

Aziditätsskalen in wäßrigem 50 Masse-% Methanol

E. KOZÁKOVÁ und B. CSÉFALVAYOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Komenský-Universität, 816 50 Bratislava*

Eingegangen am 4. Oktober 1979

Zur Publikation angenommen am 20. Mai 1980

In verschiedenen Typen potentiometrischer Ketten mit Überführung wurden in der pH*-Arbeitsskala Pufferlösungen und Standards in wäßrigem 50 Masse-% Methanol gemessen. Es wurde die Kalibrierung der Meßkette auf einen im gemischten Lösungsmittel bereiteten pH*-Standard mit der Eichung auf den pH-Standard in Wasser verglichen. Die pH*-Werte aus den Arbeitsskalen wurden mit den aus den Konzentrations-Aziditätsskalen gewonnenen pH*-Werten verglichen. Aus den Messungen resultierte, daß die korrektesten Ergebnisse bei Aziditätsmessungen aus der pH*-Arbeitsskala in einer Kette gewonnen werden, deren Bezugs elektrode von der gemessenen Lösung durch eine im gegebenen Lösungsmittel bereitete Salzbrücke abgetrennt ist. Für die Kalibrierung der Meßkette ist die Verwendung eines pH*-Standards im entsprechenden Lösungsmittel geeignet.

Buffers and standards in aqueous 50 wt % methanol have been measured on the working pH* scale using various potentiometric bridged cells. The calibration of a standard cell vs. pH* standards prepared in the mixed solvent has been compared with the calibration vs. pH standard in water. The values extracted from the working pH* scales have been compared with pH* values obtained from the concentration acidity scale. It has been found that the most accurate results of acidity measurements can be obtained from the working pH* scale of a cell the reference electrode of which is separated from the solution under investigation by a salt bridge prepared in the respective solvent. The standard cell can be calibrated using a pH* standard in the same solvent.

В рабочей шкале рН* были измерены буферные растворы и стандарты в водном 50 вес. % метаноле в эдс цепях с переводом. Калибровка измерительной цепи по стандартном рН* в смешанном растворителе была сравнена с калибровкой по стандарту рН в воде. Значения рН* из рабочих шкал сравнивались со значениями, полученными из концентрационной шкалы кислотности. Из измерений вытекает, что наиболее правильные результаты измерения кислотности получаются из рабочей шкалы рН* в цепи, электрод сравнения которой отделен от измеряемого раствора соединительным мостиком приготовленным в данном растворителе. Для калибровки эдс цепи подходит стандарт рН* в соответствующем растворителе.

Für die Messung der Azidität in anderen als wäßrigen Medien werden für das gewählte Medium allein gültige sogenannte Standardskalen der Azidität verwendet. Die Standard-Aziditätsskalen können auf verschiedene Weisen realisiert werden [1]. Die Kommission der IUPAC für elektroanalytische Chemie [2] empfiehlt bei der Messung der Azidität im nichtwäßrigen Medium die Verwendung sogenannter pH^* -Arbeitsskalen (das Sternchen bedeutet den Standardzustand, der sich von einer unendlich verdünnten wäßrigen Lösung unterscheidet), die unter Verwendung einer nichtwäßrigen oder wäßrigen Standard-Pufferlösung realisiert werden können.

Einige Autoren benutzen für die Aziditätsmessung auch sogenannte Konzentrationsskalen von pmH oder pcH [3, 4]. Ziel dieser Arbeit ist ein Vergleich von aus Aziditätsskalen auf unterschiedliche Art und Weise gewonnenen Aziditätsmessungen in 50%igem Methanol.

Experimenteller Teil

Reinigung des Lösungsmittels und der Chemikalien

Methanol wurde nach einem in Arbeit [5] beschriebenen Verfahren gereinigt. Essigsäure wurde durch Ausfrieren und Destillieren gereinigt, Kaliumhydrogenphthalat, Kaliumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Dinatriumtetraborat, Bernsteinsäure und Natriumchlorid wurden durch Umkristallisieren aus wäßrigen Lösungen gereinigt [6]. Natriumazetat, 5,5'-Diäthylbarbitursäure und ihr Natriumsalz, Ammoniumoxalat und Natriumsukzinat wurden nach in der Monographie [7] angegebenen Verfahren gereinigt. Chlorwasserstoffsäure wurde durch zweifache Destillation gereinigt [6].

Verwendete Meßeinrichtungen

Elektroden

Silberchloridelektrode, auf thermal-elektrolytische Weise hergestellt [8] war von der Meßlösung durch eine mit gesättigtem KCl in 50%igem Methanol unter Zugabe einiger Kristalle AgCl gefüllten Salzbrücke abgetrennt;

kommerzielle Kalomelektrode der Fa. Radiometer K 401 ;

Wasserstoffelektrode mit Platinschwarz und mit Palladiumschwarz [5];

Glaselektrode der Fa. Radiometer G 202 B.

Die Messungen mit der Wasserstoff-Indikationselektrode wurden in einem Etanolgeäß des ČSMÚ, das auf Abb. 1 veranschaulicht ist, vorgenommen. In den Teil 2 des gereinigten Gefäßes wurde eine Glasschüssel mit festem KCl und AgCl untergebracht. Dieser Teil des Gefäßes wurde mit einer gesättigten KCl-Lösung in 50%igem Methanol aufgefüllt. In den Teil 1, der beim Auffüllen nicht mit Teil 2 in Verbindung stand, wurde die Meßlösung eingefüllt. In Teil 2 wurden die Silberchloridelektroden, in den mit Wasserstoff gesättigten Teil 1 die Wasserstoffelektroden eingetaucht. Das ganze Gefäß wurde in ein temperiertes

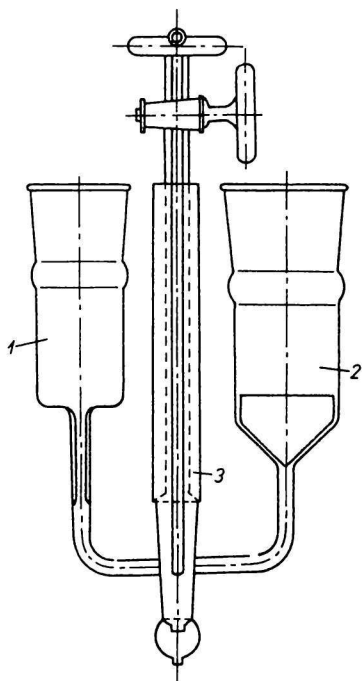


Abb. 1. Gefäß zur pH*-Messung mit Wasserstoffelektrode in einer Kette mit Überführung.

Bad eingetaucht, und nach dreißigminütiger Temperierung und Sättigung mit Wasserstoff wurde durch Öffnen des Hahns die Flüssigkeitsverbindung hergestellt. Die Werte der EMK wurden erst nach der Einstellung gemessen.

Die Messungen mit der Glas-Indikationselektrode wurden im temperierten 50 ml-Gefäß durchgeführt. Das gereinigte, trockene Gefäß wurde mit der Meßlösung gefüllt. Die Bezugslektrode wurde in eine Salzbrücke gelegt, die mit einer gesättigten KCl-Lösung in 50%igem Methanol und einigen AgCl-Kristallen angefüllt war. Die Salzbrücke war so konstruiert, daß die Verbindung mit der aufgezwungenen Diffusion sich im Schliff ausbildete. Die Bezugslektrode wurde zusammen mit der Salzbrücke in das Meßgefäß eingelegt. Die Glas-Indikationselektrode wurde 2 Stunden vor der Messung in die Meßlösung eingetaucht. Die Temperatur wurde bei einem Wert von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Die Werte der EMK wurden erst nach der Einstellung gemessen.

Benutzte Geräte

Für die Messung der EMK mit der Wasserstoff-Indikationselektrode wurde der Integrations-Ziffern-Voltmeter MT 100 n. p. Metra Blansko benutzt.

Reiner Wasserstoff wurde aus dem Generator General Electric gewonnen.

Zur Einhaltung einer konstanten Temperatur wurde der Thermostat U 10 verwendet.

Bei Messungen der EMK mit einer Glas-Indikationselektrode wurde der Digital-pH-Meter pHM-64 Radiometer benutzt und die Messungen wurden sowohl in der pH-Skala als auch in der mV-Skala des Geräts vorgenommen.

Benutzte Meßketten

Kette A:

Pt, H₂ | Lösung X oder S || gesättigtes KCl in 50% CH₃OH | AgCl, Ag.

Kette B:

Glaselektrode | Lösung X oder S || gesättigtes KCl in 50% CH₃OH | AgCl, Ag.

Kette C:

Glaselektrode | Lösung X oder S || gesättigtes KCl in H₂O | Hg₂Cl₂, Hg.*Benutzte Beziehungen für die Errechnung des pH**

Für die Errechnung der pH*-Werte, die die Approximation der $p a_{\text{H}^+}^*$ -Werte in 50%igem Methanol (Standardzustand) aus der Arbeitsskala sind, wurde folgende Beziehung benutzt:

$$\text{pH}^*(\text{X}) = \text{pH}^*(\text{S}) + \frac{(E_{\text{x}} - E_{\text{s}})}{2,3 RT} \quad (1)$$

$\text{pH}^*(\text{S})$ ist der pH* der Standard-Pufferlösung in 50%igem Methanol, E_{x} ist die EMK der Kette mit unbekannter Lösung in 50%igem Methanol, E_{s} ist die EMK der Kette mit der Standard-Pufferlösung in 50%igem Methanol.

Die Werte „pH(X)“ wurden auf die Werte $\text{pH}^*(\text{X})$ mit Hilfe der Beziehung

$$\text{pH}^*(\text{X}) = \text{„pH(X)}“ - \delta \quad (2)$$

umgerechnet.

In der Konzentrationsskala des pmH wurden für die Errechnung der pmH-Werte die Beziehungen

$$E = E' + 59,16 \log [\text{H}^+] + j [\text{H}^+] \quad (3)$$

benutzt. E' ist das formale Potential der Kette, das durch lineare Regression der modifizierten Beziehung (3) vor jeder Messung gewonnen wird. Der Richtungskoeffizient der Abhängigkeit $\text{EMK} = f([\text{H}^+])$ ist der Wert j . Für die Messung der Werte E' und j in Beziehung (3) werden Lösungen von HCl in 50%igem Methanol mit abgestufter Konzentration, aber konstanter Ionenstärke $I_{\text{m}} = 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ benutzt. Die Konzentration des HCl variierte in einer Spanne von $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$. Für die Regulierung der Ionenstärke wurde NaCl benutzt. Die Werte $[\text{H}^+]$ für Lösung X in 50%igem Methanol wurden aus der Beziehung

$$[\text{H}^+] = 10^{\frac{E - E'}{59,16}} \quad (4)$$

errechnet, wobei der Anteil $j [\text{H}^+]$ vernachlässigt wird.

Aus dem bekannten Wert $[\text{H}^+]$ wurden die Werte pmH errechnet und aus ihnen die Werte $\text{pH}^*(\text{X})$ nach den Beziehungen

Tabelle 1. Vergleich der Kalibrierung in der Arbeitsskala des pH* bei Messungen in Kette B mit unterschiedlichen Standards in 50%igem Methanol

Pufferlösung mol kg ⁻¹	Gemessen in mV-Skala		Gemessen in pH-Skala	Definierte Werte pH [#]
	pH* S ₁	pH* S ₂	pH* S ₂	
0,01 (H ₂ C ₂ O ₄ + NH ₄ HC ₂ O ₄)	2,49 ± 0,02	2,46 ± 0,01	2,47	2,47 [9]
0,05 (NaHC ₄ H ₄ O ₄ + NaCl)	5,65 ± 0,01	5,64 ± 0,01	5,63	5,66 [10]
0,025 KHC ₈ H ₄ O ₄	5,28 ± 0,03	5,24 ± 0,02	5,22	—
0,02 (KH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ + NaCl)	7,96 ± 0,04	7,96 ± 0,04	7,94	8,06 [10]
0,02 (HDEB + DEBNa)	8,67 ± 0,03	8,63 ± 0,02	8,64	—
0,03 (CH ₃ COOH + CH ₃ COONa + NaCl)	—	5,51 ± 0,03	5,49	5,52 [5]
0,01 Na ₂ B ₄ O ₇ + 0,02 NaCl	9,33 ± 0,02	—	—	9,30 [5]

S₁ — 0,03 mol kg⁻¹ (CH₃COOH + CH₃COONa + NaCl); S₂ — 0,01 mol kg⁻¹ Na₂B₄O₇ + 0,02 mol kg⁻¹ NaCl.
HDEB — 5,5'-Diäthylbarbitursäure, DEBNa — Natriumsalz der 5,5'-Diäthylbarbitursäure.

Tabelle 2. Vergleich verschiedener Arten der pH*-Messung in 50%igem Methanol bei 25°C

Pufferlösung mol kg ⁻¹	I _m	Arbeitsskala des pH*			Arbeitsskala des pH*	Konzentrationskala des pH*		Definierte Werte pH [#]	
		Nichtwäßrige Standards				Wäßriger Standard	HCl-Standards		
		Kette A pH*	Kette B pH*	Kette C pH*			pH		pH* = pmH - - log γ _{H⁺}
0,01 (H ₂ C ₂ O ₄ + NH ₄ HC ₂ O ₄)	0,01	2,49	2,46 ± 0,04	2,60 ± 0,05	2,44	2,26	2,42	2,47 [9]	
0,05 (NaHC ₄ H ₄ O ₄ + NaCl)	0,10	5,63	5,65 ± 0,02	5,66 ± 0,11	5,68	5,52	5,68	5,66 [10]	
0,025 KHC ₈ H ₄ O ₄	0,025	5,20	5,25 ± 0,05	5,25 ± 0,10	5,18	5,06	5,16	—	
0,025 KHC ₈ H ₄ O ₄ + 0,075 NaCl	0,10	—	5,20 ± 0,04	5,10 ± 0,10	—	4,81	5,10	—	
0,02 (KH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ + NaCl)	0,10	8,01	7,96 ± 0,04	7,96 ± 0,11	7,79	7,63	7,79	8,06 [10]	
0,02 (HDEB + DEBNa)	0,02	—	8,65 ± 0,03	8,65 ± 0,07	8,63	—	—	—	
0,01 Na ₂ B ₄ O ₇ + 0,02 NaCl	0,04	—	9,33 ± 0,04	9,36 ± 0,08	9,37	9,19	9,28	9,30 [5]	
0,01 Na ₂ B ₄ O ₇	0,02	—	9,28 ± 0,04	9,40 ± 0,06	9,29	9,07	9,20	9,25 [5]	
0,03 (CH ₃ COOH + CH ₃ COONa + NaCl)	0,06	—	5,51 ± 0,02	5,49 ± 0,05	5,44	5,24	5,39	5,52 [5]	

$$pmH = -\log [H^+] \quad (5)$$

$$pH^*(X) = pmH - \log \gamma_{H^+}^* \quad (6)$$

Für die Ausrechnung der Werte $\log \gamma_{H^+}^*$ in 50%igem Methanol wurde die für 50%igen Methanol modifizierte Debye—Hückelsche Beziehung benutzt

$$-\log \gamma_{H^+}^* = \frac{A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} \quad (7)$$

wobei als Parameter a der Wert $a = 4,56 \cdot 10^{-10}$ m [11] gewählt wurde.

Die Zusammensetzung der Standardlösungen und der Meßlösungen X in 50%igem Methanol wird in den Tabellen 1 und 2 angeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Beim Vergleich der Aziditätsskalen in 50%igem Methanol gingen wir von Beziehungen und Definitionen aus, die ausführlicher in Arbeit [1] und im experimentellen Teil dieser Arbeit dargelegt sind.

In Kette B wurde die innere Übereinstimmung der pH^* -Arbeitsskala durch Justierung mit zwei unterschiedlichen Standards geprüft. Als Standards wurden der Azetat-Standard (S_1) mit Zugabe von NaCl $pH^*(S) = 5,52$ und Tetraborat-Standard (S_2) mit NaCl-Zugabe $pH^*(S) = 9,30$ gewählt. Die Werte $pH^*(S)$ der angegebenen Standards wurden der Arbeit [5] entnommen. Die bei diesen Messungen erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Kalibrierung mit Tetraborat-Pufferlösung reproduzierbarer ist als jene mit Azetatpuffer, aber bei beiden Standards ist sie in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den definierten Werten.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse dreier Arten Kalibrierung in 50%igem Methanol angegeben, die statistisch mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% erarbeitet sind. Die Messungen in Kette A dienten der Bestätigung der korrekten Funktion der Glaselektrode im gegebenen Medium. Es wurden lediglich 2 Messungen durchgeführt, deshalb wurden sie nicht statistisch verarbeitet. Die Werte in den Ketten B, C sind der Durchschnitt aus 5 Messungen. Bei der zweiten Art der Kalibrierung werden die angeführten Werte $pH^*(X)$ aus den in Kette C für eine wäßrige Standard-Pufferlösung (Phosphat-Pufferlösung mit dem Wert pH 6,865) gemessenen Werten „ $pH(X)$ “ gewonnen. Die gemessenen Werte „ $pH(X)$ “ werden mit Hilfe des Korrekturfaktors δ auf die Werte $pH^*(X)$ umgerechnet. Für 50%igen Methanol ist nach Literaturangaben [11] $\delta = 0,13$. Die Werte pmH und $pH^*(X)$ werden bei der dritten Art der Justierung aus der Konzentrationsskala durch Messung in Kette C ermittelt. Die Werte E^f , j und des durch Messen in der Konzentrationsskala gewonnenen Korrelationskoeffizienten waren folgende: $E^f = 352,257$ mV, $j = 9621,45$, Korrelationskoeffizient $r = 0,8893$.

Die letzte Kolonne in Tabelle 2 beinhaltet Angaben aus definierten Messungen (Messungen in Kette ohne Überführung), soweit sie für die gegebene Pufferlösung durchgeführt worden waren.

Durch Vergleich der drei Kalibrierungsarten in gemischten Medien kann man zu folgenden Schlußfolgerungen gelangen:

Die erste Meßart in der pH^* -Arbeitsskala wurde mit einem nichtwäßrigen Standard durchgeführt, wobei die Messungen in Kette A, B und C vorgenommen wurden. Die Messungen in Kette B weisen eine geringere Streuung auf — sie sind reproduzierbarer als in Kette C. Die Werte pH^* sind in dieser Kette (B) im Vergleich mit den definierten Werten am korrektesten. Außerdem stellt sich in Kette C das Potential schwerer auf einen konstanten Wert ein. Wir verfolgten die Einstellung des Potentials in Abhängigkeit von der Zeit bei zwei Pufferlösungen, bei der Diäthylbarbiturat- und der Tetraborat-Pufferlösung in Kette B wie auch in Kette C. In Kette C erzielten wir sogar nach 75 Minuten keine vollkommene Einstellung des Potentialwertes. Die Reproduzierbarkeit der Messung in Kette B beträgt $\pm 0,02$ bis $\pm 0,05$ pH^* -Einheiten, während sie in Kette C $\pm 0,05$ bis $\pm 0,10$ pH^* -Einheiten beträgt. Diese Tatsache erklären wir uns mit einem größeren Wert des Diffusionspotentials in Kette C, der durch die Berührung zweier verschiedener Medien (Wasser und 50%iges Methanol) verursacht wird.

Die zweite Art der pH^* -Messung wurde mit Hilfe des Korrekturfaktors δ in Kette C verwirklicht. Die hier gewonnenen Werte sind nur eine grobe Schätzung des richtigen Wertes, da hier zwei Fehler geltend werden: der große und nicht konstante Wert E_j an der Grenze zweier Lösungsmittel und die große Veränderung des Wertes des asymmetrischen Potentials der Glaselektrode, die mit einem wäßrigen Standard kalibriert und dann zur Messung in einem gemischten Lösungsmittel benutzt wurde. Diese Art ist für Messungen vorteilhaft, wo geringere Genauigkeit erforderlich ist. Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm 0,10$ pH.

Die dritte Art der pH^* -Messung in der Konzentrationsskala pmH oder pCH kann dann vorteilhaft angewandt werden, wenn Standards $\text{pH}^*(S)$ nicht zugänglich sind und wenn die Werte δ für das gegebene Lösungsmittel nicht bekannt sind. Es muß hier bei konstanter Ionenstärke sowohl bei den Standard- als auch bei den Meßlösungen gearbeitet werden. Kalibrierungslösungen sind unterschiedlich konzentrierte Lösungen im gegebenen Lösungsmittel. Die Genauigkeit der Messung ist annähernd gleich wie bei pH^* -Messungen mit Hilfe des Korrekturfaktors δ .

Literatur

1. Stránský, Z. und Kozáková, E., *Chem. Listy* 73, 337 (1979).
2. Bates, R. G., *IUPAC Int. Bull.*, No. 26, 50 (1966).
3. Biedermann, G. und Sillén, L. G., *Ark. Kemi* 5, 425 (1952).
4. Zikolov, P. und Budevsky, O., *Talanta* 20, 487 (1973).

5. Kozáková, E., Cséfalvayová, B. und Thurzo, A., *Chem. Zvesti* 34, 158 (1980).
6. Čihalík, J., Dvořák, J. und Suk, V., *Příručka měření pH*. (Handbuch der pH-Messungen.) Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1975.
7. Perrin, D. D. und Dempsey, B., *Buffers for pH and Metal Ion Control*. Chapman and Hall Laboratory Manuals, London 1974.
8. Bates, R. G., *Determination of pH Theory and Practice*. (Russische Übersetzung.) S. 248. Chimija, Leningrad 1972.
9. De Ligny, C. L., Luykx, P. F. M., Rehbach, M. und Wieneke, A. A., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79, 713 (1960).
10. Paabo, M., Robinson, R. A. und Bates, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 415 (1965).
11. Bates, R. G., Paabo, M. und Robinson, R. A., *J. Phys. Chem.* 67, 183 (1963).

Übersetzt von A. Muchová