

Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15.

II. Mitteilung:¹ Halbwertstufen und Salzfehler der Indikatoren.

Von

N. Konopik und O. Leberl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dez. 1948.)

I. Halbwertstufe.

Der Mangel an Indikatoren mit gutem Farbumschlag im stark alkalischen Gebiet ($\text{pH} > 10$) und außerdem mit genügender Resistenz gegen Alkalisulfidlösungen führte zur Auffindung von sieben verschiedenen Indikatoren, die im pH-Bereich 10 bis 15 die geforderten Ansprüche erfüllen.¹

In enger Anlehnung an die klassischen Arbeiten von *Thiel* und Mitarbeitern² wurden nun *Halbwertstufen und Salzfehler unserer Indikatoren* bestimmt. Exakt konnte dies allerdings nur an jenen Indikatoren durchgeführt werden, deren Umschlagsbereich noch im Puffergebiet des Gemisches NaOH-Glycin, das heißt unter $\text{pH} = 13$ liegt (es sind dies die Farbstoffe 247, 248, 567, 245; Namen und Formeln siehe I. Mitteilung); für die restlichen drei: 531, 617, 1015, lassen sich die Halbwertstufen nur *angenähert* aus den Isochromaten (siehe I. Mitteilung, Abb. 5) ermitteln.

Während die *Isochromaten* die Abhängigkeit der *Extinktion* von der *Säurestufe* bei *konstanter Wellenlänge* wiedergeben (in Tabelle I die senkrechten Kolonnen), stellen die *Isobathmen* die Abhängigkeit der *Extinktion* von der *Wellenlänge* bei *konstantem pH* dar (in Tabelle I die

¹ N. Konopik und O. Leberl, Mh. Chem. **79**, 586 (1948).

² A. Thiel, A. Dassler und F. Wülfsken, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **18**, H. 3 (1924).

waagrechten Kolonnen). Im Gegensatz zu *Thiel* verwenden wir nicht die unhandlich großen Werte für den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ , sondern die Extinktionen selbst:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (c = 8 \text{ bis } 9 \cdot 10^{-3} \text{ Gew.-%, } d = 2 \text{ cm}). \quad (1)$$

Die Gültigkeit von (1) wurde von uns an den Indikatoren 248, 567 und 245 in dem verwendeten Konzentrationsbereich ausdrücklich überprüft und bestätigt gefunden.

Für die exakte Ermittlung wurden zunächst mit dem schon in der I. Mitteilung beschriebenen Zeiß-Ikon-Spektralphotometer Isobathmen bei *verschiedenem* pH aufgenommen. Befindet man sich noch im Umschlagsbereich des Indikators, so schneiden sich alle Isobathmen im sogenannten *isosbestischen Punkt* mit den Koordinaten E_i und λ_i (siehe Abb. 1 a bis d); an diesem Punkt ist für alle (bei verschiedenem pH gemessenen) Isobathmen die Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge gleich. Isobathmen, die nicht mehr durch den isosbestischen Punkt gehen (siehe Abb. 1 a bis c, Isobathme pH = 13), scheiden für die weitere Berechnung aus.

Die Extinktion der *sauren* Grenzkurve sei E_s , die der *alkalischen* E_b ; für die Extinktion E_x irgendeiner Lösung im Umschlagsbereich ergibt sich aus der Isochromatengleichung

$$E_x = \alpha E_s + (1 - \alpha) E_b, \quad (2)$$

wobei α den Umschlagsgrad (in Mol-Bruchteilen der sauren Form) bedeutet. Durch Umformen errechnet er sich zu

$$\alpha = \frac{E_x - E_b}{E_s - E_b} = \frac{\Delta E}{\Delta E} \quad (3)$$

und damit

$$E_x = \alpha \Delta E + E_b. \quad (2a)$$

Am isosbestischen Punkt ist $\Delta E = 0$ und $E_x = E_b = \text{konst.}$ Außerhalb dieses Punktes muß (2) theoretisch zu identischen Werten für α führen. Somit ist α für möglichst viele Punkte einer Isobathme zu berechnen und das Mittel zu bilden. Zur Berechnung der Halbwertstufe $\text{pH}_{1/2}$ aus den so erhaltenen Umschlagsgraden α logarithmiert man die Beziehung:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{K}{[\text{H}^+]}; \text{ mit } \alpha/(1 - \alpha) \equiv \varphi \quad (4)$$

erhält man:

$$\log \varphi = \log K - \log [\text{H}^+] = \text{pH} - \text{pK}. \quad (5)$$

Für $\varphi = 1$, $\log \varphi = 0$, ist $\text{pK} = \text{pH} = \text{pH}_{1/2}$ und

$$\log \varphi = (\text{pH} - \text{pH}_{1/2}) = \Delta \text{pH}. \quad (6)$$

Tabelle 1. Extinktion E in Abhängigkeit von Wellenlänge und pH.
 λ in $m\mu$.

Indikator	pH	680	660	640	620	600	580	560	540	520	500	480	460	440	420	400
247	7,0	0,50	0,60	1,00	1,70	2,50	2,85	2,70	2,20	1,65	1,05	0,60	0,10	—	—	—
	10,1	0,45	0,55	0,95	1,55	2,30	2,70	2,60	2,10	1,65	1,30	1,00	0,70	0,50	0,30	0,15
	11,25	—	—	—	0,80	1,20	1,70	1,80	1,75	1,65	1,40	1,25	1,15	0,90	0,70	0,50
	11,5	—	—	—	0,60	0,85	1,20	1,45	1,65	1,65	1,55	1,35	1,25	1,10	0,80	—
	12,2	—	—	—	—	—	0,40	0,80	1,30	1,65	1,80	1,65	1,45	1,25	1,00	0,60
248	7,0	0,70	1,00	1,40	2,00	2,70	3,10	2,75	2,20	1,50	0,90	0,40	—	—	—	—
	10,1	0,65	0,90	1,30	1,80	2,50	2,95	2,65	2,15	1,55	—	—	—	—	—	—
	11,25	0,45	0,60	0,80	1,20	1,60	2,00	2,10	1,95	1,80	1,65	1,35	1,25	1,00	0,75	—
	11,5	—	—	0,55	0,80	1,30	1,70	1,85	1,85	1,80	1,70	1,40	—	—	—	—
	12,2	—	—	—	—	0,40	0,80	1,15	1,55	2,00	2,10	1,90	1,60	1,30	0,95	—
567	7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40	1,00	1,63	2,15	2,60
	11,25	—	—	—	—	—	0,40	0,80	1,00	1,10	1,15	1,25	1,40	1,63	—	—
	11,5	—	—	—	0,20	—	—	1,20	1,35	1,50	1,65	1,80	1,85	1,63	1,60	—
	12,46	—	—	—	—	0,95	1,50	2,20	2,85	3,10	2,80	2,35	2,00	1,63	1,30	—
	12,88	—	—	—	0,50	1,20	1,85	2,75	3,60	—	3,65	2,85	2,20	1,63	1,15	0,75
245	7,0	0,90	1,10	1,50	1,90	2,35	3,20	—	—	—	2,55	1,75	1,40	1,15	0,85	0,60
	11,25	0,75	1,00	1,35	1,75	2,25	3,00	—	—	—	2,45	1,85	1,50	1,25	0,95	0,75
	12,04	—	—	—	0,85	1,45	2,05	2,10	2,45	2,45	2,30	2,00	1,80	1,70	—	—
	12,46	—	—	—	—	1,15	1,45	1,75	2,05	2,20	2,15	2,10	2,00	—	—	—
	13,0	—	—	—	—	0,50	0,80	—	—	—	2,05	2,25	2,20	2,00	1,75	1,50

Umschlagsgrade α (%) in Abhängigkeit von Wellenlänge und pH.
 λ in $m\mu$.

Indikator	pH	680	660	640	620	600	580	560	540	520	500	480	460	440	420	α Mittel
247	10,1	90	92	95	91	92	94	95	89	—	—	—	—	—	—	92
	11,25	—	—	—	47	48	53	53	50	—	53	—	—	—	—	51
	11,5	—	—	—	35	34	33	34	39	—	33	—	—	—	—	35
248	10,1	93	90	93	90	91	93	94	92	90	—	—	—	—	—	92
	11,25	64	60	57	60	52	52	59	62	—	—	—	—	—	—	58
	11,5	—	—	39	40	39	39	44	46	40	33	33	—	—	—	39
567	11,25	—	—	—	—	—	78	71	72	—	69	65	67	—	—	70
	11,5	—	—	—	60	—	—	56	63	—	55	—	—	—	—	59
	12,46	—	—	—	—	21	19	20	21	—	23	20	17	—	—	20
245	11,25	—	91	90	92	95	92	—	—	—	—	—	88	89	91	
	12,04	—	—	—	—	51	52	—	—	—	50	50	50	—	—	51
	12,46	—	—	—	—	35	27	—	—	—	—	30	25	—	—	29

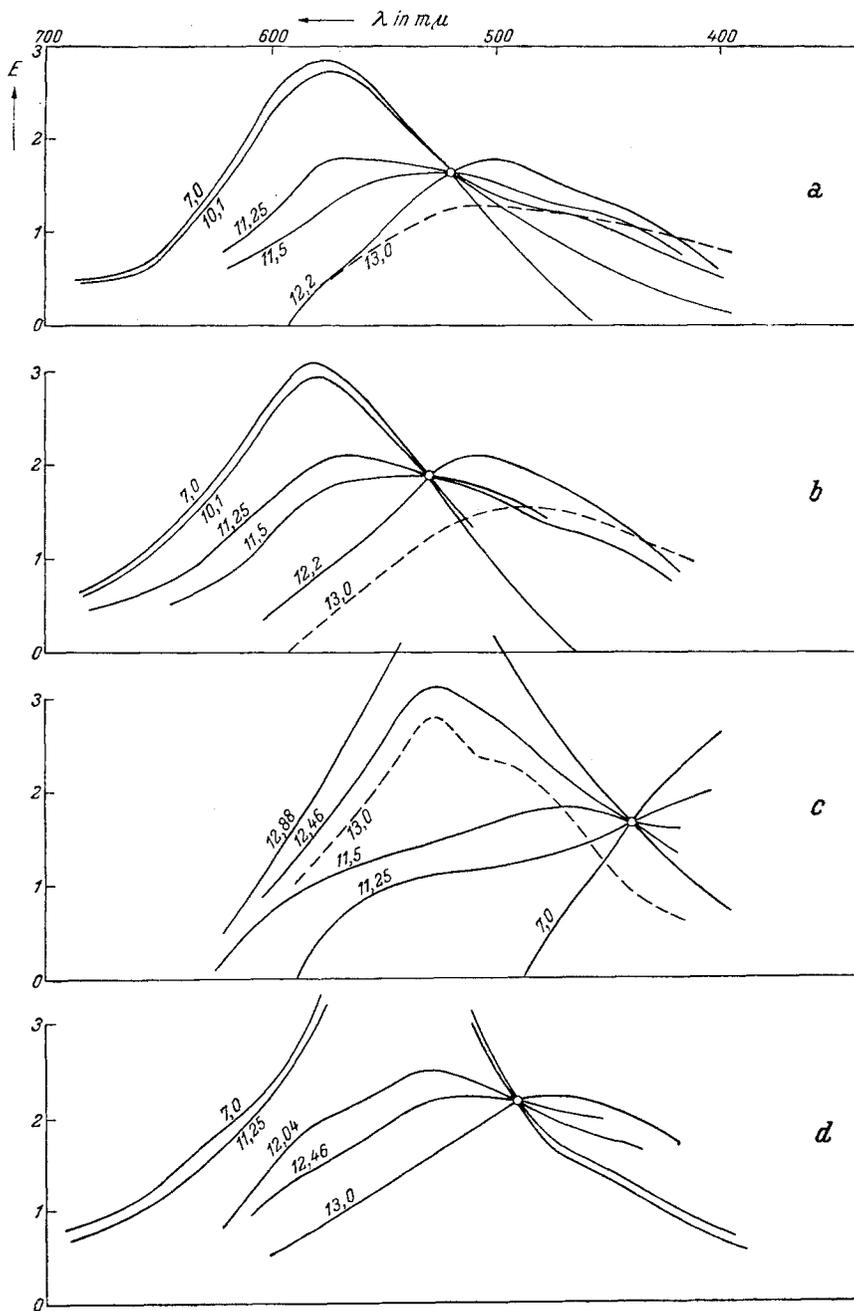


Abb. 1. Absorptionskurven in Abhängigkeit vom pH.

Isobestische Punkte:	Indikator	E_1	λ_1 in $m\mu$
a)	247	1,65	520
b)	248	1,85	530
c)	567	1,65	440
d)	245	2,15	492

Der Umschlagsgrad α ist aber

$$\alpha = \varphi/(1 + \varphi) = \frac{\text{Num} \cdot \Delta\text{pH}}{1 + \text{Num} \cdot \Delta\text{pH}} = f(\Delta\text{pH}) \quad (7)$$

und demnach bestimmt durch die Stufendifferenz ΔpH , um welche die Säurestufe der Lösung sich von der Halbwertstufe unterscheidet. Trägt man α gegen ΔpH in einem Koordinatensystem auf, so erhält man die normale Dissoziationskurve, die hier identisch mit der Charakteristik eines einwertigen Indikators ist. *Thiel* hat α als Funktion von ΔpH im Bereich $\Delta\text{pH} - 3$ bis $+ 3$ in Stufen von 0,01 berechnet.³ Die sich hieraus ergebenden Korrekturen wurden von uns zur Ermittlung von $\text{pH}_{1/2}$ verwendet.

In Abb. 1 a bis d sind die Grenzkurven sowie je zwei Isobathmen des Umschlagsintervalls für die vier genannten Indikatoren wiedergegeben; das dazu nötige Zahlenmaterial liefert Tabelle 1, oben. In Tabelle 1, unten, befinden sich die nach (3) berechneten Umschlagsgrade α ; rechts stehen die (nach Weglassen der *stark* streuenden Werte) gemittelten α -Werte.

Tabelle 2 enthält die mit α_{Mittel} und der *Thielschen* Korrektur errechneten Werte $\text{pH}_{1/2}$, wobei rechts wieder die Mittelwerte zu finden sind.

Tabelle 2. Halbwertstufen aus α_{Mittel} .

Indikator	pH	α_{Mittel}	Korrektur	$\text{pH}_{1/2}$	$\text{pH}_{1/2\text{Mittel}}$
247	10,1	92	+ 1,07	11,17	11,22
	11,25	51	+ 0,01	11,26	
	11,5	35	- 0,27	11,23	
248	10,1	92	+ 1,05	11,15	11,29
	11,25	58	+ 0,15	11,4	
	11,5	39	- 0,19	11,31	
567	11,25	70	+ 0,38	11,63	11,71
	11,5	59	+ 0,15	11,65	
	12,46	20	- 0,60	11,86	
245	11,25	91	+ 0,99	12,24	12,12
	12,04	51	+ 0,01	12,05	
	12,46	29	- 0,38	12,08	

II. Salzfehler.

Unter Salzfehler versteht man ganz allgemein den Einfluß, den ein Gehalt an eigenen oder fremden Ionen auf die Lichtabsorption bzw. die Halbwertstufe eines Indikators ausübt; im weiteren Sinne tritt die Frage nach dem Salzfehler immer auf, wenn es sich um die pH-Messung

³ A. Thiel, Z. anorg. allg. Chem. 135, 1 (1924).

von nicht mehr sehr verdünnten Lösungen handelt; dieser Einfluß ist im folgenden untersucht worden.

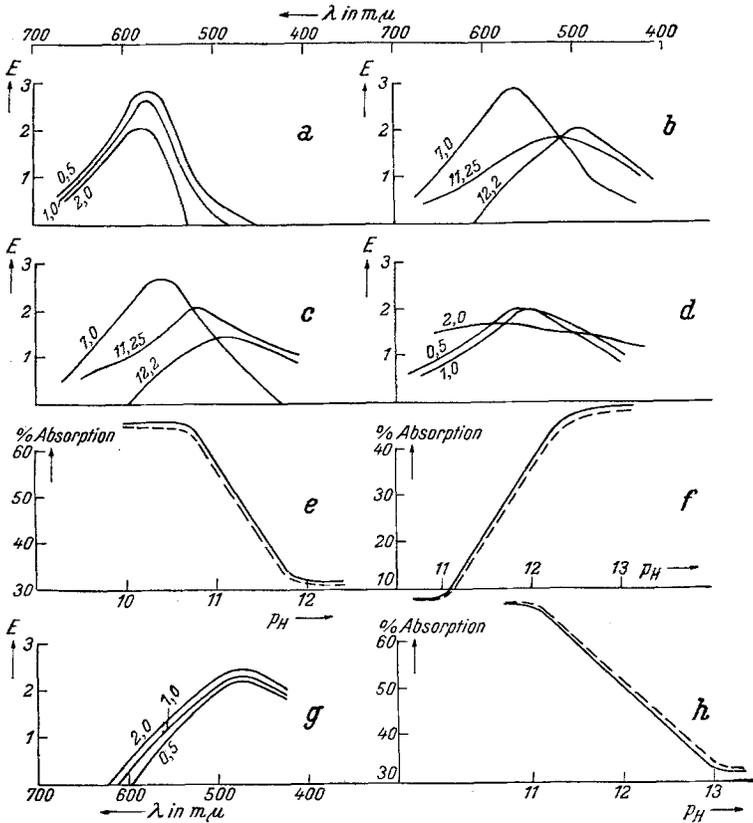


Abb. 2. Absorptionskurven in Abhängigkeit vom Salzzusatz.

	Indikator	pH	Norm. des NaCl
a)	247	7 — —	0,5 1 2
b)	247	7 11,25 12,2	0,5 — —
c)	247	7 11,25 12,2	— 1 —
d)	248	— 11,25 —	0,5 1 2
e)	248	Eichkurve: — bei Salzzus.: - - - -	
f)	567	Eichkurve: — bei Salzzus.: - - - -	
g)	245	13,0	0,5 1 2
h)	245	Eichkurve: — bei Salzzus.: - - - -	

Zu seiner Ermittlung wurde wieder der unter I beschriebene Weg eingeschlagen mit dem Unterschied, daß zusätzlich die einzelnen Iso-bathmen bei verschiedenem Salzgehalt aufgenommen wurden. Als Salz wurde NaCl verwendet (Versuche mit Na_2SO_4 , um den Einfluß der

Wertigkeit zu erfahren, gaben gegenüber NaCl praktisch keinen Unterschied, so daß auf weitere Messungen verzichtet wurde).

Da der Einfluß des Salzzusatzes auf die vier Indikatoren verschieden ist und man ohne seine nähere Kenntnis bei pH-Messungen zu völlig falschen Resultaten kommen kann, sei er kurz einzeln besprochen.

Indikator 247.

	pH	Norm. des NaCl	
	7	0,5	1 2
Untersuchte Isobathmen:	11,25	0,5	1 2
	12,2	0,5	1 2

Abb. 2a zeigt die Isobathmen bei $\text{pH} = 7^4$; es ist mit *zunehmendem Salzgehalt* bei gleichbleibendem Maximum der sauren Form eine *Verminderung von E* zu beobachten. Aus den Aufnahmen bei den anderen pH-Stufen geht ebenfalls eine Verminderung der Farbtüchtigkeit hervor, wobei aber zusätzlich das *Maximum der basischen Form* zu *niedrigeren Wellenlängen* verschoben wird. Trägt man wie in I die verschiedenen Isobathmen für *einen* Salzgehalt in ein Diagramm ein, so ergibt sich, daß Grenzkurve und Isobathmen sich nur noch bei 0,5 n Salz im isobestischen Punkt schneiden (Abb. 2b). Abb. 2c zeigt den völlig anomalen Kurvenverlauf bei 1 n NaCl. Die Verschiebung von $\text{pH}_{1/2}$ läßt sich somit nur für 0,5 n NaCl berechnen; Indikator 247 scheidet daher zur Messung stark salzhaltiger Lösungen aus.

Indikator 248.

	pH	Norm. des NaCl	
	7	0,5	1 2
Untersuchte Isobathmen:	11,25	0,5	1 2
	12,2	0,5	1 2

Als gemeinsame Eigenschaft bei verschiedenem pH zeigt 248 bei *erhöhtem Salzzusatz* ein *Ausblässen*. Die Absorptionsmaxima werden aber *nicht* verschoben. Interessant ist der Kurvenverlauf bei $\text{pH} = 11,25$ in 2 n NaCl (Abb. 2d); einen derart flachen Verlauf zeigen auch die anderen Absorptionskurven in der Nähe des Umschlagpunktes, besonders bei noch höherem Salzgehalt. Es wurden Lösungen bis zu 4 n NaCl untersucht. Während die Kurven von 0,5 bis 2 n NaCl alle durch einen isobestischen Punkt gehen und daher zur Bestimmung des Salzfehlers herangezogen werden können, haben Lösungen mit über 2 n Salzgehalt anomalen Kurvenverlauf und scheiden somit aus. $\text{pH}_{1/2}$ verschiebt sich

⁴ Soweit die Abbildungen nur graduelle Unterschiede zeigen, ist auf ihre Gesamtwiedergabe verzichtet; Originale in *O. Leberl*, Dissertation Wien 1949.

mit *wachsendem Salzgehalt* zu *tieferen Werten*, das heißt: die in salzhaltigen Lösungen gefundenen Werte sind um den Betrag der Verschiebung zu *erhöhen*. Diese Korrektur ist natürlich nur dann richtig, wenn es sich um eine subjektive (visuelle) pH-Bestimmung handelt; nur dabei wird ja das Mischungsverhältnis der beiden Grenzfarben und somit direkt α bzw. der Abstand der untersuchten Lösung von $\text{pH}_{1/2}$ gemessen. Bei Verwendung einer objektiven Messung der Absolutwerte der Extinktion ist das Vorzeichen der Korrektur nach anderen Gesichtspunkten zu bestimmen: Als Beispiel ist in Abb. 2e die Eichkurve von 248 mit dem *Lange*-Kolorimeter angeführt. 248 erleidet durch Salzzusatz eine Verminderung seiner Farbtüchtigkeit, das heißt es werden tiefere Extinktionswerte gefunden, als der Eichkurve entspricht. Tiefere Werte bedeuten aber größeres pH, somit ist hier eine *negative* Korrektur von rund $-0,03$ pH anzubringen.

Indikator 567.

	pH	Norm. des NaCl	
	7	0,5	1 2
Untersuchte Isobathmen:	11,5	0,5	1 2
	12,2	0,5	1 2
	13,0	0,5	1 2

Während die Farbtüchtigkeit der sauren Grenzkurve von 567 bei Salzzusatz erhöht wird, zeigen die Isobathmen bei höherem pH, ähnlich wie bei 248, ein Ausblässen. Die Isobathmen schneiden sich bis $\text{pH} = 13$ und 2 n NaCl in einem isosbestischen Punkt. $\text{pH}_{1/2}$ verschiebt sich mit *wachsendem Salzzusatz* zu *höheren Werten*. Bei visuellen pH-Bestimmungen sind die gefundenen pH-Werte um den Betrag der Verschiebung zu *erniedrigen*. Bei Verwendung des *Lange*-Kolorimeters ist das Vorzeichen der Korrektur umzukehren: Durch das Ausblässen werden wohl kleinere Absorptionswerte gefunden (Abb. 2f); kleinere Werte bedeuten aber nun kleineres pH, die Korrektur muß also *positiv* sein und beträgt im Mittel $+0,04$ pH.

Indikator 245.

	pH	Norm. des NaCl	
	7	0,5	1 2
Untersuchte Isobathmen:	11,25	0,5	1 2
	12,04	0,5	1 2
	13,0	0,5	1 2

245 zeigt bei *steigendem pH* und *steigendem Salzgehalt* ein *Ansteigen* der Farbtüchtigkeit (Abb. 2g); die Extinktionswerte bei $\text{pH} = 7$ bleiben etwa gleich. Isobathmen bis $\text{pH} = 13$ und 2 n NaCl schneiden sich in einem isosbestischen Punkt. $\text{pH}_{1/2}$ wird bei wachsendem Salzzusatz

zu tief gefunden, die visuelle Korrektur ist um den Betrag der Verschiebung *positiv*. Auch die Korrektur bei der objektiven pH-Messung im *Lange*-Kolorimeter ist *positiv*, da durch Erhöhung der Farbtüchtigkeit größere Absorptionswerte gefunden werden, als der Eichkurve entspricht (Abb. 2h); größere Werte bedeuten aber zu kleines pH; die notwendige Korrektur beträgt im Mittel + 0,05 pH.

Für besonders genaue Messungen an stark salzhaltigen Lösungen wird man eigene Eichkurven in Lösungen mit vergleichbaren Salzkonzentrationen aufnehmen müssen.

Tabelle 3 enthält die Halbwertstufen aller untersuchten Indikatoren, ohne und mit Salzzusatz und bei letzteren die anzuwendenden Korrekturen.

Tabelle 3. Halbwertstufen und Salzkorrektur.

Nr.	Indikator	Norm. des NaCl				Korrektur im <i>Lange</i> -Kolor.
		0,0	0,5	1,0	2,0	
247	Neutralblau R ...	11,22	—	—	—	—
248	Neutralblau B ...	11,29	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,19	— 0,03
567	Chromechtorange R	11,71	— 0,03	— 0,08	— 0,10	+ 0,04
245	Lanacylviolett ...	12,12	+ 0,07	+ 0,12	+ 0,22	+ 0,05
531	Carbazolgelb W ..	~ 13,7	—	—	—	—
617	Chlorantinlicht- blau GLN	~ 13,8	—	—	—	—
1015	Coelestinblau	~ 14,7	—	—	—	—

Zusammenfassung.

Im pH-Bereich 10 bis 15 wurden Halbwertstufen und Salzfehler für vier Indikatoren exakt, für drei weitere die Halbwertstufen graphisch aus den Isochromaten ermittelt.

Kinetische Untersuchung der Polymerisation des Vinylchlorids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Wir haben die Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids eingehend untersucht und geben im folgenden einen Überblick über unsere wichtigsten Ergebnisse. Eine ausführliche Veröffentlichung wird in Kürze erfolgen.