

Der pH-Wert als Aziditätsmaß

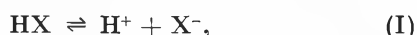
Von K. SCHWABE

Institut für Elektrochemie der Technischen Hochschule Dresden

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum 60. Geburtstag

A. Der Aziditätsbegriff

Der pH-Wert wird heute allgemein benutzt, um in flüssigen oder auch pastösen Medien die Säureeigenschaften, die «Azidität», anzugeben. Wir verstehen dabei also unter der Azidität den mehr oder weniger sauren Charakter des betreffenden Mediums. Manchmal spricht man auch von der Azidität einer Säure und meint damit ihr Dissoziationsvermögen:



das man im Prinzip durch die entsprechende Dissoziationskonstante ausdrücken kann. Tatsächlich kann man allerdings diese Konstante nicht messen, sondern nur



wo B ein Protonenakzeptor, z. B. Wasser, ist. Mithin hängt die Azidität einer Säure vom Lösungsmittel ab. F. ARNDT¹ nennt diese Azidität mit $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ statische Azidität im Gegensatz zur dynamischen Azidität, als die er die Geschwindigkeitskonstante der Protonenabgabe durch die Säure HX nach (II) definiert, wobei er als Protonenakzeptor (B) in erster Linie Diazomethan verwendet. Durch den pH-Wert kann nur die Azidität eines Mediums angegeben werden, die natürlich durch den verschiedenen Gehalt an Säuren und ihre Dissoziationskonstanten bestimmt wird. Dabei müssen wir aber noch festlegen, was wir unter einer Säure verstehen wollen.

Bereits 1786 hat GUYTON DE MORVEAU gesagt:

«La définition de l'acide est à vrai dire la clef de la chimie»,

aber einen wirklichen «Passe-partout» hat man wohl noch nicht gefunden. Von den verschiedenen Definitionen² für Säuren seien hier nur drei genannt:

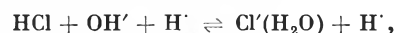
1. Die Definition von ARRHENIUS bezieht sich nur auf wäßrige Lösungen und bezeichnet eine Säure als einen Stoff, der Wasserstoffionen liefert, eine Base als einen Stoff, der Hydroxylionen liefert.

Dabei sind im Sinne unserer heutigen Auffassung unter Wasserstoffionen hydratisierte Protonen und unter Hydroxylionen ebenfalls hydratisierte OH^- zu verstehen.

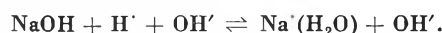
¹ Abh. braunschweig. wiss. Ges. 8 (1956) 1–15.

² Vgl. z. B. W. F. LUDER und S. ZUFFANTI, *The Electronic Theory of Acids and Bases*, J. Wiley & Sons, New York 1951.

HCl ist eine Säure, weil er mit Wasser H^+ liefert, NaOH ist eine Base, weil sie mit Wasser OH^- liefert, dabei können wir nicht entscheiden, ob dieser Vorgang darin besteht, daß HCl in H_3O^+ und Cl^- aufspaltet oder ob



d. h. der Chlorwasserstoff sich mit den Ionen des Wassers umsetzt, bzw.



In jedem Fall ist diese Definition auf Lösungen beschränkt, die sowohl H^+ wie OH^- enthalten, und das trifft praktisch nur bei Gegenwart von H_2O zu.

2. Die allgemeinere Definition von BRÖNSTED-LOWRY, jede Säure ist ein Protonendonator, jede Base ist ein Protonenakzeptor, macht die Korrespondenz zwischen Säure und Base offensichtlich, $\text{BH} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$, wäh-

rend sie bei der ARRHENIUSschen Definition nur aus dem Ionenprodukt des Wassers resultiert.

3. Die allgemeinste Definition von LEWIS: Die Säure ist ein Elektronenpaarakzeptor, die Base ein Elektronenpaardonator.

Diese drei Definitionen gruppieren denselben Stoff verschieden ein, z. B. ist HCl im Sinne von ARRHENIUS natürlich eine Säure, nicht aber im Sinne von LEWIS, dagegen ist nach BRÖNSTED-LOWRY und nach LEWIS das Chlorion eine Base, nicht aber nach ARRHENIUS. Deswegen hat man noch die Gruppe der H-Säuren bzw. der Antibasen eingeführt.

Wenn wir die Azidität messen wollen, müssen wir den Gehalt des betreffenden Mediums an der in irgendeiner Weise definierten Säure bestimmen. Wir haben bisher kein Verfahren, um allgemein den Gehalt an Elektronenpaarakzeptoren zu messen. Noch viel weniger ist eine Bestimmung von «Säuren» im Sinne der sogenannten Lösungsmitteltheorie der Säuren von FRANKLIN-GERMANN³ bzw. JANDER⁴ oder der Definition von EBERT und KONOPIK⁵ bzw. USSANOWITSCH⁶ allgemein mög-

³ E. C. FRANKLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905) 820. *Amer. Chem. Soc. J.* 47 (1912) 285. *J. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924) 2137. *The Nitrogen System of Compounds*, Reinhold Publishing Corp., New York 1935.

⁴ G. JANDER und H. MESECH, *Z. physik. Chem. A* 183 (1939) 255, 277 und die dort angegebene Literatur, sowie G. JANDER, *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1945.

⁵ L. EBERT und N. KONOPIK, *Österr. Chemiker-Ztg.* 50 (1949) 184.

⁶ USSANOWITSCH, *J. allg. Chem.* (UdSSR) 9 (1939) 182.

lich. Daher kommen für eine Aziditätsmessung nur Säuren im Sinne von ARRHENIUS oder BRÖNSTED-LOWRY in Betracht. Aber auch bei diesen Säuren ist ja neben dem Gehalt noch ihre Tendenz, Wasserstoffionen bzw. Protonen abzugeben, für die Azidität des Mediums maßgebend, weil diese ihre Säureeigenschaften bestimmen. Im Sinne der ARRHENIUSschen Elektrollytheorie und Säuredefinition war also der von SÖRENSEN definierte pH -Wert

$$pH \equiv -\log c_H \equiv pcH \quad (a)$$

ein wirkliches Aziditätsmaß, wenn man unter c_H die Konzentration an freien Hydroxoniumionen (z. B. in $\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}$) versteht.

Wenn auch die BRÖNSTED-LOWRYsche Definition die Säuren als Protonendonatoren definiert, so sind doch praktisch in keinem flüssigen Medium freie Protonen vorhanden, sondern selbst in einer reinen Säure bilden sie Solvate mit den Säuremolekülen, z. B.



Die Azidität wird also immer, wenn wir uns auf protonenliefernde Säuren, zu denen ja auch die ARRHENIUSschen gehören, beschränken, durch solvatisierte Protonen bestimmt, und wir können mithin diese Azidität durch den Gehalt an solvatisierten Protonen definieren und eventuell messen.

B. Der pH -Wert in wäßrigen Lösungen

In wäßrigen Lösungen hätten wir den Gehalt an hydratisierten Protonen = Hydroxoniumionen zu messen, um die Azidität zu bestimmen. Dies geschieht heute im allgemeinen auf elektrometrischem Wege mit der Wasserstoff-, Chinhydrin- oder Glaselektrode und einer Bezugslektrode, wobei ja entsprechend der NERNSTschen Gleichung zwischen der gemessenen Spannung und dem pH -Wert Proportionalität bestehen sollte. Jede elektrometrische pH -Messung beruht im Prinzip auf der Messung der Änderung der freien Enthalpie ΔG eines Prozesses, an dem Wasserstoffionen beteiligt sind. Seit LEWIS und RANDALL⁷ wissen wir aber, daß in die thermodynamischen Beziehungen nicht die Konzentrationen der an dem Prozeß beteiligten Komponenten, sondern ihre Aktivitäten einzusetzen sind, d. h. wir erhalten aus der Spannung z. B. der Kette



Aktivitäten und nicht Konzentrationen

$$\Delta G = nEF = RT \ln K \cdot a_H = RT \ln K \cdot c_H \cdot f_H \quad (1)$$

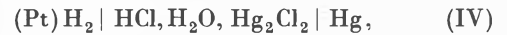
Der Faktor n gibt die Zahl der bei dem Prozeß ausgetauschten Elektronen an; F = Faradaysche Konstante. Der Aktivitätskoeffizient f_H , der der interionischen Wechselwirkung zwischen H^+ und den übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen Rechnung trägt, ist eine Funktion der Zusammensetzung des Elektrollyten, seiner Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$. (c_i = Konzentration des Ions der Sorte i ; z_i seine Ladungszahl).

⁷ LEWIS-RANDALL, *Thermodynamik*, übersetzt von O. REDLICH, Wien 1927.

Wenn man nun, um eine dem elektrometrischen Meßvorgang entsprechende Größe zu definieren, setzt:

$$pH \equiv -\log a_H = -\log c_H \cdot f_H \equiv paH, \quad (b)$$

wie dies SÖRENSEN⁸ später selbst vorgeschlagen hat, so muß man voraussetzen, daß K von der Wasserstoffionenaktivität unabhängig ist. Das trifft aber nicht zu, denn selbst wenn die Kette nur einen einzigen Elektrollyten enthält, z. B.



ist die EMK der Kette auch von der Cl^- -Aktivität abhängig nach

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H \cdot a_{\text{Cl}^-}, \quad (2)$$

und diese läßt sich nicht getrennt bestimmen. Mit einer solchen Kette ohne Überführung können wir aber das Produkt $a_H \cdot a_{\text{Cl}^-}$ bestimmen und somit allgemein die mittlere Aktivität $a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ (a_+ = Aktivität des Kations, a_- = Aktivität des Anions) bei einem binären Elektrollyten. Prinzipiell lassen sich mit thermodynamischen Methoden nur mittlere Aktivitäten ermitteln, also für den Elektrollyten $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$: $a_{\pm} = \sqrt{\nu_+ \nu_-} \sqrt{a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}}$.

Die Definition

$$pH \equiv ptH \equiv -\log a_{\pm} \quad (c)$$

hat aber keine praktische Bedeutung, weil die Messung dieses Wertes bei Elektrollyten unbekannter Zusammensetzung im allgemeinen nicht möglich und auch bei bekannter Zusammensetzung recht umständlich ist.

Abgesehen davon, ist es fraglich, ob die mittlere Aktivität den für kinetische und biologische Untersuchungen wesentlichen Aziditätswert darstellt. Im allgemeinen ist $a_H \neq a_{A'}$ (Aktivität des Anions) und $a_{\pm} \neq a_H$. Z. B. beträgt die mittlere Aktivität der Salzsäure in einer Lösung, die 0,1 m an HCl und 1 m an NaCl ist, $a_{\pm} = 0,805$ bei 25°C. Die Einzelionenaktivität läßt sich nach BJERRUM und UNMACK⁹ abschätzen, $a_H = 0,105$, d. h. ein um 20% größerer Wert. Diese Differenzen sind bei hohen Ionenstärken sicher noch wesentlich größer. Wenn man den pH -Wert in der üblichen «konventionellen» Weise etwa mit der Kette III mißt, erhält man 0,95 für a_H . In Wirklichkeit kann man aber mit solchen Ketten weder paH noch ptH bestimmen, denn sie enthalten stets Flüssigkeitsphasengrenzen (d):



an denen von den Ionenstärken und a_H abhängige Diffusionspotentiale ϵ_d auftreten, so daß ihre EMK gegeben ist durch

$$E = E^0 + \epsilon_d(I, a_H) + \frac{RT}{F} \ln a_H \quad (3)$$

Die gemessene EMK liefert mithin keinen eindeutigen Zusammenhang mit a_H , aber auch nicht mit a_{\pm} oder mit c_H , zumal sich ϵ_d , von praktisch uninteressanten Sonderfällen abgesehen, weder bestimmen noch berechnen läßt.

⁸ C. R. Trav. Lab. Carlsberg 15 (1924) 6.

⁹ N. BJERRUM, *Z. physik. Chem. A* 104 (1923) 406. A. UNMACK, *Z. physik. Chem. A* 129 (1927) 349, 131 (1928) 371, 133 (1928) 45.

Man ist also gezwungen, die elektrometrische pH-Messung als Vergleichsmessung durchzuführen, indem man mit derselben Kette eine Pufferlösung bekannten pH-Wertes (pH_{K_B}) mißt (EMK = E_B). Damit ist der konventionelle pH-Wert durch das Meßverfahren definiert:

$$pH_{K_x} \equiv pH_{K_B} + \frac{E_x - E_B}{2,303 RT} = pH_{K_B} + \frac{E_x - E_B}{F_N} \quad (d)$$

mit $F_N = \frac{2,303 \cdot RT}{F}$.

Diese Definition stellt also den pH_{K-} Wert als Vergleichsmaß für die Azidität gegenüber einer Lösung bekannten pH_{K-} Wertes dar, damit ist pH_{K-} weder identisch mit pH noch mit pH_B .

Nun kann man zwar als Vergleichslösung Pufferlösungen, deren a_+ -Wert genau bestimmt ist, in solcher Verdünnung verwenden, daß $a_+ = a_H$ gesetzt werden kann ($I = 0,01$). Selbst unter dieser Bedingung wäre wegen $\epsilon_d = f(I, a_H)$ der gemessene pH_{K-} Wert nur dann gleich paH , wenn sich die zu messende Lösung in I und a_H möglichst wenig von der Pufferlösung unterscheidet. In diesem speziellen Fall kann man $pH_{K-} = paH \pm 0,01$ setzen, sofern pH_{K_B} innerhalb $\pm 0,01$ gleich paH_B ist.

In einem anderen Spezialfall kann man den pH_{K-} Wert als ziemlich genaues Maß für c_H bzw. Δc_H ansehen, wenn man nämlich Lösungen mit derselben Kette vergleicht, die eine hohe und konstante Ionenstärke besitzen.

In diesem Fall werden die Diffusionspotentiale und die Aktivitätskoeffizienten praktisch konstant bleiben und $\Delta pH_{K-} = \log \frac{c_{H_2}^B}{c_{H_2}^1}$. Im allgemeinen werden allerdings als Vergleichslösung Puffer höherer Ionenstärke verwendet, deren pH-Wert mit Hilfe der Wasserstoffelektrode aus

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_H$$

konventionell ermittelt wird, wobei E^0 die EMK der Standardwasserstoffelektrode gegen die verwendete Bezugselektrode ist, und diese E^0 -Werte sind meistens nur auf 2 bis 3 mV sicher. Dann kann aus pH_{K-} nichts über die Wasserstoffionenaktivität der zu messenden Lösung ausgesagt werden, und wegen der Diffusionspotentiale ist pH_{K-} auch als Vergleichsmaß um mindestens $\pm 0,05$ unsicher.

Wenn nun also der elektrometrisch gemessene konventionelle pH_{K-} Wert kein physikalisch eindeutiges Maß für die Wasserstoffionenaktivität und damit für die von uns definierte Azidität ist, so erscheint es besonders wünschenswert, ihn mit anderen Aziditätsmaßen vor allem unter solchen Bedingungen zu vergleichen, wo sicher $pH_{K-} \neq paH$ ist.

Die kolorimetrischen Aziditätsmessungen (oder allgemeiner, Aziditätsmessungen mit Indikatoren) liefern im allgemeinen auch nicht a_H bzw. paH . Sie beruhen darauf, daß das Gleichgewicht zwischen Indikator und Wasserstoffionen optisch untersucht wird. Wenn z. B. eine Indikatorbase B (im Sinne von BRÖNSTED-LOWRY) mit H^+ nach



im Gleichgewicht steht, so gilt

$$K_{BH^+} = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+} \cdot a_{H_2O}} \approx \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}} \quad (e)$$

K_{BH^+} ist dann die Dissoziationskonstante der Indikatorsäure; in verdünnter wäßriger Lösung kann man näherungsweise a_{H_2O} gleich der Aktivität des reinen Wassers, d.h. gleich 1 setzen. Man kann nun formal den paH -Wert aus (e) berechnen

$$paH = pK_{BH^+} + \log \frac{a_B}{a_{BH^+}} \quad pK_{BH^+} = -\log K_{BH^+} \quad (f)$$

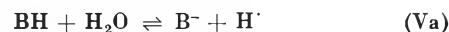
wenn K_{BH^+} bekannt und $\log \frac{a_B}{a_{BH^+}}$ bestimmbar ist.

Mit optischen Methoden (kolorimetrisch, spektral-photometrisch) kann man $\frac{c_B}{c_{BH^+}}$ bestimmen, nicht aber das Aktivitätsverhältnis. Infolgedessen läßt sich auf diesem Wege paH nicht messen. L. P. HAMMETT¹⁰ hat daher als Aziditätsmaß die Funktion

$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}} \quad (g)$$

vorgeschlagen. Sie wird nur dann mit paH identisch, wenn $\frac{f_B}{f_{BH^+}} = 1$ ist.

Damit ist aber normalerweise nicht zu rechnen, denn der Aktivitätskoeffizient der elektronutralen Indikatorbase wird meistens sehr nahe 1 sein, während für das Säureion BH^+ schon bei kleinen Ionenstärken f_{BH^+} kleiner als 1 sein wird. Verwenden wir einen Indikator, bei dem die Säure ein Neutralmolekül ist:



$$H_- = pK_{BH^+} + \log \frac{c_{B^-}}{c_{BH}}$$

so wird daran prinzipiell nichts geändert. Auch hier ist im allgemeinen $H_- \neq paH$.

Die HAMMETT-Funktion kann allgemein nicht gleich dem paH -Wert gesetzt werden, das gilt in besonderem Maße für nichtwäßrige Lösungen (siehe später).

Wenn man nun in reinen wäßrigen Säuren hoher Konzentration die HAMMETT-Funktion mit pH_{K-} in Abhängigkeit von $c_{Säure}$ vergleicht, so stellt man keineswegs einen übereinstimmenden Kurvenverlauf fest.

In Abb. 1 ist für eine Reihe von mittelstarken und starken Säuren einerseits die HAMMETT-Funktion nach Werten von PAUL und LONG (*l. c.*) (ausgezogene Kurven) und andererseits der pH_{K-} Wert (eigene Messungen mit der Glaselektrode und der H_2 -Elektrode) in Abhängigkeit von der Volumenmolarität (gestrichelte Linien) der Säuren in Wasser aufgetragen.

Daß pH_{K-} und H_0 eine verschiedene Konzentrationsabhängigkeit haben, erklärt sich daraus, daß einerseits mit wachsender Säurekonzentration bei der pH_{K-} -Bestimmung die Diffusionspotentiale beträchtlich anwachsen und andererseits der Quotient $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ immer mehr von 1 verschieden wird, so daß $H_0 \neq -\log a_H$.

Beide praktischen Aziditätsmaße (pH_{K-} und H_0) gründen sich, wenn auch nicht exakt, auf die Thermodyna-

¹⁰ Vgl. die Übersichtsberichte von L. P. HAMMETT, *Chem. Rev.* 13 (1935) 61, sowie von M. A. PAUL und F. A. LONG, ebenda 57 (1957) 1.

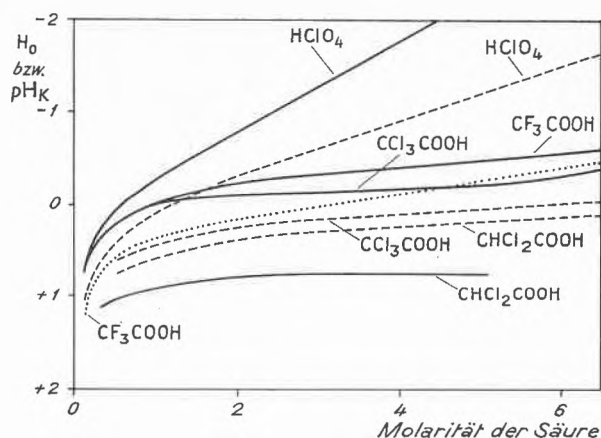


Abb. 1. HAMMETT-Funktionen (ausgezogene Kurven) nach Werten von PAUL und LONG sowie pH_K -Werte (gestrichelte Kurven) nach Messungen am Institut des Verfassers in Abhängigkeit von der Volumenmolarität einiger mittelstarker und starker Säuren in wäßriger Lösung

mik. Die älteste Methode der quantitativen Aziditätsmessung ist aber ein kinetisches Verfahren: die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante einer durch Säuren katalysierten Reaktion. Als Vorteil dieser Methode wäre die Proportionalität zwischen der zu messenden Größe und der Azidität anzusehen:

$$k = k_0 \cdot c_H.$$

$$\text{oder } k = k_0 \cdot a_H. \quad -\log k = \text{Konst.} + pH_{kin}$$

(k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante der betreffenden Reaktion bei c_H , bzw. $a_H = 1$).

Ob die Geschwindigkeitskonstante c_H oder a_H proportional ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Wenn nun die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, etwa der Diazoessigesterspaltung, in verdünnter, wäßriger Überchlorsäure konstanter Konzentration bei wachsendem Neutralsalzgehalt untersucht, so sollte sich die Geschwindigkeitskonstante nicht ändern, da ja c_H in diesem Fall sicher konstant ist. Dagegen nimmt die Aktivität der Wasserstoffionen mit

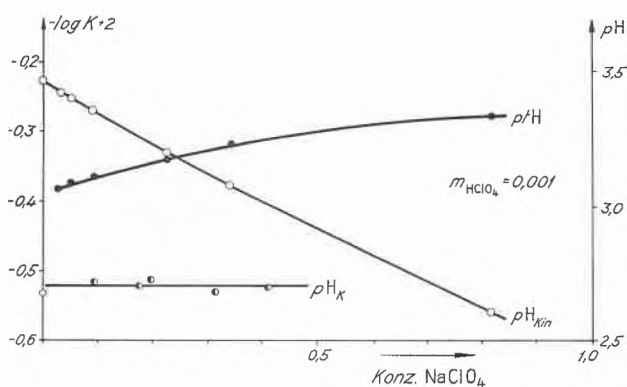


Abb. 2. Zersetzung von Diazoessigestern durch 0,001 m $HClO_4$

- Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante (proportional pH_{kin})
 - pH -Werte (nach Literaturangaben berechnet)
 - ◐—◐—◐ Konventioneller pH -Wert, gemessen mit der Glaselektrode
- Abzisse: Gehalt der Lösung an Natriumperchlorsäure in Mol/l

wachsendem Salzgehalt wegen der verstärkten interionischen Wechselwirkung ab, demgegenüber nimmt aber die Geschwindigkeitskonstante beträchtlich zu.

In Abb. 2 sind Präzisionsmessungen der Geschwindigkeitskonstanten des Diazoessigesters in 0,001 m $HClO_4$ gegen den Perchlorsäurezusatz (in Mol/l) aufgetragen. Während sich der elektrometrisch gemessene pH_K -Wert und der aus Literaturwerten für f_+ näherungsweise berechnete pH -Wert nur wenig ändern, steigt der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante, und damit sinkt der kinetische pH_{kin} -Wert stark ab.

Daraus folgt, daß die potentiometrischen Methoden der Aziditätsmessungen keine Aussagen über den Geschwindigkeitsverlauf einer Reaktion zulassen und daß umgekehrt die kinetischen Methoden der Aziditätsmessung zu völlig anderen Ergebnissen führen können als die potentiometrischen. Bei kinetischen Messungen muß man von vornherein mit individuellen Einflüssen des Elektrolyten, des Mediums und des Reaktionstypes auf die Aktivierungsenergie und -entropie und damit auf die Geschwindigkeitskonstante rechnen, so daß hier für verschiedene Reaktionen bei sonst gleichen Bedingungen verschiedene Werte von $a_H = \frac{k}{k_0}$ gefunden werden, weil sich k_0 bei den betreffenden Reaktionen unterscheidet. Andererseits wird man aber auch bei der gleichen Reaktion verschiedene Funktionen $k = f(c_{\text{Säure}})$ erhalten, wenn man die Elektrolytzusammensetzung variiert, weil die Aktivierungsenergie infolge verschiedener aktivierter Komplexe auch vom Anion, von der sonstigen Elektrolytzusammensetzung usw. abhängt.

Wenn man nun schließlich die HAMMETT-Funktion mit $-\log k$ vergleicht, so kann man aus den gleichen Gründen keine generelle Proportionalität zwischen diesen beiden Größen erwarten und muß bei verschiedenen Reaktionen mit unterschiedlichen Funktionen

$$H_0 = f(-\log K)$$

rechnen. Über die zahlreichen Untersuchungen in dieser Richtung, vor allem von amerikanischen Autoren, ist kürzlich eingehend von F.A. LONG und M.A. PAUL¹¹ berichtet worden.

Wenn man in wäßrigen Lösungen $-H_0$ gegen $\log k$ aufträgt, so erhält man keineswegs für alle möglichen Reaktionen eine Gerade mit der Steigung 1 und dem gleichen Ordinatenabschnitt, wie zu erwarten wäre, wenn es einen allgemeinen Zusammenhang $k = k_0 \cdot a_H$ gäbe, und $-H_0$ für $\log a_H$ gesetzt werden könnte. Vielmehr erhält man selbst bei ähnlichen Reaktionstypen verschiedene Ordinatenabschnitte wegen der Unterschiede in k_0 und auch verschiedene Neigungen, wobei nicht entschieden werden kann, ob dies auf $-H_0 \pm \log a_H$ oder auf eine andere Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Azidität zurückzuführen ist.

Abb. 3 zeigt z. B.¹², daß bei der Verseifung von Mesitonsäuremethylester in wäßriger Lösung die Steigung statt 1,0 in Per-

¹¹ Chem. Rev. 57 (1957) 935.

¹² Vgl. C. T. CHMIEL und F. A. LONG, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 3326.

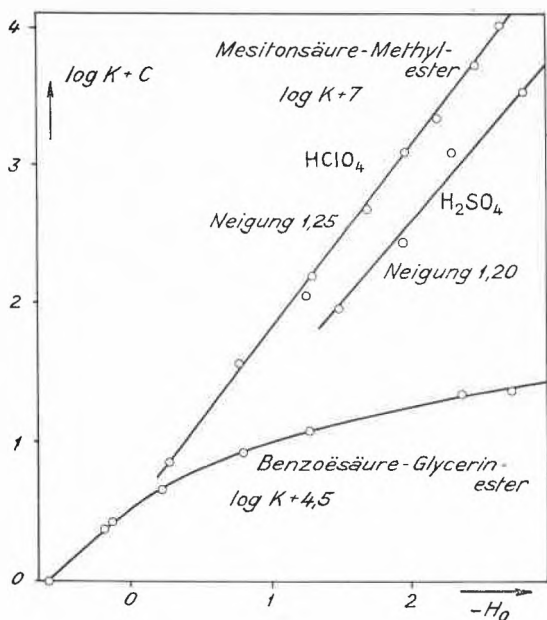


Abb. 3. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der HAMMETT-Funktion bei der Verseifung von Estern durch Perchlorsäure und Schwefelsäure

chlorsäure 1,25 und in Schwefelsäure 1,20 ist, wenn man $\log k + 7$

gegen $-H_0$ aufträgt, und daß man bei der Verseifung von Benzoessäureglycerinester unter gleichen Bedingungen mit Perchlorsäure überhaupt keinen linearen Zusammenhang findet. In diesem Fall scheint die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung wie bei vielen Hydrolysereaktionen mit starken Säuren eher der Wasserstoffionenkonzentration als ihrer Aktivität bzw. der HAMMETT-Funktion proportional zu sein. Die k_0 -Werte für die beiden Ester unterscheiden sich um über 2 Zehnerpotenzen.

Bei anderen Hydrolysereaktionen, insbesondere der früher viel für Aziditätsmessungen verwendeten Rohr-

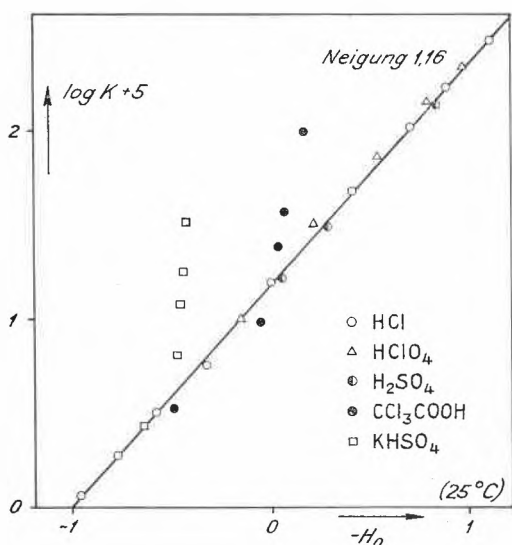


Abb. 4. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der HAMMETT-Funktion für die Depolymerisation von Paraldehyd durch wäßrige Säurelösungen

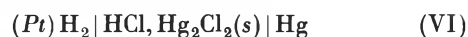
zuckerinversion durch starke Säuren, findet man die Beziehung $-H_0 = \log k + C$ annähernd erfüllt¹³. Immerhin spielen individuelle Einflüsse der Säure auch da eine wesentliche Rolle.

Besonders eindrucksvoll zeigt das Abb. 4, wo $\log k + 5$ für die Depolymerisation von Paraldehyd¹⁴ durch wäßrige Säurelösungen gegen $-H_0$ aufgetragen ist. Während die Werte für HCl, HClO₄ und H₂SO₄ im Bereich $H_0 = +1$ bis -1 einigermaßen auf einer Geraden mit der Steigung 1,16 liegen, fallen die Werte für Trichloressigsäure und Kaliumhydrogensulfat völlig heraus.

Daß bei hohen Elektrolytkonzentrationen oft $-\log k$ eher H_0 proportional ist als $\log a_{H^+}$, läßt sich wahrscheinlich dadurch deuten, daß der Elektrolyt auf den Indikator einen ähnlichen Salzeffekt ausübt wie auf die der Reaktion unterliegenden Moleküle.

C. Der pH-Wert in anderen Lösungsmitteln

Wenn man die verschiedenen praktischen Aziditätsmaße in wäßrigen Lösungen vergleicht, wo doch die «Azidität» immer durch das gleiche Agens, die Hydroxoniumionen, hervorgerufen wird, wir es also mit ARRHENIUSschen Säuren zu tun haben, so müssen wir feststellen, daß sie selbst da nicht zu gleichen Werten führen und nicht die gleiche Abhängigkeit von Säure- und Elektrolytkonzentration zeigen. Wir wollen nun prüfen, wie die Aziditätsmaße in anderen Medien miteinander übereinstimmen. Man kann natürlich ein in wäßrigen Lösungen übliches Meßverfahren, insbesondere die Bestimmung des konventionellen pH-Wertes, auf ein beliebiges anderes Medium (z.B. Benzol) anwenden, indem man z.B. die Glaselektrode einmal in eine wäßrige Pufferlösung taucht und die Spannung E_B mißt, dann in die bezolische Lösung (E_x) und entsprechend der Definitionsgleichung pH_{K_x} errechnet. Es fragt sich aber, welche Bedeutung dieser Wert hat, und insbesondere, ob er mit dem in wäßriger Lösung erhaltenen Wert vergleichbar ist. Im Hinblick darauf, daß dem pH_K keine eindeutige physikalische Bedeutung zukommt, kann man von vornherein nicht sagen, ob ein in Benzol gemessener pH_K -Wert 5 der gleichen Azidität entspricht, die eine wäßrige Lösung mit $pH_K = 5$ hat. Der thermodynamisch eindeutige ptH -Wert ist zur Prüfung dieser Frage geeigneter. Wenn man die EMK der Kette VI



einmal in wäßriger Salzsäure, zum anderen in Salzsäure der gleichen Konzentration, aber in einem anderen Lösungsmittel bestimmt, so erhält man in jedem Fall, auch wenn in beiden Lösungen vollständige Dissoziation herrscht, verschiedene Werte. Aus den Werten für die nichtwäßrigen Lösungen lassen sich nun zwei mittlere Aktivitäten der Salzsäure und damit zwei pH-Werte errechnen.

¹³ Vgl. L.P.HAMMETT und H.A.PAUL, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (1934) 830.

¹⁴ R.P.BELL und A.H.BROWN, *J. Chem. Soc. (London)* 1954, 774.

Tab. 1. Definition der Mediumeffekte und der pH -Werte in nichtwässrigen Lösungen

$$\begin{array}{l}
 \text{(Pt)H}_2 | \text{HCl, H}_2\text{O, Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg} \qquad \qquad \text{(Pt)H}_2 | \text{HCl, S, Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg} \\
 E_W = E_W^0 + 2F_N \log a_{\pm} \left(F_N = \frac{RT}{F} \cdot 2,303 \right) \quad E_S = E_S^0 + 2F_N \log a_{\pm S} \\
 = E_W^0 + 2F_N \log c_{\text{HCl}} \cdot f_{\pm} \qquad \qquad \qquad = E_S^0 + 2F_N \log c_{\text{HCl}} \cdot f_{\pm S} \\
 E_S = E_W^0 + 2F_N \log a'_{\pm S} = E_W^0 + 2F_N \log c_{\text{HCl}_S} \cdot f'_{\pm S} \\
 c_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}_S} \quad \text{totaler Mediumeffekt:} \quad \log \frac{f'_{\pm S}}{f_{\pm}} = \frac{E_S - E_W}{2F_N} \\
 \text{primärer Mediumeffekt:} \quad \log f_M = \frac{E_S - E_W^0}{2F_N} \\
 \text{sekundärer Mediumeffekt:} \quad \log \frac{f_{\pm S}}{f_{\pm}} = \frac{(E_S - E_S^0) - (E_W - E_W^0)}{2F_N} \\
 \log \frac{f'_{\pm S}}{f_{\pm}} = \log f_M + \log \frac{f_{\pm S}}{f_{\pm}} \\
 pH'_S = pH + \frac{E_W - E_S}{2F_N} = pH - \log \frac{f'_{\pm S}}{f_{\pm}} \\
 pH_S = pH + \frac{E_W - E_S}{2F_N} + \log f_M \\
 pH_S - pH'_S = \log f_M
 \end{array}$$

Die Aktivität ist ja selbst eine relative Größe und kann nur in Verbindung mit einem Bezugszustand, für den $E = E^0$ ist und mithin $a_{\pm} = 1$ (genauer $f_{\pm} = 1$, $c = 1$), angegeben werden.

Als dieser fiktive Bezugszustand kann einmal die wässrige Lösung, in der $c = 1$ und $f_{\pm} = 1$ ist, gewählt werden, dann hat man für E^0 die Standard-EMK in wässriger Lösung einzusetzen und erhält den pH'_S -Wert, oder man wählt als Bezugszustand die Lösung in dem Solvens S, für die $c = 1$ und $f_{\pm} = 1$ ist, dann hat man den E^0 -Wert einzusetzen, der sich durch Extrapolation bei Variation der HCl-Konzentration in dem betreffenden Medium ergibt.

Der daraus resultierende pH_S -Wert muß natürlich von dem pH'_S -Wert verschieden sein, wenn sich die E^0 -Werte unterscheiden. Sie differieren um den sogenannten «primären Mediumeffekt»¹⁵ (vgl. die Formelübersicht in Tabelle 1), der die Änderung der freien Enthalpie angibt, wenn 1 Mol HCl bei der Aktivität $a_{\pm} = 1$ (also ohne interionische Wechselwirkung) in das Solvens S ebenfalls bei der Aktivität 1 übergeführt wird. Je größer also dieser Energiebetrag ist, um so mehr unterscheiden sich die beiden pH_S -Werte. Wenn man nun in wässriger Salzsäure (z. B. $c = 0,1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$) allmählich das Wasser durch wachsende Mengen organisches Lösungsmittel (z. B. CH_3OH) ersetzt, so wächst der primäre Mediumeffekt beträchtlich an, die Differenz $pH_S - pH'_S$ wird immer größer, wobei pH'_S absinkt und pH_S ansteigt (Abb. 5). In 97,29prozentigem Methanol (mit $0,1 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$) ist $pH'_S = -0,1$, dagegen $pH_S = 1,3$, während für die gleichkonzentrierte wässrige Lösung

$pH = 1,1$ gefunden wird. Durch das Methanol hat also die mittlere Aktivität, bezogen auf den wässrigen Bezugszustand, um 1 Zehnerpotenz zugenommen.

Denselben Verlauf der pH_S - und pH'_S -Werte findet man auch in Äthanol, Aceton, Dioxan und einer Reihe anderer mit H_2O mischbarer LM¹⁶. Für einen Vergleich mit der wässrigen Lösung muß man konsequenterweise den pH'_S -Wert, der sich ja auf E_W^0 bezieht, verwenden, dann nimmt also bei $c = \text{konst.}$ die Azidität mit zunehmendem Gehalt an organischem Solvens zu.

In der Praxis wird man auch in organischen Medien den pH_K -Wert konventionell messen, dabei bezieht man auch auf die wässrige Lösung, wenn man als Vergleichspuffer eine wässrige Pufferlösung verwendet. Tatsächlich hat sich nun gezeigt, daß im allgemeinen dieser pH_K -Wert sich in der gleichen Weise mit dem Gehalt an organischem Lösungsmittel ändert

wie der pH'_S -Wert, wenn man von wässrigen Lösungen bestimmter ionaler Zusammensetzung ausgeht und das Wasser allmählich durch organische Lösungsmittel ersetzt. Mit der Glaselektrode und einer Kalomelektrode als äußerer Ableitung, ebenso wie mit der Wasserstoff- und auch einer Kalomelbezugselektrode, also Ketten mit Überführung, wurde in einer Reihe von Lösungsmitteln

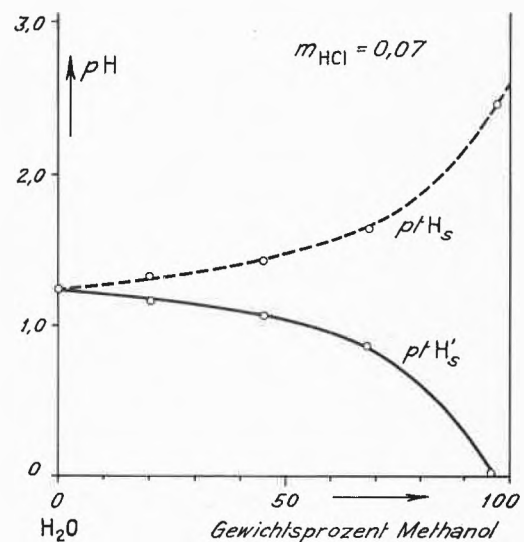


Abb. 5. pH -Werte von Chlorwasserstoff ($m_{\text{HCl}} = 0,07$) in Wasser-Methanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Methanolgehalt

¹⁵ Vgl. H.S. HARNED und B.B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 2. Auflage, New York 1950.

¹⁶ Vgl. K. SCHWABE und S. ZIEGENBALG, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 172; K. SCHWABE und W. SCHWENKE, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 441. K. SCHWABE und R. HERTZSCH, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 445.

der konventionelle pH-Wert bestimmt und mit dem ptH'_S -Wert verglichen. Die Absolutbeträge unterscheiden sich zwar oft nicht unerheblich, aber die Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels ist bei beiden Aziditätsmaßen gleich.

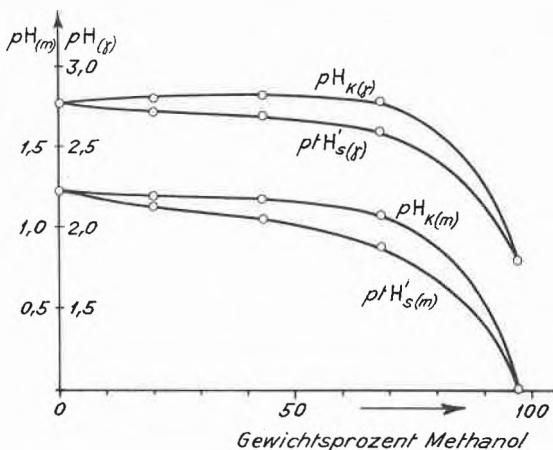


Abb. 6. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Methanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Methanolgehalt

In Abb. 6 sind die pH_K -Werte und die ptH'_S -Werte für konstanten Salzsäuregehalt (einmal Molenbruch 0,02, zum anderen Gewichtsmolarität 0,07 Mol/1000 g Lösungsmittel) in Ab-

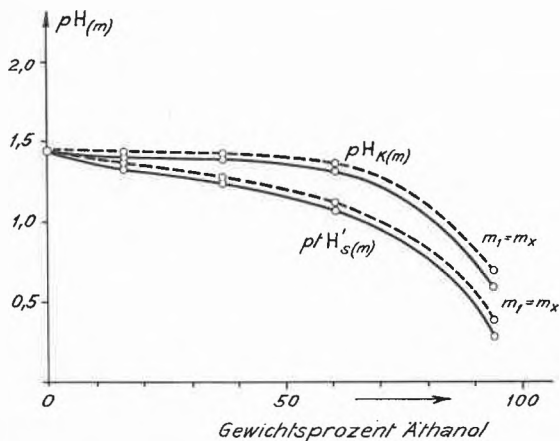


Abb. 7. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Äthanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Äthanolgehalt

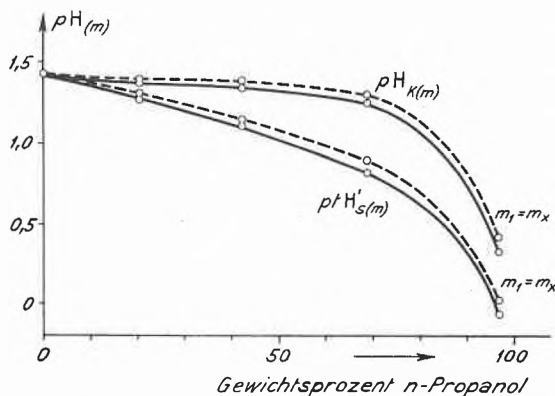


Abb. 8. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in n-Propanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Propanolgehalt

hängigkeit vom Methanolgehalt (Gewichtsprozent) dargestellt. Man erkennt deutlich den gleichen Verlauf beider Werte. Ein entsprechender Verlauf wird in Äthanol und n-Propanol gemessen (vgl. Abbildungen 7 und 8).

Dabei ist noch folgendes zu beachten: Bei Steigerung des Gehaltes an organischem Lösungsmittel bleibt zwar die Volumenkonzentration der Salzsäure konstant, dagegen nimmt die Gewichts-

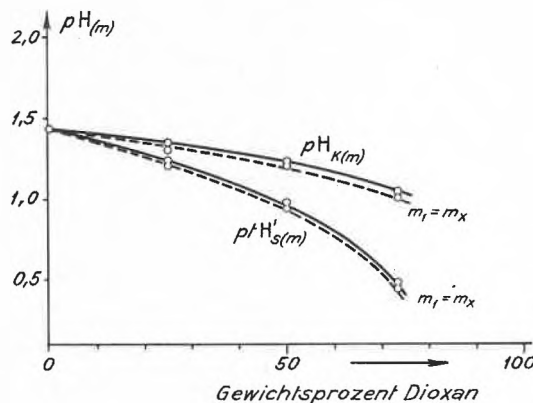


Abb. 9. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Dioxan-Mischungen in Abhängigkeit vom Dioxangehalt

molarität wegen der abnehmenden Dichte zu. Daher sind als dünn ausgezogene Kurven noch die Werte, bezogen auf konstante Gewichtsmolarität, eingetragen ($m_1 = m_2$). Bei Dioxan divergieren die konventionellen pH-Werte und die ptH'_S -Werte schon beträchtlich (Abb. 9). Ebenso ist die Differenz bei Aceton erheblich, außerdem fallen hier die Werte bei hohen Acetongehalten sehr steil ab (Abb. 10).

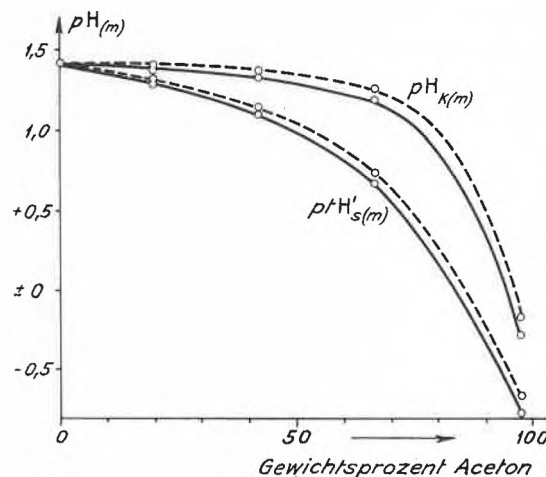


Abb. 10. pH_K -Werte und ptH'_S -Werte von Chlorwasserstoff in Wasser-Aceton-Mischungen in Abhängigkeit vom Acetongehalt

Um nun zu prüfen, ob der pH_K -Wert, von dem wir einen gleichen Gang mit dem Gehalt an organischem Solvens feststellen konnten, wie ihn der ptH'_S -Wert zeigt, tatsächlich ein Maß für die Aktivität der Wasserstoffionen darstellt, haben wir noch ein unabhängiges Verfahren eingesetzt. Das polarographische Halbstufenpotential stellt bei einem reversiblen Reduktionsprozeß an der Quecksilbertropfelektrode eine Größe mit thermodynamischer Bedeutung dar. Es entspricht etwa dem

thermodynamischen Standardpotential des Reduktionsvorgangs, z. B.



und muß sich nach

$$\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + F_N \cdot \frac{\nu}{n} \log a_H \quad (4)$$

mit der Wasserstoffionenaktivität ändern¹⁷.

Wenn man nun die Verschiebung des Halbstufenpotentials mißt, die auftritt, wenn bei gleicher Elektrolytkonzentration das Wasser durch organische Medien ersetzt wird, so müßte diese Halbstufenpotentialverschiebung der pH-Verschiebung, gemessen nach der konventionellen Methode, nach

$$\Delta \varepsilon_{1/2} = - \frac{\nu}{n} F_N \cdot \Delta pH_K \quad (5)$$

proportional sein. Tatsächlich findet man diese Gleichung bei reversiblen Depolarisatoren erfüllt, wenn man von wäßrigen zu nichtwäßrigen Lösungen übergeht und die pH-Verschiebung mit Hilfe der Glaselektrode gemessen wird.

In Tabelle 2 sind die gemessenen Verschiebungen der pH_K -Werte, die man erhält, wenn man von der wäßrigen Lösung zu organischen Lösungsmitteln übergeht, den aus den Verschiebungen des HSP ($\varepsilon_{1/2}$) errechneten Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist bis 50% organisches Solvens recht gut. Daß es sich dabei um eine echte Änderung der Wasserstoffionenaktivität handelt, ergibt sich auch daraus, daß man den Wert des HSP in Wasser wiederfindet, wenn man den pH_K -Wert der wäßrigen Lösung im organischen Solvens durch Zusatz wasserfreier Base (NH_3) oder Säure (CH_3COOH) wiederherstellt. Mit Chloranil als Depolarisator wurden die Messungen bis auf 90% organisches Solvens ausgedehnt und ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der aus dem HSP berechneten pH-Verschiebung gefunden (Tabelle 3). Allerdings ist dabei Voraussetzung, daß die Reduktion

Tab. 2. Vergleich der mit der Glaselektrode gemessenen (pH gemessen) und der aus dem HSP berechneten (pH berechnet) pH-Werte bei verschiedenen Gehalten an organischen Lösungsmitteln

Depolarisator	Verwendetes Lösungsmittel	Wäßrige Lösung		Gemischt wäßrig-organische Lösung		
		pH	HSP	HSP	pH berechnet	pH gemessen
Capriblau . .	30% Methanol	3,40	+0,03	0,00	3,80	3,70
Capriblau . .	40% Äthanol	4,10	-0,03	-0,07	4,63	4,70
Capriblau . .	50% <i>i</i> -Propanol	4,95	-0,10	-0,16	5,75	5,90
Capriblau . .	30% Aceton	8,45	-0,28	-0,28	8,45	8,30
Capriblau . .	40% Dioxan	4,10	-0,03	-0,11	5,11	4,95
Phenosafranin	50% Methanol	4,90	-0,39	-0,44	5,57	5,70
Phenosafranin	30% Äthanol	3,25	-0,27	-0,30	3,65	3,60
Phenosafranin	40% <i>i</i> -Propanol	4,05	-0,33	-0,38	4,72	4,85
Phenosafranin	50% Aceton	4,90	-0,39	-0,46	5,83	6,05
Phenosafranin	30% Dioxan	8,45	-0,52	-0,51	8,32	8,30

¹⁷ Vgl. J. HEYROVSKY, *Polarographie*, Springer-Verlag, Wien 1941. M. V. STACKELBERG, *Polarographische Arbeitsmethoden*, Verlag de Gruyter, Berlin 1950.

Tab. 3. Vergleich der mit der Glaselektrode gemessenen (pH gemessen) und der aus dem HSP berechneten (pH berechnet) pH-Werte (Depolarisator: Chloranil) bei verschiedenen Gehalten an organischen Lösungsmitteln

pH des wäßrigen Li-Acetat-Essigsäurepuffers	Vol.% organisches Lösungsmittel	pH _{gemessen}	pH _{berechnet}
3,45	30 Aceton	4,02	
	40 Aceton	4,31	4,15
	50 Aceton	4,65	4,73
	60 Aceton	5,02	5,02
	70 Aceton	5,48	5,40
	80 Aceton	6,00	6,05
	90 Aceton	6,73	7,00
3,70	30 Aceton	4,31	
	40 Aceton	4,65	4,51
	50 Aceton	4,93	4,66
	60 Aceton	5,26	5,01
	70 Aceton	5,73	5,47
	80 Aceton	6,25	6,06
	90 Aceton	6,85	7,14
3,45	30 Dioxan	4,19	
	40 Dioxan	4,56	4,45
	50 Dioxan	5,02	4,94
	60 Dioxan	5,49	5,45
	70 Dioxan	6,01	5,97
	80 Dioxan	6,54	6,70
	3,70	30 Dioxan	4,51
40 Dioxan		4,87	4,81
50 Dioxan		5,24	5,14
60 Dioxan		5,71	5,55
70 Dioxan		6,18	6,08
80 Dioxan		6,68	6,92

auch bei Zusatz an organischem Solvens reversibel erfolgt und das Lösungsmittel nicht stärker am Quecksilber adsorbiert wird als der Depolarisator. Das trifft nur bei wenigen Depolarisatoren zu¹⁸, z. B. sind diese Voraussetzungen beim Chinon offenbar nicht erfüllt (Tabelle 4). Immerhin kann man aus dem Vergleich der Veränderung des pH_K -Wertes bei Ersatz des Wassers durch organische Solventien und konstanter Elektrolytzusammensetzung (in den aufgeführten Beispielen wurden vor allem Acetatpuffer verwendet) mit der Verschiebung des HSP doch schließen, daß der pH_K -Wert ebenso wie der pH_s -Wert einen Aziditätsvergleich mit der wäßrigen Lösung zuläßt. Allerdings muß bei der Messung in solchen Medien nicht nur immer mit den gleichen Elektroden gearbeitet werden, sondern sie sind auch immer in der gleichen Weise vorzubehandeln, wenn man vergleichbare Werte erhalten will.

Die Wasserstoffelektrode ist als Meßelektrode in solchen Medien viel verwendet worden¹⁹.

Sie stellt ihr Potential um so träger ein, je geringer der Wassergehalt des betreffenden Mediums ist, außerdem ist sorgfältige Befreiung von reduzierenden und oxydierenden Substanzen im Lösungsmittel erforderlich. Zu große Oberflächen sind wegen auftretender Adsorptionspotentiale ungünstig. Es empfiehlt sich daher, keine schwarze, sondern graue Platinierung zu verwenden, dann ist ihr Potential auf $\sim 0,1$ mV reproduzierbar. Andere Redoxelektroden sind im allgemeinen

¹⁸ K. SCHWABE, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 484; *Prace konferencji, Warszawa 1956*, Diplomarbeit W. HAHN, TH Dresden 1958, Diplomarbeit U. STEGER, TH Dresden 1958, K. SCHWABE, *Z. physik. Chem.* 1958, 289, Sonderheft: Internationales polarographisches Kolloquium.

¹⁹ Vgl. z. B. auch K. SCHWABE, *Chem.-Ing.-Techn.* 31 (1959) 109.

Tab. 4. Vergleich der mit der Glaselektrode gemessenen (pH gemessen) und der aus dem HSP berechneten (pH berechnet) pH-Werte (Depolarisator: Chinon) bei verschiedenen Gehalten an organischen Lösungsmitteln

Vol. % organisches Lösungsmittel	pH _{gemessen}	pH _{berechnet}
0 Methanol	4,28	
10 Methanol	4,37	4,32
20 Methanol	4,52	4,35
30 Methanol	4,70	4,42
40 Methanol	4,94	4,47
50 Methanol	5,17	4,58
60 Methanol	5,43	4,77
70 Methanol	5,68	4,91
80 Methanol	5,94	5,17
90 Methanol	6,20	5,42
100 Methanol	6,51	5,55
0 iso-Propanol	4,30	
10 iso-Propanol	4,46	4,33
20 iso-Propanol	4,64	4,42
30 iso-Propanol	4,86	4,50
40 iso-Propanol	5,09	4,65
50 iso-Propanol	5,34	4,84
60 iso-Propanol	5,63	5,03
70 iso-Propanol	5,92	5,39
80 iso-Propanol	6,35	5,65
90 iso-Propanol	6,91	6,23
100 iso-Propanol	7,82	6,95

nicht zu empfehlen; sie zeigen ebenfalls träge Potentialeinstellung, und außerdem sind die verschiedenen Löslichkeiten der Oxydations- und Reduktionsstufe in den Solventien zu berücksichtigen.

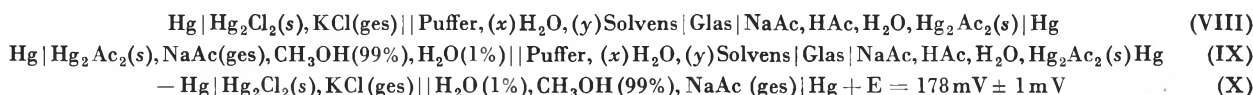
Metallelektroden (Sb, Bi usw.) sind nur für potentiometrische Titrations brauchbar.

potentialbestimmend ist, da Glas sich nicht völlig entwässern läßt und Elektrodengläser besonders hygroskopisch sind. Wenn man aber in Wasser gequollene Elektroden in sehr wasserarme Medien bringt, erhält man einen sehr starken zeitlichen Potentialgang. Extrapoliert man auf die Zeit 0, so erhält man einen pH_K-Wert, der im allgemeinen recht gut mit dem ptH_S'-Wert übereinstimmt.

Der stationäre Endwert, den man auch erhält, wenn man eine in dem betreffenden Medium gequollene Elektrode verwendet, ergibt einen oft um 0,5 und mehr verschiedenen pH_K-Wert (Tabelle 5). Daraus folgt wieder, wie notwendig es ist, nur Werte zu vergleichen, die nach demselben Meßverfahren unter gleichen Bedingungen erhalten sind. Wenn man jedenfalls die mit der Glaselektrode gemessenen pH_K-Werte zum Vergleich mit der Azidität in wäßrigen Lösungen verwenden will, sollte man in Wasser gequollene Elektroden benutzen und die zur Zeit t = 0 erhaltene Spannung zur Berechnung heranziehen.

Als Bezugs Elektroden lassen sich sowohl wäßrige Elektroden zweiter Art, z. B. die Kalomelektrode, wie auch solche mit organischen Lösungsmitteln verwenden. Die Diffusionspotentiale an der Phasengrenze H₂O || LM sind dann klein, wenn sich die beiden Phasen in der Ionenstärke nicht wesentlich unterscheiden, andererseits sind sie bei großen Unterschieden in I unabhängig von der Art des Lösungsmittels.

Der Fehler, den hier bei Wechsel des Mediums das Diffusionspotential hervorruft, liegt bei höchstens ± 1 mV. Das erkennt man daraus, daß die Ketten VIII und IX bei Veränderung des organischen Lösungsmittels und der Pufferzusammensetzung in weiten Grenzen innerhalb ± 2 mV dieselbe Spannungsdifferenz zeigen wie die Kette X:



In sehr großem Umfang wird auch die Glaselektrode verwendet. Es ist anzunehmen, daß auch in «wasserfreiem» Lösungsmittel eine wasserhaltige Quellschicht

Man erkennt es auch daran, daß man mit beiden Ketten VIII und IX dieselbe Verschiebung des pH_K-wertes mißt, wenn man in einer wäßrigen Pufferlösung das Wasser durch Alkohol ersetzt (Abb. 11).

Tab. 5. pH-Messungen

mit der Kette (Pt)H₂ | HCl(m), y H₂O, z CH₃OH, Hg₂Cl₂ | Hg (ptH'_S)
 und der Kette Hg | Hg₂Cl₂, 0,1-n HCl | Glas | HCl(m), y H₂O, z CH₃OH || 0,1-n HCl, Hg₂Cl₂ | Hg (pH_{Gl}; E_{Gl})
 (Meßtemperatur 25 ± 0,02 °C; m = 0,07 Mol HCl/1000 g Lösungsmittel; Asymmetriepotential der Glaselektrode + 0,5 mV)

ptH' _S	1,24	1,20	1,18	1,10	0,02
Gewichts-% CH ₃ OH		20,23	43,06	68,34	97,17
E _{Gl} (t = 0)	- 9,9	- 8,2	- 6,4	- 1,1	+ 53
pH _{Gl}	1,26	1,23	1,20	1,11	0,19
E _{Gl} (mV)	nach	nach	nach	nach	nach
	15 min	60 min	70 min	55 min	105 min
	35 min	85 min	90 min	75 min	175 min
	50 min	100 min	110 min	95 min	200 min
	65 min	130 min		120 min	315 min
	- 9,9	- 8,5	- 7,3	- 2,9	+ 35,8
	- 9,9	- 8,7	- 7,4	- 3,3	+ 33,4
	- 9,9	- 8,8	- 7,6	- 3,6	+ 30,1
	- 9,9	- 8,9		- 4,0	+ 28,7

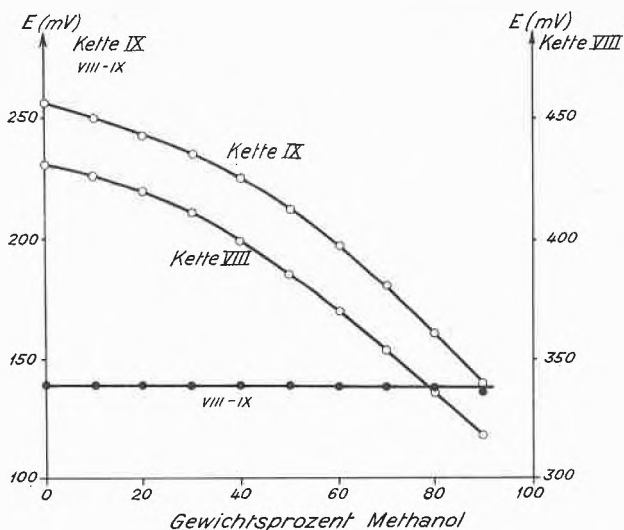


Abb. 11. EMK der Ketten (VIII) und (IX) in Abhängigkeit vom Methanol-Gehalt; $pH_K = 4,18$ (in Wasser)

D. Vergleich der Aziditätsmaße in nichtwässrigen Lösungen

Im Gegensatz zu diesen potentiometrischen Aziditätsmaßen zeigen die kolorimetrischen, insbesondere die HAMMETT-Funktion, eine wesentlich andere Abhängigkeit vom Medium bei konstanter Elektrolytzusammensetzung. Während z. B. die ptH_S' -Werte von HCl konstanter Konzentration mit zunehmendem Gehalt an organischem Lösungsmittel stark abnehmen, durchläuft die HAMMETT-Funktion ein ausgesprochenes Maximum. Das gilt für HCl sowohl in Methanol wie in Dioxan, Äthanol und Aceton.

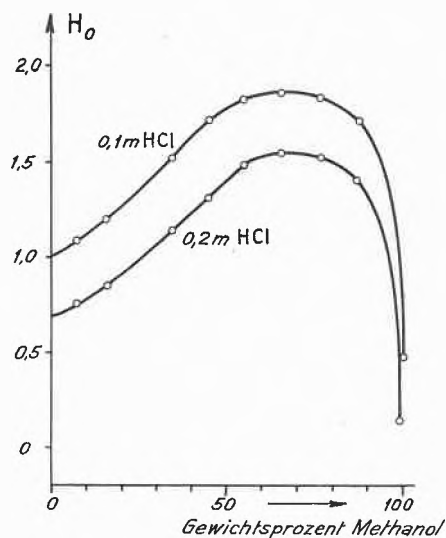


Abb. 12. HAMMETT-Funktion von Chlorwasserstoff ($m = 0,1$ und $m = 0,2$) in Wasser-Methanol-Mischungen in Abhängigkeit vom Methanolgehalt

In Abb. 12 ist die HAMMETT-Funktion H_0 für $0,1 m$ und $0,2 m$ HCl nach P. SALOMAA²⁰ als Funktion des CH_3OH -Gehaltes, in

²⁰ Acta Chem. Scand. 11 (1957) 125.

Abb. 13 für $0,1 m$ HCl in Abhängigkeit vom Äthanol-, Dioxan- und Acetongehalt dargestellt. Die Maxima liegen bei verschiedenen Lösungsmittelgehalten etwa 1 bis 2 Einheiten über dem H_0 -Wert in Wasser bzw. dem betreffenden Lösungsmittel. Da andererseits, wie wir gesehen haben, der ptH_S' -Wert monoton mit dem Gehalt an organischem Lösungsmittel steigt, stimmt der Verlauf der HAMMETT-Funktion weder mit dem potentiometrischen Aziditätsmaß überein, das sich auf die wässrige Lösung bezieht (ptH_S' bzw. pH_K), noch mit dem auf das Medium bezogenen (ptH_S).

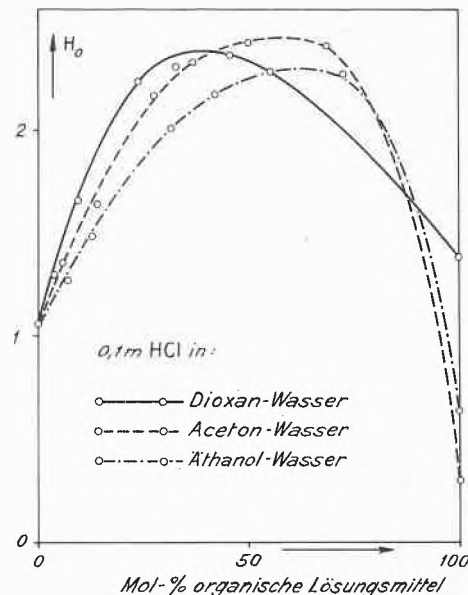


Abb. 13. Abhängigkeit der HAMMETT-Funktion für $0,1 m$ HCl vom Gehalt an organischem Lösungsmittel

Wir nehmen an, daß der Verlauf von H_0 mit dem Extremwert so zustande kommt: An sich erfolgt die Messung ja in dem betreffenden Medium ohne Bezug auf die wässrige Lösung, und mithin bezieht sich H_0 auf das Medium, sollte dabei monoton ansteigen. Das geschieht aber nur so lange, wie a_{H_2O} als konstant angesehen werden kann.

Tatsächlich ist ja in (e) a_{H_2O} konstant gleich 1 gesetzt. Wenn aber der Wassergehalt sehr klein wird, so muß man pK'_{BH} statt pK_{BH^+} , mit

$$pK'_{BH^+} = pK_{BH^+} + \log a_{H_2O}$$

setzen. Dieser Wert wird für wasserarme Lösungsmittel sehr viel kleiner als pK_{BH^+} , und damit fällt der H_0 -Wert ab.

Für thermodynamische Betrachtungen scheint uns daher die HAMMETT-Funktion kein günstiges Aziditätsmaß zu sein; tatsächlich erhält man bei ihrer Verwendung nicht den gemessenen Verlauf reversibler Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit vom Gehalt an organischem Lösungsmittel.

Daß die Geschwindigkeiten beliebiger Reaktionen, auch wenn die Umsetzungen von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig sind, kein für verschiedene Medien vergleichbares Aziditätsmaß darstellen, ergibt sich schon daraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr oft von der Art des Lösungsmittels, z. B. seiner Di-

elektrizitätskonstante, stark beeinflusst wird²¹. Schon in wäßriger Lösung kann zudem die Geschwindigkeitskonstante, wie wir gesehen haben, nicht als Maß für die

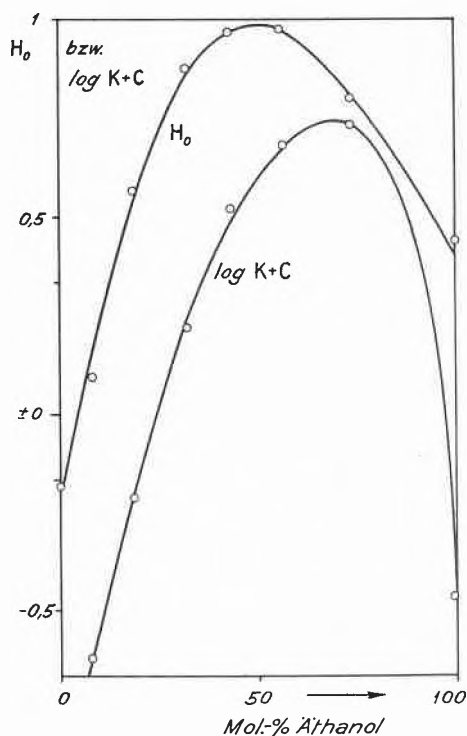
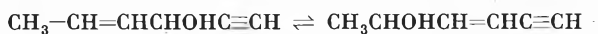


Abb. 14. Vergleich zwischen HAMMETT-Funktion und dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit vom Gehalt an Äthanol

Wasserstoffionenkonzentration angesehen werden. Tatsächlich zeigen daher die Geschwindigkeitskonstanten bei konstanter HCl-Konzentration eine andere Abhängigkeit vom Gehalt an organischem Lösungsmittel als die potentiometrischen Aziditätsmaße. F. A. LONG und M. A. PAUL²² haben auf Grund der vorliegenden Literatur die HAMMETT-Funktion mit den Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel verglichen. Auch dabei zeigt sich im allgemeinen ein verschiedener Verlauf (vgl. Abb. 14).

Wenn gelegentlich, wie z. B. bei der Umlagerungsreaktion



von $\log K$ ein ähnliches Maximum durchlaufen wird wie von H_0 ²³ (Abb. 15), so deutet das wohl nur darauf hin, daß die Geschwindigkeit in diesem Fall in ähnlicher Weise vom Wassergehalt abhängt wie die HAMMETT-Funktion, ohne daß K bzw. $\log K$ als allgemeines Aziditätsmaß angesehen werden kann.

Von den verschiedenen Aziditätsmaßen lassen also die potentiometrischen, nämlich ptH_S' und pH_K , noch am ehesten einen Vergleich der Azidität von wäßriger und

nichtwäßriger Lösung zu. Sie liefern auch im gleichen Medium vergleichbare Werte, sind aber weder mit den kolorimetrischen noch katalytischen Aziditätsmaßen beim Wechsel des Mediums vergleichbar.

Auch diese Aussage kann nur mit der Einschränkung gemacht werden, daß sich möglicherweise bei absoluter Ausschaltung des Wassers die Verhältnisse noch weitgehend ändern. Völlig wasserfreie Lösungsmittel lassen sich nur äußerst schwierig herstellen; eher möglich ist der Ausschluß von Wasser in Schmelzen von Gläsern und in Festkörpern. Wenn wir hier ein Aziditätsmaß anwenden wollen, müssen wir von vornherein auf den ARRHENIUSschen bzw. BRÖNSTEDSchen Säurebegriff verzichten. Daher hat WEYL²⁴ den Begriff der Abschirmung des positiven Zentralions durch negative Ionen mit der Azidität verknüpft und dann allerdings versucht, damit auch die Azidität beliebiger Medien zu deuten.

Speziell in Gläsern haben neuerdings T. FORLAND und M. TASHIRO²⁵, von dieser Theorie ausgehend, Aziditätsunterschiede mit Hilfe einer Art Sauerstoffelektrode elektrometrisch bestimmt.

Stäbe ($\varnothing \sim 0,5$ mm) aus einer Glassorte werden floßartig nebeneinandergelegt (~ 10 Stäbe, 30 mm lang) und an den Enden zusammengeschmolzen. Auf diese Schicht wird ein gleiches «Floß» eines anderen Glases, mit dem verglichen werden soll, so gelegt, daß seine Stäbe mit denen des darunterliegenden

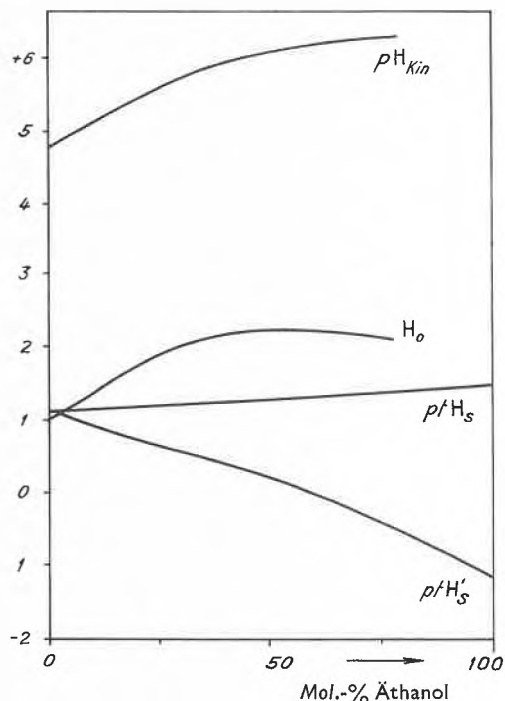


Abb. 15. Abhängigkeit der HAMMETT-Funktion (H_0) der Geschwindigkeitskonstante (pH_{kin}) und der pH -Werte vom Gehalt an Äthanol

²¹ Vgl. z. B. K. SCHWABE, *Chemische Kinetik und Polarographie, Abh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-Naturw. Kl. 44* (1955) 6. K. SCHWABE und R. TÜMLER, *Z. physik. Chem.* 1958, 224, Sonderheft, und die dort angegebene Literatur.

²² *Chem. Rev.* 57 (1957) 935.

²³ E. A. BRAUDE und E. S. STERN, *J. Chem. Soc. (London)* 1948, 1982.

²⁴ W. A. WEYL, *Trans. Soc. Glass Techn.* 35 (1951) 421; *J. Physic. Chem.* 49 (1955) 147; O. N. R. Technical Report No. 52, Contract N 6 - O. N. R. 269 T. 08.

²⁵ The Pennsylvania State University, University Park, Pa., Mineral Industries Contribution No. 55-59. Schon früher hatten P. CSAKI und A. DIETZEL durch EMK-Messungen den «inneren O_2 -Druck» von Gläsern bestimmt (*Glastechn. Ber.* 18 [1940] 297).

den Floßes einen rechten Winkel bilden. Silberfolien werden von beiden Seiten mit Hilfe von Quarzplatten auf die Glasstäbe aufgedrückt. Sie sind mit Platindrähten verschweißt, die zur Potentialableitung dienen. Das Ganze (vgl. Abb. 16) wird

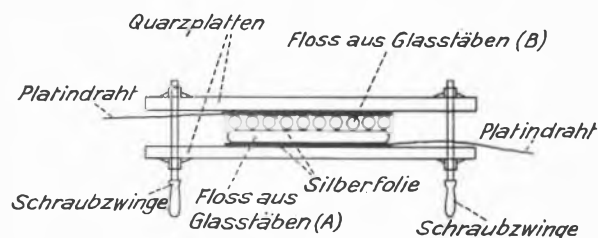


Abb. 16. Apparatur zum Messen der EMK zwischen Gläsern verschiedener Zusammensetzung

in Luft auf etwa 500°C erhitzt. Wenn Stäbe aus Gläsern verschiedener Zusammensetzung (A und B) verwendet werden, tritt eine Potentialdifferenz auf; dabei ist die Silberfolie, die mit dem Glas höherer Azidität in Berührung steht (z. B. bei Natrongläsern dasjenige mit dem höheren SiO₂-Gehalt), immer positiv. Eine Kette



zeigt z. B. bei 509°C eine Spannung von +0,08 V, wobei sich das Vorzeichen auf die linke Silberelektrode bezieht, während eine Kette



bei 496°C -0,12 Volt zeigt.

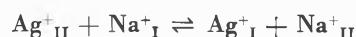
Man kann auf diese Weise die Azidität bzw. Basizität der Erdalkalien und anderer Zusätze messen. Z. B. ergibt sich, daß bei Ersatz des MgO in einem Glas der Zusammensetzung K₂O · MgO · 4 SiO₂ durch BaO das Glas «basischer» wird (vgl. Tabelle 6).

Tab. 6. EMK-Werte von Ketten aus zwei verschiedenen Gläsern, gemessen mit der in Abb. 16 dargestellten Apparatur bei 500°C

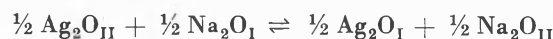
Glas I	Glas II	EMK (Volt) Vorzeichen von Glas I
K ₂ O · 0,75 MgO · 0,25 BaO · 4 SiO ₂	K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂	-0,015
K ₂ O · 0,50 MgO · 0,50 BaO · 4 SiO ₂	K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂	-0,03
K ₂ O · 0,25 MgO · 0,75 BaO · 4 SiO ₂	K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂	-0,045
K ₂ O · BaO · 4 SiO ₂	K ₂ O · MgO · 4 SiO ₂	-0,06

Beim Erhitzen auf 500°C in Luft bildet sich Ag₂O, das in die Oberfläche der Gläser eindiffundiert, und es

wird angenommen, daß der Kettenvorgang in einem Ionenaustausch nach



bzw.



besteht. Wenn man annimmt, daß die Gläser mit Ag₂O gesättigt sind und keine Diffusionspotentiale mehr auftreten, gibt die Kettenspannung *E* den Unterschied in der partiellen molaren freien Enthalpie ($\bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}}$) des Na₂O in den beiden Gläsern an:

$$-E \cdot 2F = \bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{II}}} - \bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{I}}} = RT \ln \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{II}}}}{a_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{I}}}}$$

wobei $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ die Aktivität des Na₂O ist. Man kann nun die Aktivität des Na₂O bzw. $\bar{G}_{\text{Na}_2\text{O}}$ als Maß für die Basizität des Glases verwenden, die dann von 1 für reines Na₂O bis 0 (z. B. für SiO₂) variieren könnte. Vergleiche mit Na₂O-freien Gläsern sind nicht ohne weiteres möglich, man kann auf diesem Wege ohne zusätzliche, willkürliche Annahmen nur Gläser mit gleichem Alkaliion vergleichen.

Diese Aziditäten zu denen in Wasser oder organischen Medien in Beziehung zu setzen ist natürlich noch weniger möglich. Immerhin ist es sehr wertvoll, daß durch diesen Vorschlag für einen neuen Bereich der Chemie die Möglichkeit erschlossen wird, Aziditäten zu vergleichen.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß praktische Aziditätsmaße nur für solche Medien, deren Azidität durch solvatisierte Protonen hervorgerufen wird, zur Verfügung stehen. Die potentiometrischen, kolorimetrischen und katalytischen Aziditätsmaße sind im allgemeinen nicht miteinander vergleichbar. *p*H-Werte, bezogen auf $a_{\pm} = 1$ in Wasser, zeigen denselben Verlauf wie die konventionellen *p*H_K-Werte, wenn man bei konstanter Elektrolytzusammensetzung von Wasser zu organischen Lösungsmitteln übergeht. Sie können zum Vergleich zwischen Azidität in Wasser und solchen Lösungsmitteln herangezogen werden, wie polarographische Untersuchungen zeigen, obwohl der konventionelle *p*H_K-Wert keine thermodynamisch einwandfreie Größe darstellt. Die HAMMETT-Funktion zeigt im allgemeinen eine andere Mediumabhängigkeit als *p*H_{S'} und *p*H' und gestattet ebensowenig Aziditätsvergleiche mit wäßrigen Lösungen wie die Geschwindigkeitskonstante beliebiger, von der Wasserstoffionenkonzentration abhängiger Reaktionen. Damit zeigt sich, daß der vor genau fünfzig Jahren von SÖRENSEN geschaffene *p*H-Wert zwar seine praktische Bedeutung als Aziditätsmaß behalten hat, aber daß seine physikalische Bedeutung problematisch geworden ist, und durch die Entwicklung der Thermodynamik und Elektrolyttheorie viele neue Fragen aufgeworfen sind: «Zuwachs an Kenntnis ist Zuwachs an Unruhe.»