

Theorie der Glaselektrode

VON PROF. DR.-ING. K. SCHWABE UND DR. H. D. SUSCHKE
INSTITUT FÜR ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN

Nach einem Überblick über die verschiedenen Theorien zur Potentialbildung an der Glaselektrode werden die Abweichungen von der idealen Wasserstoff(H)-Funktion im sauren und alkalischen Bereich vom Standpunkt der Phasengrenzpotential-Theorie behandelt. Der Einfluß der Zusammensetzung und Löslichkeit der Gläser auf das elektromotorische Verhalten wird als Mediumeffekt der Quellschicht gedeutet.

Einleitung

Glaselektroden werden heute nicht nur in nahezu jedem Laboratorium und den verschiedensten Industriebetrieben zur Messung oder Regelung des pH-Wertes verwendet [1, 2], sondern sie dienen zunehmend zur Bestimmung des Gehaltes an Alkali-Ionen [3]. Obwohl die Potentialbildung an Glasmembranen seit etwa sechzig Jahren untersucht wird, ist ihre theoretische Behandlung schwierig und hat erst in den letzten Jahren zu einer gewissen Klärung geführt. So ist es verständlich, daß mehrere Deutungsversuche unternommen wurden, die von verschiedenen Standpunkten aus das elektromotorische Verhalten von Glasmembranen betrachteten.

Die *Adsorptionspotential-Theorie* geht von der Vorstellung aus, daß sich eine an der Glasoberfläche adsorbierte Schicht von Kationen – vorzugsweise H^+ -Ionen – im Gleichgewicht mit den entsprechenden Ionen der Lösung befindet. Der Potentialsprung befindet sich an der Grenze Adsorptionsschicht/Lösung und entspricht dem Unterschied im chemischen Potential zwischen adsorbierten und freien Ionen.

Die *Membranpotential-Theorie* betrachtet die Glasmembran als durchlässig für Kationen, insbesondere H^+ -Ionen, und sieht den Potentialsprung als Diffusionspotential an, verursacht durch die verschiedene Beweglichkeit der Kationen und Anionen im Glas.

Die *statistisch-mechanische Theorie* versucht, das Verhalten der Glaselektrode durch eine Betrachtung der Bindungsverhältnisse der Kationen – besonders der Na^+ - und der H^+ -Ionen – im Glas und in der Lösung zu deuten. Der Übertritt der H^+ - und Na^+ -Ionen von einer Phase in die andere wird statistisch berechnet. Die Potentialdifferenz ergibt sich aus dem Unterschied der chemischen Potentiale von Ionen, die ein Austauschgleichgewicht anstreben.

Die *Phasengrenzpotential-Theorie* sieht die Ursache für das Potential an der Glaselektrode ebenfalls in der Bildung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwis-

schen der Glasphase und der Elektrolytlösung. Da die an der Gleichgewichtseinstellung beteiligten Ionen – besonders die H^+ -Ionen – in beiden Phasen (also auch der Glasphase) vorhanden sein müssen, und außerdem die Potentialeinstellung an der Glaselektrode viel schneller erfolgt als es ein echtes Phasengleichgewicht erwarten läßt, wird angenommen, daß sich nur die Quellschicht des Glases unmittelbar an der Gleichgewichtseinstellung beteiligt. Nach neueren Messungen [4] kann sogar als gesichert angenommen werden, daß lediglich der unmittelbar an die Lösung grenzende Teil der Quellschicht für die Einstellung des Potentials verantwortlich ist, während die tieferen Bereiche der Gelschicht keinen wesentlichen Einfluß auf die Potentialbildung haben. Dieser äußerste Teil der Quellschicht steht im Ionenaustausch sowohl mit der Glasphase als auch mit der Lösung und vermittelt gleichsam die Gleichgewichtseinstellung zwischen den tiefer gelegenen Lagen der Gelschicht und der Elektrolytlösung.

Da sich die Ansichten der verschiedenen Autoren in mancher Hinsicht berühren und überschneiden, bleibt diese Einteilung mehr oder weniger willkürlich.

Im folgenden soll ein Überblick über die Entwicklung und den Stand der Theorie der Glaselektrode gegeben werden.

I. Adsorptionspotential-Theorie

Bei ihren Untersuchungen des elektromotorischen Verhaltens von Quarzmembranen fanden v. Lengyel sowie v. Lengyel und Matrai [5], daß das Potential von Elektroden aus Quarzglas zwar eine Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung zeigt, jedoch nicht der Nernstschen Beziehung folgt. Da Quarz als nahezu ideales Dielektrikum die beim Auftreten eines Phasengrenzpotentials Quarz/Lösung notwendige Einstellung des elektrischen Gleichgewichts in der festen Phase nicht erlaubt, wird das elektrische Verhalten der Quarzmembran auf Adsorptionspotentiale zurückgeführt, so daß der Potentialsprung durch den Konzentrationsunterschied der Ladungsträger in einer Adsorptionsschicht gegenüber

[1] R. G. Bates: Electrometric pH-Determinations. Wiley, New York 1954.

[2] K. Schwabe: Fortschritte der pH-Meßtechnik. Verlag Technik, Berlin 1958.

[3] H. D. Suschke u. J. Lüdenbach, Z. Chem., im Druck.

[4] K. Schwabe u. H. Dahms, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 518 (1961).

[5] B. v. Lengyel, Z. physik. Chem. Abt. A 153, 425 (1931); 159,

145 (1932); 159, 393 (1932).

der Lösung hervorgerufen wird. Obwohl diese Überlegungen nicht ohne weiteres auf Elektroden-Gläser mit ihrer relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit und Strombelastbarkeit übertragbar sind, nahmen *Evstropjev* und *Suikovskaja* [6] auch für die Glaselektrode einen Adsorptionsmechanismus an. Unter der Voraussetzung, daß die Freundlichsche Beziehung für die Adsorption von H⁺-Ionen an Glas gültig ist, fanden sie

$$\frac{\Delta E}{\Delta \ln c_{H^+}} = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{RT}{F} \quad (1)$$

E = Elektrodenpotential
 c_{H⁺} = Protonenkonzentration der Lösung
 n = Konstante der Freundlichischen Gleichung
 R = Gaskonstante
 T = absolute Temperatur
 F = Faraday-Konstante

Man erhält somit zwar eine geradlinige Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der H⁺-Konzentration der Lösung, jedoch mit einem geringeren Anstieg als ihn die H₂-Elektrode besitzt. Auch das Verhalten der Glaselektrode im sauren und alkalischen Gebiet kann mit Hilfe dieser Theorie nicht gedeutet werden.

II. Membranpotential-Theorie

1. Die Glasfolie als Membran

Zu einer prinzipiell anderen Auffassung kamen *Cremer* [7] und *Michaelis* [8], die bei ihren Untersuchungen der elektrischen Erscheinungen an Membranen ähnliche Eigenschaften feststellten, wie sie die Glaselektrode zeigt. Sie deuteten das elektromotorische Verhalten der Glaselektrode daher durch das besondere Permeabilitätsverhalten des Glases. *Michaelis* hatte an verschiedenen Membranen beobachtet, daß die Beweglichkeiten der Anionen (relativ zum Kation) in der Membran viel geringer als in der Lösung sind. Für die Glasmembran wird deshalb analog angenommen, daß im sauren und im neutralen Bereich nur den H⁺-Ionen der Durchtritt möglich ist.

Man kann dann das Potential der Glaselektrode nach den Donnanschen Gleichungen für semipermeable Membranen oder aus Diffusionspotentialen berechnen, wenn man die Beweglichkeit der Anionen gleich Null setzt. Bereits *Cremer* leitete unter dieser Annahme eine H-Funktion [E = f(H⁺)] für die Glasmembran ab:

$$E = \frac{i_K - i_A}{i_K + i_A} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(b)}}{a'_{H^+}} \quad (2)$$

$$+ \frac{i_K - i_A}{i_K + i_A} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a_{H^+(a)}}$$

i_K = Beweglichkeit des Kations
 i_A = Beweglichkeit des Anions
 a'_{H⁺} = H⁺-Aktivität im Glas
 a_{H^{+(a)}} und a_{H^{+(b)}} = H⁺-Aktivität auf der Seite (a) bzw. (b) der Glaselektrode.

[6] *J. Evstropjev u. Suikovskaja*, zit. in *B. P. Nikolski*, J. physik. Chem. (russ.) 10, 495 (1937).

[7] *M. Cremer*, Beitr. Physiol. 2, 229 (1924); in *A. Bethe u. G. Bergmann*: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie. Springer, Berlin 1928, Bd. 8, S. 999.

[8] *L. Michaelis*, Naturwissenschaften 14, 33 (1926).

Nimmt man im Glas eine konstante H⁺-Aktivität a'_{H⁺} an und setzt i_A = 0, so daß das Anion keinen Beitrag zum Diffusionspotential leistet, da es nicht durch die Phasengrenze tritt, so geht Gleichung (2) über in (3):

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(b)}}{a_{H^+(a)}} \quad (3)$$

Diese Beziehung ist auch dann erfüllt, wenn noch andere Ionen in der Lösung vorhanden sind, deren Beweglichkeiten in der Glasmembran gegen die der H⁺-Ionen vernachlässigt werden können.

Um die Abweichungen der Glaselektrode von der H-Funktion (3) zu deuten, nahm *Michaelis* an, daß bei höheren pH-Werten auch andere Ionen, insbesondere Alkali-Ionen, durch das Glas diffundieren können, gab aber keinen quantitativen Zusammenhang an.

2. Vergleich des Potentials der Glaselektrode mit einem Flüssigkeitspotential

Zu einer quantitativen Erfassung der Elektrodenfehler kommt erst *Dole*, der zwar die Betrachtung der Glasmembran als semipermeable Membran ablehnt, aber ebenfalls der Ansicht ist, daß das Potential der Glaselektrode wie ein Flüssigkeitspotential behandelt werden kann.

a) Säurefehler

Die Ursache für den Säurefehler der Glaselektrode sah *Dole* [9] in der veränderten Aktivität des Wassers in der zu messenden Lösung. Er bestimmte den Säurefehler quantitativ unter der Annahme, daß mit dem H⁺-Ion auch H₂O durch die Glasmembran überführt wird, zu

$$\Delta E_S = \frac{RT}{F} \ln a_{H_2O(b)} \quad (4)$$

b) Alkalifehler

Zur Deutung des Alkalifehlers berücksichtigt *Dole* auch die Aktivität der Na⁺-Ionen sowohl in der Lösung als auch im Glas und betrachtet die Kette

$$\begin{array}{c|c|c} \text{Bezugslösung (a)} & \text{Glas} & \text{Meßlösung (b)} \\ a_{H^+(a)} & a'_{H^+}; a'_{Na^+} & a_{H^+(b)}; a_{Na^+(b)} \end{array} \quad (5)$$

für die sich als EMK ergibt:

$$E_g = \epsilon_a + \epsilon_b = \frac{RT}{F} \ln \frac{i_{H^+} a_{H^+(b)} + i_{Na^+} a_{Na^+(b)}}{i_{H^+} a_{H^+(a)}} \quad (6)$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(b)} + a_{Na^+(b)} i_{Na^+}/i_{H^+}}{a_{H^+(a)}}$$

ε_a und ε_b = Phasengrenzpotentiale

wenn die Planck-Hendersonsche Beziehung anwendbar ist, die eine konstante Beweglichkeit der Ionen in beiden Phasen zur Voraussetzung hat, und wenn die Beweglich-

[9] *M. Dole*, J. Amer. chem. Soc. 54, 2120, 3095 (1932).

keit der Anionen im Glas wieder gleich Null gesetzt wird.

Da für ideales Verhalten Gleichung (3) gilt, ergibt sich für den Alkalifehler der Glaselektrode:

$$\Delta E_A = E_g - E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(b)} + a_{Na^+(b)} l_{Na^+}/l_{H^+}}{a_{H^+(b)}} \\ = \frac{RT}{F} \ln \left[1 + \frac{l_{Na^+}}{l_{H^+}} \cdot \frac{a_{Na^+(b)}}{a_{H^+(b)}} \right] \quad (7)$$

Diese Beziehung sagt voraus, daß der Alkalifehler mit abnehmender H^+ -Aktivität und mit zunehmender Na^+ -Aktivität steigt. Sie zeigt ferner, daß sich bei kleiner H^+ -Aktivität – sofern $l_{Na^+} \ll l_{H^+}$ ist – der Fehler mit $\ln a_{Na^+(b)}$ vergrößert und somit die Glaselektrode als Na^+ -Elektrode fungiert.

Da das Verhältnis l_{Na^+}/l_{H^+} selbst pH-abhängig gefunden wird, versieht Dole $a_{H^+(b)}$ noch mit einem Exponenten $n < 1$, um den experimentellen Werten gerecht zu werden:

$$E_A = \frac{RT}{F} \ln \left[1 + \frac{B}{(a_{H^+})^n(b)} \right] \quad (8)$$

$$B = \frac{l_{Na^+}}{l_{H^+}} \cdot a_{Na^+(b)}$$

Dabei muß die Konstante B für jedes die H-Funktion störende Ion und jede Aktivität festgelegt werden.

Nach den Elektrolyseversuchen von Haugaard [10] ist erwiesen, daß man die Glaselektrode nicht als ein „selektiv permeables Ionensieb“ im Sinne von Michaelis betrachten darf. Haugaard stellte nämlich fest, daß nur Na^+ -Ionen den Glaskörper passieren können. Da seine Meßergebnisse jedoch infolge der Alkaliabgabe des Glases und des geringen Stoffumsatzes ungenau waren, wurden sie von Schwabe und Dahms [11] überprüft. Dabei konnte durch Tritium-Markierung nachgewiesen werden, daß die Glaselektrode nicht wie eine Membran mit direktem Ionendurchgang wirkt.

III. Statistisch-mechanische Theorie

Gleichung (7) gibt die experimentellen Ergebnisse nur dann quantitativ an, wenn man annimmt, daß die Beweglichkeit des H^+ -Ions ungefähr 10^{11} -mal größer ist als die des Na^+ -Ions. Den Wert $l_{Na^+}/l_{H^+} = 10^{-11}$ vermag Dole [12] mit einer statistisch-mechanischen Betrachtung zu erklären. Ausgehend von der Theorie Gurneys [13] nimmt er an, daß die positiven Ionen Gleichgewichtslagen einnehmen und daß die Verteilung der Ionen auf verschiedene Energieniveaus der Boltz-

[10] G. Haugaard, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 22, 199 (1938).

[11] K. Schwabe u. H. Dahms, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin I, 279 (1959).

[12] M. Dole, J. chem. Physics 2, 862 (1934).

[13] R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 136, 378 (1932).

mann-Statistik gehorcht. Die H-Funktion der Glaselektrode wird darauf zurückgeführt, daß H^+ -Ionen von ihrer Gleichgewichtslage in der Nähe eines Wassermoleküls der Lösung in eine Gleichgewichtslage an der Oberfläche des Glases übergehen können.

Durch Berechnung der Zahl der s- und d-Situationen, d. h. der Zahl der Ionen, die energetisch für einen Übergang aus dem Glas in die Lösung (s) bzw. aus der Lösung in die Glasoberfläche (d) in Frage kommen, gelangt er zu der Beziehung

$$\Delta E_A = E_g - E_H = \quad (9)$$

$$\frac{RT}{F} \ln \left[1 + \frac{\beta_{Na^+}}{\beta_{H^+}} \cdot \exp \left(\frac{Q_{Na^+} - Q_{H^+}}{RT} \right) \cdot \frac{a_{Na^+(b)}}{a_{H^+(b)}} \right]$$

Q_{M^+} = Differenz der Ablöse-Energien des M^+ -Ions von der Glasoberfläche und der Lösung.

wobei β für ein Ion der Quotient aus der Wahrscheinlichkeit eines d- und eines s-Überganges ist.

Wenn das Verhältnis $\beta_{Na^+}/\beta_{H^+} = 1$ gesetzt wird und Q_{H^+} um etwa 15 kcal/Mol größer ist als Q_{Na^+} , so ergibt sich

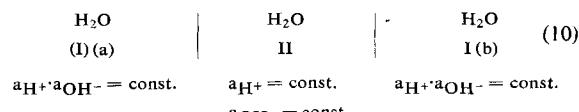
$$\frac{\beta_{Na^+}}{\beta_{H^+}} \exp \left(\frac{Q_{Na^+} - Q_{H^+}}{RT} \right) = 10^{-11}.$$

IV. Phasengrenzpotential-Theorie

1. Entwicklung der Phasengrenzpotential-Theorie

Bereits Nernst [14] hatte das Auftreten von Potentialdifferenzen an der Phasengrenze fester Elektrolyt/flüssiger Elektrolyt für den Fall vorausgesagt, daß in beiden Phasen dieselben Ionen auftreten. Obwohl man dann für ein Natronglas eher ein natriumfunktionelles Verhalten erwarten sollte, hatte Cremer [15] festgestellt, daß das Potential an der Phasengrenze Glas/Elektrolyt von der Acidität der Lösung abhängt.

Durch die Arbeiten von Schott [16] und Förster [17] war bekannt, daß die Glasoberfläche Wasser auf zunehmenden vermag. Haber und Klemensiewicz [18] betrachten dieses wasserhaltige Glas als „elektrolytisch leitende Wasserphase“, in der die H^+ - und OH^- -Aktivitäten einzeln konstant sind. Sie unterzogen das System



in dem die „feste“ Wasserphase II auf beiden Seiten von einer Wasserphase I umgeben ist, einer eingehenden

[14] W. Nernst, J. physic. Chem. 9, 137 (1892).

[15] M. Cremer, Z. Biol. 29, 562 (1906).

[16] O. Schott, Z. Instrumentenkunde 9, 86 (1889).

[17] F. Förster, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2494 (1892); 26, 2915 (1893).

[18] F. Haber u. Z. Klemensiewicz, Z. physik. Chem. 67, 385 (1909).

thermodynamischen Betrachtung und erhielten für die EMK

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+(b)}}{a_{H^+(a)}} . \quad (11)$$

Diese Gleichung dient bei praktischen pH-Messungen zur Berechnung der unbekannten H^+ -Aktivität $a_{H^+(b)}$ wenn $a_{H^+(a)}$ bekannt ist und konstant gehalten wird.

Diese Beziehung gilt jedoch nach *v. Lengyel* und *Blum* [19] nur im pH-Gebiet von 2 bis 9, wenn ein Glas der Zusammensetzung des Mac-Innes-Glases (72 % SiO_2 , 22 % Na_2O , 6 % CaO) verwendet wird. Die beschränkte Gültigkeit von Gleichung (11) mußte *Haber* und *Klemensiewicz* verborgen bleiben, da sie mit der Glaselektrode lediglich potentiometrische Titrationen ausgeführt und aus der von ihnen angegebenen Gleichung keine pH-Werte im stark alkalischen oder stark sauren Gebiet berechnet hatten.

Die von *Haber* und *Klemensiewicz* angenommene „feste“ Wasserphase mit konstanter H^+ -Aktivität deutete *Watson* [20] mit einer Pufferwirkung, die das im Glas vorliegende Natrium- und Calciumsilicat auf die Kieseläsäure ausüben soll. Mit dieser Vorstellung gelang es *Hughes* [21], eine qualitative Deutung der Störung der Wasserstoffelektroden-Funktion der Glaselektrode im alkalischen Gebiet zu geben. Während im pH-Gebiet von 2 bis 9 durch die Pufferwirkung verhindert wird, daß der das Phasengrenzpotential bestimmende Ionenaustausch an der Phasengrenze Glas/Elektrolyt eine Verschiebung der H^+ -Aktivität in der Glasphase bewirkt, wird bei $pH > 9$ die Pufferwirkung des Natriumsilicats nicht mehr genügen, die Verringerung der H^+ -Aktivität in der Glasphase – die auf den Austausch gegen Alkalionen zurückzuführen ist – zu unterbinden.

Eine Bestätigung seiner Theorie sah *Hughes* darin, daß die Abweichungen von der Wasserstoffelektroden-Funktion bei einer H^+ -Aktivität in der Lösung von 10^{-9} beginnen und die erste Dissoziationskonstante der Kieseläsäure bei 10^{-9} liegt.

Durch Untersuchungen von *Gardiner* und *Sanders* [22] sowie *Powney* und *Jordan* [23] ist jedoch bekannt, daß die Abweichungen der Glaselektrode von der Wasserstoffelektroden-Funktion bei um so höherer H^+ -Aktivität beginnen, je größer die Konzentration an Na^+ -Ionen in der Lösung ist. Diese Erscheinung und ihre Abhängigkeit von der Art des Kations vermag die Hughesche Theorie nicht zu erklären.

Auch die Anschauungen von *Gross* und *Halpern* [24], die das abweichende Verhalten der Glaselektrode in extremen pH-Bereichen durch das Auftreten von Mischpotentialen deuteten, führten nicht zu quantitativen Beziehungen. *Gross* und *Halpern* betrachteten nicht nur

- [19] *B. v. Lengyel u. E. Blum*, Trans. Faraday Soc. 30, 461 (1934).
- [20] *F. J. Watson*, Chem. Engng. Mining Rev. 20, 59 (1927).
- [21] *W. S. Hughes*, J. chem. Soc. (London) 1928, 491.
- [22] *W. C. Gardiner u. H. L. Sanders*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9, 274 (1937).
- [23] *J. Powney u. D. O. Jordan*, J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 56, 133 (1937).
- [24] *P. Gross u. O. Halpern*, Z. physik. Chem. 115, 54 (1925).

die Löslichkeit des Wassers in der Glasphase, sondern auch die des Glases im Wasser. Ein in der wäßrigen Phase gelöster Elektrolyt M^+A^- soll sich ebenfalls zwischen den beiden Phasen bis zum Gleichgewicht verteilen. Unter dieser Voraussetzung gilt für das Phasengrenzpotential

$$\epsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{M^+}}{a_{M^+}} \quad (12)$$

a'_{M^+} = Aktivität des Metall-Ions in der festen Phase
 a_{M^+} = Aktivität des Metall-Ions in der Lösung

In dieses Verhältnis gehen die Dissoziationskonstanten von M^+A^- in beiden Phasen und die Verteilungsgleichgewichtskonstante ein.

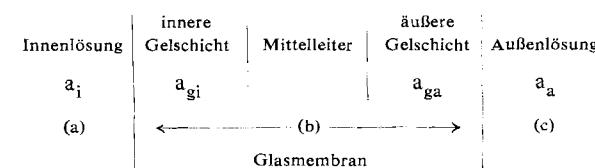
Unter der Annahme, daß die M^+ -Aktivität in der festen Phase gegenüber der H^+ -Aktivität a'_{H^+} vernachlässigt werden kann, und in der festen Phase (außer dem Anion des festen Elektrolyten) nur die Ionen des Wassers vorkommen, erhält man für das Verhältnis a'_{M^+}/a_{M^+} Proportionalität mit dem pH-Wert der Lösung.

Sind dagegen im Glas praktisch keine H^+ - oder OH^- -Ionen vorhanden, und ist somit der Ionengehalt der festen Phase nur durch die Ionen des Glases selbst bestimmt, so resultiert eine Abhängigkeit des Potentials von der M^+ -Ionenaktivität der Lösung. Eine solche Elektrode verhält sich dann wie eine Metallelektrode und ändert ihr Potential gemäß der Nernstschen Gleichung.

Infolge zahlreicher vereinfachender Annahmen, die zum Teil wenig begründet erscheinen, führt jedoch auch diese Theorie nicht zu quantitativen Aussagen.

2. Stand der Phasengrenzpotential-Theorie

Die Tatsache, daß eine neue Glaselektrode Na^+ -Ionen an die Lösung abgibt und dafür H^+ -Ionen unter Bildung einer wasserhaltigen Kieselgelschicht aufnimmt, hatte *Haugaard* [25] zu der Vorstellung einer Dreischichtenmembran geführt, bei der ein aus unverändertem Glas bestehender Mittelleiter beiderseitig mit einer Gelschicht überzogen ist, die das Glas weitgehend vor weiterem Angriff schützt (Schema 1).



Schema 1. Schichten der Glaselektrode nach der Phasengrenzpotential-Theorie

Diese Anschauung führte zu der Annahme eines sich nur zwischen Quellschicht und Lösung einstellenden thermodynamischen Gleichgewichts, an dem sich also der Mittelleiter nicht unmittelbar beteiligt.

So betrachteten *Schwabe* und *Glöckner* [26] auf thermodynamischer Grundlage den Transport der elektrischen

[25] *G. Haugaard*, Nature (London) 140, 66 (1937); J. physic. Chem. 45, 148 (1941).

[26] *K. Schwabe u. G. Glöckner*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 504 (1955).

Ladungen durch die H⁺-Ionen über die Phasengrenzen (a)/(b) und (b)/(c). Die Änderung des chemischen Potentials beim Übergang von einem Mol H⁺ aus der Innenlösung in die innere Gelschicht beträgt:

$$\Delta\mu_{(b)/(a)} = \mu_{gi} - \mu_i = \left(\mu_{gi}^o - \mu_i^o\right) + RT \ln \frac{a_{gi}}{a_i} = + F \cdot \varepsilon_{(a)/(b)} \quad (13)$$

Analog gilt für den H⁺-Übergang von der Außenlösung in die äußere Gelschicht:

$$\Delta\mu_{(b)/(c)} = \left(\mu_{ga}^o - \mu_a^o\right) + RT \ln \frac{a_{ga}}{a_a} = + F \cdot \varepsilon_{(c)/(b)} \quad (14)$$

Wählt man für das chemische Potential der H⁺-Ionen in der Quellschicht immer denselben Bezugszustand, dann ist $\mu_{ga}^o = \mu_{gi}^o$. Da auch $\mu_a^o = \mu_i^o$ ist, erhält man als Potentialdifferenz zwischen Innen- und Außenlösung

$$E_{(a)/(c)} = \varepsilon_{(a)/(b)} + \varepsilon_{(b)/(c)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_a}{a_i} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{gi}}{a_{ga}} \quad (15)$$

Wenn die Aktivität der H⁺-Ionen in den beiden Gelschichten gleich ist, folgt für die EMK der Glaskette

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_a}{a_i}. \quad (16)$$

Die Abweichung vom idealen Verhalten ergibt sich dann zu

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{gi}}{a_{ga}}. \quad (17)$$

Somit kann sowohl der Säurefehler als auch der Alkalifehler der Glaselektrode mit Hilfe der Phasengrenzpotential-Theorie auf eine Änderung der Aktivität der H⁺-Ionen in der Quellschicht zurückgeführt werden. Allerdings sind für den Mechanismus dieser Aktivitätsänderung zusätzliche Annahmen nötig.

a) Deutung des Säurefehlers

Schon Mac Innes und Belcher [27] fanden, daß die Glaselektrode im stark sauren Gebiet Abweichungen von der H-Funktion zeigt. Sie führten diese schlecht zu reproduzierenden Potentialverschiebungen auf einen Einfluß der Anionen in der Lösung zurück. Dieser Ansicht konnte sich Dole [9] nicht anschließen, da im Neutralgebiet auch bei hohen Elektrolytgehalten in der Lösung praktisch kein Einfluß der Anionenart zu beobachten ist, was auch Schwabe [28] durch zahlreiche sorgfältige Messungen feststellen konnte. Dole sah die Ursache für den Säurefehler in der veränderten Aktivität des Wassers in der Meßlösung und bestimmte den Säurefehler nach Gleichung (4). Hubbard, Hamilton und Finn [29] fanden

[27] Mac Innes u. D. Belcher, J. Amer. chem. Soc. 53, 3315 (1931).

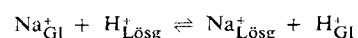
[28] K. Schwabe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 42, 874 (1937).

[29] D. Hubbard, E. H. Hamilton u. A. N. Finn, J. Res. nat. Bur. Standards 22, 339 (1939).

jedoch für Elektrodenglas in starker HCl ein anderes Verhalten als in H₂SO₄. Sinclair und Martell [30] beobachteten einen Säurefehler einer Elektrode aus MacInnes-Glas in 5 N HCl, der über dem nach Dole zu berechnenden Fehler liegt, während Messungen in 5 N und 10 N H₂SO₄ auch nach längerer Einwirkung kleinere Säurefehler ergaben, als nach der Doleschen Beziehung zu erwarten waren. Dagegen konnten Ismailow und Alexandrowa [31] an bestimmten Elektrodenegläsern in stark sauren Lösungen reine Anionenfunktion nachweisen, deren Ursache von Ismailow und Wassiljew [32] in dem Ersatz der Hydroxylgruppe des Si-OH der Quellschicht durch ein Anion der Säure gesucht wird. Beck und Wynne-Jones [33] schließlich schreiben die Abweichung der Glaselektrode im sauren Gebiet lediglich der Änderung des Asymmetriepotentials zu.

Schwabe und Glöckner [26] untersuchten ebenfalls das Verhalten der Glaselektrode in HCl, H₂SO₄ und H₃PO₄. Sie nehmen im Gebiet des Säurefehlers eine Erhöhung der Aktivität der H⁺-Ionen in der äußeren Quellschicht an, wobei sich für ΔE [siehe Gl. (17)] – in Übereinstimmung mit dem Experiment – ein negativer Wert ergibt. Da dabei in der Quellschicht die Elektroneutralität gewahrt bleiben muß, sind folgende Vorgänge denkbar:

- α) Mit dem H⁺-Übergang aus der Lösung in die Quellschicht ist ein Übergang von Anionen verbunden.
- β) Nach dem Ionenaustauschgleichgewicht



wird für ein H⁺-Ion, das in die Quellschicht eindringt, ein Na⁺-Ion an die Lösung abgegeben.

γ) Durch Wasserentzug aus der Quellschicht kann die Aktivität der H⁺-Ionen ansteigen, wobei ihre Anzahl pro Volumeneinheit konstant bleibt.

Nun läßt sich die Zeitabhängigkeit des Säurefehlers einer Glaselektrode aus Mac-Innes-Glas durch die Beziehung

$$-\Delta E_s = A + B \log (C + t) \quad (18)$$

darstellen. Da zur Zeit $t = 0$ der Säurefehler ebenfalls Null ist, gilt:

$$q = 10^{-\Delta E_s/B} = \frac{C + t}{C} \quad (19)$$

Zu einer ähnlichen Beziehung kommt man, wenn man in Gl. (17) $a_{gi} = C$ setzt und die durch die Säure hervorgerufene Erhöhung der H⁺-Aktivität in der äußeren Gelschicht mit x bezeichnet:

$$-\Delta E_s = \frac{RT}{F} \ln \frac{C + x}{C} \quad (20)$$

$$q = 10^{-\Delta E_s \cdot F/2,303 \cdot RT} = \frac{C + x}{C}$$

[30] E. Sinclair u. A. E. Martell, J. chem. Physics 18, 992 (1950).

[31] N. A. Ismailow u. A. M. Alexandrowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 71, 311 (1950).

[32] N. A. Ismailow u. A. G. Wassiljew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 95, 579 (1954).

[33] W. H. Beck u. W. F. K. Wynne-Jones, J. Chim. physique 49, 97 (1953).

So kann aus der Zeitabhängigkeit von q auf die Erhöhung x der H^+ -Aktivität in der äußeren Quellschicht geschlossen werden.

Wenn $\frac{dq}{dt} = \frac{1}{C} \left(\frac{dx}{dt} \right)$ – wie bei HCl beobachtet – konstant ist, so erfolgt die Säureaufnahme gleichförmig. Dann kann Fall α) angenommen werden, denn die Eindringgeschwindigkeit der Säure wird ihrer Konzentration, die nicht merklich abnimmt, proportional sein.

In den Fällen β und γ) hingegen wird nach einer gewissen Zeit des einseitigen Verlaufs die Gegenreaktion merkbar einsetzen, so daß kein konstanter Wert für dq/dt erwartet werden kann, wie dies bei H_2SO_4 und H_3PO_4 beobachtet wird.

Diese Ergebnisse konnten von *Schwabe, Dahms, Nguyen und Hoffmann* [34] durch Versuche mit radioaktiven Indikatoren überprüft und bestätigt werden. Dabei zeigte sich, daß die Säureaufnahme u der Quellschicht nach gleichen Zeiten in 4 N HCl um etwa eine Größenordnung höher liegt als in HBr oder HJ gleicher Konzentration. Da für den Säurefehler q ein gleiches Verhalten festgestellt werden konnte, das Verhältnis u/q bei diesen Säuren für einen bestimmten Zeitpunkt also praktisch denselben Wert annimmt, kann der Säurefehler in diesen Fällen eindeutig auf eine Säureaufnahme durch die Quellschicht zurückgeführt werden.

Auch die zeitliche Veränderung des Säurefehlers $dq/dt \equiv \dot{q}$ in Abhängigkeit von der Säurekonzentration nimmt für HCl weit höhere Werte an als für HBr oder HJ.

Wenn man annimmt, daß nur Ionenpaare in die Quellschicht eindringen, ist zu erwarten, daß der Säurefehler um so größer wird, je höher die Aktivität, d.h. der Dampfdruck der Säure über der Lösung ist. Da in der Reihe HCl-HBr-HJ bei gleicher Säurekonzentration der Dampfdruck der Halogenwasserstoffsäure stark abnimmt, ist es erklärlich, daß der Säurefehler in dieser Reihenfolge ebenfalls kleiner wird.

Aber auch \dot{q} wird mit dem Dampfdruck der Säure ansteigen. Schon *Boksay, Csákvári und v. Lengyel* [35] hatten für HCl gefunden, daß die zeitliche Veränderung des Säurefehlers durch die Beziehung

$$\log \dot{q} = K_1 \log p_{HCl} + K_2 \quad (21)$$

ausgedrückt werden kann.

Die für die Quotienten

$$\frac{\log \dot{q}_{HCl}/\dot{q}_{HBr}}{\log p_{HCl}/p_{HBr}}, \quad \frac{\log \dot{q}_{HCl}/\dot{q}_{HJ}}{\log p_{HCl}/p_{HJ}} \quad \text{und} \quad \frac{\log \dot{q}_{HBr}/\dot{q}_{HJ}}{\log p_{HBr}/p_{HJ}}$$

gefundenen übereinstimmenden Werte bestätigen die Vermutung, daß die Eindringfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren maßgeblich von deren Fugazität abhängt. Dagegen konnte eine Aufnahme von Sulfat- oder Phosphat-Ionen durch die Quellschicht nicht beobachtet werden. Hier kann der Säurefehler auf die geringere Aktivität des Wassers in diesen Säuren zurückgeführt werden. Der aus Gleichung (4) berechnete Säurefehler

[34] *K. Schwabe, H. Dahms, Q. Nguyen u. G. Hoffmann*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 304 (1962).

[35] *Z. Boksay, B. Csákvári u. B. v. Lengyel*, Z. physik. Chem. 207, 223 (1957).

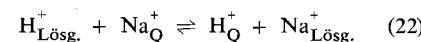
stimmt für H_2SO_4 und H_3PO_4 mit dem experimentell ermittelten Wert befriedigend überein.

Gelingt so die Deutung des Säurefehlers durch die Annahme, daß Säuremoleküle in die Quellschicht einwandern (Fall α) oder daß die Aktivität des Wassers in der Quellschicht verändert wird (Fall γ), so kann der Alkalifehler durch die Annahme eines Ionenaustausches an der Glasoberfläche (Fall β) quantitativ erfaßt werden.

b) Deutung des Alkalifehlers

Nikolski [36, 37] ging bei der Behandlung des Alkalifehlers der Glaselektrode von dem an der Oberfläche des Glases stattfindenden Ionenaustausch aus und knüpfte an die Vorstellungen von *Horovitz* an. Schon *Horovitz* [38] hatte angenommen, daß über eine Austauschadsorption (gemeint ist, wie *Horovitz* später berichtigte [39], ein Ionenaustausch) Kationen des Glases durch Kationen aus der Lösung ersetzt werden können. In sauren Lösungen werden nach seiner Ansicht H^+ -Ionen aufgenommen, die der Glaselektrode einen bestimmten H^+ -Lösungsdruck erteilen. In neutraler und alkalischer Lösung kann nach dieser Auffassung die Glaselektrode anstatt H^+ andere positive Ionen aufnehmen und dann, je nach dem der Lösung zugesetzten Kation, als Na^+ , K^+ oder Li -Elektrode wirken.

Nach dieser Vorstellung werden die Na^+ - und H^+ -Ionen zwischen dem Glas und der Lösung ausgetauscht, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der entstandenen Quellschicht Q und der Lösung eingestellt hat:



Die Lage dieses Gleichgewichts ist von der Aktivität der Ionen in der Lösung und von der Festigkeit ihrer Bindung in Quellschicht und Lösung abhängig.

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für diesen Ionenaustausch

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot N_{Na^+} \cdot f'_{Na^+}}{a_{Na^+} \cdot N_{H^+} \cdot f'_{H^+}}, \quad (23)$$

f'_{Na^+}, f'_{H^+} = Aktivitätskoeffizienten in der Quellschicht
 N_{Na^+}, N_{H^+} = Molenbrüche der Ionen in der Quellschicht

kommt *Nikolski* auf Grund thermodynamischer Betrachtungen zu der Beziehung

$$E_G = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} (f_{Na^+}/f_{H^+}) + K \cdot a_{Na^+}}{f_{Na^+}}, \quad (24)$$

wobei $N_{Na^+} + N_{H^+} = N_0 = \text{const.}$ gesetzt wird.

Nikolski nahm zunächst an, daß die Wechselwirkung der H^+ - und Na^+ -Ionen mit den benachbarten positiven und negativen Ionen für das jeweilige Glas konstant ist und nicht davon abhängt, inwieweit Na^+ -Ionen durch H^+ -Ionen ersetzt worden sind. Da er diese Wechselwirkungskräfte wegen der relativ großen Abstände der

[36] *B. P. Nikolski*, J. physik. Chem. (russ.) 10, 495 (1937).

[37] *B. P. Nikolski* u. *T. A. Tolmatschewa*, J. physik. Chem. (russ.) 10, 513 (1937).

[38] *K. Horovitz*, Z. Physik 15, 369 (1923).

[39] *K. Horovitz*, Z. physik. Chem. 115, 424 (1925).

Ionen voneinander und wegen des vorhandenen Mediums (Kieselsäure) mit einer relativ hohen Dielektrizitätskonstante ($\text{DK}_1 \approx 5$ bis 7) für schwach hielt, setzte er $f'_{\text{Na}^+} = f'_{\text{H}^+} = 1$ und erhielt aus (24)

$$E_G = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} + K \cdot a_{\text{Na}^+}). \quad (25)$$

Für den Alkalifehler ΔE_A ergibt sich dann mit

$$\Delta E_A = E_G - E_H = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right) \quad (26)$$

die gleiche Beziehung, wie sie von *Dole* unter statistischen Gesichtspunkten abgeleitet worden war.

Die Bestimmung der Austauschkonstanten K kann durch Messung der EMK der Glaskette bei verschiedener Na^+ -Aktivität und konstantem pH-Wert erfolgen [39]. Aus (25) ergibt sich nämlich für 20 °C

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log a_{\text{Na}^+}} \right)_{\text{pH}} = \alpha = 58 \frac{K \cdot a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+} + K \cdot a_{\text{Na}^+}} \quad (27)$$

$$\text{oder } K = \frac{\alpha \cdot a_{\text{H}^+}}{(58 - \alpha) \cdot a_{\text{Na}^+}}. \quad (28)$$

Aber auch aus EMK-Messungen der Glaskette bei konstanter Na^+ -Aktivität und variablem pH-Wert ist K berechenbar, wenn aus Messungen im Gebiet der reinen Wasserstoffelektroden-Funktion der Glaselektrode E° bekannt ist. Es gilt dann im hohen pH-Gebiet, in dem sich die Glaselektrode wie eine Na-Elektrode verhält,

$$E_{\text{Na}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+} \quad (29)$$

$$\text{oder (bei 20 °C)} -\log K = \frac{E^\circ - E_{\text{Na}}}{58} + \log a_{\text{Na}^+}. \quad (30)$$

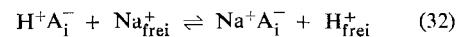
Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, daß sich die Gleichung (25) zwar gut im Gebiet der reinen Wasserstoffelektroden-Funktion ($a_{\text{H}^+} \gg K \cdot a_{\text{Na}^+}$) und der reinen Natriumelektroden-Funktion ($a_{\text{H}^+} \ll K \cdot a_{\text{Na}^+}$) bewährt, im Übergangsgebiet jedoch stärkere Abweichungen (bis 20 mV) von den experimentell ermittelten Daten zeigt.

In einer verallgemeinerten Theorie berücksichtigt *Nikolski* [40] diesen Umstand durch die Annahme, daß die H^+ -Ionen mit den Anionen der Quellschicht durch den Unterschied der Zusammensetzung, der Struktur und der gegenseitigen Anordnung der Anionen z Arten von Bindungen eingehen können. Dabei stellen die Aktivitätskoeffizienten der H^+ -Ionen in der Quellschicht konstante, jedoch für die verschiedenen Anionenarten unterschiedliche Größen dar. Die Aktivität der Na^+ -Ionen in der Quellschicht wird weiterhin ihrer Konzentration gleichgesetzt, unabhängig davon, welche Plätze diese Ionen einnehmen. So kommt *Nikolski* zu der Beziehung

[40] B. P. Nikolski, J. physik. Chem. (russ.) 27, 724 (1953).

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \sum_{i=1}^z \frac{\alpha_i \cdot \beta_i}{a_{\text{H}^+} + \alpha_i \cdot K \cdot a_{\text{Na}^+}}. \quad (31)$$

Es wird angenommen, daß die Beständigkeit der Bindung eines H^+ -Ions an eine Anionenart A_1^- , A_2^- ... A_z^- der Glasphase von 1 bis z zunimmt. Dabei stellt sich in der Quellschicht zwischen den an Anionen der Sorte i (A_i^-) gebundenen H^+ - und Na^+ -Ionen sowie freien H^+ - und Na^+ -Ionen ein Gleichgewicht ein



Für diesen Vorgang ist α_i die Gleichgewichtskonstante, die einen um so kleineren Wert annimmt, je fester die H^+ -Ionen an die Anionen A_i^- gebunden sind.

Wenn man unter N_i^o die Zahl der Anionenplätze pro Volumeneinheit im Glas versteht, in denen H^+ -Ionen die Bindung i eingehen können, so teilt sich N_i^o auf in die von den H^+ -Ionen besetzten Plätze N_i und die von den Na^+ -Ionen eingenommenen Plätze ($N_i^o - N_i$). Es gilt dann

$$\alpha_i = \frac{N_i^o - N_i}{N_i} \cdot \frac{a''_{\text{H}^+}}{a''_{\text{Na}^+}}. \quad (33)$$

a'' = Aktivität der „freien“ Ionen in der Glasphase

Setzt man den Aktivitätskoeffizienten der Na^+ -Ionen gleich Eins und betrachtet alle Bindungsverhältnisse der H^+ -Ionen von i bis z , so folgt

$$a''_{\text{H}^+} = \sum_{i=1}^z \alpha_i N_i \quad (34)$$

so daß sich die H^+ -Aktivität in der Glasphase additiv aus Teilaktivitäten zusammensetzt, die sich als Produkt aus der jeweiligen Gleichgewichtskonstante α_i und der Konzentration der Moleküle HA_i ergeben. α_i kann somit formal als Aktivitätskoeffizient der die Bindungsart i eingegangenen H^+ -Ionen angesehen werden. Der Zustand der H^+ -Ionen, welche die (schwächste) Bindungsart 1 eingegangen sind (also der Zustand der H^+ -Ionen in den Molekülen HA_1) wird als Standardzustand festgelegt und mit $\alpha_1 = 1$ gesetzt.

Dagegen gibt $\beta_1 = N_1^o / N_1^o$ an, wieviel mal mehr Plätze mit der Bindungsart 1 als mit der schwächsten Bindungsart 1 vorhanden sind ($\beta_1 = 1$).

1. Im Falle gleichartiger Bindung aller H^+ -Ionen in der Quellschicht ($\beta_2 = \beta_3 = 0$; $\alpha_1 = 1$) geht Gl. (31) in die Beziehung der einfachen Ionenaustausch-Theorie über

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} + K \cdot a_{\text{Na}^+}). \quad (35)$$

2. Grenzfälle

$$a) \quad a_{\text{H}^+} \gg K \cdot a_{\text{Na}^+}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \sum_{i=1}^z \frac{\alpha_i \beta_i}{a_{\text{H}^+}} \quad (36)$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \sum_{i=1}^z \alpha_i \beta_i + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+},$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

Die Glaselektrode verhält sich wie eine H₂-Elektrode.

$$b) \quad a_{H^+} \ll K \cdot a_{Na^+}$$

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \sum_{i=1}^z \frac{\beta_i}{K \cdot a_{Na^+}} \quad (37) \\ &= E^\circ + \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \sum_{i=1}^z \beta_i + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}, \\ &= E'' + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}. \end{aligned}$$

Die Glaselektrode verhält sich wie eine Na-Elektrode. Im allgemeinen gelingt es, mit der Annahme von drei Bindungsarten ($z = 3$) solche Werte für die Konstanten α_i und β_i zu wählen, daß die nach Gleichung (31) berechneten Werte gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen.

Während der Gleichung (31) die Annahme zugrunde liegt, daß der Aktivitätskoeffizient der Na⁺-Ionen in der Quellschicht konstant ist und nur f'_{H^+} verschiedene Werte annehmen kann, kommen v. Lengyel, Czákávári und Boksay [41] gerade zu dem entgegengesetzten Ergebnis. Sie nehmen an, daß die H⁺-Ionen in der Quellschicht vorwiegend an das H₂O gebunden sind, so daß ein starkes Eindringen der Protonen in die Elektronenwolke der Sauerstoffatome des Silicatgerüstes nicht zu erwarten ist. Die polarisierende Wirkung der H⁺-Ionen ist aber durch die Bildung von H-Brücken immer noch ausgeprägter als die der Metallkationen. Durch Einbau eines H⁺-Ions in die Quellschicht verschiebt sich der Schwerpunkt der Elektronen des Sauerstoffs, so daß sich die Bindung zwischen Sauerstoff und weiteren Ionen lockert. Auf diese Weise ist der Aktivitätskoeffizient der H⁺-Ionen konstant anzusetzen, während sich f'_{Na^+} mit der Zusammensetzung der Quellschicht ändert. Auf Grund dieser Vorstellung wird eine Gleichung für die Beschreibung des Alkalifehlers entwickelt, die drei empirische Konstanten enthält.

Sicher dienen diese Annahmen Nikolskis und v. Lengyels nur zur Vereinfachung des Rechenganges. Man kann aber durch Messung der Konzentration der Ionen in der Quellschicht mit Hilfe von radioaktiver Markierung und durch gleichzeitiges Beobachten des elektromotorischen Verhaltens Aussagen über die Änderung der Aktivität der H⁺- und Na⁺-Ionen mit deren Konzentration in der Quellschicht machen [4]. Da die im Gebiet der H-Funktion der Glaselektrode in der Quellschicht vorhandene H⁺-Aktivität a'_{H^+} als konstant angesehen werden kann, und dasselbe für a'_{Na^+} im Gebiet der reinen Na-Funktion gilt, können diese Aktivitäten vorteilhaft als Bezugszustand mit $a'_{H^+} = 1$ bei reiner H-Funktion und $a'_{Na^+} = 1$ bei reiner Na-Funktion definiert werden.

Unter dieser Voraussetzung ist die Bestimmung der Aktivität der H⁺-Ionen in der Quellschicht mit der Kette

$$(Pt)H_2/a_{H^+(b)}, a_{Na^+}/Glas/a_{H^+(a)}, KCl, Hg_2Cl_2/Hg \quad (38)$$

im Gebiet des Alkalifehlers der Glaselektrode leicht möglich. Diese Kette zeigt im Gebiet der reinen H-Funk-

[41] B. v. Lengyel, B. Csákávári u. Z. Boksay, Acta chim. Acad. Sci. hung. 25, 225 (1960).

tion der Glaselektrode bei Änderung von $a_{H^+(b)}$ eine konstante EMK (bei konstanter Innenfüllung). Die im Gebiet des Alkalifehlers auftretenden Abweichungen ΔE sind dann allein auf die Veränderung der H⁺-Aktivität in der Quellschicht zurückzuführen:

$$\Delta E_A = - \frac{RT}{F} \ln a'_{H^+} \quad (39)$$

oder

$$\Delta pH = - \log a'_{H^+} \quad (40)$$

wenn man die EMK-Änderung in pH-Einheiten ausdrückt.

Die H⁺-Konzentration in der Quellschicht, die der nach Gleichung (40) berechneten Aktivität a'_{H^+} entspricht, ergibt sich aus Messungen der Na⁺-Aufnahme der Quellschicht.

Wenn die Gesamtzahl N_0 der austauschbaren Plätze in der Flächeneinheit der Quellschicht unter die H⁺- und Na⁺-Ionen aufgeteilt ist, ergibt sich der Anteil x dieser Ionen an der Besetzung dieser Plätze zu

$$x_{Na^+} = \frac{N_{Na^+}}{N_0} \quad \text{und} \quad x_{H^+} = 1 - x_{Na^+}. \quad (41)$$

N_0 kann aus dem Sättigungswert der Na⁺-Aufnahme der Quellschicht aus einer Lösung mit niedriger H⁺-Aktivität und hoher Na⁺-Aktivität radiochemisch mit ²⁴Na bestimmt werden. N_{Na^+} , die Anzahl der eingetauschten Na⁺-Ionen/cm², ergibt sich ebenfalls aus radiochemischen Messungen.

Bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten für den Ionenaustausch, die aus einer EMK-Messung im Gebiet der Na-Funktion der Glaselektrode aus

$$K = \frac{10^{-pH}}{10^{-\Delta pH} \cdot a_{Na^+}} = \frac{a_{H^+} \cdot a'_{Na^+}}{a'_{H^+} \cdot a_{Na^+}} \quad (42)$$

erhalten werden kann, ist dann die Na⁺-Aktivität in der Quellschicht a'_{Na^+} zu berechnen, die dem aus Gleichung (40) berechneten a'_{H^+} -Wert entspricht.

In Abb. 1 ist die nach Gleichung (40) ermittelte H⁺-Aktivität a'_{H^+} gegen den nach (41) ermittelten Molenbruch x_{H^+} und die aus (40) und (42) berechnete Aktivität a'_{Na^+} gegen x_{Na^+} aufgetragen. Man erkennt, daß sich sowohl f'_{Na^+} als auch f'_{H^+} mit der Zusammensetzung der Quellschicht ändern.

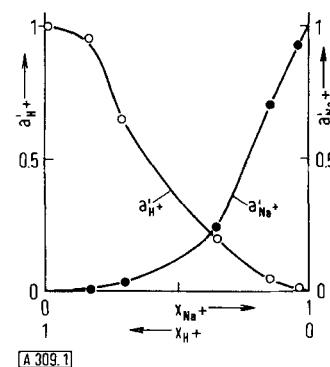


Abb. 1. Zusammenhang von Aktivität (a') und Molenbruch (x) der H⁺- und Na⁺-Ionen in der Quellschicht eines Titanglases.

Zwischen den Aktivitäten der H^+ - und Na^+ -Ionen in der Quellschicht besteht ein einfacher Zusammenhang:

$$a'_{Na^+} = (1 - a'_{H^+})^n \quad (43)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (40), (42) und (43) gelingt es, eine einfache Beziehung aufzustellen, die den Alkali-fehler der Glaselektrode in Abhängigkeit von den Aktivitäten der H^+ - und Na^+ -Ionen in der Lösung beschreibt:

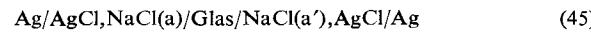
$$\begin{aligned} \Delta pH + n \log (1 - 10^{-\Delta pH}) \\ = pH + \log a_{Na^+} + \log K. \end{aligned} \quad (44)$$

Aus einer EMK-Messung im Übergangsgebiet von der H- zur Na-Funktion ist n erhältlich.

Nikolski prüfte seine Theorie vor allem an Gläsern mit Al_2O_3 - und B_2O_3 -Zusatz, von denen schon durch Versuche von Hughes bekannt war, daß sie bereits im neutralen Gebiet Abweichungen von der Wasserstoffelektroden-Funktion zeigten. Bei diesen Gläsern wird der Ersatz von H^+ in der Quellschicht gegen Na^+ aus der Lösung erleichtert, da Borate und Alumosilicate die Na^+ -Ionen fester binden als Silicate. Man kann auch in der Gelschicht die Existenz komplexer Kieselsäuren annehmen, in denen die Bindung des Protons an das Anion geschwächt ist.

Die Elektrodenfunktion ändert sich nun um so leichter, je fester die Alkali-Ionen und je schwächer die H^+ -Ionen im Glas gebunden sind. Während Mac-Innes-Glas (Aus-tauschkonstante $K = 2 \cdot 10^{-12}$) bis $pH = 11$ in Na^+ -ar-men Lösungen reine H_2 -Elektrodenfunktion zeigt, können bei einem Natronglas mit ca. 9 % B_2O_3 ($K = 6 \cdot 10^{-9}$) bereits bei $pH = 7$ merkliche Abweichungen vom idealen Verhalten festgestellt werden. Bei einem ca. 7 % Al_2O_3 enthaltenden Natronglas ($K = 2 \cdot 10^{-6}$) beginnen diese Störungen der H-Funktion bereits im stark sauren Gebiet [36, 37]. Dabei setzen die Abweichungen der Glaselektrode von der H-Funktion bei um so niedrigeren pH-Werten ein, je größer die Na^+ -Konzentration der Lösung ist.

Aber nicht nur der Übergang von der H- zur Na-Funktion, sondern auch der Übergang von einer Metall-elektroden-Funktion in die andere kann an Glaselektroden beobachtet werden. Nikolski, Schulz und Peschechonowa [42] untersuchten den Einfluß verschiedener Ionen auf die Na-Funktion eines Natronglases und auf die K-Funktion eines Kaliglases quantitativ durch Vergleich der Kette ohne Überführung



mit der EMK

$$E_{Gl} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{NaCl}}{a'_{NaCl}} + \epsilon_{As} \quad (46)$$

ϵ_{As} = Asymmetriepotential

mit der – hypothetischen – Helmholtzschen Doppel-kette

[42] B. P. Nikolski, M. M. Schulz u. N. V. Peschechonowa, J. physik. Chem. (russ.) 32, 19 (1958).

$$Ag/AgCl, NaCl(a')/Na/NaCl(a''), AgCl/Ag, \quad (47)$$

deren EMK zu

$$E = \frac{2 RT}{F} \ln \frac{m'_{NaCl} \cdot f'_{\pm NaCl}}{m''_{NaCl} \cdot f''_{\pm NaCl}} \quad (48)$$

berechnet wurde.

Wenn sich die Glaselektrode in der Kette (45) wie eine ideale Na-Elektrode verhält und diese Kette bei konstanter Innenfüllung sowohl mit der $NaCl$ -Lösung der Aktivität a'_{NaCl} (E'_{Gl}) als auch mit der $NaCl$ -Lösung der Aktivität a''_{NaCl} (E''_{Gl}) gemessen wird, so muß

$$\Delta E_{Gl} = E'_{Gl} - E''_{Gl} = E$$

sein. Wird jetzt der $NaCl$ -Lösung noch ein weiteres Chlorid (MCl) zugesetzt, dessen Konzentration während der Versuchsreihe konstant gehalten wird, so berechnet man für die EMK der Kette (47)

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m'_{NaCl} (m'_{NaCl} + m_{MCl})}{m''_{NaCl} (m''_{NaCl} + m_{MCl})} \quad (49)$$

$$+ 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{f'_{\pm NaCl(MCl)}}{f''_{\pm NaCl(MCl)}}$$

m = Konzentrationen in Mol/l kg Lösungsmittel

Solange das zugesetzte M^+ -Ion die Na^+ -Funktion der Glaselektrode nicht beeinflußt, gilt auch hier: $\Delta E_{Gl} = E$.

Auf diese Weise wurden Mischungen von $NaCl$ mit HCl , $LiCl$, KCl , $RbCl$, NH_4Cl , $MgCl_2$ und $CaCl_2$ bei 20, 35, 60 und 65 °C untersucht, wobei m_{MCl} konstant 0,1 Mol/kg war und die Konzentration des $NaCl$ zwischen 10^{-3} und 2 M schwankte.

Kationen üben auf die Na-Funktion einer Glaselektrode aus Natronglas (71 % SiO_2 – 3 % Al_2O_3 – 11 % B_2O_3 – 15 % Na_2O) einen unterschiedlichen Einfluß aus, der sich in der Reihe $H^+ > K^+ > Li^+ > Rb^+ > NH_4^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ verringert.

Verwendet man Glaselektroden aus Kaliumglas (71 % SiO_2 – 3 % Al_2O_3 – 11 % B_2O_3 – 15 % K_2O) und untersucht den Einfluß dieser Kationen auf die K-Funktion der Glaselektrode, so nimmt ihr Einfluß in der Reihe: $H^+ > Na^+ > Li^+ > Ba^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ ab.

In beiden Fällen zeigt das Li^+ -Ion einen relativ geringen Effekt auf die Na- oder K-Funktion der Glaselektrode.

Die Kaliumgläser erscheinen für die praktische Anwendung unbrauchbar, da sie sehr schwer schmelzen und ein kleines Transformationsgebiet [*] besitzen, so daß die Herstellung von Glaselektroden schwierig wird. Zudem haben diese Elektroden einen sehr hohen Widerstand und zeigen ein hohes und inkonstantes Asymmetriepotential.

Jedoch kann man auch den Elektroden aus Na-Glas in bedeutendem Maße K-Funktion verleihen, wenn man sie längere Zeit in Kaliumsalzlösungen einer Elektrolyse unterwirft [43].

Um zu prüfen, ob die einfache Ionenaustausch-Theorie den Übergang der Na-Funktion von Bor-Aluminium-Silikatgläsern in die H-, K- und Li-Funktion quantitativ zu deuten vermag, betrachteten Nikolski, Schulz und Peschechonowa [42] die Kette

$$Ag/AgCl, NaCl(a)/Glas/NaCl(a') + MCl, AgCl/Ag, \quad (50)$$

[*] Unter Transformationsgebiet versteht man den Temperaturbereich, in dem sich das Glas im plastischen Zustand befindet.

[43] B. P. Nikolski, M. M. Schulz, N. V. Peschechonowa u. A. A. Beljustin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 14, 641 (1961).

deren EMK sie für ein Natronglas auf Grund der Ionen-austausch-Theorie zu

$$E_{\text{GI}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{K \cdot a'_{\text{NaCl}}}{a'_{\text{MCl}} + K a'_{\text{NaCl}}} + \varepsilon_{\text{As}} . \quad (51)$$

berechneten. Die Differenz der EMK-Werte für zwei gemischte Lösungen mit den MCl- und NaCl-Aktivitäten a' bzw. a'' beträgt

$$\Delta E_{\text{GI}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{MCl}} + K a'_{\text{NaCl}}}{a''_{\text{MCl}} + K a''_{\text{NaCl}}} . \quad (52)$$

Hieraus kann bei Kenntnis der Austauschkonstanten und der mittleren Aktivitätskoeffizienten von MCl in Anwesenheit von NaCl ($f_{\pm \text{MCl}(\text{NaCl})}$) und von NaCl in Anwesenheit von MCl ($f_{\pm \text{NaCl}(\text{MCl})}$) die sich für den vorliegenden Fall ergebende, theoretisch zu erwartende EMK-Änderung berechnet und mit den Werten verglichen werden, die experimentell mit der Kette (50) festgestellt wurden. Jede Abweichung von der einfachen Ionenaustausch-Theorie muß sich dann in einer Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Wert kundtun.

Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß im Übergangsgebiet von der Na- zur H-Funktion bei Zimmertemperatur Abweichungen auftreten, die nur mit Hilfe der verallgemeinerten Theorie gedeutet werden können. Da bei höheren Temperaturen (65 °C) diese Abweichungen nicht auftreten, kann angenommen werden, daß sich die Austauschkonstanten der verschiedenen gebundenen H⁺-Ionen bei höheren Temperaturen einander angleichen. Da hingegen der Übergang der Glaselektrode von der Na-Funktion in die K- oder Li-Funktion auch im Übergangsbereich der „einfachen“ Ionenaustausch-Theorie unterliegt, können alle Bindungen der Na⁺-, K⁺- und Li⁺-Ionen an das Silicat-Anion in der Quellschicht als energetisch gleichwertig angesehen werden.

Während bei geringen Zusätzen von Al₂O₃ und B₂O₃ zum Glas das Verhalten der Glaselektrode durch Kurve I (Abb. 2) beschrieben wird, die durch die verallgemeinerte Theorie gedeutet werden kann, bewirken höhere

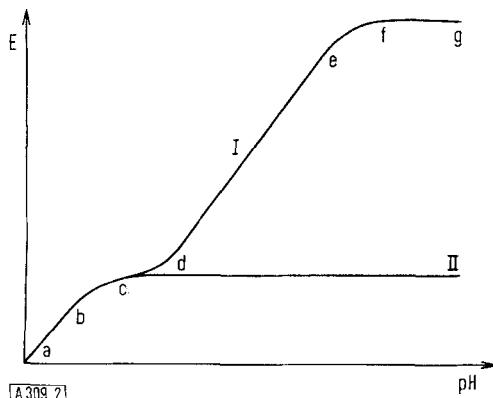


Abb. 2. pH-Abhängigkeit des Glaselektroden-Potentials E für verschiedene Glaszusammensetzungen.

Kurve I: geringer Al₂O₃- und B₂O₃-Gehalt.

Kurve II: insgesamt 3 bis 9 % Al₂O₃, B₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂.

Zusätze (3 bis 9 %) an Al₂O₃, B₂O₃, Fe₂O₃ oder ZrO₂ (Kurve II) das Verschwinden des zweiten Bereiches (d-e) der H₂-Elektroden-Funktion [43].

Der Bereich a-b entspricht der reinen H-Funktion; b-c-d ist der Übergangsbereich von der H- zur Metall-Funktion. Dieser Bereich entspricht dem Ersatz von schwach an die Anionen der Quellschicht gebundenen H⁺-Ionen durch Alkali-Ionen aus der Lösung. Auf der Strecke d-e zeigt die Elektrode teilweise H-Funktion, für die die fester gebundenen H⁺-Ionen in der Quellschicht verantwortlich sind. Diese werden bei hohen pH-Werten ebenfalls aus der Quellschicht verdrängt, so daß sich nach einem neuen Übergangsbereich e-f die reine Metall-Funktion (f-g) ergibt. Kurve I geht bei steigenden Zusätzen von B₂O₃ oder Al₂O₃ kontinuierlich in Kurve II über, so daß bei Zusatz einer genügenden Menge dieser Oxyde Glaselektroden hergestellt werden können, die in einem großen pH-Bereich reine Metall-Funktion zeigen [19, 44].

Während also die Zurückführung des elektromotorischen Verhaltens der Glasmembran auf Adsorptionspotentiale nicht zu quantitativen Beziehungen führt, läßt sich das Verhalten der Glaselektrode nach der Membrantheorie oder mit Diffusionspotentialen nicht nur im Neutralgebiet, sondern auch in alkalischen und sauren Medien befriedigend deuten. Da jedoch feststeht, daß die Glaselektrode keine semipermeable Membran darstellt, ist der Phasengrenzpotential-Theorie der Vorzug zu geben. Mit ihrer Hilfe gelingt es, das Verhalten der Glaselektrode im sauren und im alkalischen Gebiet zu deuten, wobei allerdings in beiden Fällen zwei bis drei empirische Konstanten zu bestimmen sind.

c) Zusammenhang zwischen Elektrodenfunktion und Glaszusammensetzung

Auch die Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Elektrodenglases und dem elektromotorischen Verhalten läßt sich auf der Grundlage der Phasengrenzpotential-Theorie prinzipiell deuten. Die ersten empirischen Versuche zur Deutung des unterschiedlichen elektromotorischen Verhaltens von Gläsern verschiedener Zusammensetzung unternahm bereits Horovitz [38, 39]. Nach seinen Untersuchungen ist die H-Funktion von Glas an eine bestimmte Löslichkeit des Glases gebunden. Während er bei leicht angreifbaren Gläsern nahezu reine H-Funktion feststellte, fand er bei schwer angreifbaren Gläsern ein Na-funktionelles Verhalten. Horovitz vermutete, daß bei den leicht angreifbaren Gläsern der Sättigungswert der Adsorption verhältnismäßig schnell erreicht wird, bei schwer angreifbaren Gläsern dieser Zustand dagegen erst bei sehr hohen H⁺-Aktivitäten der Lösung eintritt, so daß hier nur im sauren Gebiet eine H-Funktion zu erwarten ist.

Hubbard, Hamilton und Finn [29] fanden ebenfalls einen Zusammenhang zwischen der H-Funktion und der Löslichkeit des Glases. Systematische Untersuchungen [45]

[44] G. Eisenman, D. O. Rudin u. J. U. Casby, Science (Washington) 126, 831 (1957).

[45] D. Hubbard, M. Black, S. Holley u. G. Rynders, J. Res. nat. Bur. Standards 66, 168 (1961).

an Na- und K-Gläsern verschiedener Zusammensetzungen ergaben, daß sowohl Gläser sehr hoher chemischer Beständigkeit und geringer H₂O-Aufnahme als auch solche mit großer Löslichkeit und hohem H₂O-Aufnahmevermögen eine H-Funktion ergeben, die nicht der Nernstschen Beziehung ($\Delta E/\Delta p\text{H} = 58 \text{ mV}$) folgt (siehe Abb. 3). Ein optimales Verhalten der Elektrode zeigen Gläser mittlerer Löslichkeit und der Zusammensetzung 84 bis 86 % SiO₂ und 16 bis 14 % Na₂O.

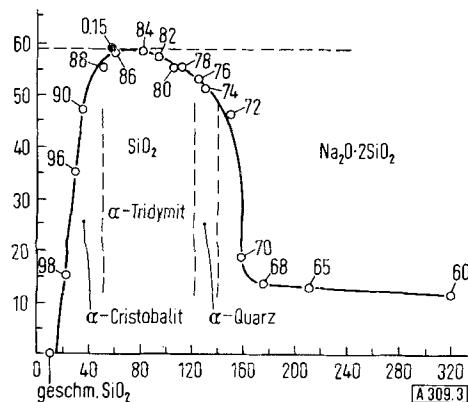


Abb. 3. Mittlere $\Delta E/\Delta p\text{H}$ -Werte für verschiedene Na₂O-SiO₂-Gläser sowie für Corning-0,15-Glas in Abhängigkeit von der Hygrokopizität. (Die Zahlen an den Meßpunkten geben den prozentualen SiO₂-Gehalt des Glases an.)

Ordinate: $\Delta E/\Delta p\text{H}$ [mV].

Abszisse: Im Sättigungszustand aufgenommene Wassermenge [mg/ml].

Wie bereits Nikolski [36, 37, 40, 42, 43] betonte, spielt der Unterschied der Bindungsenergien der H⁺- und Na⁺-Ionen in der Glasphase gegenüber denen in der Lösung eine entscheidende Rolle bei der Bildung einer Quellschicht. Durch diese Faktoren wird ja die Größe der Austauschkonstante K bestimmt, die für Na-funktionelle Elektrodengläser offensichtlich deshalb höhere Werte annimmt, weil bei diesen Gläsern die Bindungsenergie der H⁺-Ionen in der Glasphase von der gleichen Größenordnung ist wie die der Na⁺-Ionen.

Nun setzt aber eine gute Löslichkeit des Glases eine hohe Hydratationsenergie der Ionen des Glases voraus, da sonst die Bindungsenergien des Festkörpers nicht kompensiert werden können. Der Auflösung des Glases geht also eine Solvatation der Ionen voraus, die zu der beobachteten Wasseraufnahme führt. Je mehr aber der Festkörper quillt, desto wasserähnlicher wird die feste Phase werden. Damit ist aber eine Lockerung der Bindung zwischen den H⁺-Ionen und den Anionen des Glases und eine Annäherung des Standardzustandes der H⁺-Ionen in der Glasphase an den der wäßrigen Lösung verbunden. Dann muß das Phasengrenzpotential ab-

nehmen, da es auf der Existenz zweier verschiedener Phasen mit unterschiedlichem Standardzustand des gleichen Ions beruht.

Wenn man als Bezugszustand für die H⁺-Ionen in der Quellschicht die reine H-Funktion wählt [vgl. S. 46] und für das chemische Potential der H⁺-Ionen in der Quellschicht

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a'_{\text{H}^+} \quad (53)$$

setzt, so bezieht sich μ^0 auf die H⁺-Ionenaktivität ($a'_{\text{H}^+} = 1$) in der Quellschicht bei reiner H-Funktion. Es liegt nahe, in Analogie zu der – bei konstanter H⁺-Konzentration – beobachteten Veränderung der H⁺-Aktivität wäßriger Lösungen bei Zusatz von organischen Lösungsmitteln auch in der Glasphase einen Mediumeffekt anzunehmen, so daß dem Wassergehalt der Quellschicht ein entscheidender Einfluß auf die Ausbildung der Elektrodenfunktion zugeschrieben werden kann. Mithin spielt für die Ausbildung einer idealen H-Funktion nicht nur die Gleichgewichtskonstante für den Austausch zwischen den H⁺-Ionen und den Kationen des Glases eine wichtige Rolle, sondern auch der Wassergehalt der Quellschicht. Nur wenn er klein ist gegenüber dem der Lösung und somit eine scharfe Phasengrenze ausgebildet wird, kann auch ein Phasengrenzpotential auftreten, das streng der Nernstschen Gleichung, etwa in der Form (25), genügt. Daß tatsächlich der Zustand an der Phasengrenze maßgebend für das Potential ist, folgt auch aus Untersuchungen über die Kinetik des Potentialverlaufs und die Geschwindigkeit der Aufnahme markierter Kationen in die Quellschicht [4]. Die sehr langsame Aufnahme von Alkali-Ionen in das Innere der Quellschicht beeinflußt das Potential praktisch nicht mehr. Andererseits zeigen Mac-Innes-Gläser im sauren Bereich, in dem das Glied $K \cdot a_{\text{Na}^+}$ in Gleichung (25) vernachlässigt werden kann, eine ebenso exakte Abhängigkeit von der H⁺-Aktivität, d.h. der mittleren Aktivität der Säure, wie die Wasserstoffelektrode (Abweichungen $\leq 10 \mu\text{V}$) [46]. Man kann daraus schließen, daß unter diesen Bedingungen ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht eindeutig potentialbestimmend ist. Nach dem heutigen Stand der Erkenntnis handelt es sich dabei um ein Ionenaustausch-Gleichgewicht an der Phasengrenze Glas/Lösung. Dieses Gleichgewicht kann sich weder dann ausbilden, wenn die Glasphase ein wasserähnliches Gel darstellt, noch wenn sie nur Ionen zu adsorbieren vermag, ohne daß eine austauschfähige feste Phase vorliegt (Quarz).

Eingegangen am 25. April 1963 [A 309]

[46] A. K. Covington, J. chem. Soc. (London) 1960, 4441.