

Potentiometrie*

Theorie der Potentiometrie

Von G. SCHWARZENBACH

Chemisches Institut der Universität Zürich

Jede Grenzfläche zwischen zwei Phasen besitzt im allgemeinen eine elektrische Aufladung. Der Chemiker, insbesondere der analytische Chemiker, interessiert sich für solche Potentialdifferenzen, wenn diese in einfacher Beziehung zu der Konzentration eines ihn interessierenden Bestandteiles in einer der beiden Phasen stehen. Die andere Phase kann dann nämlich als Analysator oder als Indikator dienen und wird Elektrode genannt.

A. Direkt ansprechende Elektroden. Nach NERNST¹ soll jedes Metall, das wir in eine Lösung tauchen, auf seine eigenen Ionen in dieser Lösung ansprechen. Dieser Aussage liegt die Annahme zugrunde, daß die Phasengrenze Metall/Lösung für die Metallionen permeabel ist. An der Metalloberfläche sind dann zwei Phasen miteinander in Berührung, welche dieselben Teilchen (die Metallionen) in unterschiedlicher Aktivität enthalten, so daß es zum Ausgleich kommen muß, was deshalb eine elektrische Potentialdifferenz E erzeugt, weil die Teilchen geladen sind. Eine einfache thermodynamische Überlegung zeigt, daß E der folgenden Gleichung (1) gehorcht:

$$E = \pi + \frac{RT}{nF} \ln (M^{+n}) \quad (1)$$

π = Normalpotential, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, F = FARADAYSche Zahl, n = Ionenladung, (M^{+n}) = Ionenaktivität in der Lösung.

Die Praxis zeigt nun aber, daß nur sehr wenige Metalle sich so einfach verhalten. Ideal sind in dieser Beziehung vor allem Silber und Quecksilber. Das Potential solcher Elektroden stellt sich rasch ein, ist eindeutig definiert, nicht polarisierbar und zeigt über enorme Konzentrationsbereiche die von der NERNSTschen Gleichung (1) geforderte Abhängigkeit von der Metallionenaktivität. Aus diesem Grunde dienen Silber und Quecksilber immer wieder als Referenzelektroden (z. B. die Kalomelektrode).

Eine zweite Gruppe von Metallen verhält sich ebenfalls der Theorie entsprechend, wenn man nicht zu hohe Anforderungen an die Genauigkeit stellt, nämlich Cu, Cd,

Zn und Pb, besonders wenn man deren Amalgame als Elektroden verwendet. Allerdings ist die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials nach Gleichung (1) nicht für so weite Konzentrationsbereiche gültig². Schon sehr schwierig gestalten sich aber Potentialmessungen mit Elektroden aus Fe, Co, Ni, Sn. Elektroden aus Al, Cr, Sb, Bi, W, Mo, Pt, Au sind völlig unbrauchbar zur Bestimmung der Konzentration von Ionen dieser Metalle. Solche Elektroden sprechen viel mehr auf das pH an als auf ihre eigenen Ionen.

Glücklicherweise gibt es eine Elektrode, welche thermodynamisch richtig auf die Wasserstoffionen anspricht, nämlich eine Lösung von Wasserstoffgas in Platin oder Palladium, die sogenannte Wasserstoffelektrode. Ihr Potential stellt sich rasch ein und zeigt die geforderte Abhängigkeit vom pH und vom Wasserstoffdruck. Polarisationsversuche zeigen, daß es sich um ein richtiges Gleichgewichtspotential handelt, welches uns die freie Energie der Reaktion: $H_2 \rightleftharpoons 2 H^+$ liefert. Die Wasserstoffelektrode ist die einzige auf pH ansprechende Elektrode, welche den thermodynamischen Erfordernissen in jeder Beziehung genügt, und sie ist deshalb die Basis für alle pH-Messungen.

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß es trotz der idealen Eigenschaften der Wasserstoffelektrode auch mit ihr nicht gelingt, absolute Werte der Aktivität oder Konzentration der Wasserstoffionen in einer beliebigen Lösung genau zu messen, weil das Potential an der flüssig-flüssigen Phasengrenze beim Kontakt mit der Lösung der Referenzelektrode unbestimmt bleibt. Deshalb ist der pH-Wert eine konventionell zu bestimmende Größe³, deren physikalische Bedeutung nicht genau festliegt. An diesem Umstand trägt aber die Elektrode keine Schuld, denn die Unmöglichkeit der Bestimmung der Aktivität eines einzelnen Ions ist prinzipieller Natur². Die Abweichung des pH-Wertes, der aus dem Potential einer Wasserstoffelektrode in der üblichen Art und Weise berechnet wird (Gleichung 1) von der Größe $-\lg (H^+)$ ist aber wegen der Kleinheit der Flüssigkeitspotentiale nicht groß.

* Die folgenden drei Referate wurden anlässlich des am 25. November 1950 in Zürich vom Schweizerischen Chemiker-Verband durchgeführten Kurses für Potentiometrie gehalten.

¹ W. NERNST, Z. physik. Chem. 2, 613 (1888).

² H. S. HARNED und B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New York 1943.

³ G. KORTÜM, Z. Elektrochem. 48, 145 (1942).

Anders ist es hingegen, wenn pH-Werte von nicht-wässrigen Lösungen mit den üblichen Anordnungen potentiometrisch gemessen werden. Es ist dann unmöglich, die physikalische Bedeutung des Meßwertes auch nur ungefähr anzugehen. Eine Wasserstoffelektrode spricht zwar auch in Eisessig, Alkohol oder Äthylen-diamin (= en) auf die Protonenaktivität an. Aber der Träger des Protons ist hier ja nicht mehr das Ion H_3O^+ wie in Wasser, sondern die Ionen $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$, ROH_2^+ , Hen^+ usw. Das erste von diesen Partikeln ist ein viel stärkerer und das letzte ein viel schwächerer Protonendonator als das Oxoniumion wässriger Lösungen. Das Potential der Elektrode wird also in Eisessig viel positiver (entsprechend einem tiefen, sogar negativen pH-Wert) und in der Aminlösung viel negativer (entsprechend einem hohen, eventuell sogar weit über 14 liegenden pH-Wert) sein als in Wasser. Die große Schwierigkeit bietet aber wieder das Flüssigkeitspotential, welches im Falle des Kontaktes von nichtwässrigen und wässrigen Lösungen sehr groß sein kann⁴. Trotz dieser Unsicherheiten kann das Potential einer Wasserstoffelektrode (oder einer andern auf pH ansprechenden Elektrode) auch in nichtwässrigen Lösungen als Indikator bei potentiometrischen Titrations dienen.

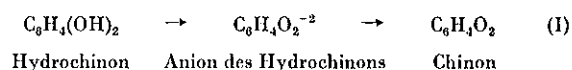
B. Redoxpotentiale. Bei den bisher besprochenen Elektroden nimmt diese selbst, mit ihrer Substanz, am Elektrodenvorgang teil. Beide Stufen des potentialbildenden Reduktions-Oxydationsvorganges können sich aber auch in Lösung befinden und die Elektrode nur zur Ableitung der Elektronen dienen. Man spricht dann vom Redoxpotential. Als Elektrode kann irgendein leitendes inertes Material dienen. Gewöhnlich bedient man sich eines blanken Gold- oder Platinbleches. Die Thermodynamik liefert für das Potential einer solchen Elektrode die folgende Gleichung (2):

$$E = \pi + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})} \quad (2)$$

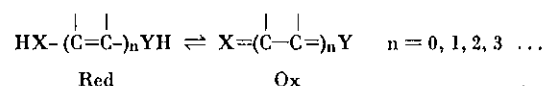
n = Anzahl der Oxydationsäquivalente, die benötigt werden, um Red in Ox überzuführen. (Ox) bzw. (Red) = Aktivität der oxydierten bzw. reduzierten Form.

Unter den vielen Reduktions- bzw. Oxydationsvorgängen sind allerdings nur wenige elektroaktiv, d. h. nur wenige erzeugen an einer inerten Elektrode ein definiertes Potential. Dies ist gewöhnlich dann der Fall, wenn sich die beiden Stufen Ox und Red nur durch die Elektronen voneinander unterscheiden, wie z. B. bei den Systemen $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$; $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$. Unterscheiden sich die beiden Stufen noch anderweitig, wie bei den Systemen $\text{SO}_4^{-2}/\text{SO}_3^{-2}$; $\text{SnCl}_6^{-2}/\text{Sn}^{+2}$; Chinon/Hydrochinon, so besteht die Oxydation nicht nur in einer Entfernung von Elektronen, sondern sie setzt sich aus dieser und einem zweiten Teilprozeß zusammen. Ein derartiges System wird nur dann elektroaktiv sein,

wenn dieser zweite Teilprozeß ein nach beiden Seiten rasch verlaufender Gleichgewichtsvorgang ist, was z. B. beim System Sulfat/Sulfid nicht zutrifft, wohl aber beim 4- und 2wertigen Zinn in salzsaurer Lösung, da Bildung und Zerfall der Chlorokomplexe rasch verlaufen. Bei den organischen Redoxsystemen besteht der neben der Elektronenübertragung notwendige Teilprozeß in der Regel in der Abspaltung oder Anlagerung von Protonen, wie im dritten der oben angeführten Beispiele:



Die organischen Systeme sind dann elektroaktiv, wenn die bei der Oxydation zu entfernenden Wasserstoffatome nicht an Kohlenstoff sitzen, sondern an N oder noch besser an O. So kommen wir zu der folgenden allgemeinen Formel für ein elektroaktives organisches System:



wobei X und Y Sauerstoff oder Stickstoff sein können. Sämtliche der vielen elektroaktiven Systeme, bei denen es sich besonders oft um den Übergang eines Farbstoffes in den entsprechenden Leukokörper handelt, gehorchen dieser Regel.

C. Indirekt ansprechende Elektroden. Für die als Analyser oder Indikator dienenden Elektroden werden also in der Praxis nur ganz wenige Metalle verwendet. Die Hauptrolle spielen Silber und Platin. Mit Hilfe eines Kunstgriffes können diese Metalle nun aber auch zum Ansprechen auf andere als ihre eigenen Ionen gebracht werden.

Belegt man z. B. einen Silberdraht oberflächlich mit $\{\text{AgCl}\}$, so spricht er auf Chlorionen an, oder belegt man ihn mit $\{\text{AgJ}\}$, so ist sein Potential von der Konzentration der Jodionen in einer Lösung abhängig. Das kommt davon her, daß nach dem Gesetz vom Löslichkeitsprodukt die Aktivität der Silberionen bei Anwesenheit von schwerlöslichem Silbersalz $\{\text{Agx}\}$ umgekehrt proportional der Aktivität (x^-) sein muß. Ein mit Silbersulfid belegter Silberdraht (HEPAR-Reaktion) spricht auf Sulfidion an und kann infolgedessen als Indikator bei Sulfidfällungen verschiedenster Metalle dienen.

Man kann eine Elektrode auch über zwei verschiedene schwerlösliche Salze auf eine interessierende Ionensorte zum Ansprechen bringen. So sind Elektroden geschaffen worden, welche die Calciumionen anzeigen. Man bedient sich hierzu z. B. einer Cadmiumelektrode in der Aufschlämmung von sowohl Cadmium- als auch Calciumoxalat. Eine Erhöhung der Aktivität von (Ca^{+2}) bringt dann über das Löslichkeitsprodukt von Ca-oxalat die Aktivität (Ox^{-2}) zum Sinken und hat wegen der Gültig-

⁴ G. SCHWARZENBACH, Helv. Chim. Acta 13, 896 (1930).

keit des Löslichkeitsproduktes von Cadmiumoxalat eine Steigung von (Cd^{+2}) und damit des Potentials zur Folge⁵.

Eine wichtige indirekt ansprechende Elektrode ist die Chinhydron-Elektrode. Das inerte Metall spricht zunächst auf das Aktivitätsverhältnis von Chinon und Hydrochinon an, d. h. auf die beiden Teilchen, die sich nur durch zwei Elektronen voneinander unterscheiden. Das Hydrochinon befindet sich aber im Gleichgewicht mit dem Hydrochinon selbst, und dieses Gleichgewicht ist natürlich pH-abhängig. Eine Kombination von Gleichung (2) mit dem Massenwirkungsausdruck von Gleichung (1) liefert dann:

$$E = \pi + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{Chinon})}{(\text{Hydrochinon})} + \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+) \quad (3)$$

Wenn man also das Aktivitätsverhältnis von Chinon und Hydrochinon konstant hält, was durch Sättigen der Lösung mit Chinhydron gemacht wird, so zeigt das Potential dieselbe Abhängigkeit vom pH-Wert wie eine Wasserstoffelektrode. Das ist aber nur bis etwa $\text{pH} = 9$ der Fall, da oberhalb dieses Wertes merkliche Mengen des Hydrochinons versalzt vorliegen.

In ähnlicher Weise wie auf Wasserstoffionen können Redoxpotentiale auch auf andere Ionen zum Ansprechen gebracht werden, z. B. das Potential $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ auf Fluoridionen bei der Titration von Al oder Mg mit Fluorid als Maßlösung⁶ oder das Potential $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ auf Zinkionen bei der Fällungstiteration von Zink.

D. Empirische Elektroden wollen wir solche Elektroden nennen, bei denen der das Potential bedingende Vorgang nicht bekannt ist. Solche Elektroden werden besonders oft für die pH-Messung verwendet, da die Wasserstoffelektrode für die Praxis allerlei Nachteile besitzt. Vor allem kann sie nicht angewandt werden, wenn die zu untersuchende Lösung reduzierbare oder flüchtige Stoffe enthält, wie das bei biologischen Lösungen fast stets der Fall ist. Derartige empirische Elektroden sind die Antimon-, Wolfram- und Tellurelektrode. Die wichtigste unter ihnen ist die Glaselektrode, die vor allem auf Grund der erstmaligen Beobachtung von HABER und KLEMENSIEWICZ⁷ für medizinische Zwecke zu einem Präzisionsinstrument entwickelt worden ist⁸.

⁵ M. LE BLANC und O. HARNAPP, Z. physik. Chem. 166, 321 (1933).

⁶ W. D. TREADWELL, Helv. Chim. Acta 13, 500 (1930).

⁷ s. L. KRATZ, Die Glaselektrode und ihre Anwendungen, Steinkopff, 1950.

⁸ M. DOLE, The Glasselectrode, New York 1941.

Die Thermodynamik kann gar keine Auskunft über das Verhalten empirischer Elektroden geben. Empirisch mußte die beste Glassorte aufgefunden werden, und jede einzelne Glaselektrode muß immer wieder geprüft werden, ob sie noch richtig anspricht, wobei Pufferlösungen verwendet werden, die mit Hilfe der Wasserstoffelektrode ausgemessen wurden.

E. Die potentiometrische Titration verwendet die erwähnten Elektroden als Indikatoren zur Ermittlung der Äquivalentspunkte, die stets daran erkannt werden, daß der Differentialquotient dE/da (a = Menge Maßlösung) ein Maximum durchläuft⁹. Nur bei ohnehin schwer zu verwertenden schwachen Potentialsprüfungen kommt es vor, daß dieser nicht genau mit dem Äquivalentspunkt zusammenfällt¹⁰.

Besonders viele Titrations können mit pH-Elektroden ausgeführt werden, nämlich alle alkali- und azidimetrischen Bestimmungen, sowie viele komplexometrische Titrations¹¹ und Bestimmungen von Aldehyden und Ketonen, die mit Sulfit, Hydroxylamin oder Ammoniumsalzen reagieren, wobei äquivalente Mengen Säure oder Base produziert werden. Sehr schwache Basen (Basizitätskonstante $< 10^{-10}$), die in Wasser nicht mehr titrierbar sind, können in Eisessig oder einem anderen stark aziden Lösungsmittel zur Titration gebracht werden¹². Für besonders schwache Säuren, wie Phenole, kann Äthylendiamin als Lösungsmittel verwendet werden¹³. Ja sogar Alkohole können als Säure mit Lithiumaluminiumhydrid in der Maßlösung titriert werden¹⁴.

Blanke Gold- oder Platinelektroden dienen bei einer Unzahl von oxydimetrischen und reduktometrischen Titrations als Indikator. Bei der Überlagerung von Komplexgleichgewichten und Fällungsgleichgewichten auf ein Redoxgleichgewicht sprechen inerte Elektroden auch auf andere Reaktionen an⁶. Eine derartige Titration ist auch die Titration von Wasser nach KARL FISCHER¹⁵.

Zahllos sind auch die Fälle der Verwendung von Silber-Elektroden sowie Silberhalogenid- oder Silbersulfidelektroden.

⁹ Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch in der Schweiz unter W. D. TREADWELL um 1920 Pionierarbeit auf dem Gebiete der potentiometrischen Titration geleistet worden ist, Helv. Chim. Acta 2, 672, 680 (1919), 8, 89 (1925).

¹⁰ S. KILPI, Z. physik. Chem. 172, 277 (1935), 174, 441 (1935).

¹¹ G. SCHWARZENBACH und W. BIEDERMANN, Helv. Chim. Acta 31, 331, 456, 459 (1948).

¹² M. L. MOSS und Mitarbeiter, Anal. Chem. 20, 784 (1948).

¹³ C. J. LINTNER und Mitarbeiter, Anal. Chem. 22, 534 (1950).

¹⁴ G. F. NADEAU und L. E. BRANCHEN, Amer. Chem. Soc. 57, 1363 (1935); J. S. FRITZ, Anal. Chem. 22, 1028 (1950).

¹⁵ J. MITCHELL und D. M. SMITH, Aquametrie, New York 1948.