

BIBLIOTHEEK

Landbouwpro. station
en Bodemkund. Instituut

OVERDRUK

UIT HET LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT, MAANDBLADE VAN NED. GENOOTSCHAP VOOR LANDBOUWWETENSCHAP.
50ste JAARGANG No. 615/616

NUM. 8-73
AUG./SEPT. 1938

545.37
545.132.7
634.455.1

Bepaling van den pH met de thymochinhydronelektrode.

door

H. J. C. TENDELOO, J. S. BUY en J. A. HUYSKES.

Voor de bepaling van den pH geeft men zoo eenigszins mogelijk de voorkeur aan de chinhydronelektrode. Tenzij men de beschikking heeft over een apparatuur voor de glaselektrode, is de chinhydronelektrode wel het eenvoudigst in het gebruik.

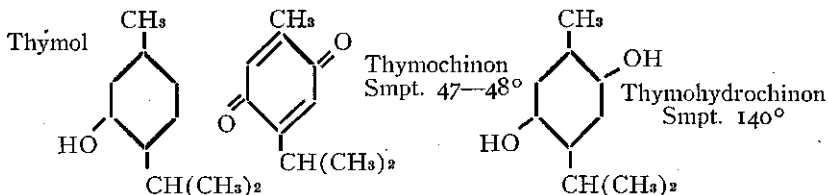
Zooals bekend is, leent zich de chinhydronelektrode niet voor metingen van vloeistoffen met een pH hooger dan 8. In goed gebufferde systemen gelukt het iets hooger te komen, n.l. tot ongeveer $\text{pH} = 8.5$. Daarboven stelt zich geen constante potentiaalsprong tusschen vloeistof en elektrode meer in. Het hydrochinon wordt dan geoxydeerd tot stoffen met een zuur karakter; ook de zwak zure eigenschappen van het hydrochinon zelve storen de meting van den pH. Men kan aan deze bezwaren eenigszins tegemoet komen door aan de vloeistof, welker pH bepaald moet worden, niet alleen chinhydronelektrode, doch tevens hydrochinon toe te voegen. Dan wordt het mogelijk het meetbereik nog iets naar boven te verhoogen.

Het is vooral Biilmann geweest, die indertijd de bijzondere aandacht op de chinhydronelektrode gevestigd heeft, waardoor deze spoedig allerwege in de laboratoriumpraktijk haar intrede gedaan heeft. Talrijke onderzoeken heeft hij op dit gebied gedaan. Het systeem hydrochinon-chinon, is een voorbeeld van een organisch oxydatie-reductie systeem, voor welke systemen Michaelis later de term „redoxsysteem” heeft ingevoerd. De vraag doet zich voor of er niet soortgelijke systemen te vinden zijn, die evenals het chinhydronelektrode, met voordeel te gebruiken zijn voor een pH meting, waarbij

dan vooral onderzocht moet worden of zij geschikt zijn voor pH-metingen in het gebied, waar chinhydron bezwaren gaat opleveren of zelfs geheel onbruikbaar is.

Met deze bedoeling hebben wij onderzocht thymochinhydron, ook wel thymeïd genoemd. Evenals het chinhydron samengesteld is uit één molekuul hydrochinon en één molekuul chinon, zoo is het thymochinhydron opgebouwd uit één molekuul thymohydrochinon en één molekuul thymochinon. Over de bereiding zij in het kort het volgende medegedeeld:

Thymol wordt geoxydeerd tot thymochinon volgens Kremers, Nellie Wakeman en Hixon (1).



Thymochinon wordt vervolgens gebracht in SO_2 -water, waardoor het gereduceerd wordt tot thymohydrochinon. De reductie verloopt zeer langzaam; wij hebben haar uitgevoerd bij kamertemperatuur. Het einde der reactie is waar te nemen aan de kleur van de vaste stof. Wanneer men thymochinon in SO_2 -water brengt ontstaat dadelijk een zwarte verbinding, die in verloop van dagen overgaat in het kleurloze thymohydrochinon. Door omkristalliseeren uit alcohol verkrijgt men het hydrochinon in zuiveren toestand. Om de dubbelverbinding, thymochinhydron, te maken lost men aequimoleculaire hoeveelheden der beide componenten in alcohol op; de oplossing wordt ingedampt en tot kristallisatie gebracht. Ook kan de alcoholische oplossing met water verdund worden, waarbij de dubbelverbinding neerslaat en na eenigen tijd gestaan te hebben, kristalliseert.

Het thymochinhydron is een donkerviolette stof, die in kleine glanzende naaldjes kristalliseert.

Biilmann (2) heeft reeds zijn aandacht aan dit redox-systeem gewijd. Hij kwam tot de conclusie, dat de potentiaal-instelling in een oplossing van bepaalde pH veel langzamer geschiedt dan bij chinhydron en ook veel minder reproduceerbaar is. Deze conclusie van Biilmann is door een onderzoek van Ir. J. A. Huyskes volkomen bevestigd. Biilmann voegde het thymochinhydron in vasten vorm toe, evenals dat met chinhydron de gewoonte is. Nu onderscheidt het thymochinhydron zich van het chinhydron door een veel geringere oplosbaarheid, terwijl ook de oplossingssnelheid kleiner is. Het evenwicht stelt zich dus langzaam in. Bovendien bleek de evenwichtsinstelling afhankelijk van de wijze van werken en van de hoeveelheid toegevoegd thymochinhydron te zijn.

De bezwaren werden tenslotte opgeheven door het thymochinhydron toe te voegen, opgelost in een daartoe geschikt oplosmiddel. Een bruikbaar oplosmiddel bleek dioxaan te zijn. Het is echter niet uitgesloten, dat er ook andere geschikte oplosmiddelen te vinden zijn.

Dioxaan zelf bleek geen invloed te hebben op de gemeten potentiaal-sprong, zooals uit de volgende tabel blijkt, waarbij de pH gemeten werd met chinhydron, toegevoegd in vasten vorm en opgelost in dioxaan.

TABEL I.

pH van bufferoplossingen gemeten met chinhydron, dat werd toegevoegd.

in vasten vorm pH	in oplossing van dioxaan pH
3.42	3.37
4.08	4.10
4.95	4.95
5.83	5.84

De metingen met thymochinhydron werden tenslotte als volgt uitgevoerd:

1 gram thymochinhydron werd opgelost in 15 cc dioxaan en in een druppelfleschje bewaard. Het volume van één druppel bleek gemiddeld 0.02 cc te zijn. Aan 5 cc der te onderzoeken vloeistof werden toegevoegd 10 druppels, d.i. 0.2 cc der oplossing van thymochinhydron in dioxaan. Op de bekende wijze werd hierin een blanke platinadraad als elektrode gebracht, terwijl als normaalelektrode steeds een verzadigde calomel-elektrode werd gebruikt. Gemeten werd met den ionometer van Lautenschläger, waarop direct millivolts konden worden afgelezen. Ofschoon het bleek, dat de temperatuurs-coëfficiënt van de thymochinhydron-elektrode verwaarloosbaar klein is, werden de metingen gedaan bij 18° C.

Van een reeks ammonia-ammoniumchloride buffers (0.2 normaal) werd de pH met de waterstofelektrode bepaald en met de thymochinhydronelektrode. Uit de met de thymochinhydron experimenteel verkregen cijfers werd met de methode der kleinste kwadraten de volgende formule uitgerekend:

$$\text{pH} = \frac{359 - \pi \text{ verz.}}{57.7}$$

waarin π verz. voorstelt de e.m.k. van het element bij gebruik van de verzadigde calomel-elektrode gemeten in millivolts. De formule geldt voor 18° Celsius. Uit de formule volgt, dat voor π verz. = 0 de pH=6.22 is; boven pH=6.22 is de thymochinhydron-elektrode negatief en moet dus de gemeten e.m.k. bij 359 millivolt opgeteld worden; beneden pH=6.22 is de thymochinhydron-elektrode positief en moet de gemeten e.m.k. van 359 millivolt afgetrokken worden.

Tabel 2 geeft de resultaten verkregen met de ammonia-ammoniumchloride buffers.

TABEL 2.

Gemeten e.m.k. met thymochinhydronelektrode, die de <i>negatieve pool</i> is	pH berekend met de formule	pH bepaald met de waterstofelektrode
108	8.09	8.13
127	8.42	8.41
146	8.75	8.74
165	9.08	9.03
180	9.34	9.34
197	9.64	9.64
211	9.88	9.91
225	10.12	10.10
238	10.35	10.36
249	10.54	10.62

Boven pH = 10.5 worden plotseling zeer groote afwijkingen waargenomen.

De overeenstemming tusschen de tweede en derde kolom is alleszins bevredigend.

Vervolgens werd de pH gemeten van ondermelk, waaraan stijgende hoeveelheden NaOH 0.1 n waren toegevoegd; ook van deze mengsels werd eerst met de waterstofelektrode de pH bepaald. In tabel 3 zijn de resultaten verenigd.

TABEL 3.

Gemeten e.m.k. met de thymochinhydronelektrode, die de <i>negatieve pool</i> is	pH berekend met de formule	pH bepaald met de waterstofelektrode
40	6.91	6.86
63	7.31	7.24
78	7.57	7.46
87	7.73	7.63
112.5	8.17	8.29
120	8.30	8.42
159	8.98	9.07
167	9.12	9.25
196	9.62	9.78
203	9.74	9.82

De overeenstemming tusschen de waarden van de tweede en derde kolom is niet zoo goed. Bovendien lijkt het, dat de richting der afwijking verandert in de buurt van pH = 7.6. Het is nog niet duidelijk, welke nevenverschijnselen hiertoe wellicht aanleiding kunnen geven. Indien men geen grootere nauwkeurigheid verlangt dan 0.1 pH, kan met voordeel van de methode gebruik gemaakt worden.

Ir. G. W. Harmsen stelde ons enkele resultaten ter beschikking, die hij met de thymochinhydron-elektrode verkregen had, waarvoor wij te dezer plaatse onzen dank brengen. In de tabellen 4 en 5 zijn deze gegevens verenigd.

TABEL 4.

Kalkhoudende kleigrond uit de Wieringermeer.

Gemeten e.m.k. met de thymochinhydron-elektrode, die de negatieve pool is	pH berekend met de formule	pH bepaald met de chinhydron-elektrode
105	8.04	8.15
113	8.18	8.3
123	8.35	8.4
134	8.54	8.55

TABEL 5.

Agar-voedingsbodem (radicola-voedingsbodem zonder gistextract, met mannië).

Gemeten e.m.k. met de thymochinhydron-elektrode, die de negatieve pool is	pH berekend met de formule	pH colorimetrisch bepaald
101	7.97	tusschen 8.0 en 8.4
116	8.23	± 8.6
138	8.61	„ 8.75
165	9.08	„ 9.2
176	9.27	„ 9.4
190	6.51	„ 9.6

Ofschoon de nauwkeurigheid van de methode nog bij andere achterstaat, kan men in verschillende gevallen de thymochinhydron-elektrode gebruiken voor de bepaling van den pH in het alkalische gebied tusschen $\text{pH} = 8$ en $\text{pH} = 10.5$, waar chinhydron niet meer bruikbaar is. Uit een voorloopig onderzoek bleek, dat in het zure gebied thymochinhydron minder goed voldeed als chinhydron. Voortgezet onderzoek zal hier noodig zijn; ook is niet uitgesloten, dat een beter redox-systeem gevonden wordt dan thymochinhydron.

SUMMARY.

As it is well known that the quinhydrone electrode is not suitable for the determination of the pH above $\text{pH} = 8.5$, and as it may be of importance to have a substance which can be used in more alkaline systems as easily as quinhydrone is used in acid and weak alkaline systems, a research has been done with thymo-quinhydrone.

It has been found, that thymo-quinhydrone which is a molecular compound of one molecule thymo-quinone and one molecule of

thymo-hydroquinone, is suitable up to $\text{pH} = 10.5$. The thymo-quinhydrone is applied as a solution in dioxane.

A formula is derived to calculate the pH from e.m.f. measurements with the saturated calomel electrode.

May 1938.

Wageningen Agricultural College
Laboratory of Physical and Colloid Chemistry.

LITERATUUR.

1. Organic Syntheses VI, pg. 92.
2. Billman en Muus, B. B. 64, I, 310, 1931.

