

By their effectiveness in inducing pronounced asymmetry within the $-\text{PO}_3^{2-}$ group. Cu^{2+} and Zn^{2+} are shown to form inner sphere complexes with these ligands. In complexes of alkaline earth ions and of the 3d-metal ions Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} , the ligand absorptions are only slightly perturbed. This is taken as evidence for the predominance of outer sphere structures in solutions of these complexes.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Auszug aus der Habilitationsschrift H. BRINTZINGER, Basel 1964; vorl. Mitt.: *Biochim. biophysica Acta* **77**, 343 (1963).
- [2] M. TETAS & J. M. LÖWENSTEIN, *Biochemistry* **2**, 350 (1963).
- [3] P. W. SCHNEIDER & H. BRINTZINGER, *Helv.* **47**, 1717 (1964).
- [4] H. BRINTZINGER, *Helv.* **44**, 935 (1961).
- [5] M. O. BAILLY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **25**, 240 (1919).
- [6] W. BUES & H. W. GEHRKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **288**, 291 (1956).
- [7] M. TSUBOI, *Proc. Roy. Soc. [A]* **239**, 446 (1957); *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1351 (1957).
- [8] A. SIMON & H. RICHTER, *Z. anorg. allg. Chem.* **307**, 154 (1959).
- [9] E. D. BERGMAN, U. Z. LITTAUER & S. PINCHAS, *J. chem. Soc.* **1952**, 847.
- [10] L. J. BELLAMY & L. BEECHER, *J. chem. Soc.* **1952**, 1701.
- [11] D. E. C. CORBRIDGE & E. J. LOWE, *J. chem. Soc.* **1954**, 493.
- [12] E. A. ROBINSON, *Canad. J. Chemistry* **41**, 3021 (1963).
- [13] E. STEGER & W. SCHMIDT, *Ber. Bunsengesellschaft f. physikal. Chem.* **68**, 102 (1964).
- [14] H. L. SCHLÄFER & E. KÖNIG, *Z. physikal. Chem. [NF]* **30**, 145 (1962).
- [15] R. P. BELL & J. H. B. GEORGE, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 619 (1953); V. S. K. NAIR & G. H. NANCOLLAS, *J. chem. Soc.* **1958**, 3706; **1959**, 3934.
- [16] J. M. SMITHSON & R. J. P. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1958**, 457; M. EIGEN & K. TAMM, *Z. Elektrochem.* **66**, 107 (1962); S. FRONAEUS & R. LARSSON, *Proc. 8th Intern. Conference on Coordination Chemistry 1964*, p. 383; R. A. PLANE, *ibid.*, p. 17.

5. Temperaturabhängigkeit des Potentials von Glaselektroden-Messketten Einfaches Hochtemperatur-Ableitsystem [1]

von J. T. Clerc, Z. Štefanac und W. Simon

(10. XI. 64)

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

$$E(T) = E_0(T) + \left(2,303 \cdot \frac{RT}{F}\right) \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = E_0(T) - K(T) \cdot \text{pH}, \quad (1)$$

wobei $E_0(T)$ eine von der Temperatur abhängige Spannungsdifferenz ist [1]–[3]. Nach (1) besteht bei konstanter Temperatur eine lineare Beziehung zwischen der EMK $E(T)$ der Messkette und dem pH-Wert des Messgutes (vgl. Fig. 1). Die zwei verschiedenen Temperaturen entsprechenden Geraden (Isothermen) haben einen Punkt, den Isothermenschnittpunkt, gemeinsam. Einen messtechnisch wünschenswerten Spezialfall stellen Glaselektroden-Messketten dar, bei denen sich sämtliche Isothermen im selben

Isothermenschnittpunkt treffen, der vorteilhaft bei $\text{pH} = 7,0$ liegt und möglichst mit dem elektrischen Nullpunkt der Messkette ($E(T) = 0$) zusammenfällt [1]–[6] (vgl. auch [7]). Derartige Messketten 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. Vor-

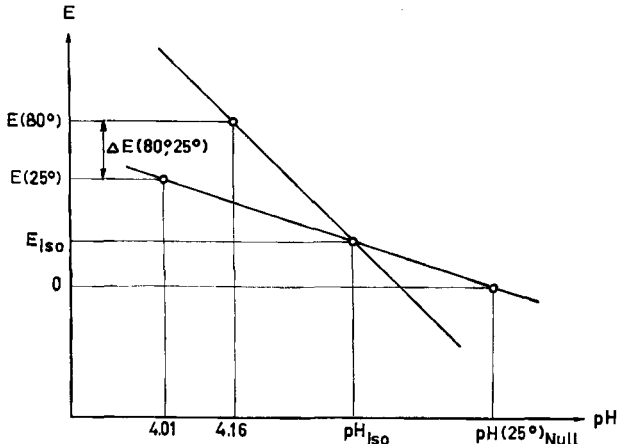


Fig. 1. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Messketten-Potentials

Tabelle 1. Widerstandsänderung von Elektroden verschiedener Elektrodenfüllungen

Glaszusammensetzung [Mol-%]	Elektroden-Innenlösung	Widerstand (relativ zum Anfangswert = 1) nach 140stdg. Behandeln in Wasser von	
		94°	20°
72,2% SiO ₂ 21,4% Na ₂ O 6,4% CaO (CORNING 015)	Wasser	0,91	0,96
	84 Vol-% Glycerin in Wasser	1,08	0,96
	0,5M KH ₂ PO ₄ ; 0,5M Na ₂ HPO ₄ in Wasser	0,91	0,97
	0,5M KH ₂ PO ₄ ; 0,5M Na ₂ HPO ₄ in Glycerin-Wasser 84:16 Vol-%	1,11	0,96
63,0% SiO ₂ 2,0% UO ₂ 30,0% Li ₂ O 5,0% BaO (LENGYEL)	Wasser	3,74	0,99
	84 Vol-% Glycerin in Wasser	8,46	1,03
	0,5M KH ₂ PO ₄ ; 0,5M Na ₂ HPO ₄ in Wasser	2,67	0,99
	0,5M KH ₂ PO ₄ ; 0,5M Na ₂ HPO ₄ in Glycerin-Wasser 84:16 Vol-%	7,55	1,01
62,0% SiO ₂ 1,0% GeO ₂ 2,0% La ₂ O ₃ 25,0% Li ₂ O 2,0% Cs ₂ O 4,0% CaO 4,0% BaO	Wasser	2,66	0,85
	84 Vol-% Glycerin in Wasser	3,37	0,84
	0,5M KH ₂ PO ₄ ; 0,5M Na ₂ HPO ₄ in Wasser	1,82	0,89
	0,5M KH ₂ PO ₄ ; 0,5M Na ₂ HPO ₄ in Glycerin-Wasser 84:16 Vol-%	2,61	0,83
	(vgl. auch L. & N 397)		

richtungen zur Berücksichtigung dieses Faktors sind an handelsüblichen Geräten vorhanden [3]. Bei industriellen pH-Messungen erfolgt diese Korrektur selbsttätig mittels Widerstandsthermometern, die sich auf Messtemperatur befinden [3] [6].

In einer früheren Mitteilung [2] sind Glaselektroden-Messketten beschrieben worden, deren Glaselektroden-Innenfüllungen derart gestaltet sind, dass die oben erwähnten Bedingungen hinsichtlich Isothermenschnittpunkt und elektrischem Nullpunkt weitgehend erfüllt sind. In der vorliegenden Arbeit wird über Zusammenhänge zwischen der Temperaturabhängigkeit der EMK und den Elektrodenfüllungen sowie über geeignete Füllungen von Hochtemperatur-Glaselektroden-Messketten berichtet.

Im Hinblick auf den Einsatz von Elektroden bei extrem tiefen Temperaturen ist früher eine Zugabe von Glycerin zur Elektrodenfüllung gewählt worden [2]. Eine solche Zugabe von Glycerin kann jedoch, wie Tab. 1 zeigt, bei längerem Einsatz der Messkette bei hoher Temperatur zu einem deutlichen zusätzlichen Anstieg des Elektrodenwiderstandes führen, der aus messtechnischen Gründen vorteilhaft möglichst klein gehalten wird [3] [6]. In Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen ist dieser Widerstandsanstieg besonders bei Lithium-Gläsern zu beobachten (vgl. Tab. 1) [8]. Werden derartige Elektroden kurzzeitig mit verdünnter Flußsäure behandelt, lassen sich die ursprünglichen Widerstandswerte weitgehend reproduzieren¹⁾. Eine getrennte Flußsäure-Behandlung der inneren und äusseren Quellschicht der Elektrodenmembran lässt den Schluss zu, dass der Hauptanteil des Widerstandsanstieges auf einer Veränderung der inneren Quellschicht der Elektrodenmembran beruht, die offensichtlich bei gewissen Gläsern durch Glycerinzugabe zum Elektrodenpuffer beschleunigt wird (vgl. Tab. 1).

Das zur Potentialableitung in Glaselektroden häufig verwendete Hg/Hg₂Cl₂-Halbelement ist wegen der Disproportionierung des Kalomels bei Temperaturen über 80° nur beschränkt verwendbar [4] [6]. Bei der anschliessenden Abkühlung ergeben sich Hysteresepotentiale [4] [6]. Auch die in gesättigter Kaliumchloridlösung arbeitenden Silber/Silberchlorid-Elektroden sind bei Temperaturen von über 100° nur mehr kurzzeitig einsatzfähig, da der Silberchloridbelag infolge der Ausbildung von [AgCl₂]⁻- und höherer Komplexe aufgelöst wird, so dass sich unsichere Potentialwerte ergeben [9]. Die Thalliumchlorid/Thalliumamalgam-Ableitung zeigt die erwähnten Nachteile nicht [4]. Es ergibt sich jedoch bei ihrem Einsatz ein verhältnismässig aufwendiger Aufbau der Innenableitung [4]. Analoge Schwierigkeiten bestehen auch bei Silber/Silberchlorid-Ableitsystemen, bei denen gekörntes Silberchlorid in einer Patrone die eigentliche Ableitung umgibt, so dass trotz der Komplexbildung stets ein genügender Überschuss an festem Silberchlorid mit dem Ableitungsdraht in Kontakt steht [10]. Zum Einsatz von Silber/Silberacetat-Elektroden bei hohen Temperaturen vgl. [6].

Prinzipiell liessen sich die erwähnten Schwierigkeiten umgehen, indem die Glaselektrodenmembran zur Potentialableitung metallisiert [11] oder mit metallischem Quecksilber [12] in Berührung gebracht würde [13]. Die Metallisierung der Elektrodenmembran ist jedoch bis anhin technisch nicht befriedigend gelöst worden, und die Verwendung von metallischem Quecksilber als Ableitsystem führt zu Problemen bei

¹⁾ Bei lediglich in Wasser von Zimmertemperatur gequollenen Elektroden führt eine analoge Flußsäure-Behandlung dementsprechend zu keiner nennenswerten Widerstandsänderung.

der Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von $E_0(T)$ (vgl. (1)) sowie zu einer zu geringen zeitlichen Potentialkonstanz [11] [12] [13].

Eine hervorragende zeitliche Beständigkeit kann bei erhöhter Temperatur für eine einfache, lediglich aus einem oberflächlich chlorierten Silberdraht [14] bestehende Potentialableitung auch dadurch erreicht werden, dass die Chlorionenkonzentration zum Zurückdrängen der Komplexbildung im Innenpuffer klein gehalten wird. In Tab. 2 sind die Gewichtsverluste angegeben, die ein oberflächlich chlorierter Silberdraht [14] beim Behandeln mit 20 ml einer Natriumchloridlösung von 80° erleidet. Aus den Werten von Tab. 2 geht hervor, dass eine Elektrodenfüllung höchstens 0,1 M an Chlor-Ionen sein darf, wenn sie für einen Dauereinsatz bei hohen Temperaturen dienen und zur Potentialableitung lediglich mit einem oberflächlich chlorierten Silberdraht beschickt sein soll.

Es hat sich zudem gezeigt, dass der Silberchloridbelag im allgemeinen auch durch alkalische Lösungen von primären und sekundären Aminen abgelöst wird. Dementsprechend, und im Hinblick auf einen geringen Anstieg des Elektrodenwiderstandes durch die Behandlung bei hohen Temperaturen, ist die Elektrodenfüllung vorteilhaft nicht mit derartigen Verbindungen und auch ohne Zusatz von mehr als etwa 20 Vol.-% Glycerin auszurüsten.

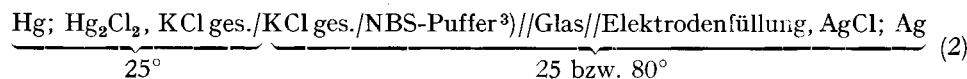
Um die Lage des Isothermenschnittpunktes festzuhalten, genügt es prinzipiell, die einem bekannten pH-Wert entsprechende EMK der zu untersuchenden Messkette bei zwei Temperaturen zu bestimmen [2]. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu

Tabelle 2. Gewichtsverlust von chlorierten Silberdrähten nach Behandlung in 20 ml wässriger Natriumchloridlösung bei 80°

Natriumchlorid [M]	Gewichtsverlust in mg nach			
	1 h	2 h	3 h	8 h
gesättigt (ca. 6,1 M)	11,2 ± 0,8	18,4 ± 0,7	22,8 ± 1,2	
1,00	0,66 ± 0,11	1,05 ± 0,18	1,37 ± 0,15	
0,10	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,11 ± 0,02
0,01	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,06 ± 0,03
0,00	0,05 ± 0,00	0,07 ± 0,03	0,08 ± 0,03	0,22 ± 0,04

Anmerkung: Drähte der Länge von 13 cm und einem Durchmesser von 0,5 mm wurden elektrolitisch chloriert [14] und durch Eintauchen des einen Endes (ca. 1 cm Länge) in eine Silberchloridschmelze mit einer zusätzlichen Menge von etwa 100 mg Silberchlorid versehen. Die angegebenen Resultate sind die Durchschnitte aus je 2 unabhängigen Messergebnissen. Die Fehlergrenzen entsprechen den Standardabweichungen der Durchschnitte.

jeweils Messungen an der vom NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (USA) als Standardpuffer vorgeschlagenen 0,05 M Lösung von Monokaliumphthalat in Wasser [15] bei 25 und 80° vorgenommen. Bezeichnet man die bei 25° an Kette (2)²⁾



²⁾ Zur Charakterisierung der Messketten fand die von BATES [3] angegebene Symbolik Verwendung. Das Vorzeichen des Potentials entspricht jenem des Halbelementes der rechten Seite in den Schemata der Messketten.

Tabelle 3. Daten für Hochtemperaturableitsysteme von Glaselektroden

Elektrodenfüllung				$E(25^\circ)$	$\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$	Nr. in Fig. 2	
Puffer [M]	NaCl [M]	Neutralsalz [M]	Glycerin [Vol-%]	[mV] (2)	[mV] (2)		
1,0 Bernsteinsäure	0,1	—	—	+115,0	+24,0	1a	
1,5 NaOH	0,01	—	—	+172,2	+35,0	1b	
	0,1	—	20	+112,3	+23,5	2a	
	0,01	—	20	+168,7	+34,2	2b	
	0,1	—	—	+198,7	+32,2	3a	
0,5 KH_2PO_4	0,1	—	—	+257,4	+43,6	3b	
0,5 Na_2HPO_4	0,01	—	—	+191,2	+32,1	4a	
	0,1	—	20	+244,3	+41,6	4b	
	0,01	—	20	+216,0	+46,5	5a	
	0,1	—	—	+272,2	+56,1	5b	
1,0 Benzolphosphonsäure	0,1	—	—	+209,7	+47,6	6a	
1,5 NaOH	0,01	—	—	+265,8	+57,9	6b	
	0,1	—	20	+262,9	+54,9	—	
	0,01	1,0 KNO_3	—	+128,9	+24,4	7a	
	0,01	—	—	+191,6	+35,7	7b	
1,0 Citronensäure	0,1	—	—	+128,6	+22,2	8a	
2,5 NaOH	0,01	—	—	+188,0	+33,2	8b	
	0,1	1,0 NH_4NO_3	—	+262,2	-6,5	9a	
	0,01	—	—	+319,2	+4,2	9b	
	0,1	1,0 KNO_3	—	+276,1	-7,4	10a	
1,0 N-Methylmorpholin	0,1	—	—	+333,5	+2,4	10b	
	0,01	1,0 KNO_3	—	+314,3	+0,5	—	
	0,01	—	20	+286,1	-16,0	11a	
	0,1	—	—	+341,8	-6,5	11b	
	0,01	1,0 KNO_3	—	+297,8	-16,9	12a	
0,5 Essigsäure	0,1	1,0 KNO_3	—	+353,1	-6,2	12b	
	0,01	—	—	+85,3	+19,9	13a	
	0,031	—	—	+113,8	+25,6	—	
	0,01	—	—	+145,8	+30,9	13b	
1,0 Essigsäure	0,1	1,0 NH_4NO_3	—	+84,3	+17,4	14a	
	0,031	1,0 NH_4NO_3	—	+116,3	+22,9	—	
	0,01	1,0 NH_4NO_3	—	+146,7	+29,2	14b	
	0,01	—	20	+138,9	+30,4	15	
	0,5 5-Aminotetrazol	0,1	—	—	+117,9	-19,6	16
	0,25 NaOH	0,1	1,0 KNO_3	—	+105,2	-21,9	17
1,0 Succinimid	0,1	—	—	+147,5	+27,9	—	
0,5 NaOH	0,1	—	—	+344,5	+1,0	18	
0,5 3-Hydroxypyridin	0,1	—	—				
0,25 NaOH							
Standardabweichung einer Einzelbestimmung (vgl. Tabelle 4)				1,0	1,3		

gemessene EMK mit $E(25^\circ)$, jene bei 80° mit $E(80^\circ)$ und schliesslich die Differenz

$$\Delta E(80^\circ, 25^\circ) = E(80^\circ) - E(25^\circ), \quad (3)$$

so ergeben sich für den Standardpuffer³⁾ bei einer theoretischen Steilheit $K(T)$ (vgl. (1)) der Elektrodenfunktion von 59,156 und 70,068 mV/pH bei 25 bzw. 80° folgende Beziehungen (vgl. Fig. 1)⁴⁾:

$$\text{pH}_{\text{Iso}} = \frac{\Delta E(80^\circ, 25^\circ) + 53,99}{10,91} \quad (4)$$

$$E_{\text{Iso}} = E(25^\circ) - 5,45 \cdot \Delta E(80^\circ, 25^\circ) - 57,01 \quad (5)$$

$$\text{pH}_{\text{Null}}^{(25^\circ)} = \frac{E(25^\circ) + 237,23}{59,16}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten pH_{Iso} und E_{Iso} den pH-Wert bzw. die EMK des Isothermenschnittpunktes von Kette (2) und $\text{pH}_{\text{Null}}^{(25^\circ)}$ den pH-Wert des elektrischen Nullpunktes von (2) bei 25° ⁴⁾.

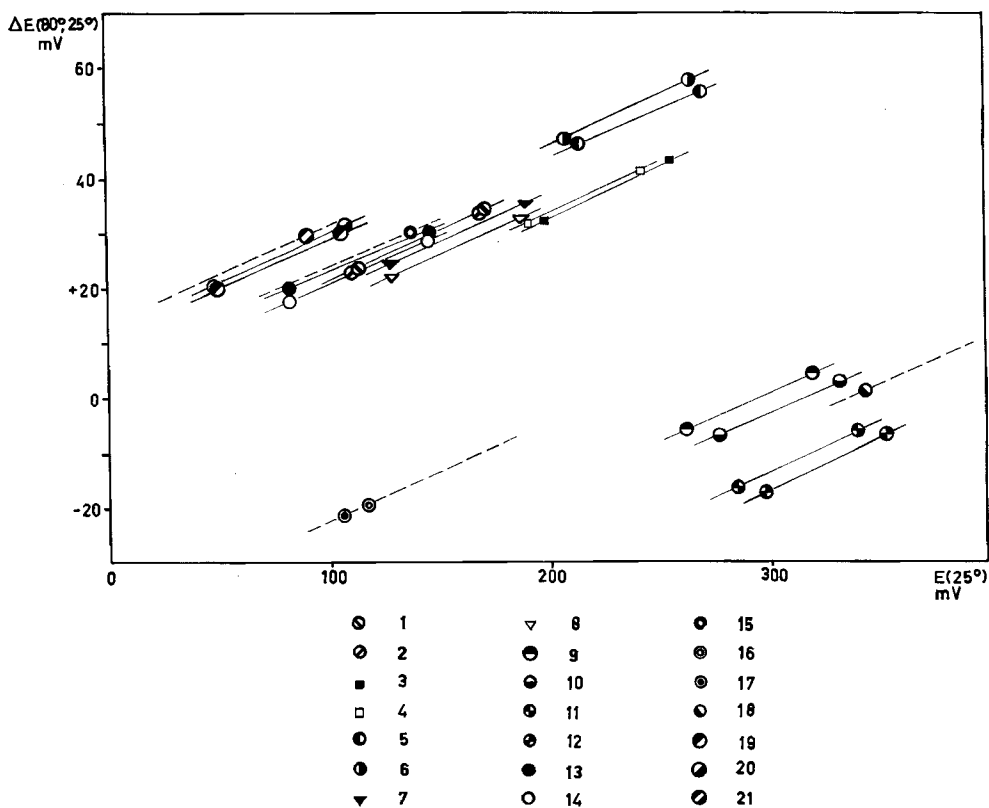


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der EMK von Messkette (2) als Funktion des Messkettenpotentials

³⁾ Die pH-Werte der 0,05 M-Lösung von Monokaliumphthalat in Wasser betragen 4,01 und 4,16 bei 25 bzw. 80° [15].

⁴⁾ Die Dimension von $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$, $E(25^\circ)$ sowie E_{Iso} in den Beziehungen (4)–(6) ist mV.

Die Messergebnisse für eine Reihe von vorwiegend wässrigen Lösungen, die im Hinblick auf eine hohe Potentialkonstanz der Elektroden eine grosse Pufferkapazität⁵⁾ aufweisen und als Elektrodenfüllungen geeignet erscheinen, sind in Tab. 3 und Fig. 2 wiedergegeben. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, ergeben sich bei der Änderung der Chlorionenkonzentration bei sonst gleichbleibender Zusammensetzung der Elektrodenfüllung im betrachteten Konzentrationsbereich Verschiebungen entlang näherungsweise paralleler Geraden [1]. Silber/Silberchlorid-Referenzelektroden, die zur Erhöhung der Beständigkeit bei hohen Temperaturen in einem Elektrolyten kleiner Chlorionenaktivität arbeiten, fügen sich gut in das allgemeine Bild ein (vgl. Fig. 2, Pkt. 19–21). Die Steilheit dieser Geraden kann unter Gleichsetzung von Chlorionenaktivitäten und Konzentrationen aus dem Verhältnis der Chlorionenkonzentrationen und der Differenz der zu $K(T)$ von (1) analogen Faktoren wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\Delta AE(80^\circ, 25^\circ)}{\Delta pCl^\ominus} = K(80^\circ) - K(25^\circ). \quad (7)$$

Für eine Änderung der Chlorionenkonzentration bzw. Aktivität um eine Zehnerpotenz ($\Delta pCl^\ominus = 1$) ergibt sich aus (7) eine Verschiebung $\Delta AE(80^\circ, 25^\circ)$ von 10,91 mV, in guter Übereinstimmung mit dem durchschnittlich beobachteten Wert von 10,6 mV.

Die $E(25^\circ)$ -Koordinate einer Elektrodenfüllung vorgegebener Chlorionenaktivität ist im wesentlichen durch ihren pH-Wert und somit durch den pK-Wert der für die Pufferung verantwortlichen funktionellen Gruppe bestimmt. Dementsprechend verschiebt sich $E(25^\circ)$ bei einer Änderung des pH-Wertes der Elektrodenfüllung von einer Einheit um rund 60 mV.

Die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten (bzw. des entsprechenden pK-Wertes) bestimmt vorwiegend die $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ -Koordinate. Quantitative Voraussagen setzen somit eine genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten voraus [7] [17]. Änderungen in der Ionenstärke durch Zusatz von Neutralsalz sowie die Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels, wie z. B. ein Zusatz von Glycerin, beeinflussen sinngemäss sowohl $E(25^\circ)$ als auch $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ (vgl. Tab. 3).

Da $E(25^\circ)$ und $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ einer Messkette gleich den Differenzen der entsprechenden Grössen für die Glas- und Referenz-Elektrode zu setzen sind, ist bei Kenntnis der $E(25^\circ)$ - und $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ -Werte für Referenzelektroden eine Füllung für eine passende Glaselektrode aus Darstellungen analog zu Fig. 2 ableitbar, so dass schliesslich Messketten resultieren, die eine gewünschte Lage von Isothermenschnittpunkt und Kettennullpunkt aufweisen. Damit eine aus Referenzelektrode und Glaselektrode aufgebaute Messkette die eingangs gestellte Bedingung bezüglich der Lage des Isothermenschnittpunktes ($pH_{Iso} = pH_{Null} = 7,0$) erfüllt, muss sie $E(25^\circ) = 176,9$ mV und $\Delta E(80^\circ, 25^\circ) = 22,1$ mV aufweisen (vgl. (3)–(6)).

⁵⁾ Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass sich der pH-Wert eines Innenpuffers mit der Pufferkapazität von $0,5 \text{ g-Äquiv.} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}$ bei einer Abgabe von $0,1 \text{ mg Na}_2\text{O}$ pro dm^3 und Stunde bei 75° [16] eine monatliche Änderung von $0,07$ pH-Einheit erfährt. Dabei sind die extremen Annahmen getroffen worden, dass der Membran-Innendurchmesser 10 mm , das Puffervolumen lediglich 2 ml betragen, und dass die angegebene Alkaliabgabe während der Versuchsdauer nicht abnimmt (vgl. [13] [6]). Eine derartige Alkaliabgabe würde nach etwa einem Jahr zu einer völligen Auflösung der Elektrodenmembran führen, was in der Praxis nie beobachtet wird (vgl. [6]).

Für eine in gesättigter Kaliumchloridlösung arbeitende Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode betragen $E(25^\circ) = -44 \text{ mV}$ und $\Delta E(80^\circ, 25^\circ) = +3 \text{ mV}$ (bezogen auf eine an Kaliumchlorid gesättigte Kalomelektrode)⁶⁾ [2]. Somit ergeben sich für die Glaselektrode der Messkette



Werte $E(25^\circ) = +176,9 \text{ mV} + (-44) \text{ mV} = 132,9 \text{ mV}$ und $\Delta E(80^\circ, 25^\circ) = 22,1 \text{ mV} + 3 \text{ mV} = 25,1 \text{ mV}$. Aus Fig. 2 lässt sich ohne weiteres ableiten, dass eine wässrige Lösung, die 1 M an Essigsäure (60,05 g/l), 0,5 M an Natriumhydroxid (20,0 g/l), 1,2 M an Ammonnitrat (96,0 g/l) und 0,017 M an Natriumchlorid (1 g/l) ist, eine Elektrodenfüllung in weitgehender Übereinstimmung mit den gewünschten Kenngrößen ergibt.

Drei mit dieser Pufferlösung gefüllte und mit einem oberflächlich chlorierten Silberdraht als Ableitung versehene Glaselektroden⁷⁾ wurden während eines Monats in einer konzentrierten Lösung von Magnesiumchlorid in Wasser auf 140° gehalten. Nach dieser Zeit zeigten die Ableitsysteme keine Anzeichen von Korrosion bzw. keine sichtbare Ablösung des Silberchloridbelages. In Tab. 4 sind die Durchschnitte von je 4 Messungen an je drei Elektroden von $E(25^\circ)$, $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ und der Steilheit der Elektrodenfunktion $K(T)$ vor und nach der Hochtemperaturbehandlung wiedergegeben (vgl. (1), (2) und (3)). Aus diesen Daten geht deutlich hervor, dass die einmonatige Behandlung der Elektroden bei 140° das Ableitsystem nicht nennenswert beeinflusste.

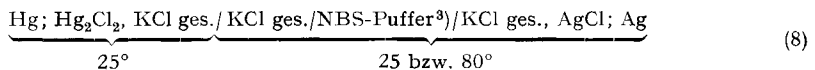
Tabelle 4. *Behandlung von Glaselektroden während eines Monats bei 140°*

	$E(25^\circ)$ [mV]	$\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ [mV]	$K(25^\circ)$ [mV/pH]
vor der Behandlung	124,1 ± 0,2	23,6 ± 0,4	59,1 ± 0,1
nach der Behandlung	124,8 ± 0,6	24,4 ± 0,7	59,1 ± 0,1
theoretisch	132,9	25,1	59,16

Anmerkung: Als Fehlergrenzen sind die Standardabweichungen der Durchschnitte angegeben. Die Standardabweichungen für Einzelwerte $E(25^\circ)$, $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ sowie $K(25^\circ)$ sind 0,95 mV, 1,3 mV und 0,2 mV/pH. Zur Wiederherstellung der durch die Magnesiumchlorid-Einwirkung bei 140° eventuell veränderten Quellschicht wurde die äussere Quellschicht der Elektrodenmembran nach der Hochtemperaturbehandlung und vor der Messung von $E(25^\circ)$, $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ und $K(25^\circ)$ während 5 Sekunden mit 5-proz. Flußsäure behandelt und anschliessend 2 Std. gewässert.

Eine Messkette vom Typ (9) mit einer analog aufgebauten Glaselektrode^{7) 8)} wurde in 0,05 M Monokaliumphthalat-Lösung in Wasser bei Temperaturen zwischen 25 und 80° auf Hystereseeffekte geprüft. Dazu wurde das Messgut mit Hilfe einer einfachen

⁶⁾ Die zur Ermittlung dieser Daten verwendete Messkette war folgendermassen aufgebaut:



⁷⁾ Glaselektroden analog zum Typ GA 110 der Firma PHILIPS, jedoch mit der erwähnten Elektrodenfüllung beschickt.

⁸⁾ Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (ges. an Kaliumchlorid), Typ RH 11 D der Firma PHILIPS.

selbsttätigen Vorrichtung auf 80° aufgeheizt und hierauf wieder auf 25° abgekühlt. Die Temperatur sowie der gleichzeitig mittels eines konventionellen pH-Messgerätes (Typ PR 9403 der Firma PHILIPS) gemessene pH-Wert der Messflüssigkeit wurden laufend durch einen Zweipunktschreiber (SPEEDOMAX Typ G, der LEEDS & NORTHROP Co., Philadelphia, USA) festgehalten. Ein in das Messgut eingetauchtes Widerstandsthermometer (Typ R 7.991.83 der Firma PHILIPS) diente zur Kompensation der Temperaturabhängigkeit von $K(T)$ (vgl. (1)).

In Fig. 3 ist der fünfzigste mit ein und derselben Elektrode durchgeführte Temperaturzyklus festgehalten, wobei lediglich vor Beginn des ersten Zyklus die Asymmetriepotential-Korrektur eingestellt wurde. Dabei entsprechen die eingezeichneten Punkte dem Sollwert für den pH-Wert der Messlösung [15], und die dargestellten Kurven geben den Verlauf der experimentell ermittelten Grössen wieder. Wie Fig. 3 zeigt, sind die Abweichungen zwischen den theoretischen und den experimentellen Daten durchwegs ausserordentlich klein (Standardabweichung: 0,01 pH) und störende Hystereseeffekte treten nicht auf. In der Praxis dürften als Folge der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Asymmetriepotentiale der Glaselektroden [18] und der Abhängigkeit der Flüssigkeitspotentiale der Referenzelektroden von der Art und Temperatur des Messgutes teilweise grössere Streuungen auftreten. Die in Fig. 3 dargestellten Ergebnisse zeigen indirekt auch, dass sich die Isothermen in einem grossen Temperaturbereiche tatsächlich im wesentlichen im selben Punkte schneiden. Obschon die Grösse $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ (vgl. (4)) lediglich ein Mass für die Lage des Schnittpunktes der 25° - mit der 80° -Isotherme darstellt, ist sie in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen [2] ein nützliches Kriterium für das Verhalten der Isothermen über einen beträchtlichen Temperaturbereich (vgl. auch [7]).

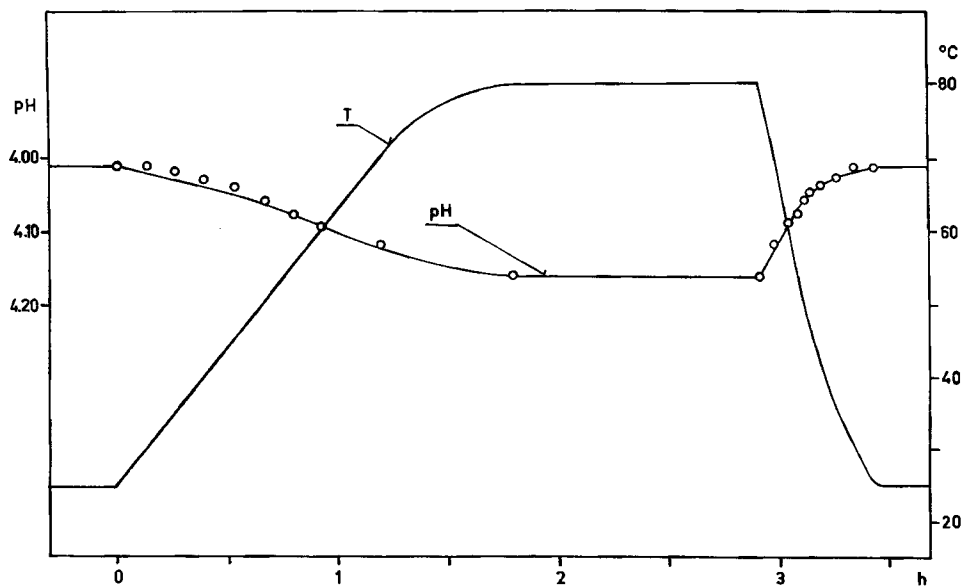
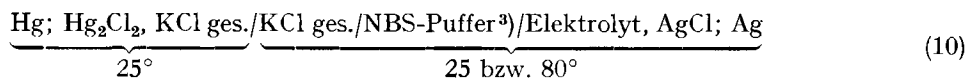


Fig. 3. Experimentelle Überprüfung der Temperaturkompensation einer Messkette (Fünzigster Zyklus)

An Stelle der Silber/Silberchlorid-Referenzelektroden (vgl. (9)) lassen sich bei geeigneter Glaselektrodenfüllung auch Kalomel-Referenzelektroden mit analoger Zielsetzung verwenden. Silber/Silberchlorid-Referenzelektroden, die lediglich mit einem chlorierten Silberdraht ausgerüstet sind, lassen sich auch bei Temperaturen von über 150° bei hoher Potentialkonstanz im Dauerbetrieb einsetzen, wenn der Elektrolyt des Halbelementes eine geringe Chlorionenkonzentration aufweist (vgl. oben). Werte von $E(25^\circ)$ und $\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ der Messkette



sind für einige Elektrolyte in Tab. 5 zusammengestellt. Aus diesen Grössen lassen sich die Daten für Glaselektrodenfüllungen zu geeigneten Messketten ableiten.

Tabelle 5. Silber/Silberchlorid-Referenzelektroden für den Einsatz bei hohen Temperaturen

Elektrolyt	$\Delta E(80^\circ, 25^\circ)$ [mV]	$E(25^\circ)$ [mV]	Nr. in Fig. 2
0,1 M KCl; 1 M NH_4NO_3	20,1	51,0	19a
0,01M KCl; 1 M NH_4NO_3	30,1	106,3	19b
0,1 M KCl; 2 M NH_4NO_3	20,2	48,1	20a
0,01M KCl; 2 M NH_4NO_3	31,1	108,8	20b
0,01M KCl; 1 M NH_4NO_3	29,7	91,7	21
60 Vol-% Glycerin			

Experimentelles. – *Messanordnung:* Sämtliche Potentialmessungen erfolgten mit Hilfe einer früher beschriebenen Kompensationseinrichtung [19]. Die Reproduzierbarkeit in der Kompensation beträgt $\pm 0,1$ mV. Zur Widerstandsmessung (Tab. 1) kamen Elektroden beschriebener Abmessungen [19] zum Einsatz. Die Messung erfolgte mit Hilfe einer Gleichspannung von 1,5 V [19].

Elektroden: Zur Ermittlung der Daten der Tab. 3 fanden Glaselektroden in der beschriebenen Ausführung [19] mit Elektrodenglas vom Typ L & N 399 [8] (1 Mol-Proz. SiO_2 durch GeO_2 ersetzt [16] [20]) Einsatz. Die Daten von Tab. 1 wurden mittels analoger Glaselektroden ermittelt, wobei die Gläser mit der Bezeichnung LENGYEL [21] und L & N 397 [8] nach früheren Angaben hergestellt wurden. Das Glas CORNING 015 ist ein Handelsprodukt der CORNING GLASSWORKS, USA.

Als Verbindung zwischen dem Elektrolyten der Referenzelektrode und dem Messgut diente ein poröses Diaphragma (vgl. [22], S. 1838).

Elektrodenfüllungen: Zu ihrer Herstellung fanden Triäthanolamin (*puriss.*), Essigsäure (*puriss.*), Bernsteinsäure, Citronensäure, 5-Aminotetrazol (Monohydrat), Succinimid, 3-Hydroxypyridin (alle *purum*) und N-Methylmorpholin (*pract.*, destilliert) der Firma FLUKA AG., Buchs, sowie sekundäres Natriumphosphat (nach SOERENSEN), primäres Kaliumphosphat (nach SOERENSEN), Natriumchlorid, Ammoniumnitrat (alles Produkte *p. a.*), Glycerin (bidest., *p. a.*) sowie Natronlauge (Titrisol) der Firma MERCK A.G., Darmstadt, Verwendung. Eine gereinigte Probe von Benzolphosphonsäure ist uns freundlicherweise von Herrn Dr. S. FLISZÁR (CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE, Cologny-Genève) überlassen worden, wofür wir aufrichtig danken. Zur Herstellung von Benzolphosphonsäure vgl. [23].

Der Firma PHILIPS danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch die Überlassung von Messgeräten und der Firma GEBR. MÖLLER, Glasbläserei, Zürich, für die Herstellung sämtlicher Glaselektroden.

SUMMARY

The temperature dependence of the EMF of glass reference electrode assemblies for pH measurements is discussed. A simple arrangement having an EMF of zero mV at pH = 7,0, independent of the temperature, suitable for high temperature applications, is described.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. E. MANS, Chem. Weekbl. *52*, 873 (1956); *54*, 418 (1958).
- [2] DOROTHÉE WEGMANN & W. SIMON, Helv. *47*, 1181 (1964); W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Schweiz. Patentanmeldung vom 11. Nov. 1963.
- [3] R. G. BATES, Electrometric pH Determinations, New York 1954; Determination of pH, Theory and Practice, New York, London, Sydney 1964.
- [4] H. K. FRICKE, Beiträge zur angewandten Glasforschung, Stuttgart 1960; Zucker *14*, 162, 188 (1961).
- [5] G. MATTOCK, pH Measurement and Titration, London 1961; 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. Vgl. auch F. LIENEWEG, Z. techn. Physik *23*, 145, 217 (1942).
- [6] K. SCHWABE, pH-Messtechnik, 3. Auflage, Dresden u. Leipzig 1963.
- [7] J. JACKSON, Chemistry & Ind. *1948*, 7.
- [8] G. A. PERLEY, Analyt. Chemistry *21*, 394 (1949); US. Pat. 2444845 (1948).
- [9] M. H. LIETZKE & R. W. STOUGHTON, J. Amer. chem. Soc. *79*, 2067 (1957); M. H. LIETZKE, *ibid.* *77*, 1344 (1955); M. H. LIETZKE & J. V. VAUGHEN, *ibid.* *77*, 876 (1955).
- [10] W. INGOLD, Schweiz. Patent 349427 (1960).
- [11] J. O. BURTON, H. MATHESON & S. F. ACREE, J. Res. nat. Bur. Standards *12*, 67 (1934); G. PARSY, Cuir techn. *26*, 152 (1937); K. WOLF, Collegium *688*, 370 (1927); J. LOISELEUR, Ann. Inst. Pasteur *68*, 373 (1942); M. R. THOMPSON, J. Res. nat. Bur. Standards *9*, 833 (1932).
- [12] B. v. LENGYEL, Z. physikal. Chem. *A 153*, 425 (1931); R. FOURNIE-TAILLANT-VERNIOULET, US. Pat. 3140247 (1964); O. J. STEWART & W. L. CARRUTH, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *9*, 581 (1937).
- [13] L. KRATZ, Die Glaselektrode und ihre Anwendungen, Frankfurt/Main 1950.
- [14] A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. *56*, 646 (1934).
- [15] R. G. BATES, J. Res. nat. Bur. Standards *59*, 261 (1957) (vgl. auch [3]).
- [16] DOROTHÉE WEGMANN & W. SIMON, Chimia *16*, 161 (1962).
- [17] H. S. HARNED & N. D. EMBREE, J. Amer. chem. Soc. *56*, 1050 (1934).
- [18] K. SCHWABE, Chemie-Ing.-Techn. *30*, 228 (1958).
- [19] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. *41*, 2308 (1958).
- [20] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. *41*, 2099 (1958); W. SIMON, G. H. LYSSY, P. F. SOMMER & DOROTHÉE WEGMANN, Helv. *42*, 1581 (1959).
- [21] B. LENGYEL & F. TILL, Egypt. J. Chemistry *1*, 99 (1958).
- [22] W. SIMON, Helv. *41*, 1835 (1958).
- [23] G. M. KOSOLAPOFF & W. F. HÜBER, J. Amer. chem. Soc. *69*, 2020 (1947); G. M. KOSOLAPOFF, Organo-Phosphorus Compounds, 2. Aufl., New York 1958, S. 132; US. Pat. 2594454.