

Walter Kölle

Der pH-Wert ist einer der interessantesten Parameter in der Wasserchemie. Bekanntlich ist der pH-Wert der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration (genauer: ...aktivität). Schon die Frage, warum man als Maß für eine Konzentration eine logarithmische Einheit gewählt hat, ist einige Überlegungen wert. Was hier diskutiert werden soll, sind aber nicht die chemischen Grundlagen, sondern schlicht die Frage, wie man einen pH-Wert konstant halten kann.

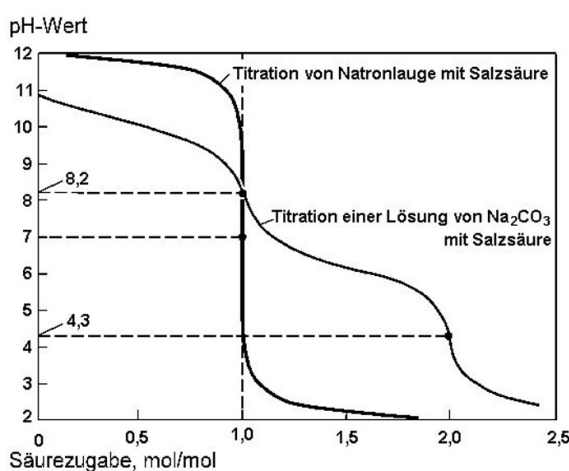


Abbildung 1: Titrationskurven

Im Zusammenhang mit der Konstanthaltung eines pH-Wertes existieren die Fachbegriffe "Puffer", "Pufferung" und "Pufferlösung". Eine Pufferlösung enthält – als Beispiel – das Salz einer schwachen (gering dissoziierten) Säure. Bei der Zugabe einer starken Säure werden deren Wasserstoffionen von der schwachen Säure abgefangen also in dem Sinne "unschädlich" gemacht, dass sie den pH-Wert nur noch gering beeinflussen. Es gibt eine große Zahl unterschiedlicher Puffer, z. B. Essigsäure-Acetat-Puffer, Phosphatpuffer und Carbonatpuffer. Allgemein kann man sagen, dass (fast) jeder pH-Wert, den wir in der Natur messen, das Ergebnis einer Pufferung ist. Das gilt für den pH-Wert von Meerwasser, von Grund- und Oberflächenwässern, von Säugetierblut und von

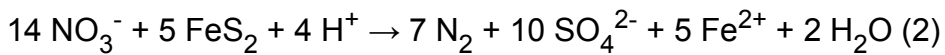
der Bodenfeuchtigkeit, um nur einige Beispiele zu nennen. Besondere Bedeutung hat der Carbonatpuffer. Er ist der mit Abstand wichtigste Puffer, mit dem man es in der Wasserchemie zu tun hat. Verdeutlichen kann man den Effekt der Pufferung, wie Bild 1 zeigt, mit Titrationskurven.

Das Bild zeigt zweierlei: Bei der Titration von Natriumcarbonat mit Salzsäure erfährt der pH-Wert nur geringe Änderungen im alkalischen pH-Bereich sowie zwischen den pH-Werten 4,3 und 8,2, weil die Lösung gepuffert ist:



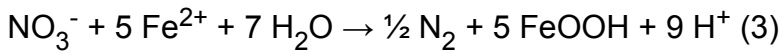
Bei der Titration von Natronlauge mit Salzsäure hat man es mit einem ungepufferten System zu tun. Wenn man bei der Titration den Neutralbereich erreicht, ändert sich der pH-Wert dramatisch, das Einstellen eines ganz bestimmten pH-Wertes im Neutralbereich ist mit normalem Aufwand praktisch nicht möglich.

Ganz anders sieht es aus, wenn man die Titration im ungepufferten Bereich Mikroorganismen überlässt. Eine interessante Reaktion ist in diesem Zusammenhang die Reduktion von Nitrat durch Eisendisulfide (auch bekannt als "Denitrifikation durch Pyrit") im wassergesättigten Bereich reduzierter Grundwasserleiter. Die Reaktionsgleichung lautet:



Diese Reaktion, die von dem Bakterium *Thiobacillus denitrificans* katalysiert wird, ist verantwortlich dafür, dass viele Grundwässer, insbesondere in norddeutschen Raum, nur wenig oder gar kein Nitrat, dafür aber gelöstes Eisen(II) und meist auch ziemlich viel Sulfat enthalten. Obwohl die Gleichung etwas unübersichtlich ist, erkennt man sofort, dass pro Formelumsatz vier Wasserstoffionen verbraucht werden.

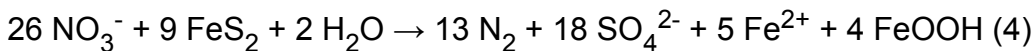
Das gelöste Eisen kann ebenfalls durch Nitrat oxidiert werden, und zwar nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Auch diese Reaktion wird durch einen Mikroorganismus katalysiert. Pro Formelumsatz werden 9 Wasserstoffionen freigesetzt, hauptsächlich dadurch, dass das bei der Oxidation gebildete Eisen(III) zu Eisen(III)-oxidhydrat hydrolysiert.

Die beteiligten Mikroorganismen sind auf Gedeih und Verderb darauf angewiesen, ein gemeinsames pH-Optimum zu suchen und möglichst exakt einzuhalten, und zwar auch dann, wenn das Milieu nicht oder nur gering gepuffert ist. Ohne den eisenoxidierenden Organismus würde das Milieu in den alkalischen Bereich abdriften. Dadurch würde sich der *Thiobacillus* durch seine eigenen Stoffwechselprodukte selbst hemmen. Ohne *Thiobacillus* bekäme der eisenoxidierende Organismus keinen Nachschub an Eisen(II), so dass auch dieser gehemmt wäre. Wir beobachten also den klassischen Fall einer Rückkopplung.

Man kann nun die Reaktionen (2) und (3) zu einer einzigen Gesamtreaktion (4) kombinieren, und zwar so, dass der Verbrauch und die Bildung von Wasserstoffionen exakt kompensiert werden. Die Gleichung lautet dann:



Die Gleichung ist noch etwas unübersichtlicher geworden, aber man erkennt, dass die Gesamtreaktion keine Wasserstoffionen mehr enthält. Die "Ausbeute" an gelöstem Eisen(II) – bezogen auf die umgesetzte Menge an Eisendisulfiden – liegt bei 55,6 Prozent. In den nur gering gepufferten Grundwässern im Norden von Hannover stellt sich damit ein pH-Wert von 6,5 ein.

Das geschilderte System ist idealisiert. Im real existierenden Grundwasserleiter können Spuren von Kalk bzw. Hydrogencarbonat vorhanden sein. Damit hat der eisenoxidierende Organismus eine Möglichkeit zur schadlosen Beseitigung seiner Wasserstoffionen durch die Pufferreaktion (1). Er kann also mehr Eisen(II) oxidieren, als es der Reaktion (4) entspricht. Die "Eisenausbeute" tendiert im Extremfall gegen null, der pH-Wert erhöht sich geringfügig. Umgekehrt kann auf einen Grundwasserleiter auch Säure einwirken, insbesondere Salpetersäure, die bei der Oxidation des organisch gebundenen Stickstoffs aus der Stickstoffdüngung gebildet wird. Wenn Säure auf das Reaktionsmilieu einwirkt, muss Reaktion (3) gedrosselt werden, um den pH-Wert ungefähr konstant zu halten. Die Eisenausbeute kann im Extremfall gegen 100 Prozent tendieren, der pH-Wert erniedrigt sich geringfügig. In beiden Fällen bleiben aber die pH-Werte real existierender Grundwässer sehr dicht am Neutralpunkt.

Um diese Reaktionen genauer studieren zu können, wurde eine Testsäule hergestellt, mit der ein entsprechender Grundwasserleiter simuliert werden sollte. Die Säule wurde mit einer Natriumnitratlösung beaufschlagt. Das Filtrat wurde aufgefangen und regelmäßig analysiert. Bild 2 zeigt die Ergebnisse.

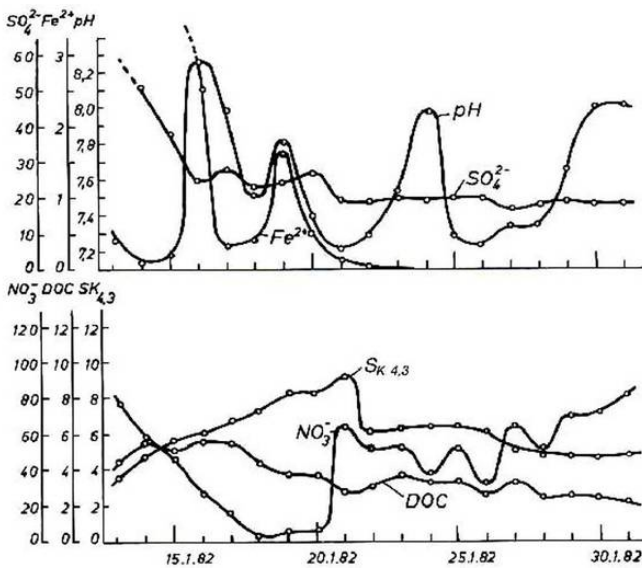


Abbildung 2: Beschaffenheit des Filtrats aus der Testsäule

Von einer Konstanz des pH-Werts kann keine Rede sein, im Gegenteil. Bild 2 zeigt chaotische Züge. Nach anfänglichem Entsetzen wurde den Beteiligten schnell klar, dass das System etwas gemacht hat, was rückgekoppelte Systeme häufig tun, nämlich schwingen. Das bekannteste Beispiel für das Schwingen von rückgekoppelten Systemen ist die akustische Rückkopplung, die in Vortragssälen immer dann auftritt, wenn sich Mikrofon und Lautsprecher zu nahe kommen. Der Grund, warum die Säule ins Schwingen kam und der Grundwasserleiter selbst nicht, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich das Volumen der beiden Systeme um einen Faktor von rund 10 Zehnerpotenzen unterschied. Über größere Distanzen können sich die Mikroorganismen offenbar nicht auf bestimmte Schwingungsmodalitäten einigen.

Kontakt:



Dr. Walter Kölle
 Heesternwinkel 7
 30657 Hannover
 E-Mail: walterkoelle@t-online.de

Schlauer Fuchs

Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:

Was ist eine Pufferlösung?