

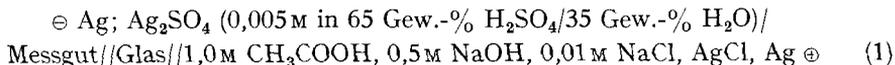
170. Messung der HAMMETT'schen Aciditätsfunktion in Schwefelsäure/Wasser mittels Glaselektroden

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

(24. VII. 65)

Wie verschiedentlich gezeigt wurde, lässt sich die Glaselektrode in wässrigen [1] [2] sowie gewissen nichtwässrigen [1] [3] [4] [5] Medien über einen grossen Aktivitätsbereich als Protode einsetzen. In der vorliegenden Arbeit wird über das Verhalten von Glaselektroden-Messketten in Schwefelsäure/Wasser im Hinblick auf eine rasche Bestimmung der HAMMETT'schen Aciditätsfunktion H_0 [6] berichtet.

Mit Rücksicht auf den Einsatz in der Praxis ist die folgende Messkette mit einer Referenzelektrode mit Überführung verwendet worden:



In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten eignen sich Gläser vom Typus CORNING 015 bzw. MACINNES [7] infolge der grossen zeitlichen Veränderung des Potentials der daraus hergestellten Elektroden nicht zur Messung in extrem sauren Lösungen [8]. Analog zum Verhalten in nichtwässrigen Lösungsmittelsystemen [5] zeigen allgemein jene Elektroden eine hohe Potentialkonstanz, die in wässrigen Medien einen kleinen Alkalifehler aufweisen [4]. Die Ergebnisse von Messungen an zwei derartigen Gläsern (Kette (1)) sind in Fig. 1 für Schwefelsäure/Wasser als Messgut in Funktion von H_0 [9] wiedergegeben. Bei Gläsern mit hohem Alkalifehler ergeben sich gleich

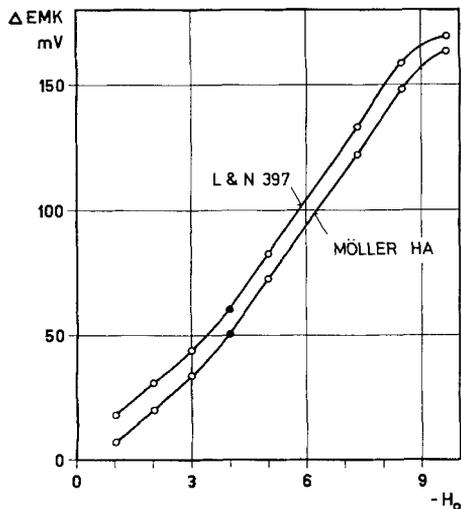


Fig. 1. Elektrodenfunktion der Glaselektrodenmesskette (1) in Schwefelsäure/Wasser* (25°C)

*) Für $H_0 = -4$ ist das Messkettenpotential ΔEMK auf den willkürlichen Wert von 50 bzw. 60 mV festgelegt worden.

verlaufende Elektrodenfunktionen, wobei jedoch bei stark negativen H_0 -Werten (hohe Acidität) das Messkettenpotential wieder abfällt, so dass schliesslich sogar negative ΔEMK -Werte (Fig. 1) erreicht werden (vgl. Tabelle). Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, zeigen die Elektrodenfunktionen zweier sich in der Zusammensetzung [10] [11] deutlich unterscheidender Gläser parallelen Verlauf. Oberhalb $H_0 = -8,2$ liegen sämtliche entsprechenden Werte innerhalb $\pm 0,5$ mV. Statistische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Elektrodenfunktion beider Gläser zeitlich nicht signifikant ändert und sich individuelle Elektroden des selben Glases nicht signifikant voneinander unterscheiden (95% Sicherheitsschwelle). Die Standardabweichung einer Einzelbestimmung von H_0 mittels der in Fig. 1 angegebenen Eichfunktionen beträgt durchschnittlich 0,08 bzw. 0,04 H_0 -Einheit für die Gläser L & N 397 bzw. MÖLLER HA. Fig. 2 zeigt den zeitlichen Potentialverlauf der Messkette nach der Überführung der Glaselektrode aus einer wässrigen Pufferlösung bzw. Schwefelsäure/Wasser ($H_0 = -2$) in das Messgut ($H_0 = -6$). Es ist daraus ersichtlich, dass Einstellzeiten von mehr als 15 Min. zu keiner Verbesserung der Messgenauigkeit führen.

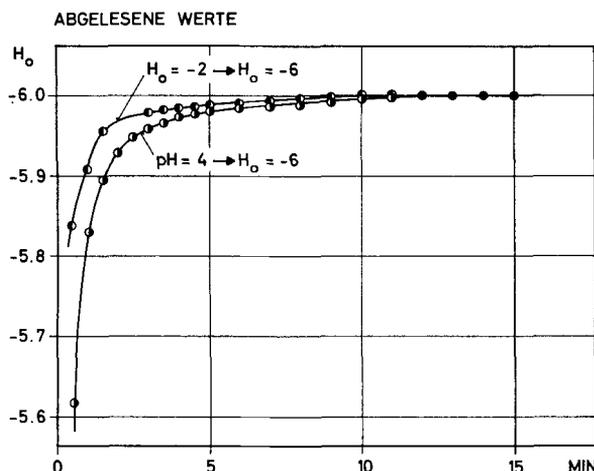
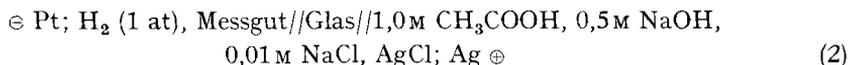


Fig. 2. Potentialverlauf von Kette (7) nach dem Überführen aus wässriger Lösung ($\text{pH} = 4$) bzw. Schwefelsäure/Wasser ($H_0 = -2$) in Schwefelsäure/Wasser von $H_0 = -6$ (25°C)

Elektromotorisches Verhalten von Elektrodengläsern zur H_0 -Bestimmung

Glas	Alkalifehler in 1,0 M wässriger NaOH (25°C)	H_0 -Absolutwert für In- version in der Steigung $\delta\Delta\text{EMK}/\delta H_0$
L & N 397 (Si, La, Li, Cs, Ca, Ba) [10] [13]	0,10	$> 9,6$
MÖLLER AH (Gebr. MÖLLER, Glasbläserei, Zürich) [11]	0,09	$> 9,6$
LENGYEL & TILL (Si, U, Li, Ba) [12] [13]	1,81	7,5 bis 8,5
CORNING 015 (Si, Na, Ca) [7] [13]	2,51	3,5 bis 4,5

Messungen an der Kette



ergaben für Schwefelsäure/Wasser als Messgut im Bereiche von $H_0 = -1$ bis $H_0 = -6$ ein Potential von $600,6 \pm 1,4$ mV; bei negativeren H_0 -Werten sinkt die EMK deutlich ab. Geeignete Glaselektroden verhalten sich somit im erwähnten Aciditätsbereich als Protoden.

Experimentelles. – Der Aufbau der Glaselektroden, der Wasserstoffelektrode sowie die Kompensationsvorrichtung zur Potentialmessung entsprechen früheren Angaben [2]. Die Kompensationsgenauigkeit liegt bei $\pm 0,1$ mV (95% Sicherheitsschwelle). Als Verbindung zwischen dem Elektrolyten der Referenzelektrode und dem Messgut fand ein zylindrisches, poröses Diaphragma aus Sinteroxiden (1 mm \varnothing , 2 mm Länge) Verwendung [14]. Die Gläser zur Herstellung der Glaselektroden sind nach früheren Angaben [15] erschmolzen worden oder sind Handelsprodukte (CORNING 015 der CORNING-GLASS WORKS, Corning, N. Y., U.S.A., sowie HA-Glas der Firma Gebr. MÖLLER, Glasbläserei, Zürich). Zur Herstellung der Messlösungen wurden abgewogene Mengen Schwefelsäure (96-proz. *p.A.* der Firma MERCK A.G., Darmstadt) und abgewogene Mengen Wasser vermischt. Die entsprechenden H_0 -Werte sind veröffentlichten Arbeiten entnommen worden, wobei die von JORGENSEN & HARTTER eingeführten Korrekturen durchwegs berücksichtigt sind [6] [9]. Die Glaselektroden wurden in wässriger Pufferlösung (pH = 4,0) aufbewahrt.

SUMMARY

Suitable glass electrodes can be used to measure the HAMMETT Acidity Function H_0 in sulfuric acid/water in the range $H_0 = -1$ to $H_0 = -9,6$ with a standard deviation of $0.04 H_0$ unit. It is shown that such glass electrodes respond as a protode in the range $H_0 = -1$ to $H_0 = -6$.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. G. BATES, Determination of pH, Theory and Practice, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney 1964; K. SCHWABE, pH Messtechnik (3. Auflage), Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, Leipzig 1963; G. MATTOCK, pH Measurement and Titration, Heywood & Company Limited, London 1961.
- [2] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* **41**, 2308 (1958); DOROTHÉE WEGMANN, G. H. LYSSY & W. SIMON, *Helv.* **44**, 25 (1961).
- [3] W. H. BECK & W. F. K. WYNNE-JONES, *J. Chim. phys.* **49**, C 97 (1952); N. A. IZMAILOV & A. M. ALEKSANDROVA, *Ž. Obšč. Chim.* **20**, 2127 (1950); J. P. MOREL, P. SÉGUELA & J. C. PARIAUD, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **253**, 1326 (1961).
- [4] W. SIMON, Vortrag anlässlich des 149th Meeting ACS, April 1965, Detroit, Michigan, U.S.A.; W. SIMON, J. T. CLERC, Z. ŠTEFANAC & W. BAUMANN, in Vorbereitung.
- [5] DOROTHÉE WEGMANN, J. P. ESCARFAIL & W. SIMON, *Helv.* **45**, 826 (1962).
- [6] M. A. PAUL & F. A. LONG, *Chem. Reviews* **57**, 1 (1957).
- [7] D. A. MACINNES & M. DOLE, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 29 (1930).
- [8] K. SCHWABE & G. GLÖCKNER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 504 (1955).
- [9] M. J. JORGENSEN & D. R. HARTTER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 878 (1963).
- [10] G. A. PERLEY, *Analyt. Chemistry* **21**, 394 (1949); US Pat. 2444845 (1948).
- [11] W. MÖLLER, Privatmitteilung.
- [12] B. LENGYEL & F. TILL, *Egypt. J. Chemistry* **1**, 99 (1958).
- [13] DOROTHÉE WEGMANN & W. SIMON, *Chimia* **16**, 161 (1962).
- [14] W. SIMON, *Helv.* **41**, 1835 (1958).
- [15] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* **41**, 2099 (1958); W. SIMON, G. H. LYSSY, P. H. SOMMER & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* **42**, 1581 (1959).