

$$n(\text{Cl}^-) = n_A(\text{Cl}^-) - n(\text{Ag}^+)$$

Berechnung der Chloridinonenkonzentration:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{(c_A(\text{Cl}^-) \cdot V_A(\text{Cl}^-) - (c(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+))}{V_A(\text{Cl}^-) + V(\text{Ag}^+)} \quad (7)$$

Zur Spannungsberechnung benötigt man die Silberionenkonzentration. Sie ergibt sich

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{L(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} \quad (8)$$

eingesetzt in die Nernst - Gleichung (2) (25°C) erhält man:

$$U = U_0 - \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{c(\text{Ag})}{c(\text{Ag}^+)} = 0.80 - \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{1}{c(\text{Ag}^+)} \quad (9)$$

Beispiel: Natriumchlorid (Konzentration: $c(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, Volumen: $V_A(\text{Cl}^-) = 0.01 \text{ L}$) mit Silbernitratlösung (Konzentration $c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/L}$, Volumenintervall 0.001 L)

aus (7) folgt:
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{(0.1 \cdot 0.01) - (0.1 \cdot 0.001)}{0.01 + 0.001} = 0.08181 \text{ mol/L}$$

eingesetzt in (8)
$$c(\text{Ag}^+) = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{0.08182} = 0.00000002 \text{ mol/L}$$

nach (9) errechnet sich die Spannung

$$U = 0.80 - \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{1}{0.00000002} = 0.286 \text{ V}$$

www.kappenberg.com	Materialien	Experimente zum elektrischen Potenzial	10/2011	12
--------------------	-------------	--	---------	----



2. im Äquivalenzpunkt sind die Konzentrationen von Ag^+ und Cl^- gleich. Es gilt das Löslichkeitsprodukt.
3. Im "zweiten Ast" spielt die Chloridionenkonzentration fast keine Rolle mehr. Die Silberionenkonzentration berechnet sich aus der Titratorzugabe. Natürlich muß man die unwirksame Stoffmenge ($c_{\text{A}}(\text{Cl}^-) \cdot V_{\text{A}}(\text{Cl}^-)$), die zur Ausfällung benötigt wurde, abziehen.

$$c(\text{Ag}) = \frac{(c(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+) - (c_{\text{A}}(\text{Cl}^-) \cdot V(\text{Cl}^-)))}{V_{\text{A}}(\text{Cl}^-) + V(\text{Ag}^+)}$$

In der Praxis benötigt man eine Vergleichselektrode und misst die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden. Der nachfolgend berechnete Wert für U weicht also um das Potential der benutzten Vergleichselektrode von der zu messenden Potentialdifferenz ab.

Genauere Betrachtungsweise

In den nachfolgenden Rechnungen wird zusätzlich berücksichtigt, daß die Reaktion von Silber- Ionen mit Chlorid- Ionen zu Silberchlorid nicht ganz vollständig verläuft.

Für die Titration von NaCl - Lösung mit AgNO_3 - Lösung gelten folgende Gleichungen:

1. Das Löslichkeitsprodukt:

$$L(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (10)$$

2. Die Ionenbilanz

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{NO}_3^-) \quad (11)$$

Löst man 10 nach $c(\text{Cl}^-)$ auf und setzt in (11) ein, so entsteht

$$c(\text{Na}^+) + c(\text{Ag}^+) = L(\text{AgCl}) / c(\text{Ag}^+) + c(\text{NO}_3^-)$$

umgeformt

$$c^2(\text{Ag}^+) + (c(\text{Na}^+) - c(\text{NO}_3^-)) \cdot c(\text{Ag}^+) - L(\text{AgCl}) = 0$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung ergibt:

$$c(\text{Ag}^+) = -\frac{c(\text{Na}^+) - c(\text{NO}_3^-)}{2} + \sqrt{\frac{(c(\text{Na}^+) - c(\text{NO}_3^-))^2}{4} + L(\text{AgCl})}$$



Das Löslichkeitsprodukt ist nur für die gesättigte Lösung eines Salzes erfüllt. Genaugenommen steigt also die Konzentration an Ag^+ - Ionen wie auch die der NO_3^- - Ionen zu Beginn der Titration zunächst an, bis AgCl ausfällt. Erst dann gilt streng das Löslichkeitsprodukt. Für alle praktisch interessierenden Fälle ist jedoch das Löslichkeitsprodukt nach der ersten Reagenszugabe erreicht.

Wie man in der Tabelle auf der folgenden Seite sieht, kommt man mit obigen Näherung gut aus. Nur in unmittelbare Nähe des Äquivalenzpunktes (unterlegt) kommt es bei 9.999 mL und 10,001 mL zu größeren Abweichungen.



Titrationkurve: 10 mL NaCl-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) mit Silbernitrat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)

Volumen AgNO_3 mL	$c(\text{Cl}^-)$ bzw. mol/L	$c(\text{Ag}^+)$ mol/L	Spannung V	Spannung (V) aus Computerprogramm
0,0	0,1000000	1,6E-09	0,281	0,281
1,0	0,0818182	1,95556E-09	0,286	0,286
2,0	0,0666667	2,4E-09	0,291	0,292
3,0	0,0538462	2,97143E-09	0,297	0,297
4,0	0,0428571	3,73333E-09	0,303	0,303
5,0	0,0333333	4,8E-09	0,309	0,309
6,0	0,0250000	6,4E-09	0,317	0,317
7,0	0,0176471	9,06667E-09	0,325	0,326
8,0	0,0111111	1,44E-08	0,337	0,337
9,0	0,0052632	3,04E-08	0,356	0,357
9,9	0,0005025	3,184E-07	0,417	0,417
9,99	0,0000500	3,1984E-06	0,476	0,474
9,999	0,0000050	3,19984E-05	0,535	0,506
10,0	0,0000000	1,26491E-05	0,511	0,511
10,001	0,0000050	0,0000050	0,487	0,516
10,01	0,0000500	0,0000500	0,546	0,548
10,1	0,0004975	0,0004975	0,605	0,605
11,0	0,0047619	0,0047619	0,663	0,663
12,0	0,0090909	0,0090909	0,680	0,680
13,0	0,0130435	0,0130435	0,689	0,689
14,0	0,0166667	0,0166667	0,695	0,695
15,0	0,0200000	0,0200000	0,700	0,700
16,0	0,0230769	0,0230769	0,703	0,703
17,0	0,0259259	0,0259259	0,706	0,706
18,0	0,0285714	0,0285714	0,709	0,709
19,0	0,0310345	0,0310345	0,711	0,711
20,0	0,0333333	0,0333333	0,713	0,713

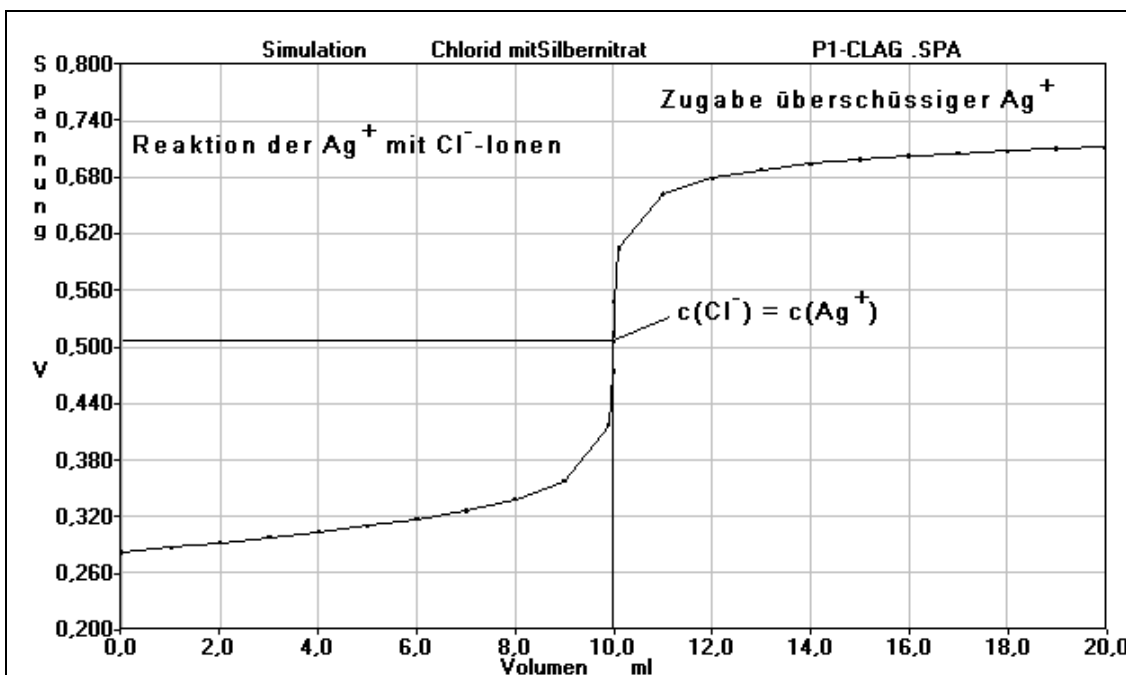


Abb. 9: Titrationkurve einer Kochsalzlösung mit Silbernitratlösung

Auswertung von Titrationskurven

Die Auswertung sei am Beispiel der Titrationskurve von Iod - Lösung mit Natriumthiosulfat - Lösung demonstriert:

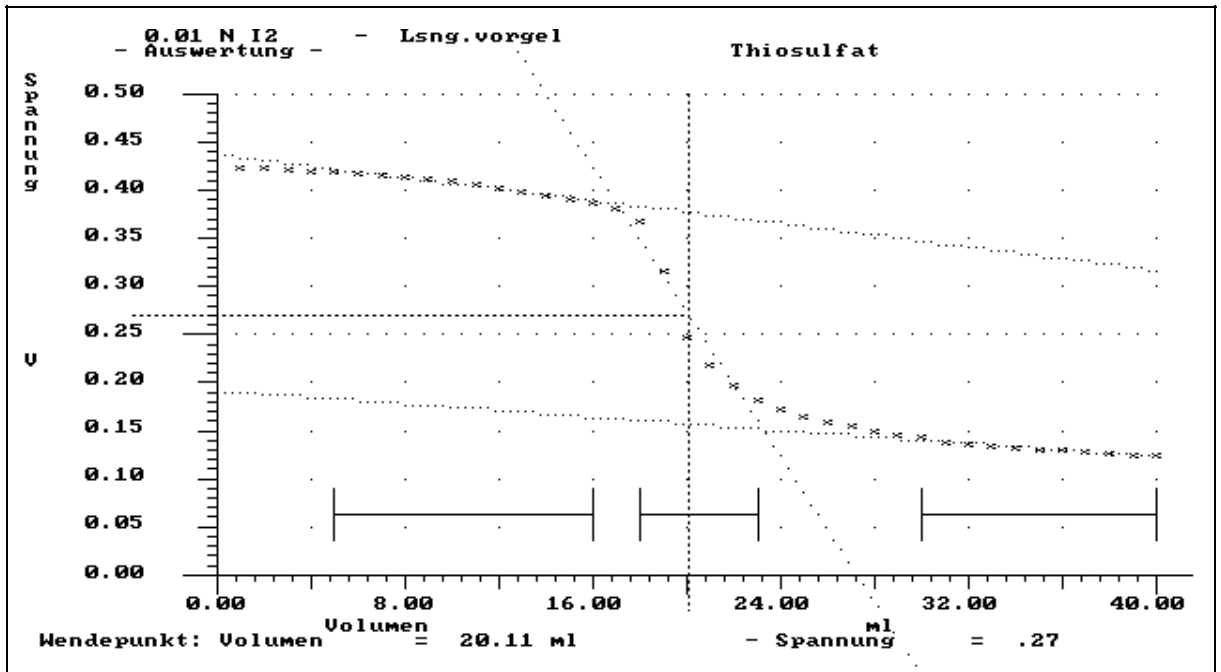
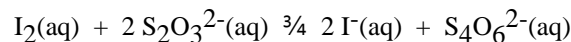


Abb. 10 Titrationskurve der Reaktion von Iod- Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung und Auswertung nach der "Drei- Geraden Methode".

Im Prinzip verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:



Wegen der Kurvenform erfolgt die Bestimmung des Äquivalenzpunktes nach der Drei - Geraden - Methode: In der Titrationskurve werden Bereiche ausgewählt, in denen der Rechner die Kurve als Gerade ansieht. Durch Kurvenpunkte wird dann rechnerisch eine optimale Gerade legt. Aus den beiden x- Werten der Schnittpunkte der drei Geraden wird der Mittelwert gebildet und dieser als Wendepunkt angesehen.

Die Ränder der drei Bereiche müssen dabei vom Benutzer festgelegt werden.

1. Bereich (ca. 4.5 - 16 mL) - Vorperiode

Wegen des Überschusses an Iod ändert sich in diesem Bereich die Spannung nur wenig.

2. Bereich (ca. 17.0 - 23.5 mL) - Hauptperiode

Der Bereich ist zwar sehr schmal, die Steigung ist sehr groß aber nahezu konstant.

3. Bereich (ca. 30.0 - 40.0 mL) - Nachperiode

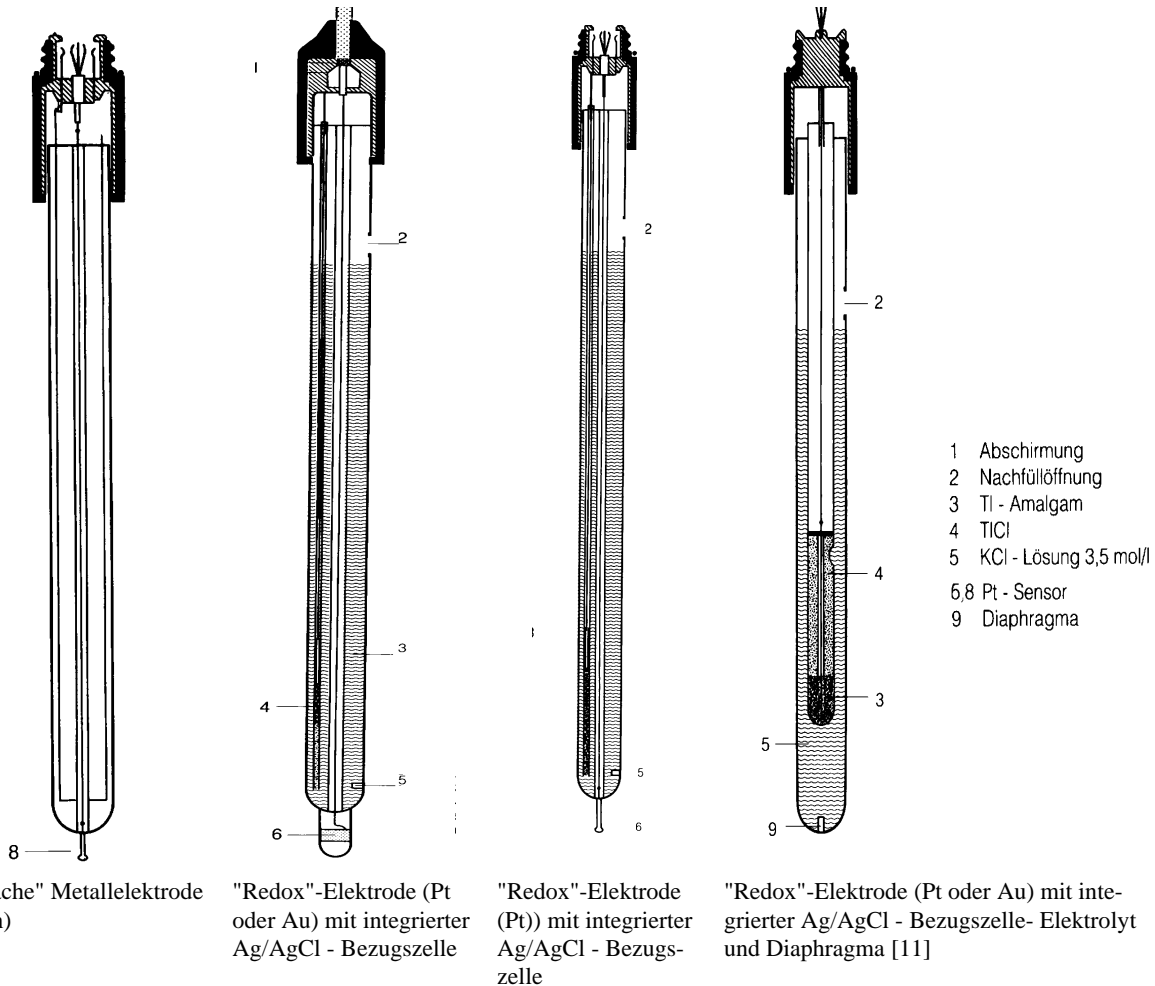
Wegen des Überschusses an Thiosulfat ändert sich in diesem Bereich die Spannung nur wenig.

Der Rechner zeichnet die Ausgleichsgeraden ermittelt, deren Steigungen und gibt die Koordinaten des Äquivalenzpunktes an: (Volumen: 20.11 mL - Spannung: 0.27 V)

3. Praktische Potential-Messungen

3.1 Elektroden

Neben einfachen Blechen und Stäben aus den Metallen gibt es die unterschiedlichsten Ausführungen der Elektroden. Häufig sind im Elektrodensystem schon Elektrolyten oder Diaphragmen mit untergebracht, sodass man Halbzellen erhält.



"Gaselektroden" für den Schulgebrauch

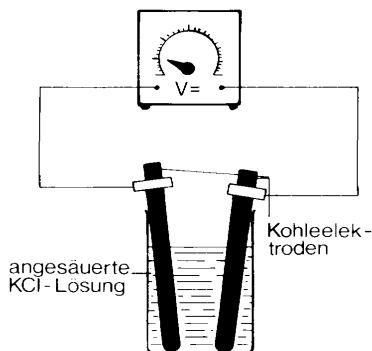


Abb. 12: Herstellen einer "Chlorelektrode" durch Elektrolysieren einer KCl-Lösung [8]

3. 2 Stromschlüssel

<p>Elektrolyt - Trennung durch Diaphragma</p>	<p>Elektrolyt - Trennung durch Tonzelle</p>	<p>Elektrolyt - Trennung durch Elektrolytbrücke und zwei Diaphragma</p>
<p>Typischer Stromschlüssel mit Diaphragma</p>	<p>- Trennung durch getränktes Filterpapier</p>	<p>Elektrolyt - Trennung durch getränkten Wollfaden in MiniLabor</p>
<p>Elektrodenblock für Schülerübungen (Fa. Leybold) [13]</p>	<p>Bauform, die den Einsatz einer Elektrode von oben zulässt. [14]</p>	

3.3 Störungen bei elektrischen Potential - Messungen

<p>www.kappenberg.com</p>	<p>Materialien</p>	<p>Experimente zum elektrischen Potenzial</p>	<p>10/2011</p>	<p>17</p>
---------------------------	--------------------	---	----------------	-----------



Verstärkerdriften und Linearitätsfehler sind bei modernen Meßgeräten ziemlich ausgeschlossen. Eine Fehlerquelle stellt die unzureichende Widerstandsanpassung dar.

Faustregel: Der Eingangswiderstand des Meßgerätes muss um den Faktor 1000 über dem Innenwiderstand der Meßkette liegen, was bei extrem hochohmigen (vor allem Mikro-) Elektroden zu Problemen führen kann. Moderne Meßgeräte besitzen Eingangswiderstände von $>10^{13} \Omega$. Die Stromlosigkeit der Messung kann auch beeinträchtigt werden, wenn der Eingangsstrom des Meßgerätes gegenüber den Messionenströmen vor allem bei extrem verdünnten Lösungen nicht mehr vernachlässigbar klein ist. Dann kommt es zu Abweichungen vom Nernst - Verhalten.

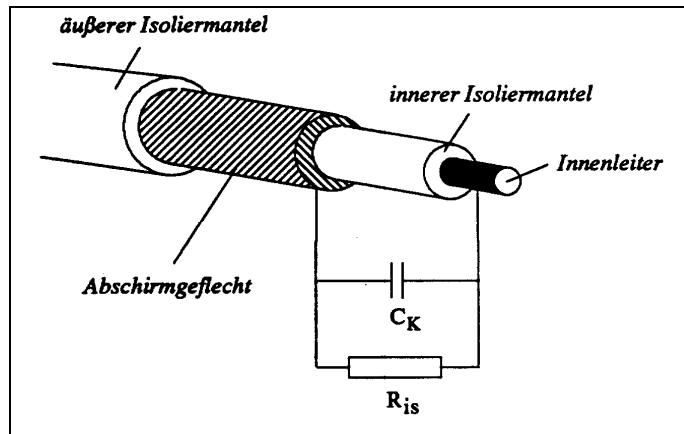


Abb. 14: Isolationswiderstand und Kabelkapazität [7]

Der in Abb. 14 eingezeichnete Widerstand stellt den Isolationswiderstand, d.h. den Widerstand zwischen Innenleiter und Abschirmung dar. Dieser Widerstand muß analog zum Eingangswiderstand des Meßverstärkers um einige Größenordnungen über dem Innenwiderstand liegen, damit das sich an der Meßkette einstellende Potential nicht über diesen Widerstand kurzgeschlossen wird. Dies kann beispielsweise durch an Steckkontakten kondensierte Luftfeuchtigkeit mit darin gelöstem Kohlenstoffdioxid geschehen.

Aus der hochohmigen Meßanordnung ergeben sich noch weitere Störmöglichkeiten, die den Meßwert verfälschen können. Parallel zum Messverstärkereingang liegt die Elektrodenkabelkapazität zwischen Innenleiter und Abschirmung.

Zwischen den "Kondensatorplatten" stellt sich nach der Aufladung eine durch die Meßkette vorgegebene Meßspannung U ein.

$$U = q / C_K$$

Die Kapazität C ist abhängig von der Geometrie des Kondensators und kann sich dadurch ändern, daß man beispielsweise das Kabel verbiegt. Die Ladungsmenge q kann sich im hochohmigen Meßkreis nur relativ langsam verändern, da ja nur ein sehr geringer Strom fließt. Aus diesem Grund variiert bei einer Veränderung von C_K zunächst einmal U und man registriert ein vorübergehendes Ansprechen des Meßinstrumentes. Nach mehr oder weniger langer Zeit stellt sich schließlich der ursprüngliche Meßwert wieder ein (Ladungsausgleich über hochohmigen Meßkreis).

Auch Ladungen, die durch Influenzwirkung, etwa statisch aufgeladene Benutzer, im Kabel induziert werden, machen sich in gleicher Weise bemerkbar. Bei Verwendung von abgeschirmtem Kabeln lassen sich diese Probleme vermeiden, weil dort die Influenzladungen in der Abschirmung induziert und niederohmig abgeleitet werden. Die Abschirmung sollte sich idealerweise bis zur Elektrodenspitze erstrecken. Bei besonders hartnäckigen Störungen dieser Art hilft es oft, die Messungen in einem Faraday - Käfig durchzuführen.

Weiterhin können Störungen durch das sog. Kabelrauschen hervorgerufen werden, das seine Ursache darin hat, daß sich die Kabelabschirmung an der Kabelisolation reibt und dadurch Reibungselektrizität entsteht. Abhilfe schafft die Verwendung von "low-noise" - Kabeln, die eine Polyethylenisolierung enthalten, die z.B. mit Graphitpulver oder einem leitfähigen Polymer elektrisch leitend gemacht wurde.

www.kappenberg.com	Materialien	Experimente zum elektrischen Potenzial	10/2011	18
--------------------	-------------	--	---------	----



Bei der galvanischen Kopplung verschiedener Meßgeräte (Elektrometer, Schreiber etc.) können bei ungünstiger Verlegung der elektrischen Anschlüsse über die Schutzkontakte, Schaltungserde oder direkter Berührung der Gerätegehäuse sog. Erdschleifen auftreten. Derartige Erdschleifen dehnen sich u.U. bei ungünstiger Verlegung der Leitungen über das elektrische Versorgungsnetz über mehrere Räume aus und erreichen damit eine beträchtliche Größe. In diesen Erdschleifen kann ein Strom fließen, sofern Kontaktpotentiale existieren oder zwischen den Schaltungserden ein Potentialunterschied besteht. Besonders störend sind dabei elektrische und magnetische Wechselfelder, die die Erdschleife schneiden (Dynamoeffekt). Hier wirkt sich vor allem die übliche und praktisch überall vorhandene Netzfrequenz von 50 Hz unangenehm aus und verursacht das sog. "Netzbrummen". Einige Meßgeräte besitzen Filter, die dieses Netzbrummen eliminieren. Erdschleifen können vermieden werden, wenn man die am Meßaufbau beteiligten Geräte möglichst aus einer gemeinsamen Steckdose speist oder zumindest die von Netzkabeln umspannte Fläche klein hält.

3.4 Pflege und Wartung der Elektroden

Generelles:

Achten Sie darauf, daß der Stecker bzw. die Schraubkontakte immer sauber und trocken bleiben

1. Einfache Metall- Bleche oder - Stäbe

Die Grobreinigung kann mit sehr feinem Schmirgelpapier oder Eisenwolle erfolgen. Danach sollte man mit Wasser bzw. Methanol spülen und die Elektroden trocken aufbewahren.

2. Elektroden mit Diaphragma

- Bei den Messungen ist darauf zu achten, daß die Elektrode mindestens bis zum Diaphragma in die zu messende Lösung eintaucht.
- Der Elektrolyt muß bei Bedarf nachgefüllt werden, um durch einen ausreichenden hydrostatischen Druck ein Eindringen von Meßgut in die Bezugshalbzelle zu verhindern. Besteht der Verdacht einer Verschmutzung des Elektrolyten (z.B. durch Meßgut), ist er zu erneuern.
- Nach der Messung in fetthaltigen Substanzen kann die Membran durch abwechselndes Eintauchen in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther von einem anhaftenden Film befreit werden. Auch 50 %-ige Natriumcitratlösung leistet gute Dienste.
- Verschmutzungen durch Fettfilme können durch warme Seifenlösungen entfernt werden.
- Aufbewahrung: Elektroden mit Diaphragma sollten in der vom Hersteller empfohlenen Lösung aufbewahrt werden. Mitgelieferte Wässerungskappen schützen meist nicht vor Austrocknung. Die Elektroden werden daher besser in mit dem Bezugselektrolyt gefüllten Glasgefäßen aufbewahrt.

4. Tabelle der Normalpotentiale (umseitig)

www.kappenberg.com	Materialien	Experimente zum elektrischen Potenzial	10/2011	19
--------------------	-------------	--	---------	----



Oxidierter Form		Reduzierte Form	U_0 [V]
$\text{Li}^+(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Li}(\text{s})$	- 3,04
$\text{Cs}^+(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Cs}(\text{s})$	- 2,92
$\text{Rb}^+(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Rb}(\text{s})$	- 2,92
$\text{K}^+(\text{aq})$	+ e^-	$\text{K}(\text{s})$	- 2,92
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Ba}(\text{s})$	- 2,90
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Sr}(\text{s})$	- 2,89
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Ca}(\text{s})$	- 2,87
$\text{Na}^+(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Na}(\text{s})$	- 2,71
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Mg}(\text{s})$	- 2,36
$\text{Be}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Be}(\text{s})$	- 1,97
$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	+ 3 e^-	$\text{Al}(\text{s})$	- 1,66
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Mn}(\text{s})$	- 1,18
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Zn}(\text{s})$	- 0,76
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	+ 3 e^-	$\text{Cr}(\text{s})$	- 0,74
$\text{S}(\text{s})$	+ 2 e^-	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	- 0,48
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Fe}(\text{s})$	- 0,41
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	- 0,41
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Cd}(\text{s})$	- 0,40
$\text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Co}(\text{s})$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Ni}(\text{s})$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Sn}(\text{s})$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Pb}(\text{s})$	- 0,13
$2 \text{H}_2\text{O}^+(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0,15
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Cu}^+(\text{aq})$	0,17
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	0,17
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Cu}(\text{s})$	0,35
$\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 4 e^-	$4 \text{OH}^-(\text{aq})$	0,40
$\text{I}_2(\text{s})$	+ 2 e^-	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	0,54
$\text{I}_2(\text{aq})$	+ 2 e^-	$2 \text{I}^-(\text{aq})$	0,62
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0,77
$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Ag}(\text{s})$	0,80
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Hg}(\text{l})$	0,85
$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+ 3 e^-	$\text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,96
$\text{Br}_2(\text{l})$	+ 3 e^-	$2 \text{Br}^-(\text{aq})$	1,07
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq})$	+ 3 e^-	$\text{Pt}(\text{s})$	1,20
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+ 3 e^-	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+ 6 e^-	$2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 21 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,33
$\text{Cl}_2(\text{g})$	+ 2 e^-	$2 \text{Cl}^-(\text{aq})$	1,36
$\text{Au}^{3+}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$\text{Au}^+(\text{aq})$	1,41
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+ 5 e^-	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,51
$\text{ClO}_2^-(\text{aq}) + 6 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+ 6 e^-	$\text{Cl}^-(\text{aq}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,45
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	1,61
$\text{Au}^+(\text{aq})$	+ e^-	$\text{Au}(\text{s})$	1,68
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+ 2 e^-	$4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,77
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$	+ 2 e^-	$2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	2,01
$\text{F}_2(\text{g})$	+ 2 e^-	$2 \text{F}^-(\text{aq})$	2,85

5. Materialien für den Unterricht

6. Literatur

1. F.Seel, Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1965
2. M Braun, Chemie Sekundarstufe II, Elektrochemie, Schwann Verlag, Düsseldorf, 1982
3. G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1966
4. M. Jäckel, K. Risch, Chemie heute - Sekundarbereich II, Schrödel Verlag, Hannover 1994
5. V. Böhmer, G. Lempert, W. Vogt, Chemie verstehen mit dem Computer, Dümmler's Verlag, Bonn 1986
6. Schott, Katalog: Elektroden für Labor und Umwelt, Schott Geräte, Hofheim am Taunus, 1992
7. K. Camman, Chemo- und Biosensorik, ASTEC, Münster, 1992
8. W. Jansen, M. Kern, B. Flintjer u. R. Peper, Elektrochemie, Aulis Verlag Deubner, Köln 1982
9. M. Tausch, M.von Wachtendonk, Stoff-Formel-Umwelt, C.C.Buchners Verlag, Bamberg 1982
10. K. Dehnert et. al., Allgemeine Chemie, Schroedel Verlag Hannover, 1987
11. H.Wenck, M.Schallies, Elektronische Lebensmittelanalysen mit dem Minilabor, MNU 48/4, (1995)
12. R.Stein, Einführung in die Elektrochemie, Fa. (MAEY) -Leybold, Bonn 1978
13. Fa. Ingold, Elektroden - Katalog, Steinbach im Taunus 1992
14. K-H. Näser, Physikalisch - chemische Meßmethoden, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
15. K-H. Näser, Physikalisch - chemische Rechenaufgaben, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
16. H. Bergmann, Physikalisch chemischer Wissensspeicher, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975