

Vergleichsmessungen zur Funktionsprüfung von Redoxelektroden

Dipl.-Ing.(FH) Harald Fischer, Institut Dr. Lörcher, Ludwigsburg

Das Institut Dr. Lörcher aus Ludwigsburg führte für Schwimmbadbetreiber Vergleichsmessungen zur Funktionsprüfung von Redoxelektroden durch. Jeder der 34 Teilnehmer erhielt eine Redoxpufferlösung und musste mit der eigenen Redoxelektrode die Redoxspannung bestimmen. Vorweg sollen die elektrochemischen Grundlagen, die zum Verständnis des Begriffes Redoxspannung beitragen, näher betrachtet werden.

Das galvanische Element und die Spannungsreihe

Taucht ein Metall in eine Flüssigkeit, verursacht der für jedes Metall charakteristische elektrolytische Lösungsdruck eine Aufladung des Metalls. Ein unedles Metall (z. B. Zink), das sich in einer Zinksulfatlösung befindet, gibt Zinkionen in die Lösung ab. Dadurch wird eine negative Aufladung des Zinks bewirkt. Das Zink wird oxidiert. Bei einem edlen Metall (z. B. Kupfer), das sich in einer Kupfersulfatlösung befindet, haben die positiven Kupferionen der Lösung das Bestreben, sich auf dem Metall als Kupfer niederzuschlagen. Das Kupfer wird positiv aufgeladen. Die Kupferionen werden reduziert. In beiden Fällen bildet sich ein Potential aus. Man spricht von einem Zink- bzw. Kuper-Halbelement. Werden in einer Versuchsanordnung gemäß Abbildung 1 zwei Halbelemente so miteinander verbunden, dass ein Strom fließen kann, spricht man von einem galvanischen Element. Denn nur, wenn sowohl im äußeren Stromkreis als auch im Innern der Halbzellen Ladungstransport möglich ist, wird durch eine chemische Reaktion elektrische Energie abgegeben. In unserem Beispiel wird das Zink oxidiert und die Kupferionen werden reduziert:



Oxidation und Reduktion laufen nie getrennt, sondern immer gleichzeitig ab. Man spricht dabei von einer Redoxreaktion. Das Zink bildet die Anode, an der die Oxidation abläuft. Das Kupfer bildet die Kathode, an der die Reduktion abläuft.

In einem galvanischen Element bildet das edlere Metall den + - Pol bzw. die Kathode, an der die Reduktion stattfindet. Das unedlere Metall bildet den - - Pol bzw. die Anode, an der die Oxidation stattfindet.

Die Größe der Potentiale von Halbzellen sind experimentell schwer zu ermitteln. Man wählt die sogenannte Standard-Wasserstoffelektrode als Bezugspotential und ermittelt die Potentialdifferenz des Halbelements dazu. Der Wert der Standard-Wasserstoffelektrode erhält definitionsgemäß den Wert 0 Volt. Dabei taucht ein Platinblech in eine 1 n Säure und wird mit Wasserstoff vom Druck 1,013 bar umspült. Die zugehörige Gleichgewichtsreaktion lautet:

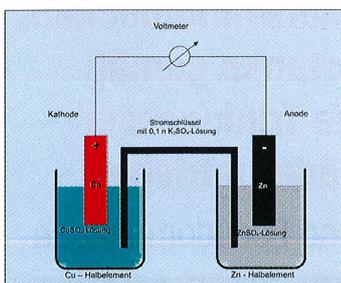


Abb. 1. Galvanisches Element
+ Cu/CuSO₄/K₂SO₄/ZnSO₄/Zn -

Misst man die Spannung zwischen Halbelementen und der Standard-Wasserstoffelektrode, so können die Potentiale der Größe nach geordnet werden. Die in der Tabelle 1 angegebenen Potentiale wurden bei 25 °C und mit 1-molaren Lösungen ermittelt. Daher werden sie als Normalpotentiale E_0 bezeichnet. Die unedlen Metalle besitzen ein negatives, die edlen

Metalle ein positives Standardpotential. Ein negatives Potential begünstigt eine leichte Abgabe von Elektronen. Eine solche Halbzelle ist ein gutes Reduktionsmittel. Halbzellen mit positivem Potential nehmen leichter Elektronen auf. Sie sind gute Oxidationsmittel. Zusammenfassend kann gesagt werden:

Eine Halbzelle ist nur dann ein Reduktionsmittel (Oxidationsmittel), wenn sein Potential negativer (positiver) als das der anderen Halbzelle ist.

Tab. 1. Potentiale einiger Metalle und Nichtmetalle (E_0 = Standardpotential)			E_0 [V]
Red	\rightleftharpoons	Ox + e ⁻	
Ca	\rightleftharpoons	Ca ²⁺ + 2 e ⁻	-2,76
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺ + 2 e ⁻	-0,76
Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺ + 2 e ⁻	-0,44
H ₂	\rightleftharpoons	2 H ⁺ + 2 e ⁻	0,00
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺ + 2 e ⁻	+ 0,35
Ag	\rightleftharpoons	Ag ⁺ + e ⁻	+ 0,81
2 Br ⁻	\rightleftharpoons	Br ₂ + 2 e ⁻	+ 1,07
2 Cl ⁻	\rightleftharpoons	Cl ₂ + 2 e ⁻	+ 1,36

Das in einem galvanischen Element ausgebildete Potential ist von der Temperatur, der Zahl der bei der Redoxreaktion ausgetauschten Elektronen und den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sowohl auf der Reduktions- als auch auf der Oxidationsseite abhängig. Dieser Zusammenhang wird durch die Nernstsche Gleichung¹ beschrieben:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

E: Potential des galvanischen Elements

E_0 : Normalpotential

R: universelle Gaskonstante, $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T: absolute Temperatur

n: Zahl der bei der Redoxreaktion ausgetauschten Elektronen

F: Faraday-Konstante, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

c_{ox} : Konzentration des Reaktionsteilnehmers auf der Oxidationsseite

c_{red} : Konzentration des Reaktionsteilnehmers auf der Reduktionsseite

Aufgaben: [2]

1. Berechne das Potential eines Zinkhalbelements, wenn die Zinkelektrode in eine 10⁻² normale Zinksalzlösung eintaucht! Die Temperatur beträgt 25 °C (298 K). Das Normalpotential des Zinks und die Zahl der bei der Redoxreaktion ausgetauschten Elektronen können der Tabelle 1 entnommen werden.
2. Berechne das Potential eines wie in Abbildung 1 aufgebauten galvanischen Elements, wenn die Normalität der Zinksalzlösung 10⁻² und die der Kupfersalzlösung 10⁻³ beträgt! Die Temperatur beträgt 25 °C (298 K). Die Normalpotentiale des Zinks und des

Kupfers sowie die Zahl der bei der Redoxreaktion ausgetauschten Elektronen können der Tabelle 1 entnommen werden.

3. Ein galvanisches Element ist wie folgt aufgebaut: Beim einen Halbelement taucht eine Silberelektrode in eine 10^{-1} normale Silberazidlösung ein. Beim anderen Halbelement taucht ebenso eine Silberelektrode in eine 10^{-2} normale Silberazidlösung ein. Die Temperatur beträgt $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298 K). An welcher der beiden Halbzellen findet die Reduktion, an welcher findet die Oxidation statt? Berechne das Potential dieses galvanischen Elements! Das Normalpotential des Silbers und die Zahl der bei der Redoxreaktion ausgetauschten Elektronen können der Tabelle 1 entnommen werden.

Vorteilhaft ist es, wenn bei den Aufgaben 2 und 3 zuerst wie in Aufgabe 1 die Potentiale der einzelnen Halbzellen berechnet werden. Anschließend gelangt man durch Differenzbildung der Halbzellenpotentiale zum Potential des galvanischen Elements. Konstant bleibende Konzentrationen brauchen in die Nernstsche Gleichung nicht eingesetzt werden, da sie schon im Normalpotential E_0 enthalten sind. Das heißt, in allen 3 Aufgaben wird für c_{ox} die Normalität und für c_{red} die Zahl 1 eingesetzt.

Die Lösungen der Aufgaben werden im nächsten Heft veröffentlicht!

Redoxspannung von Schwimmbadwasser

Im Schwimmbadwasser befinden sich die für eine Redoxreaktion notwendigen Oxidations- und Reduktionsmittel. Oxidierend wirken die bei der Chlorung gebildete unterchlorige Säure und das bei derselben durch Dissoziation entstehende Hypochloritanion. Reduzierend wirken Bakterien und organische Inhaltsstoffe anthropogener Herkunft. Das Verhältnis Oxidations- zu Reduktionsmittel im Schwimmbadwasser ergibt den Wert für die Redoxspannung. Überwiegen die Oxidationsmittel (Reduktionsmittel), wird eine hohe (niedrige) Redoxspannung gemessen. Ein hoher Gehalt an freiem Chlor führt zu einer hohen Redoxspannung. Starke Verunreinigungen bewirken eine niedrige Redoxspannung.

Die Redoxspannung ist ein wichtiger Hygienehilfsparameter. Die Keimtötungsgeschwindigkeit hängt in erster Linie vom Wert der Redoxspannung ab. Da die Gleichgewichte der im Schwimmbadwasser ablaufenden Redoxreaktionen pH-Wert abhängig sind, fordert die DIN 19643 wie in Tabelle 2 dargestellt verschiedene untere Werte für die Redoxspannung im Beckenwasser. [1] Bei höheren pH-Werten ist eine höhere Redoxspannung zur Keimabtötung notwendig. Die Messung erfolgt durch

¹ Walther Nernst, 1864 – 1941, deutscher Physikochemiker

ein ortsfestes Mess- und Registriergerät. Mit einer Referenzlösung wird die Redoxelektrode überprüft. Dabei darf die Fehlergrenze nicht mehr als ± 40 mV betragen. [1] Eine verschmutzte Elektrodenoberfläche und ein verschmutztes Diaphragma führen zu falschen Messwerten. Den Herstellerangaben ist zu entnehmen, wie mechanische und chemische Reinigungen zu erfolgen haben. Im Betriebsbuch sind bei Beginn und Ende des Badebetriebs die Redoxspannungen für jedes Becken festzuhalten (außer Warmsprudelbecken mit angeschlossener Aufbereitung und wöchentlicher Entleerung). [1]

Tab.2. Anforderung an die Redoxspannung (gegen Ag/AgCl 3 m KCl) nach DIN 19643

Wasserart	unterer Wert [mV]
Süßwasser	
a) $6,5 \leq \text{pH} \leq 7,3$	750
b) $7,3 < \text{pH} \leq 7,5$	770
Meerwasser und andere Wässer mit einem Gehalt an Bromid > 10 mg/l	
a) $6,5 \leq \text{pH} \leq 7,3$	700
b) $7,3 < \text{pH} \leq 7,5$	720
Wasser mit einem Iodidgehalt > 0,5 mg/l	Wert ist experimentell zu bestimmen

Messung der Redoxspannung

Die Messung der Redoxspannung ähnelt der Messung des pH-Werts. Zwischen einer Messelektrode (meistens Platin oder Gold) und einer Bezugslektrode (im Schwimmbadbereich vorwiegend Ag/AgCl) stellt sich beim Eintauchen in Wasser oder in eine Redox-Pufferlösung wie in Abbildung 2 dargestellt eine Potentialdifferenz ein. Da die Redoxspannung von der Art der Bezugslektrode sowie dem Elektrolyten und dessen Konzentration abhängt, muss die Angabe des Messwerts wie in folgendem Beispiel unter Bezeichnung der Bezugslektrode angegeben werden:

$$U = 780 \text{ mV gegen Ag/AgCl 3 m KCl}$$

Da die Redoxspannung auch von der Temperatur und vom pH-Wert anhängt, sind diese Größen ebenso mit anzugeben.

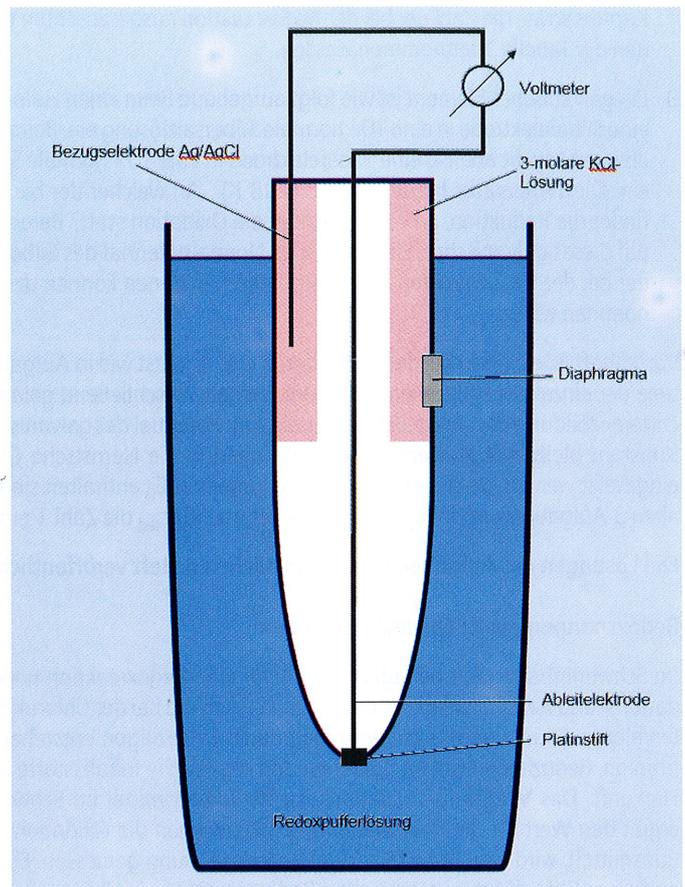


Abb. 2. Schematischer Aufbau einer Redoxelektrode, die in eine Redoxpufferlösung eintaucht

Wie weiter oben beschrieben, findet zwischen einer Flüssigkeit und einem darin eingetauchten Metall ein Übertritt von Elektronen vom Metall in die Flüssigkeit und umgekehrt statt. Bezogen auf eine Redoxelektrode findet der Elektronenstrom zwischen dem Elektrodenmaterial (meist Platin) und der Messlösung statt. Der Teilstrom vom Platin zur Messlösung wird als $+i$ und derjenige von der Messlösung zum Platin als $-i$ bezeichnet. Im Gleichgewichtsfall sind deren Beträge gleich groß und werden als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet. [4]

$$i_0 = | +i | = | -i |$$

Die Einheit der Austauschstromdichte ist $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Austauschstromdichte hängt von der Zusammensetzung und Konzentration der Messlösung sowie dem Elektrodenmaterial ab. Eine Redoxpufferlösung führt in der Regel zu einer großen Austausch-

stromdichte. Der Messwert der Redoxspannung wird schon nach kurzer Zeit richtig und reproduzierbar angezeigt. Im Schwimmbadwasser hat man es mit kleinen Austauschstromdichten zu tun. Der Messwert der Redoxspannung wird erst nach längerer Zeit angezeigt, ist möglicherweise falsch und schlecht reproduzierbar. [4]

Daher ist es unumgänglich, die Redoxspannung von Schwimmbadwasser nach DIN 38404-Teil 6 [5] zu messen. Dazu fließt das zu untersuchende Schwimmbadwasser wie in Abbildung 3 durch ein Durchlaufgefäß. Der Volumenstrom soll dabei etwa $10 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ betragen. Es ist dafür zu sorgen, dass sich im Durchlaufgefäß keine Luftblasen befinden, da Sauerstoff das Messergebnis verfälscht. Sobald sich am Messgerät die Redoxspannung innerhalb einer Minute um nicht mehr als 1 mV ändert, wird der Wert abgelesen. Das kann sehr lange dauern. Idealerweise wird nach bestimmten Zeitabständen die Redoxspannung am Messgerät abgelesen. Bei einem Experiment in einem Schwimmbad wurden die in Tabelle 3 dargestellten Messwerte ermittelt. Die Temperatur betrug $26,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und der pH-Wert lag bei 7,2.



Abb. 3. Messung der Redoxspannung in einem geschlossenen Durchlaufgefäß nach DIN 38404 – Teil 6 [5]

Tab. 3. Messwerte der Redoxspannung nach bestimmten Zeitabständen

Zeit [min]	Redoxspannung (gegen Ag/AgCl 3 m KCl) [mV]
0	685
20	729
40	752
60	768
80	780
100	787
150	799
200	805
250	809
300	814
350	816
360	818
370	818

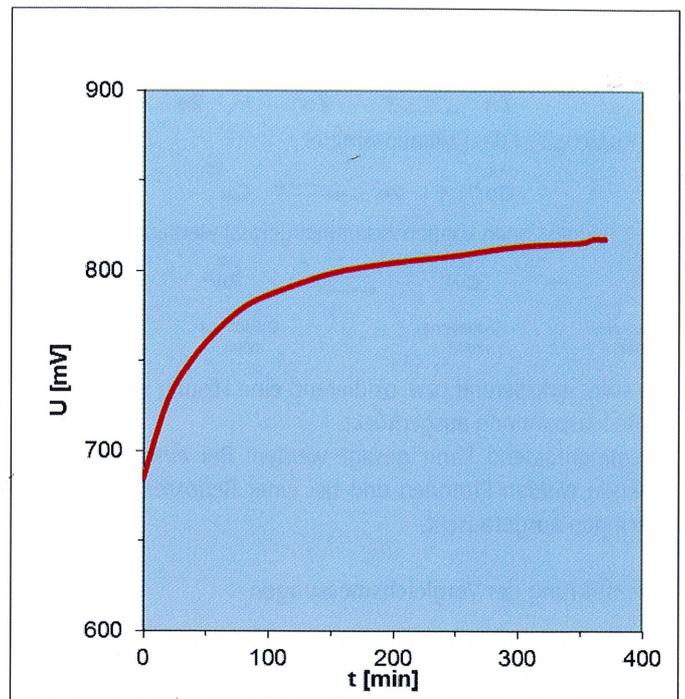


Abb. 4. Graphische Darstellung der Messwerte aus Tabelle 3 U: Redoxspannung, t: Zeit

Vergleich pH-Wert mit Redoxspannung

Der Vergleich von pH-Wert und Redoxspannung soll anhand des Säure-Base-Begriffs sowie den Definitionen von Oxidation und Reduktion erläutert werden. J.N. Brönsted² prägte den Säure-Base-Begriff folgendermaßen:

Eine Säure gibt bei einer Reaktion Protonen ab. Man bezeichnet sie als Protonendonatoren. Eine Base nimmt bei einer Reaktion Protonen auf. Man bezeichnet sie als Protonenacceptoren.

Eine Protonenabgabe ist immer an eine Protonenaufnahme gekoppelt. Man spricht von einer Säure-Base-Reaktion, bei der Protonenübergänge zwischen zwei Reaktionspartnern stattfinden.



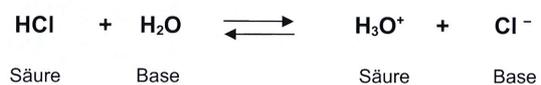
Als Beispiel sei das Einleiten von Chlorwasserstoff in Wasser genannt. Dabei entsteht Salzsäure. Chlorwasserstoff ist bei diesem Vorgang die Säure:



Die korrespondierende Base ist das Wasser:



Beide Teilreaktionen können zusammengefasst werden:



Der saure oder basische Charakter einer Lösung wird durch den pH-Wert charakterisiert.

Die Begriffe Oxidation und Reduktion lassen sich wie folgt definieren:

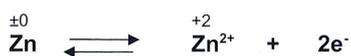
Von Oxidation spricht man, wenn ein Teilchen Elektronen abgibt. Von Reduktion spricht man, wenn ein Teilchen Elektronen aufnimmt.

Oxidation und Reduktion sind immer aneinander gekoppelt. Man spricht von einer Redoxreaktion, bei der Elektronenübergänge zwischen zwei Reaktionspartnern stattfinden.



² Johannes N. Brönsted, 1879 – 1947, dänischer Chemiker

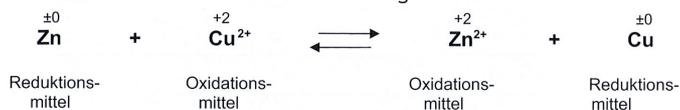
Als Beispiel sei das galvanische Element aus Abbildung 1 genannt. Zink ist dabei das Reduktionsmittel:



Das Kupferion ist das Oxidationsmittel:



Beide Teilreaktionen können zusammengefasst werden:



Wie stark reduzierend bzw. oxidierend eine Lösung ist, wird durch die Redoxspannung ausgedrückt.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Bei einer Säure-Base-Reaktion werden Protonen und bei einer Redoxreaktion werden Elektronen ausgetauscht.

Durchführung der Vergleichsmessungen

Bei der Probe, die jeder Teilnehmer erhielt, handelte es sich um eine Redoxpufferlösung der Fa. WTW (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH), Weilheim. Unter einer Pufferlösung versteht man eine Lösung, die die Eigenschaft besitzt, ihren pH-Wert bei Säure- oder Basenzugabe konstant zu halten. Das Puffergemisch besteht aus Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4), einem sekundären Phosphat und Dinatriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4), einem primären Phosphat. Ferner enthält die Redoxpufferlösung noch die beiden Komplexverbindungen Kaliumhexacyanoferrat(II) und Kaliumhexacyanoferrat(III). Das dabei zugrunde liegende Redoxpaar ist $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ mit Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} als Zentralion.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kaliumhexacyanoferrat(II) (gelbes Blutlaugensalz)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz)



Abb. 5. Gelbes und rotes Blutlaugensalz

Da die Redoxspannung von der Temperatur abhängt, wurde darauf hingewiesen, die Messung bei 25 °C durchzuführen. Tabelle 4 zeigt die Redoxspannung der ausgegebenen Probelösung bei verschie-

denen Temperaturen. Es genügt, die verwendete Redoxelektrode wie in Abbildung 2 bei 25 °C in die Probelösung einzutauchen. Die Austauschstromdichte der Probelösung ist so groß, dass der Messwert sofort angezeigt wird.

Im Schwimmbadbereich werden teilweise Redoxelektroden eingesetzt, die keine Bezugselektroden wie in Abbildung 2 haben. In

diesem Fall dient die in der Mess- und Regeltechnik verwendete pH-Elektrode als Bezugelektrode. Das heißt für die Messung der Redoxpufferlösung, dass sowohl die Redox- als auch die pH-Elektrode in das Messmedium eintauchen müssen.

Tab. 4. Redoxspannung bei verschiedenen Temperaturen laut Herstellerangaben

Temperatur	Redoxspannung (gegen Ag/AgCl 3 m KCl)
[°C]	[mV]
10	245
15	236
20	228
25	220
30	212
35	204
40	195
45	187
50	178

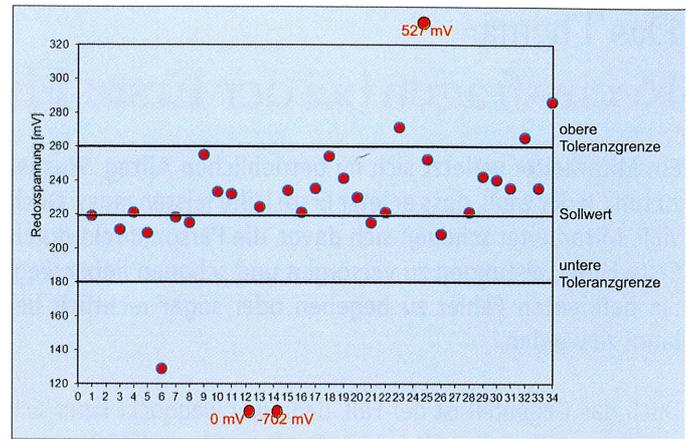


Abb. 6. Graphische Auswertung der Messwerte

Auswertung der Vergleichsmessungen

34 Teilnehmer nahmen an den Vergleichsmessungen teil. 32 Teilnehmer gaben Messwerte ab. Der Sollwert der Redoxspannung bei 25 °C beträgt nach Tabelle 4 220 mV (gegen Ag/AgCl 3 m KCl). Die Abweichungen zwischen dem Messwert und dem Sollwert dürfen nach DIN 19643 nicht größer als 40 mV betragen.[1] Dadurch ergibt sich eine obere Toleranzgrenze von 260 mV und eine untere Toleranzgrenze von 180 mV. Wie aus Tabelle 5 bzw. Abbildung 6 ersichtlich, erfüllen 25 Teilnehmer diese Anforderung. Bei 7 Teilnehmern lagen die Messwerte außerhalb der Toleranzgrenzen. Die Teilnehmer 2 und 27 gaben keine Messwerte ab.

Tab. 5. Messwerte aller Teilnehmer

Teilnehmer-Nr.	Messwert [mV]	Bemerkung
1	219	erfolgreich
2	-	keine Daten abgegeben
3	211	erfolgreich
4	221	erfolgreich
5	209	erfolgreich
6	129	nicht erfolgreich
7	218	erfolgreich
8	215	erfolgreich
9	255	erfolgreich
10	233	erfolgreich
11	232	erfolgreich
12	0	nicht erfolgreich
13	224	erfolgreich
14	-702	nicht erfolgreich
15	234	erfolgreich
16	221	erfolgreich
17	235	erfolgreich
18	254	erfolgreich
19	241	erfolgreich
20	230	erfolgreich
21	215	erfolgreich
22	221	erfolgreich
23	271	nicht erfolgreich
24	527	nicht erfolgreich
25	252	erfolgreich
26	208	erfolgreich
27	-	keine Daten abgegeben
28	221	erfolgreich
29	242	erfolgreich
30	240	erfolgreich
31	235	erfolgreich
32	265	nicht erfolgreich
33	235	erfolgreich
34	286	nicht erfolgreich

Fazit

Die Messung der Redoxspannung in der verwendeten Pufferlösung lieferte bei den meisten Teilnehmern Ergebnisse, die die Anforderung der DIN 19643 erfüllen. Es sollte mit dieser Vergleichsmessung nochmals ins Bewusstsein gerufen werden, dass die in Schwimmbädern eingesetzten Redoxelektroden mit handelsüblichen Pufferlösungen regelmäßig überprüft werden müssen. Die Bedeutung der Austauschstromdichte ist ein Punkt, dem im Schwimmbadbereich eine große Bedeutung zukommt. Eine Redoxelektrode kann trotz eines richtigen Messwerts der Pufferlösung im Schwimmbadwasser dennoch falsche Messwerte anzeigen. Begründet ist dies in den unterschiedlichen Austauschstromdichten der Pufferlösung und des Schwimmbadwassers. Eine alternde Redoxelektrode vermag bei hohen Austauschstromdichten von Pufferlösungen noch richtige Messwerte liefern, aber bei den geringen Austauschstromdichten, wie sie im Schwimmbadwasser vorliegen, reicht es nicht mehr für genaue Messergebnisse. Meistens liegt dann der angezeigte Messwert unter dem tatsächlichen Wert. Eine Überprüfung mit Redoxpufferlösungen dient daher nur zur Funktionsprüfung der Redoxelektrode. [4] Eine weitergehende Kontrolle ist möglich, wenn die betreffende Redoxelektrode mit anderen Elektroden verglichen wird. In einem Schwimmbad mit mehreren Becken und somit auch mehreren Mess- und Regelanlagen können die Redoxelektroden gegeneinander ausgetauscht und verglichen werden. Dadurch kann man erkennen, welche Elektrode nicht mehr richtig „arbeitet“. Man spricht bei dieser Methode von einer „Kreuzmessung“.

Literatur

- [1] DIN 19643, Teil 1 - 3: Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser, Beuth-Verlag, Berlin (2012).
- [2] A. Jenette, R. Franik: Chemie Band 1, Bayerischer Schulbuch-Verlag, München (1978).
- [3] H. Ruß: Chemie für den Badebetrieb, K&L Verlag T. Lindemann, Speyer (2002).
- [4] Redoxmessung – Grundlagen und Probleme. Publikation der Fa. Mettler-Toledo GmbH, Gießen (1993).
- [5] DIN 38404 – Teil 6: Bestimmung der Redoxspannung, Beuth-Verlag, Berlin (1984).