

- [8] M. OGIMACHI, L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, J. Amer. chem. Soc. 78, 2210 (1956); L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, *ibid.* 71, 3644 (1949); 72, 5035 (1950).
 [9] H. G. SMITH & R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. 80, 5075 (1958).
 [10] D. GILSON & C. M. DOWELL, J. chem. Physics 39, 1825 (1963).
 [11] R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 74, 811 (1952).
 [12] R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 (1950).
 [13] R. MECKE & K. ROSSWOG, Angew. Chem. 66, 75 (1954).
 [14] R. M. KEEFER & L. J. ANDREWS, J. Amer. chem. Soc. 74, 642 (1952).
 [15] G. PEYRONEL, G. BELMONDI, I. M. VEZZOSI, J. inorg. nucl. Chemistry 8, 577 (1958).
 [16] H. McCONNEL, J. S. HAM & J. R. PLATT, J. chem. Physics 21, 66 (1953).
 [17] W. C. PRICE, Chem. Reviews 47, 258 (1947).
 [18] Mesures personnelles et Ultraviolet Spectral Data A.P.I., Research Project 44.
 [19] H. A. BENESI & J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. 71, 2703 (1949).

129. Glaselektroden-Messkette mit Isothermenschnittpunkt bei pH = 7,0 zur pH-Messung unter extremen Bedingungen [1]¹⁾

von Dorothee Wegmann und W. Simon

(28. IV. 64)

Die Potentialdifferenz $E(T)$ in Funktion der Temperatur ist für eine Glaselektroden-Messkette zur pH-Messung gegeben durch:

$$E(T) = E_0(T) + (2,303 RT/F) \log a_a = E_0(T) - K(T) \cdot \text{pH}, \quad (1)$$

wobei $E_0(T)$ eine von der Temperatur abhängige Potentialdifferenz ist, die im wesentlichen von den Potentialdifferenzen an den Grenzflächen Metall/Glaselektrodenfüllung

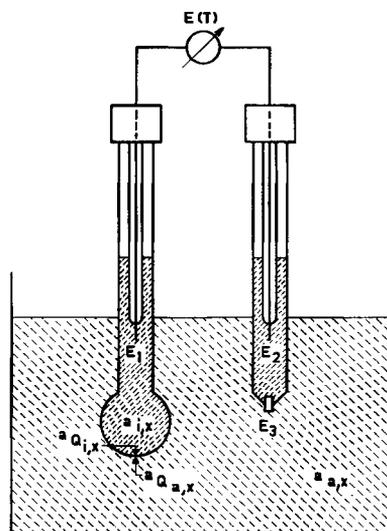


Fig. 1.
Schematische Darstellung
einer
Glaselektroden-Messkette

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1187.

(E_1), Metall/Referenzelektrodenfüllung (E_2), dem Flüssigkeitspotential der Referenzelektrode (E_3), den Ionenaktivitäten der Glaselektrodenfüllung ($a_{i,x}$), des Messgutes ($a_{a,x}$) sowie der inneren ($a_{Q_{i,x}}$) und äusseren ($a_{Q_{a,x}}$) Quellschicht der Glasmembran abhängt [2] (vgl. Fig. 1) [3]. Bei konstanter Messtemperatur kann $E_0(T)$ in günstigen Fällen mit Ausnahme des Beitrages des Flüssigkeitspotentials konstant gehalten werden, so dass $E(T)$ der in Fig. 1 skizzierten Anordnung zur Messung der Wasserstoffionenaktivität a_a des Messgutes herangezogen werden kann. Der störende Einfluss des von der Natur der Probelösung abhängigen Flüssigkeitspotentials lässt sich durch angemessene Wahl des Elektrolyten der Referenzelektrode (z.B. gesättigte Kaliumchlorid-Lösung) in tragbaren Grenzen halten. Änderungen der Messtemperatur ergeben im allgemeinen Verschiebungen in E_1 , E_2 , E_3 , $a_{Q_{i,x}}$, $a_{Q_{a,x}}$ und $a_{i,x}$ und somit auch in E_0 . Einen messtechnisch wünschenswerten Spezialfall stellen Glaselektroden-Messketten dar, bei denen sich $E_0(T)$ in Funktion der Temperatur derart ändert, dass die Potentialdifferenz der Messkette (Fig. 1) unabhängig von der Temperatur bei $\text{pH} = 7,0$ einen konstanten Wert annimmt, der vorteilhaft 0 mV beträgt [3] [4] [5] [6].

In der vorliegenden Arbeit wird über ein Ableitsystem für Glaselektroden berichtet, das dieser Zielsetzung in einem Temperaturbereich von unter 0 bis über 100° bei der Verwendung geeigneter Referenzelektroden weitgehend entspricht. Derartige mit einem Isothermenschnittpunkt bei $\text{pH} = 7,0$ ausgerüstete Messketten (Fig. 2) lassen sich mit den heute allgemein üblichen pH-Messgeräten bei verschiedenen Temperaturen zur pH-Messung einsetzen, indem lediglich der Faktor $K(T)$ der NERNST'schen Gleichung (1) berücksichtigt wird. Vorrichtungen zur Berücksichtigung dieses Faktors sind an handelsüblichen Geräten vorhanden [4]. Bei industriellen pH-

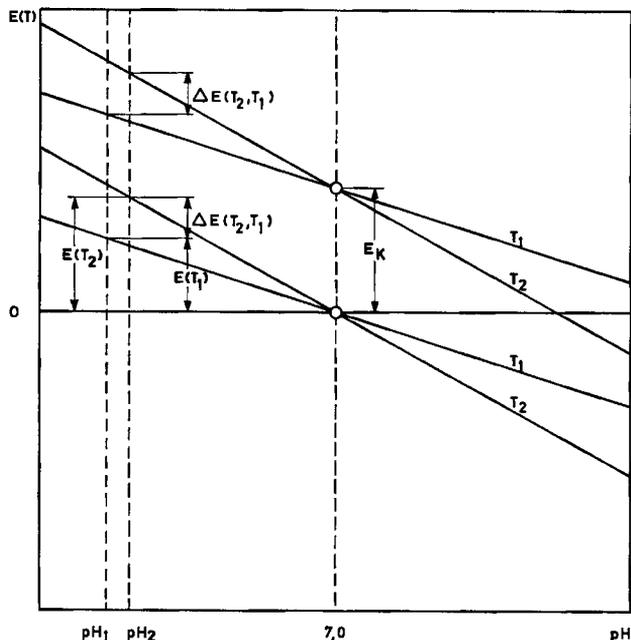


Fig. 2. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Messketten-Potentials

Messungen erfolgt diese Korrektur vorwiegend selbsttätig mittels Widerstandsthermometer, die sich auf Messtemperatur befinden [4].

Bei 25° bzw. 80° beträgt $K(T)$ 59,156 bzw. 70,068 mV/pH [4]. Die vom NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (USA) als Standardpuffer vorgeschlagene 0,05 M Lösung von Monokaliumphthalat in Wasser weist bei 25° bzw. 80° einen pH-Wert von 4,01 bzw. 4,16 auf [7]. Somit sollte eine in diesen Puffer eingetauchte Messkette mit Isothermenschnittpunkt bei pH = 7,00 und $E(T) = 0$ mV bei pH = 7,00 sowie einer Temperatur des Messgutes von 25° (T_1) bzw. 80° (T_2) eine Potentialdifferenz $E(T_1)$ von 176,9 bzw. $E(T_2)$ von 199,0 mV ergeben, und ΔE (80°, 25°) = $E(80^\circ) - E(25^\circ)$ sollte theoretisch 22,1 mV betragen. Durch geeignete Wahl der Innenableitung der Glaselektrode (vgl. E_1 , $a_{i,x}$, $a_{Q_{i,x}}$) kann ΔE (80°, 25°) in weiten Grenzen variiert werden (vgl. Tabelle), und somit lässt sich die gestellte Bedingung erfüllen. Sie ist jedoch kein hinreichendes Kriterium dafür, dass sich die Isothermen im ganzen interessierenden Temperaturbereich im selben Punkte schneiden. Da zudem die Asymmetriepotentiale (vgl. $a_{Q_{i,x}}$, $a_{Q_{a,x}}$ von Fig. 1) von verschiedenen Glaselektroden eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit [8] aufweisen können und das Flüssigkeitspotential E_3 (vgl. Fig. 1) unter anderem vom Messgut und der Temperatur abhängt, wird es lediglich möglich sein, ein Ableitsystem aufzubauen, das der oben gestellten Zielsetzung bei der pH-Messung näherungsweise genügt. Derartige Messketten sind vor allem für industrielle pH-Anlagen geeignet, mit Hilfe derer reproduzierbare Vergleichszahlen ermittelt werden

Füllung von Glaselektroden

Inneres Ableitsystem: Silber/Silberchlorid-Elektrode

Elektrodenfüllung					$E(T)$ [mV]	ΔE
Nr.	organische Säure [Mol · Lit ⁻¹]	organische Base [Mol · Lit ⁻¹]	HCl [Mol · Lit ⁻¹]	Gew.-% Glycerin in H ₂ O	von Mess- kette (2) in NBS-Puffer von pH = 4,01 25°	(80°, 25°) [mV]
1		0,25 Triäthanolamin	0,50	63	- 220	- 34
2	0,12 <i>p</i> -Nitrophenol	0,06 Äthanolamin	0,01	63	+ 258	+ 14
3	0,40 Essigsäure	1,00 2-Aminopyridin	0,10	63	+ 199	- 24
4	1,00 Essigsäure	0,60 2-Aminopyridin	0,10	63	+ 73	+ 12
5	0,50 Phenylphosphon- säure	{ 0,745 Diäthanolamin 0,125 Triäthanolamin }	0,12	84	+ 170	+ 23
6	0,50 Phenylphosphon- säure	0,82 Morpholin	0,10	84	+ 178	+ 23
7	0,50 Phenylphosphon- säure	1,25 Äthanolamin	0,50	84	+ 133	+ 23
8	0,50 Phosphorsäure	{ 0,623 Diäthanolamin 0,188 Triäthanolamin }	0,06	84	+ 179	+ 21
9	0,50 Phosphorsäure	0,82 Morpholin	0,07	84	+ 181	+ 23
10	0,50 Phosphorsäure	1,05 Äthanolamin	0,30	84	+ 130	+ 23

Die Standardabweichung s von ΔE (80°, 25°) beträgt 0,9 mV (35 Freiheitsgrade), jene von $E(T)$ 0,6 mV (29 Freiheitsgrade). Die Reproduzierbarkeit der für die Potentialmessung verwendeten Kompensationseinrichtung betrug 0,1 mV (vgl. exper. Teil). Die Sdp. von Glycerin-Wasser-Gemischen mit 63 bzw. 84 Gew.-% Glycerin liegen bei 111 bzw. 126° [10] und die Smp. bei - 40 bzw. - 13° [11].

sollen [6] [8]. Zur Abklärung der Frage, in wie weit diese Zahlen mit der Wasserstoffionenaktivität des Messgutes korreliert werden können, sei auf umfassende Betrachtungen hingewiesen [4] [6] [8] [9].

Heute übliche pH-Messgeräte sind mit einer Vorrichtung zur Kompensation von Asymmetriepotentialen ausgerüstet. Aus diesem Grunde muss $E(T)$ der Messkette bei $\text{pH} = 7,00$ der Probeflösung nicht a priori 0 mV betragen. Eventuelle Potentialabweichungen E_K (vgl. Fig. 2) lassen sich in gewissen durch das betreffende Messgerät festgelegten Grenzen kompensieren, so dass sich schliesslich bei einem pH-Wert des Messgutes von 7,00 eine resultierende Potentialdifferenz von 0 mV ergibt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, wie sich ΔE (80° , 25°) durch Änderungen in der Zusammensetzung der Elektrodenfüllung beeinflussen lässt. Eine Zugabe von Glycerin ist gewählt worden, weil dadurch pH-Messungen bei extrem tiefen Temperaturen ermöglicht werden und bei Temperaturen über 100° der Druck in der vollständig abgeschlossenen Glaselektrode klein bleibt. Durch Siedevorgänge bedingte Störungen in der Potentialableitung treten zudem bei entsprechend höheren Temperaturen auf (vgl. Anmerkung zur Tabelle).

Infolge der Disproportionierung von Kalomel sind Kalomelelektroden zur Potentialableitung über 80° nur beschränkt verwendbar, indem sich bei der anschließenden Abkühlung Hysteresepotentiale ergeben [3]. In konzentrierter Kaliumchlorid-Lösung arbeitende Silberchlorid-Elektroden sind bei Temperaturen um 100° und mehr nur kurzzeitig einsatzfähig, da der Silberchlorid-Belag infolge der Ausbildung eines AgCl_2^- -Komplexes abgelöst wird und sich unsichere Potentialwerte ergeben. Um diese Komplexbildung zurückzudrängen, sind die Chlorionen-Konzentrationen der Lösungen (vgl. Tabelle) klein gehalten worden. In der Tabelle wurden im Hinblick auf eine hohe Potentialkonstanz der Elektroden lediglich Lösungen berücksichtigt, die eine grosse Pufferkapazität aufweisen.

Die an der Kette:



für 0,05M Monokaliumphthalat als Messgut bei 25° gemessenen EMK.-Werte finden sich in der 6. Kolonne der Tabelle, S. 1183. Die theoretische EMK. einer derartigen Messkette beträgt + 176,9 mV, wenn vorausgesetzt wird, dass $E(T)$ bei einem pH-Wert des Messgutes von 7,00 unabhängig von der Temperatur 0 mV betragen soll (vgl. oben). Aus der Tabelle geht hervor, dass die Elektrodenfüllungen 5 und 8 die Bedingungen hinsichtlich dieser Potentiallage und der Temperaturabhängigkeit von $E_0(T)$ (ΔE (80° , 25°) = 22,1 mV) weitgehend erfüllen.

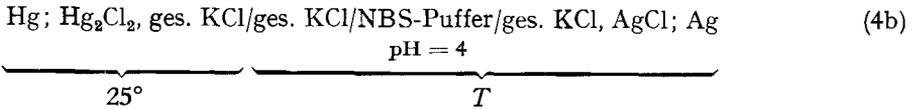
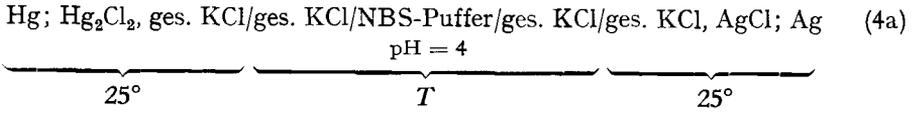
Analog ergeben die Elektrodenfüllungen 7 und 10 bei ihrem Einsatz in Ketten vom Typ:



Elektrodensysteme mit Isothermenschnittpunkt sowie $E(T) = 0$ mV bei $\text{pH} = 7,0$, in Übereinstimmung mit Angaben [4] [12], wonach das Potential einer Silberchlorid-Elektrode in gesättigter KCl-Lösung um rund 46 mV negativer ist als dasjenige der gesättigten Kalomelektrode.

²⁾ Zur Charakterisierung von Messketten fand die von BATES [4] angegebene Symbolik Verwendung. Das Vorzeichen des Potentials entspricht jenem des Halbelementes der rechten Seite in den Schemata der Messketten.

Die in der Tabelle wiedergegebenen Daten sind an der Kette (2) ermittelt worden, indem sich das Element der Referenzelektrode auf Zimmertemperatur befand. Orientierende Messungen mit elektrolytisch [13] hergestellten Silberchlorid-Elektroden an Kette (4a) zeigten erwartungsgemäss bei $T = 25^\circ$ und 80° eine EMK. von -44 mV.



Dasselbe gilt auch für die Kette (4b) bei $T = 25^\circ$. Bei $T = 80^\circ$ hingegen ergab sich bei dieser Kette eine Potentialdifferenz von -41 mV. Die an Kette (3) bestimmten Werte $\Delta E (80^\circ, 25^\circ)$ sind somit um 3 mV entsprechend 0,05 pH-Einheiten negativer,

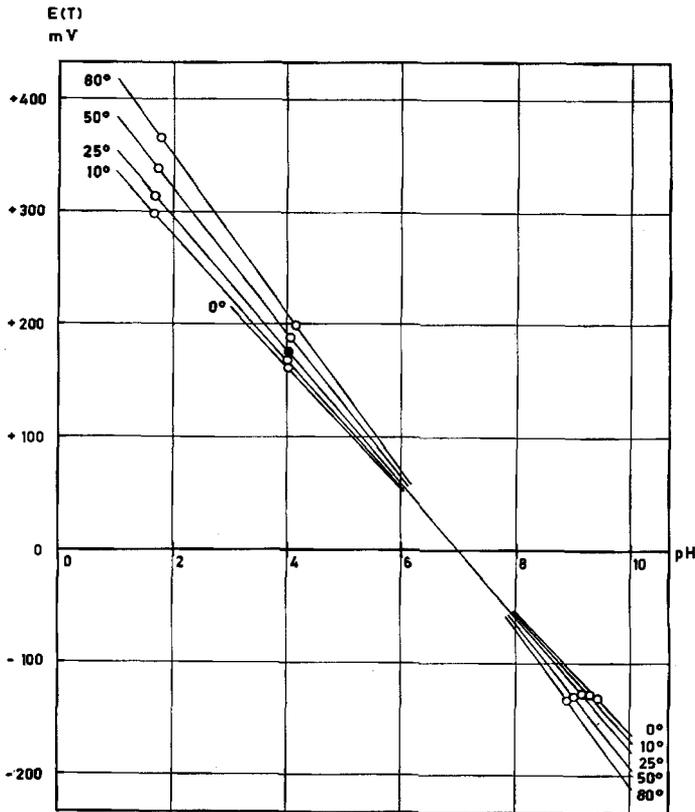


Fig. 3. Vergleich von berechneten mit experimentellen Daten

wenn die Referenzelektrode auf Messtemperatur gehalten wird³⁾). Auf Grund der Angaben in der Tabelle lassen sich ohne weiteres Füllungen entwickeln, die beim Einsatz in Kette (3) mit Referenzelektrode auf Messtemperatur den geforderten ΔE (80°, 25°)-Wert von 22,1 mV aufweisen.

Die an einer mit Elektrodenfüllung 5 arbeitenden Messkette vom Typ (2) in einer Reihe von NBS-Pufferlösungen [4]⁴⁾ bei Temperaturen von 0°, 10°, 25°, 50° und 80° (Element der Referenzelektrode auf Zimmertemperatur) bestimmten EMK.-Werte sind in Fig. 3 den entsprechenden berechneten Isothermen gegenübergestellt. Die Isothermen sind unter der Annahme berechnet worden, dass die Messketten die theoretische Steilheit aufweisen (54,196; 56,180; 59,156; 64,116 bzw. 70,068 mV/pH für 0°, 10°, 25°, 50° bzw. 80°) und der Isothermenschnittpunkt bei pH = 7,00 (0 mV) liegt.

Sämtliche gemessenen Potentialdifferenzen sind um 9,6 mV erhöht worden, entsprechend einer Korrektur E_K (vgl. Fig. 2). Dieses Vorgehen ist analog zu jenem, wonach die Elektrodenmessketten in *einer Pufferlösung* (hier pH = 4,01 bei 25°) bei *einer vorgegebenen Temperatur* geeicht werden. Die Messungen an den übrigen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen anschliessend ohne jede weitere Korrektur.

Die Standardabweichung s von 14 an je 3 Glaselektroden, je 3 Pufferlösungen und je 5 Temperaturen ermittelten Durchschnitten der gemessenen Potentiale von den berechneten Werten beträgt 1,17 mV bzw. 0,02 pH-Einheiten, wobei als grösste Abweichung +1,8 mV entsprechend +0,03 pH-Einheiten gefunden wurde⁵⁾. Nach einer 240-stündigen Behandlung von 4 mit der Elektrodenfüllung 5 (Tabelle) beschickten messfertigen Elektroden bei 120° in 4,5 M Magnesiumchlorid-Lösung betrug die analoge Standardabweichung 1,87 mV entsprechend 0,03 pH-Einheiten, und die grösste beobachtete Abweichung war +2,6 mV oder +0,04 pH-Einheiten. Diese Abweichungen liegen im Bereiche der Flüssigkeitspotentiale der Referenzelektrode [16], so dass die Übereinstimmung als hervorragend zu betrachten ist⁶⁾. Über eingehende Untersuchungen im Zusammenhang mit dem elektromotorischen Verhalten von Glaselektroden unter extremen Bedingungen soll später berichtet werden [17].

Experimentelles. – *Messanordnung:* Sämtliche Potentialmessungen erfolgten mit Hilfe einer früher beschriebenen Kompensationseinrichtung [16]. Die Reproduzierbarkeit in der Kompensation beträgt $\pm 0,1$ mV.

Elektroden: Zur Ermittlung der Daten der Tabelle S. 1183 fanden Glaselektroden in der beschriebenen Ausführung [16] mit Elektrodenglas vom Typ L & N 399 [18] (1 Mol-Proz. SiO₂ durch

³⁾ Als Folge der besonderen experimentellen Anordnung dürfte der relative Anteil an Thermoeffusionspotentialen klein sein. Über die Einführung von Artefakten durch Thermoeffusionspotentiale vgl. [14] und [6].

⁴⁾ Die Pufferlösungen sind: 0,05 M Kaliumtetroxalat, 0,05 M Monokaliumphthalat sowie 0,01 M Borax in Wasser mit pH-Werten bei 25° von 1,68, 4,01 sowie 9,18 [4] [15].

⁵⁾ Für die Einzelwerte wurde eine Standardabweichung von den berechneten Grössen von 1,54 mV berechnet (71 Freiheitsgrade) und eine maximale Abweichung von +4,2 mV oder +0,07 pH-Einheiten gefunden.

⁶⁾ Die thermische Stabilität der Elektrodenfüllung 5 (Tabelle) überprüfte man dadurch, dass der an Silberchlorid gesättigte Puffer während 24 Stunden bei 150° im Bombenrohr belassen und darauf wieder in Glaselektroden gefüllt wurde; $E(T)$ und ΔE (80°, 25°) waren nach dieser Behandlung innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode unverändert.

Die experimentell ermittelte Pufferkapazität [4] der Elektrodenfüllung 5 (Tabelle) beträgt 0,2 g-Äquiv. Lit.⁻¹ pH⁻¹.

GeO₂ ersetzt [19]) Einsatz. Als Verbindung zwischen dem Elektrolyten der Referenzelektrode und dem Messgut diente ein poröses Diaphragma (vgl. [20], S. 1838). Die messfertigen Glaselektroden entsprachen dem Typ GAH 110 NS der Firma PHILIPS AG, Zürich und waren mit der entsprechenden Elektrodenfüllung (Tabelle) beschickt.

Elektrodenfüllungen: Zu ihrer Herstellung (vgl. Tabelle) fanden Morpholin, Äthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, *p*-Nitrophenol, Essigsäure (alles Produkte *p. a.*), 2-Aminopyridin (Produkt *puriss.*, zweimal aus Ligroin umkristallisiert) der Firma FLUKA AG., Buchs, sowie Phosphorsäure (konz.: $d = 1,71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (20°)), Glycerin (bidest., *p. a.*) und Salzsäure (Titrisol) der Firma MERCK A.G., Darmstadt, Verwendung. Eine gereinigte Probe von Phenylphosphonsäure ist uns freundlicherweise von Herrn Dr. S. FLISZÁR (CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE, Cologny-Genève) überlassen worden, wofür wir aufrichtig danken. Zur Herstellung von Phenylphosphonsäure vgl. [21].

SUMMARY

Glass reference electrode assemblies are described having an EMF of zero mV at pH = 7.0, independant of the temperature. The assemblies can be used for pH determinations under extreme conditions of temperature.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Schweiz. Patentanmeldung vom 11. November 1963.
- [2] G. HAUGAARD, Compt. rend. Lab. Carlsberg Sér. chim. 22, 199 (1938); Nature [London] 140, 66 (1937); J. physic. Chemistry 45, 148 (1941); H. JÖRGENSEN, Théorie, Mesure et Application du pH, Paris 1950, S. 326; K. SCHWABE & G. GLÖCKNER, Z. Elektrochem. 59, 504 (1955).
- [3] H. K. FRICKE, Beiträge zur angewandten Glasforschung 175 (1960).
- [4] R. G. BATES, Electrometric pH Determinations, New York 1954.
- [5] Vgl. auch U. FRITZE, Regelungstechnik 7, 126 (1953); A. ITO, K. KOWADA & M. HORIGUCHI, Annu. Rep. Takamine Lab. 10, 142 (1958); H. ENGELHARDT, Dechema Monogr. 25, Weinheim 1955.
- [6] K. SCHWABE, pH-Messtechnik, 3. Auflage, Dresden & Leipzig 1963.
- [7] W. J. HAMER, G. D. PINCHING & S. F. ACREE, J. Res. nat. Bur. Standards 36, 47 (1946); vgl. auch [15].
- [8] K. SCHWABE, Chemie-Ing.-Technik 30, 228 (1958).
- [9] K. SCHWABE & H. D. SUSCHKE, Angew. Chem. 76, 39 (1964).
- [10] International Critical Tables, E. W. WASHBURN (ed.), McGraw Hill Book Company, New York 1928, Band III, S. 311.
- [11] L. B. LANE, Ind. Eng. Chemistry 77, 924 (1925).
- [12] G. G. MANOV, N. J. DE LOLLIS & S. F. ACREE, J. Res. nat. Bur. Standards 34, 115 (1945); D. J. G. IVES & G. J. JANZ (ed.), Reference Electrodes, New York, London 1961.
- [13] A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 56, 646 (1934).
- [14] L. N. AGAR & W. G. BRECK, Nature [London] 175, 298 (1955); Trans. Faraday Soc. 53, 167, 179 (1957).
- [15] R. G. BATES, J. Res. nat. Bur. Standards 59, 261 (1957).
- [16] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. 41, 2308 (1958).
- [17] J. T. CLERC & W. SIMON, in Vorbereitung.
- [18] G. A. PERLEY, Analyt. Chemistry 27, 394 (1949); G. A. PERLEY, US Pat. 2444845 (1948).
- [19] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. 41, 2099 (1958); W. SIMON, G. H. LYSSY, P. F. SOMMER & D. WEGMANN, Helv. 42, 1581 (1959); DOROTHÉE WEGMANN & W. SIMON, Chimia 16, 161 (1962).
- [20] W. SIMON, Helv. 41, 1835 (1958).
- [21] G. M. KOSOLAPOFF & W. F. HUBER, J. Amer. chem. Soc. 69, 2020 (1947); G. M. KOSOLAPOFF, Organo-Phosphorus Compounds, 2. Auflage, New York 1958, S. 132; US Pat. 2594454.