

geführt<sup>[46]</sup>. Bei der Verbesserung von *Bojko*<sup>[47]</sup> stehen die Lasersubstanz und das phototrope Glas in direktem optischen Kontakt, was störende Reflexionen herabsetzt.

Ein weiterer Anwendungsbereich ist das Gebiet der Bildwandlung<sup>[48,49]</sup>, wobei z.B. Negativbilder von UV-Licht durchstrahlt werden. Das UV-Licht schwärzt proportional zu den Schwarz-Weiß-Werten des Negativs eine phototrope Glasplatte. Das so im phototropen Glas entstandene Bild kann mit einer Hilfslichtquelle gelesen werden.

Die Anwendung phototroper Materialien auf anorganischer Basis für die Holographie und Elektrotechnik beschreibt *Kiss*<sup>[50]</sup>, *Blue* und *Chen*<sup>[51]</sup> erwähnen die Verwendung von phototropem Glas zur Holographie und bei der elektronischen Datenverarbeitung. Für diesen Verwendungszweck müssen die phototropen Eigenschaften der Gläser modifiziert werden<sup>[52]</sup>.

Ein phototropes Glas, das in der Holographie benutzt werden soll<sup>[29,51,52]</sup>, muß eine hohe Auflösung haben. In diesem Punkt sind alle phototropen Gläser besser als die beste photographische Schicht, die an das photographische Korn gebunden ist. Eine hohe Schreibgeschwindigkeit von mindestens 10<sup>6</sup> bits/s ist erforderlich, ferner muß eine gute Stabilität des Hologramms über längere Zeit gewährleistet sein<sup>[29]</sup>; diese

[46] R. D. Maurer, US-Pat. 3365678 (1964), Corning Glass Works.

[47] B. B. Bojko, N. S. Petrov, V. V. Valjavko u. I. M. Vaskevic, Z. prikl. Spektroskopii 6, 36 (1967).

[48] G. P. Smith, C. R., VII<sup>e</sup> Congr. int. Verre, Bruxelles 1965, I, 108.

[49] H. Winter, DBP 1212746 (1964), Battelle-Institut eV, Frankfurt.

[50] Z. J. Kiss, Physics Today 1970, 42.

[51] M. D. Blue u. D. Chen, Electronics 42, 108 (1969).

[52] G. Gilmeroth, Umschau in Wissenschaft und Technik 70, 210 (1970).

Anforderung ist verknüpft mit dem Regenerationsverhalten und der Aktivierungsenergie für die Regeneration<sup>[26]</sup>. Die Möglichkeit des Löschens muß gegeben sein. Dazu können Laser, die im nahen IR-Bereich arbeiten, oder Wärme benutzt werden<sup>[36]</sup>. *Baldwin*<sup>[53]</sup> gibt Hinweise zur Bestimmung der Speicherkapazität phototroper Gläser für die Holographie.

Die Nutzung eines leitfähigen Filmes zur beschleunigten Regeneration, die für holographische Anwendung Voraussetzung ist, beschreiben *Justice* und *Leibold*<sup>[36]</sup>. Die Proben werden dabei von zwei Seiten mit einer durchsichtigen, elektrisch leitfähigen Zinndioxidschicht bedeckt. Die angelegte Spannung betrug 120 V, die Leistung annähernd 48 W. Proben mit einer Halbwertszeit von über 500 s regenerierten bei Anlegung des elektrischen Feldes in weniger als 10 s vollständig.

Die Anwendung phototroper Gläser in der Mikrobildtechnik beschreibt *DeKing*<sup>[54]</sup>.

Weitere Anwendungen sind Instrumentenbretter, die durch Rechenautomaten gesteuert werden und mit UV-Strahlen die Daten in das phototrope Glas einschreiben<sup>[22]</sup>. Autowindschutzscheiben, Fensterglas usw. werden ebenfalls als Anwendungsgebiete phototroper Gläser diskutiert.

*Wir danken Herrn Dr. H. Bach, Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, für die Präparation<sup>[56]</sup> und Aufnahme aller in diesem Aufsatz gezeigten elektronenmikroskopischen Aufnahmen.*

Eingegangen am 21. März 1970 [A 758]

[53] W. J. Baldwin, Appl. Optics 6, 1428 (1967).

[54] E. De King, Mitteilung der National Cash Register Co., London 1969, 206.

[55] A. Krauth u. H. Oel, Glastechn. Ber. 42, 139 (1969).

[56] H. Bach u. H. Schröder, J. noncryst. Solids 3, 1 (1970).

## Ionenselektive Sensoren

Von Wilhelm Simon, Hans-Rudolf Wuhrmann, Milan Vašák, Lavinia A. R. Pioda, René Dohner<sup>[\*]</sup>  
und Zlata Štefanac<sup>[\*\*]</sup>

*Erst in jüngster Zeit sind in der Entwicklung ionenselektiver (Glas-, Festkörper-, Flüssig-) Membranelektrodensysteme zahlreiche Fortschritte erzielt worden. Die theoretischen Grundlagen und praktischen Voraussetzungen für derartige „Sensoren“ werden in diesem Beitrag skizziert, und es wird versucht, einen Überblick über ihre Anwendungsmöglichkeiten zu geben.*

### 1. Einleitung

Zur selektiven Erfassung von Ionen in wässriger und nichtwässriger Lösung mit Elektrodensystemen ist eine Reihe von Übersichtsreferaten erschienen<sup>[1-14, 220, 221, 256]</sup>. Im folgenden wird über den derzeitigen Stand der Entwicklung berichtet, wobei der Schwer-

punkt auf der Diskussion verschiedener Sensorsysteme liegen soll. Die damit verknüpften Membranphänomene sind schon mehrfach ausführlich diskutiert worden<sup>[2, 15-18, 220-224]</sup>.

Nach dem Membrantyp lassen sich die hier betrachteten Sensoren grundsätzlich in drei Gruppen einteilen:

[\*] Prof. Dr. W. Simon, Dipl.-Phys. H. R. Wuhrmann, Dipl.-Chem. M. Vašák, Dr. L. A. R. Pioda und Dipl.-Fernmeldetechniker R. Dohner  
Laboratorium für Organische Chemie der ETH  
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6-8 (Schweiz)

[\*\*] Prof. Dr. Z. Štefanac  
Institut za medicinska instraživanja JAZU  
Moše Pijadeul 158, Zagreb (Jugoslawien)

[1] G. A. Rechnitz, Chem. Engng. News 45, Nr. 25, 146 (1967).

[2] G. Eisenman: Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Principles and Practice. M. Dekker, New York 1967.

[3] M. Lavallée, O. F. Schanne u. N. C. Hébert: Glass Microelectrodes. Wiley, New York 1969.

[4] R. G. Bates: Determination of pH, Theory and Practice. Wiley, New York 1964.

[5] D. J. G. Ives u. G. J. Janz: Reference Electrodes, Theory and Practice. Academic Press, New York 1961.

1. Glasmembran
2. Festkörpermembran: a. Homogene Festkörpermembran  
b. Heterogene Festkörpermembran
3. Flüssigmembran: a. Elektrisch geladene Ligandgruppen (Ionen-austauscher) als Membrankomponente  
b. Elektrisch neutrale Ligandgruppen als Membrankomponente

Das Schema einer Meßkette zur Erfassung von Ionen ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Normalerweise wird die selektiv auf Ionen ansprechende Membran mit der Innenlösung und dem inneren Ableitsystem (innere Referenzelektrode, innere Ableitelektrode) zu einer Einheit aufgebaut. Derartige „Sensoren“ sind für die genannten Membrantypen in Abbildung 2 dargestellt.

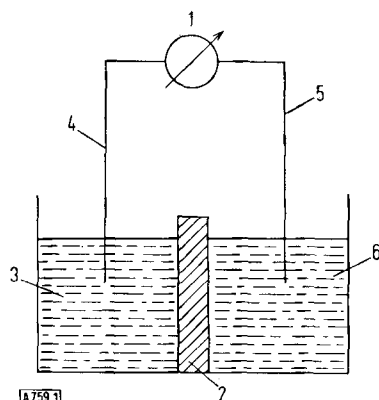


Abb. 1. Membranelektroden-Meßkette (schematisch).

1: EMK; 2: Membran; 3: Innenlösung; 4: innere Referenzelektrode (innere Ableitelektrode); 5: Referenzelektrode; 6: zu messende Lösung.

Im Prinzip kann die Innenlösung wie auch die innere Ableitelektrode durch eine direkte elektrische Verbindung mit der entsprechenden Membranseite ersetzt werden [19–21]. Solche Innenableitsysteme mögen bei

- [6] E. M. Weyer, M. Krauss u. A. G. La Mirande, *Ann. New York Acad. Sci.* 148, 1 (1968).
- [7] E. Pungor, J. Havas u. K. Tóth, *Instruments Control Syst.* 38, 105 (1965).
- [8] E. Pungor, K. Tóth u. J. Havas, *Microchim. Acta* 4–5, 689 (1966).
- [9] E. Pungor u. K. Tóth, *Hung. sci. Instruments* 14, 15 (1968).
- [10] F. Oehme, *Chem. Rundschau* 21, 891 (1968).
- [11] E. Pungor u. J. Havas, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 50, 77 (1966).
- [12] J. T. Clerc u. W. Simon, *Pharmac. Acta Helvetiae* 40, 513 (1965).
- [13] A. K. Convington, *Chem. in Britain* 5, 388 (1969).
- [14] K. Cammann, *Fortschr. chem. Forsch.* 8, 222 (1967).
- [15] G. Eisenman, *Analytic. Chem.* 40, 310 (1968).
- [16] J. Sandblom, *J. physic. Chem.* 73, 249 (1969).
- [17] J. Sandblom, G. Eisenman u. J. L. Walker jr., *J. physic. Chem.* 71, 3862 (1967).
- [18] R. P. Buck, *Analytic. Chem.* 40, 1432, 1439 (1968).
- [19] R. G. Bates, vgl. [3], S. 1.
- [20] Coleman Instruments (Maywood, Ill.), *Bull. B* 329, No. 1168.
- [21] L. Kratz: *Die Glaselektrode und ihre Anwendungen*. D. Steinkopff, Frankfurt/Main 1950.

Membranelektroden vom Typ 2 und 3 gelegentlich von Vorteil sein, sind jedoch bei Glaselektroden im Hinblick auf die Wahl des elektrischen Nullpunkts der Meßkette und der Festlegung des Isothermenschnittpunkts nicht angezeigt [19, 22, 23].

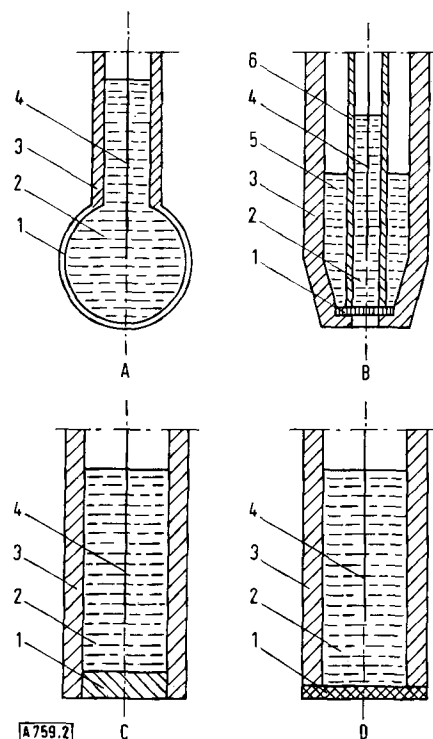


Abb. 2. Membranelektroden (schematisch).

A: Glaselektrode: 1: Glasmembran; 2: Innenlösung; 3: Glasschaft; 4: innere Referenzelektrode. — B: Flüssigmembranelektrode: 1: Filterpapier, getränkt mit ionenselektivem Liganden; 2: Innenlösung; 3: Elektroden-schaft; 4: innere Referenzelektrode; 5: ionenselektiver Ligand; 6: Rohr zur Aufnahme der Innenlösung. — C: Elektrode mit homogener Festkörpermembran: 1: homogene Festkörpermembran; 2: Innenlösung; 3: Elektroden-schaft; 4: innere Referenzelektrode. — D: Elektrode mit heterogener Festkörpermembran: 1: heterogene Festkörpermembran; 2: Innenlösung; 3: Elektroden-schaft; 4: innere Referenzelektrode.

In meßbereiten Glaselektroden (Abb. 2A) ist die ionenselektive Membran in der Regel mit einem inerten Glasschaft fest verschmolzen, in den Festkörpermembranelektroden ist sie üblicherweise mit einem inerten Membranschaft verkittet (Abb. 2C, D). Für heterogene Festkörpermembranen verwenden Pungor et al. [7, 11, 221] etwa 30–50 Gew.-% ionenselektive Membrankomponente (z.B. Silberhalogenid) einer Korngröße von 5–10 µm in einer Silicongummi-Matrix. Als Matrix-Material kommen unter anderem auch Paraffin, Acrylamide und Polyäthylen infrage [24–27].

In der Flüssigmembranelektrode der Abbildung 2B fungiert ein mit Ionenaustauscher getränktes Filter-

- [22] D. Wegmann u. W. Simon, *Helv. chim. Acta* 47, 1181 (1964).
- [23] J. T. Clerc, Z. Štefanac u. W. Simon, *Helv. chim. Acta* 48, 54 (1965).
- [24] A. Shatkay, *Analytic. Chem.* 39, 1056 (1967).
- [25] E. B. Buchanan jr. u. J. L. Seago, *Analytic. Chem.* 40, 517 (1968).
- [26] G. G. Guilbault u. P. J. Brignac jr., *Analytic. Chem.* 41, 1136 (1969).
- [27] H. J. C. Tendeloo u. A. Krips, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 76, 703, 946 (1957); 77, 406, 678 (1958); 78, 177 (1959).

papier als Membran, deren eventuell in die Meßlösung austretende ionenselektive Komponente kontinuierlich aus dem Reservoir 5 (Abb. 2 B) ergänzt wird, wodurch eine große Lebensdauer der Elektrode gewährleistet werden soll [28].

Zur einfachen Handhabung der Meßkette sowie mit Rücksicht auf geringe Problemengen empfiehlt es sich, die ionenselektive Membran mit der inneren Ableitelektrode, der Innenlösung und der in die zu messende Lösung tauchenden Referenzelektrode zu einer Baueinheit (Einstabmeßkette) zusammenzufassen [4, 12, 29].

## 2. Theoretische Betrachtungen

Obschon an der Phasengrenzfläche zwischen Referenzelektrode und Probe (Abb. 1) vom Elektrolyten der Referenzelektrode, der Probe, der Temperatur sowie anderen Faktoren abhängige Flüssigkeitspotentiale auftreten [4, 19, 30–34], sei hier durchwegs angenommen, daß die Referenzelektrode jeweils ein konstantes Potential relativ zur Probe aufweist, das unabhängig von der Art der Meßlösung sein soll.

### 2.1. Glasmembran, Festkörpermembran (Ionenaustausch-Festkörpermembran)

Aufgrund des experimentellen Verhaltens sind für die EMK einer Meßkette mit Flüssig- oder Festkörper-Ionenaustauschmembran in Anlehnung an Arbeiten von Nicolsky [35] Beziehungen abgeleitet worden [15–17], die sich für Glas- und reine Festkörperionenaustauschmembranen wie folgt formulieren lassen:

$$\text{EMK}(T) = E_0^A(T) + \frac{n \cdot R \cdot T}{F} \ln \frac{a_1^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} \cdot a_2)^{1/n}}{a_1'^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} \cdot a_2')^{1/n}} \quad (1)$$

R: Gaskonstante; T: Absolute Temperatur; F: Faraday-Konstante;  $a_i$ : Ionenaktivitäten in der zu messenden Lösung (einwertige Ionen);  $a_i'$ : Ionenaktivitäten in der Innenlösung (einwertige Ionen); n: Von den Ionen i und der Membran abhängige Konstanten;  $K_{12}^{\text{Pot}}$ : Selektivitätskonstante (Bevorzugung von Ion 2 gegenüber Ion 1 durch den Sensor).

In Sensoren mit vorgegebenem Ableitsystem ( $a_i'$  konstant) gilt

$$\text{EMK}(T) = E_0^B(T) + \frac{n \cdot R \cdot T}{F} \ln \left\{ a_1^{1/n} + (K_{12}^{\text{Pot}} \cdot a_2)^{1/n} \right\} \quad (2)$$

[28] J. W. Ross, US-Pat. 3429785 (1969), Corning Glass Works, Corning, N. Y.; Brit. Pat. 1107108 (1968).

[29] Orion Research Inc. (Cambridge, Mass.) CAT/961 (1969).

[30] I. Feldman, Analytic. Chem. 28, 1859 (1956).

[31] K. Schwabe: pH-Meßtechnik, 3. Aufl. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963.

[32] J. A. R. Kater, J. E. Leonard u. G. Matsuyama, vgl. [6], S. 54.

[33] G. Milazzo: Elektrochemie. Springer-Verlag, Wien 1952.

[34] W. Simon u. D. Wegmann, Helv. chim. Acta 41, 2308 (1958).

[35] B. P. Nicolsky, Ž. fiz. Chim. 10, 495 (1937).

Abbildung 3 zeigt derartige Funktionen für eine Glaselektroden-Meßkette hoher Selektivität für Natriumionen, wobei das eine Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  und das zweite ein Alkalimetallkation in jeweils 0.1 M Lösung ist [36]. Die Selektivitätskonstante  $K_{\text{Na}^+\text{H}^+}^{\text{Pot}}$  liegt bei 0.18 [\*] [36], so daß für diesen Sensor in wässrigen NaCl-Lösungen mittleren pH-Wertes ( $(K_{\text{Na}^+\text{H}^+}^{\text{Pot}} \cdot a_{\text{H}^+})^{1/n}$  gegenüber  $a_{\text{Na}^+}^{1/n}$  vernachlässigt werden kann und dementsprechend eine lineare Abhängigkeit der EMK der

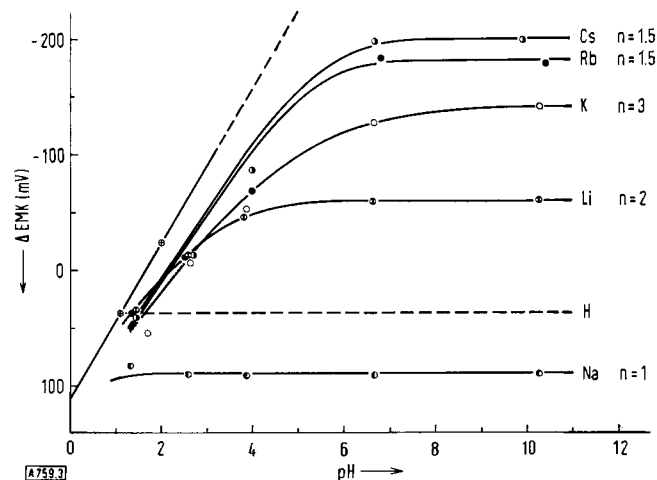


Abb. 3. EMK-Änderungen im Falle einer Glaselektrode mit  $\text{Na}^+$ -Funktion in 0.1 M Lösungen von Alkalimetallionen variablen pH-Wertes [36].

Meßkette vom Logarithmus der Natriumionenaktivität der Probe vorliegen sollte. Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, daß dies in hohem Maße zutrifft [36]. Die für den Aktivitätsbereich  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  M berechnete lineare Regression der experimentell bestimmten EMK-Werte ergibt eine Steilheit der Elektrodenfunk-

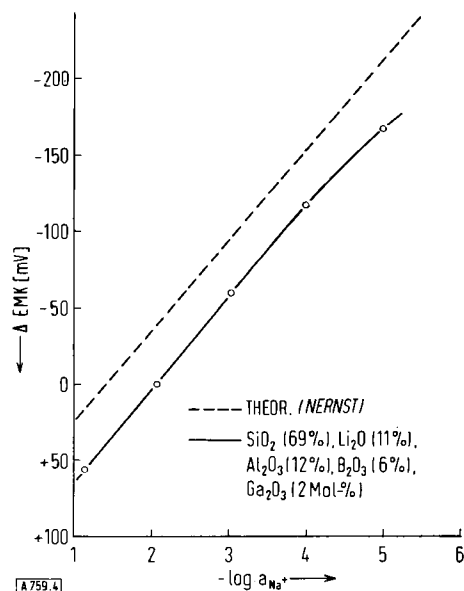


Abb. 4. Elektrodenfunktion einer natriumselektiven Glaselektroden-Meßkette [wässrige NaCl-Lösungen; Meßkette bestehend aus Glaselektrode und Kalomel-Referenzelektrode (KCl ges.) mit Elektrolytbrücke (0.1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )] [36].

[36] Z. Štefanac u. W. Simon, Analyt. Letters I, Nr. 2, 1 (1967).

[\*] Werden in Gl. (1) bei  $n = 1$  im logarithmischen Term die Indices ausgetauscht, so gilt:  $K_{ij}^{\text{Pot}} = 1/K_{ji}^{\text{Pot}}$ .

tion von 59.8 mV/pNa<sup>+</sup> in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 59.2 mV/pNa<sup>+</sup>.

Aus Gl. (1) resultiert allgemein für eine Mischung von N einwertigen Ionen bei n = 1:

$$EMK(T) = E_0^C(T) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{\sum_{i=1}^N K_{1i}^{Pot} \cdot a_i}{\sum_{i=1}^N K_{1i}^{Pot} \cdot a_i'} \quad (3)$$

sowie

$$EMK(T) = E_0^D(T) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \sum_{i=1}^N K_{1i}^{Pot} \cdot a_i \quad (4)$$

bei vorgegebenem Innenableitsystem.

Die Selektivitätskonstante  $K_{ij}^{Pot}$ , die die Bevorzugung des Ions j gegenüber dem Ion i durch den Sensor charakterisiert, ist gegeben durch

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{u_j}{u_i} \cdot K_{ij} \quad (5)$$

wobei  $K_{ij}$  die Massenwirkungskonstante des Gleichgewichts

$$J_{Lösung} + I_{Membran} \rightleftharpoons J_{Membran} + I_{Lösung} \quad (6)$$

und  $u_i$  bzw.  $u_j$  die Beweglichkeiten der betreffenden Ionen in der Membran bezeichnen. Spricht der Sensor auf ein zwei- ( $a_1$ ) und ein einwertiges Ion ( $a_2$ ) an, geht Gl. (3) in Gl. (7) über:

$$EMK(T) = E_0^E(T) + \frac{R \cdot T}{2F} \ln \left( a_1 + K_{12}^{Pot} \cdot a_2^2 \right) \quad (7)$$

Für eine vollkommen reversibel arbeitende Meßkette läßt sich  $K_{ij}^{Pot}$  grundsätzlich angenähert dadurch ermitteln, daß Messungen einerseits in einer Lösung des Ions i und andererseits des Ions j durchgeführt werden. Sind dies z.B. 0.1 M Lösungen einwertiger Ionen, ergibt sich aus Gl. (4) (vgl. auch [37]):

$$0.1 \text{ M, Ion i: } EMK_1 = E_0^D(T) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left( 0.1 + K_{ij}^{Pot} \cdot 0 \right) \quad (8)$$

$$0.1 \text{ M, Ion j: } EMK_2 = E_0^D(T) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left( 0 + K_{ij}^{Pot} \cdot 0.1 \right) \quad (9)$$

$$EMK_2 - EMK_1 = \frac{R \cdot T}{F} \ln K_{ij}^{Pot} \quad (10)$$

$$\log K_{ij}^{Pot} = \frac{EMK_2 - EMK_1}{59.2 \text{ mV}} \quad (25^\circ \text{C}) \quad (11)$$

Störungen des elektromotorischen Verhaltens von Festkörpersensoren sind dann zu erwarten, wenn Ionen (Störionen) mit Membrankomponenten lösliche Produkte bilden – und dadurch die Membran zerstören – oder wenn daraus schwerlösliche Verbindungen hervorgehen; in diesem zweiten Falle läßt sich die höchstzulässige Aktivität  $a_{1,max}$  des Störions 1 aus den Löslichkeitsprodukten  $L_{2,3}$  (Löslichkeitsprodukt des ursprünglichen Membranmaterials) und  $L_{2,1}$  (Löslichkeitsprodukt der entstandenen schwerlöslichen Verbindung) sowie der Aktivität des zu bestimmenden Ions  $a_3$  berechnen:

[37] K. Srinivasan u. G. A. Rechnitz, *Analyt. Chem.* 41, 1203 (1969).

$$L_{2,1} = a_2 \cdot a_1 \quad (12)$$

$$L_{2,3} = a_2 \cdot a_3 \quad (13)$$

$$a_{1,max} = \frac{L_{2,1}}{L_{2,3}} a_{3,max} \quad (14)$$

In Analogie wird von *Pungor* und *Tóth* [9] die Selektivitätskonstante von heterogenen Festkörpermembranen mittels der Löslichkeitsprodukte  $L_{kj}$  und  $L_{ki}$  der schwerlöslichen Membrankomponenten formuliert:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{L_{ki}}{L_{kj}} \quad (15)$$

Die Betrachtungen für Ionenaustauschmembranen dürften nur zum Teil auf Festkörpermembranelektroden anwendbar sein [15].

## 2.2. Flüssigmembran

### 2.2.1. Elektrisch geladene Liganden

*Sandblom*, *Eisenman* und *Walker* [15–17] haben für die EMK einer Meßkette, bestehend aus einer Flüssig-Ionenaustausch-Membranelektrode (Typ 3a) und einer äußeren Referenzelektrode, die Beziehung hergeleitet:

$$EMK(T) = E_0^F(T) + \frac{R \cdot T}{F \cdot z_i} \left[ \ln \frac{\sum u_{ik} a_i}{\sum u_{ik} a_i} - \int_1^2 - \int_2^1 \right] \quad (16)$$

$$k_i = \exp \left( - \frac{\mu_i^0 - \mu_i^0(m)}{R \cdot T} \right) \quad (17)$$

$z_i$ : Wertigkeit des Ions i;  $\mu_i^0$ : chemisches Standardpotential des Ions i in Lösung;  $\mu_i^0(m)$ : chemisches Standardpotential des Ions i in der Membranphase.

Gl. (16) gilt nur unter den folgenden Voraussetzungen:

1. Die Liganden befinden sich ausschließlich in der Membran;
2. in der Membran existieren keine Coionen;
3. an jedem Ort der Membran herrscht Gleichgewicht zwischen Ion i und Ligand;
4. Assoziat und Ionenaggregate höherer Ordnung treten nicht auf;
5. innerhalb der Membran sind die Aktivitäten gleich den Konzentrationen zu setzen;
6. das System befindet sich in stromlosem Zustand. Für gewisse Spezialfälle können die Integrale über die Membrandicke in Gl. (16) vernachlässigt oder leicht gerechnet werden [17]. So ist im stationären Zustand, bedingt durch das Verschwinden des totalen Ligandflusses,  $\int_2^1$  gleich null. Ist die Konzentration des freien Liganden vernachlässigbar, wird auch  $\int_1^2$  gleich null und Gl. (16) reduziert sich bei vorgegebenem Ableitsystem des Sensors auf

$$EMK(T) = E_0^G(T) + \frac{R \cdot T}{F \cdot z_i} \ln \sum_{i=1}^N u_{ik} a_i \quad (18)$$

in Analogie zu Gl. (4). Entsprechend Gl. (18) ist die Selektivität der Membran im wesentlichen durch das für die Auflösung des Liganden verwendete Lösungsmittel bestimmt. Analoge Verhältnisse sollen nach *Eisenman* [225] für vollständig dissoziierte Liganden gegeben sein.

Liegt hingegen der Ligand vorwiegend in der undissoziierten mobilen Form vor, kann im Grenzfall<sup>[\*]</sup> anstelle von Gl. (16) geschrieben werden (Meßkette mit vorgegebenem Innenableitsystem):

$$\text{EMK}(T) = E_0^H(T) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left( a_1 + \frac{u_{2S}}{u_{1S}} K_{12} \cdot a_2 \right) \quad (19)$$

wobei  $u_{1S}$  und  $u_{2S}$  die Beweglichkeiten der Komplexe aus Ligand und Ion 1 bzw. 2 sind. Für diesen Grenzfall ist somit die Massenwirkungskonstante  $K_{12}$  ein Maß für die Selektivitätskonstante (vgl. dazu<sup>[37]</sup>). Im Idealfall lassen sich dementsprechend mit Komponenten geeigneter  $K_{ij}$ -Werte Flüssigmembransensoren sehr unterschiedlicher Selektivität herstellen<sup>[38]</sup>. Im Gegensatz dazu ist die Selektivität von Glas- und Festkörpermembranelektroden vom Produkt der Austauschgleichgewichtskonstante  $K_{ij}$  und dem Beweglichkeitsverhältnis der Ionen innerhalb der Membran abhängig [Gl. (5)]. Infolge der geringen Beweglichkeit von  $\text{Ca}^{2+}$  in Gläsern wird es aus diesem Grunde schwierig sein, Glaselektroden mit extrem hoher Bevorzugung dieses Ions gegenüber Alkalimetallionen zu finden<sup>[2]</sup>.

## 2.2.2. Elektrisch neutrale Liganden

Von Eisenman, Ciani und Szabó<sup>[220, 222–224]</sup> wurde folgende Beziehung für die EMK einer Flüssigmembranelektrode mit vorgegebenem Innenableitsystem und neutralen Liganden (Typ 3b) hergeleitet:

$$\begin{aligned} \text{EMK}(T) = E_0^I(T) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left( a_1 + \frac{u_{2S} k_{2S} K_{2S}}{u_{1S} k_{1S} K_{1S}} a_2 \right) \\ - \frac{R \cdot T}{F} \ln (1 + K_{1S} a_1 + K_{2S} a_2) \end{aligned} \quad (20)$$

$u_{1S}$ ,  $u_{2S}$ : Beweglichkeiten der geladenen Komplexe innerhalb der Membran;  $k_{1S}$ ,  $k_{2S}$ : Verteilungskoeffizienten der Komplexe zwischen Meßlösung und Membranphase;  $K_{1S}$ ,  $K_{2S}$ : Massenwirkungskonstanten der Kationen mit Liganden in der zu messenden Lösung.

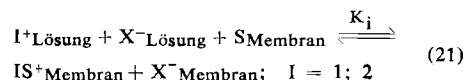
Gl. (20) gilt nur unter den folgenden Voraussetzungen:

1. In der Meßlösung befinden sich zwei einwertige Kationen mit den Aktivitäten  $a_1$  und  $a_2$ ;
2. innerhalb der Membran sind die Konzentrationen aller geladenen Teilchen gegenüber denen der geladenen komplexierten Kationen so klein, daß bei der Integration der Flußgleichung der elektrische Strom durch die Flüsse der Komplexe allein bestimmt ist;
3. die Aktivitäten der komplexierten Kationen innerhalb der Membran sowie der komplexierten Kationen und des Liganden in der wässrigen Lösung werden gleich den jeweiligen Konzentrationen gesetzt;
4. die Flüsse der Komplexe stören das Gleichgewicht an den Membrangrenzflächen nicht;
5. die Konzentrationen neutraler Komplexe und höherer Assoziante in der wässrigen Lösung sind vernachlässigbar klein;
6. das System befindet sich in stromlosem Zustand.

[\*] Im betrachteten Grenzfall sind  $u_{1S} \approx u_{2S}$ .

[38] C. J. Coetzee u. H. Freiser, *Analytic. Chem.* 41, 1128 (1969).

Sind in der zu messenden Lösung die Konzentrationen so gering, daß die Komplexbildung dort vernachlässigt werden kann, so wird in Gl. (20) der zweite logarithmische Term gegenüber dem ersten vernachlässigbar klein. Weiterhin lassen sich die Konstanten des ersten logarithmischen Terms in Gl. (20) durch den Quotienten von zwei Massenwirkungskonstanten folgender Salzextraktionsreaktionen ausdrücken:



$$\frac{u_{2S} k_{2S} K_{2S}}{u_{1S} k_{1S} K_{1S}} = \frac{u_{2S} K_2}{u_{1S} K_1} \quad (22)$$

Aus Gl. (20) erhält man auf diese Weise in Analogie zu Gl. (1)

$$\text{EMK}(T) = E_0^J(T) + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left( a_1 + \frac{u_{2S}}{u_{1S}} \cdot \frac{K_2}{K_1} a_2 \right) \quad (23)$$

Da in den meisten Fällen  $u_{1S} \approx u_{2S}$  gesetzt werden darf<sup>[223]</sup>, sind die Selektivitätskonstanten von Flüssigmembransensoren mit neutralen Liganden vorwiegend durch den Quotienten der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  bestimmt, die wiederum von der Art des Liganden und eventuellen Komponenten der Membranphase abhängen.

## 3. Sensorsysteme

Glas-<sup>[39]</sup>, Festkörper-<sup>[40, 41]</sup> wie auch Flüssigmembransysteme<sup>[39, 42, 43]</sup> sind seit längerem bekannt, haben jedoch mit Ausnahme der Glasprotonen, wie aus der Literatur hervorgeht (Tabelle 1), aus offensichtlichen Gründen erst in den letzten Jahren verbreitete Anwendung gefunden. Tabelle 1 ist das Ergebnis eines keine Vollständigkeit beanspruchenden Versuches, Arbeiten über die Erfassung einzelner Ionen mit ionenselektiven Sensoren zusammenzustellen. Insbesondere sei im Zusammenhang mit Glaselektroden auf einige hervorragende Werke verwiesen<sup>[2–4, 31, 220]</sup>.

Von den Herstellern von Sensoren werden gelegentlich Elektroden entsprechend einem zu bestimmenden Ion benannt, obschon diese auf andere Ionen bevorzugt ansprechen. So bevorzugen z.B. sogenannte  $\text{Ca}^{2+}$ -Flüssigmembransensoren  $\text{Zn}^{2+}$ <sup>[43]</sup>, und  $\text{K}^+$ -Glaselektroden sprechen im allgemeinen besser auf  $\text{H}^+$  an<sup>[2]</sup>. Der bisher selektivste Sensor ist zweifellos die Glasprobe mit Werten für  $K_{\text{H}^+/\text{X}^+}^{\text{Pot}}$  von  $10^{-13}$  ( $\text{X}^+ = \text{Alkalimetallkation}$ )<sup>[44]</sup>.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß vor allem der von Frant und Ross<sup>[45]</sup> entwickelte  $\text{LaF}_3$ -Festkörpermembran-Sensor zur Erfassung von  $\text{F}^-$  schon vielfach verwendet worden ist. Seine Limitierung scheint vor allem

[39] M. Cremer, *Z. Biol.* 47, 562 (1906).

[40] H. J. C. Tendeloo, *J. biol. Chemistry* 113, 333 (1936).

[41] I. M. Kolthoff u. H. L. Sanders, *Proc. Amer. chem. Soc.* 59, 416 (1937).

[42] R. Beutner, *Amer. J. Physiol.* 31, 343 (1912).

[43] F. W. Orme, vgl. [3], S. 376.

[44] W. M. Baumann u. W. Simon, *Helv. chim. Acta* 52, 2054 (1969).

[45] M. S. Frant u. J. W. Ross jr., *Science (Washington)* 154, 1553 (1966).

Tabelle 1. Literaturübersicht.

Ion/Komponente	Glasmembran	Festkörpermembran		Flüssigmembran
		homogene	heterogene	
H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup>	[2, 14, 58–86, 194]		[8, 67–69, 179]	[250]
Li <sup>+</sup>	[2, 70, 244]	[139]		
F <sup>-</sup>		[45, 84–139, 186, 212, 234–237, 262–265]		
Cl <sup>-</sup>		[41, 168–171, 202, 268, 269]	[8, 46, 173, 176–178, 246, 267]	[37, 167, 172]
Br <sup>-</sup>		[41, 192, 202, 214]	[9, 46, 176, 179, 246]	
I <sup>-</sup>		[41, 184, 202, 214, 241, 270, 271]	[8, 9, 46, 174–184]	
Na <sup>+</sup>	[2, 36, 64, 70–78, 82, 107, 167, 169, 185, 243]			[141, 208]
K <sup>+</sup>	[2, 50, 64, 70, 78–80, 245]			[53–56, 215, 216, 227–230, 250]
Rb <sup>+</sup>	[2]			
Cs <sup>+</sup>	[2]			
Tl <sup>+</sup>	[2, 244]			[250]
Sr <sup>2+</sup>	[2]			
Cd <sup>2+</sup>	[2]	[239]		[250]
Mg <sup>2+</sup>	[2, 64]			[82, 99, 141, 208]
Ca <sup>2+</sup>	[2, 64]	[24, 40, 166, 217]	[24]	[6, 24, 38, 43, 49, 64, 82, 99, 140–165, 208, 252, 253, 257–261]
Ba <sup>2+</sup>	[2]		[68]	
Ni <sup>2+</sup>			[177]	
Cu <sup>2+</sup>		[213, 240]		[188, 250]
Ag <sup>+</sup>	[2, 81, 244]	[190, 202, 214, 242]		[250]
S <sup>2-</sup>		[189, 190, 191, 193, 202, 274]	[9, 176, 254]	
CN <sup>-</sup>		[187]	[9, 175, 185, 187]	
Zn <sup>2+</sup>				[43, 250]
Pb <sup>2+</sup>		[201]		[250]
SCN <sup>-</sup>		[192, 214]	[246]	[206, 255]
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>				[200]
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			[246]	[37, 205, 207]
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			[246]	[37, 195–199, 247–249, 272, 273]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		[201, 217]	[8, 48, 68, 69, 177–179]	
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			[8, 26, 48]	[266]
Al <sup>3+</sup>		[212, 238]		
SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>			[203, 204]	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				[205]
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>				[205]
JO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				[205]
ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>				[206, 255]
CO <sub>2</sub>	[2, 209]			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[2, 210, 211, 245]			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Enzyme)	[83, 231–233]			

[46] H. Malissa u. G. Jellinek, Z. analyt. Chem. 245, 70 (1969).

[47] P. Hirsch-Ayalon, Electrochim. Acta 10, 773 (1965).

[48] G. A. Rechnitz, Z. F. Lin u. S. B. Zamochnick, Analyt. Letters 1, Nr. 1, 29 (1967).

[49] R. Huston u. J. N. Butler, Analytic. Chem. 41, 200 (1969).

[50] Z. Štefanac u. W. Simon, Helv. chim. Acta 51, 74 (1968).

[51] E. W. Moore, vgl. [6], S. 93.

[52] E. W. Moore u. J. W. Ross, Science (Washington) 148, 71 (1965).

[53] Z. Štefanac u. W. Simon, Chimia (Aarau) 20, 436 (1966).

[54] Z. Štefanac u. W. Simon, Microchem. J. 12, 125 (1967).

[55] L. A. R. Pioda u. W. Simon, (Aarau) Chimia 23, 72 (1969).

[56] W. Simon, 135th Nat. Meeting Electrochem. Soc., New York, N. Y. 1969; NRP Work Session on „Carriers and Specificity in Membranes“, MIT, Brookline, Mass., 1969; 20. Mosbacher Colloquium, Mosbach 1969; Tagung Analytische Chemie und Automation, Wien 1968.

[57] L. W. Price, Lab. Pract. 15, 1245 (1966).

[58] W. A. E. McBryde, Analyst 94, 337 (1969).

[59] O. Töppel, Papier 21, 797 (1967).

[60] O. F. Schanne, M. Lavallée, L. Laprade u. S. Gagné, Proc. IEEE 56, 1072 (1968).

[61] R. N. Khuri, Rev. sci. Instruments 39, 730 (1968).

[62] B. Lengyel u. B. Csákvári, Acta chim. Acad. Sci. hung. 50, 119 (1966).

[63] W. J. Gelsema, C. L. De Ligny u. H. A. Blijleven, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 86, 852 (1967).

[64] W. Fertl u. F. W. Jessen, Clay Minerals 17, 1 (1969).

[65] M. Paabo u. R. G. Bates, Analytic. Chem. 41, 283 (1969).

[66] T. S. Light u. K. S. Fletcher III, Analytic. Chem. 39, 70 (1967).

[67] D. Kertész, F. de Körösy u. J. Székely, Acta chim. Acad. Sci. hung. 50, 193 (1966).

[68] C. Liteanu u. M. Mioscu, Rev. roum. Chim. 11, 863 (1966).

[69] C. Liteanu u. M. Mioscu, Rev. roum. Chim. 10, 903 (1965).

[70] J. E. McClurs u. T. B. Reddy, Analytic. Chem. 40, 2064 (1968).

[71] D. Hawthorn u. N. J. Ray, Analyst 93, 158 (1968).

[72] P. Schindler u. E. Wälti, Helv. chim. Acta 51, 539 (1968).

[73] T. Førland u. L. U. Thulin, Acta chem. scand. 21, 1121 (1967).

[74] H. M. Webber u. A. L. Wilson, Analyst 94, 209 (1969).

[75] T. Y. Toribara u. L. Koval, Talanta 16, 529 (1969).

[76] G. L. Gardner u. G. H. Nancollas, Analytic. Chem. 41, 202 (1969).

[77] A. Shatkey u. A. Lerman, Analytic. Chem. 41, 514 (1969).

[78] G. Mattock, Chimia (Aarau) 21, 209 (1967).

[79] L. N. Vorobiev, Nature (London) 217, 450 (1968).

[80] P. B. Hostetler, A. H. Truesdell u. C. L. Christ, Science (Washington) 155, 1537 (1967).

[81] A. K. Covington u. T. H. Lilley, Physics Chem. Glasses 8, Nr. 3, 88 (1967).

[82] K. K. Tanji, Environment. Sci. Technol. 3, 656 (1969).

- [83] G. G. Guilbault, R. K. Smith u. J. G. Montalvo jr., *Analytic Chem.* 41, 600 (1969).
- [84] M. S. Frant, *Plating* 54, 702 (1967).
- [85] B. A. Raby u. W. E. Sunderland, *Analytic. Chem.* 39, 1304 (1967).
- [86] J. J. Lingane, *Analytic. Chem.* 39, 881 (1967).
- [87] R. A. Durst u. J. K. Taylor, *Analytic. Chem.* 39, 1483 (1967).
- [88] J. B. Orenberg u. M. D. Morris, *Analytic. Chem.* 39, 1776 (1967).
- [89] D. R. Taves, *Nature (London)* 217, 1050 (1968).
- [90] P. Groen, H. G. McCann u. F. Brudevold, *Arch. oral Biol.* 13, 203 (1968).
- [91] J. C. Van Loon, *Analyt. Letters* 1, Nr. 6, 393 (1968).
- [92] R. E. Mesmer, *Analytic. Chem.* 40, 443 (1968).
- [93] K. Srinivasan u. G. A. Rechnitz, *Analytic. Chem.* 40, 509 (1968).
- [94] L. Singer u. W. D. Armstrong, *Analytic. Chem.* 40, 613 (1968).
- [95] R. Bock u. S. Strecker, *Z. analyt. Chem.* 235, 322 (1968).
- [96] J. J. Lingane, *Analytic. Chem.* 40, 935 (1968).
- [97] R. A. Durst, *Analytic. Chem.* 40, 931 (1968).
- [98] N. Shane u. D. Miele, *J. pharmac. Sci.* 57, 1260 (1968).
- [99] J. D. Johnson u. E. D. Daugherty, *Univ. North Carolina, School public Health, Dept. Envir. Sci. Eng., Publ. No. 177*
- [100] E. W. Baumann, *Analytica chim. Acta* 42, 127 (1968).
- [101] R. Aasenden, F. Brudevold u. B. Richardson, *Arch. oral Biol.* 13, 625 (1968).
- [102] C. E. Plucinski, *US Atomic Energy Comm., BNWL-601* (1968).
- [103] K. Srinivasan u. G. A. Rechnitz, *Analytic. Chem.* 40, 1818 (1968).
- [104] K. Srinivasan u. G. A. Rechnitz, *Analytic. Chem.* 40, 1955 (1968).
- [105] L. Torma u. B. E. Ginther, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 51, 1181 (1968).
- [106] N. T. Crosby, A. L. Dennis u. J. G. Stevens, *Analyst* 93, 643 (1968).
- [107] C. E. Roberson u. J. D. Hem, *Geochim. cosmochim. Acta* 32, 1343 (1968).
- [108] F. W. Barnes u. J. Runcie, *J. clin. Pathol.* 21, 668 (1968).
- [109] M. W. Sun, *Amer. ind. Hyg. Assoc. J.* 2, 133 (1969).
- [110] H. H. Moeken, H. Eschrich u. G. Willeborts, *Analytica chim. Acta* 45, 233 (1969).
- [111] J. E. Harwood, *Water Res.* 3, 273 (1969).
- [112] N. T. Crosby, *J. appl. Chem.* 19, 100 (1969).
- [113] C. Harzendorf, *Z. analyt. Chem.* 245, 67 (1969).
- [114] G. Muto u. K. Nozaki, *Japan Analyst* 18, 247 (1969).
- [115] E. F. McFarren, B. J. Moorman u. J. H. Parker, *Envir. Con. Admin., Public Health Service, Publ. No. 1895* (1969).
- [116] D. R. Taves, *Talanta* 15, 1015 (1968).
- [117] N. E. Vanderborgh, *Talanta* 15, 1009 (1968).
- [118] M. S. Frant u. J. W. Ross jr., *Analytic. Chem.* 40, 1169 (1968).
- [119] R. A. Durst u. J. W. Ross jr., *Analytic. Chem.* 40, 1343 (1968).
- [120] R. H. Babcock u. K. A. Johnson, *J. Amer. Water Works Assoc.* 60, 953 (1968).
- [121] E. F. Croomes u. R. C. McNutt, *Analyst* 93, 729 (1968).
- [122] H. G. McCann, *Arch. oral Biol.* 13, 475 (1968).
- [123] L. A. Elfers u. C. E. Decker, *Analytic. Chem.* 40, 1658 (1968).
- [124] K.-D. Asmus u. J. H. Fendler, *J. phys. Chem.* 72, 4285 (1968).
- [125] C. W. Weber u. B. L. Reid, *J. Nutr.* 97, 90 (1969).
- [126] F. M. Hall u. S. J. Slater, *Austral. J. Chem.* 21, 2663 (1968).
- [127] T. Anfält, D. Dyrssen u. D. Jagner, *Analytica chim. Acta* 43, 487 (1968).
- [128] D. J. Curran u. K. S. Fletcher III, *Analytic. Chem.* 41, 267 (1969).
- [129] T. B. Warner, *Analytic. Chem.* 41, 527 (1969).
- [130] T. S. Light u. R. F. Mannion, *Analytic. Chem.* 41, 107 (1969).
- [131] A. Liberti u. M. Mascini, *Analytic. Chem.* 41, 676 (1969).
- [132] H. Deelstra, *Ind. chim. belge* 34, 177 (1969).
- [133] F. G. Goodman, *IADR Abstr.* 1969, 150.
- [134] R. E. Mesmer u. C. F. Baes, *Inorg. Chem.* 8, 618 (1969).
- [135] H. J. Francis jr., *Int. Sympos. analyt. Chem., Birmingham (GB)* 1969.
- [136] T. B. Warner, *Science (Washington)* 165, 178 (1969).
- [137] P. J. Ke, L. W. Regier u. H. E. Power, *Analytic. Chem.* 41, 1081 (1969).
- [138] C. R. Edmond, *Analytic. Chem.* 41, 1327 (1969).
- [139] E. W. Baumann, *Analytic. Chem.* 40, 1731 (1968).
- [140] J. A. King u. A. K. Mukherji, *Naturwissenschaften* 53, 702 (1966).
- [141] M. E. Thompson u. J. W. Ross jr., *Science (Washington)* 154, 1643 (1966).
- [142] B. Chance u. T. Yoshioka, *Biochemistry* 5, 3224 (1966).
- [143] J. W. Ross, *Science (Washington)* 156, 1378 (1967).
- [144] A. D. Perris u. J. F. Whitfield, *Nature (London)* 216, 1350 (1967).
- [145] F. S. Nakayama u. B. A. Rasnick, *Analytic. Chem.* 39, 1022 (1967).
- [146] A. K. Mukherji, *Analytica chim. Acta* 40, 354 (1968).
- [147] P. Groen, M. A. Spinelli u. D. I. Hay, *IADR Abstr.* 1968, 58.
- [148] G. A. Rechnitz u. Z. F. Lin, *Analytic. Chem.* 40, 696 (1968).
- [149] D. E. Arnold, M. J. Stansell u. H. H. Malvin, *Amer. J. clin. Pathol.* 49, 627 (1968).
- [150] I. Oreskes, C. Hirsch, K. S. Douglas u. S. Kupfer, *Clin. chim. Acta* 21, 303 (1968).
- [151] E. W. Moore u. A. L. Blum, *J. clin. Invest.* 47, 70a (1968).
- [152] E. W. Moore u. G. M. Makhlof, *Gastroenterology* 55, 465 (1968).
- [152] E. W. Moore u. G. M. Makhlof, *Gastroenterology* 55, 465 (1968).
- [153] R. D. Allen, J. Hobley u. R. Carriere, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 51, 1177 (1968).
- [154] C. Woodward u. E. A. Davidson, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 60, 201 (1968).
- [155] A. D. Perris, J. F. Whitfield u. P. K. Tölg, *Nature (London)* 219, 527 (1968).
- [156] W. G. Robertson u. M. Peacock, *Clin. chim. Acta* 20, 315 (1968).
- [157] M. R. Urist, D. P. Speer, K. J. Ibsen u. B. S. Strates, *Calcified Tissue Res.* 2, 253 (1968).
- [158] J. N. Butler, *Biophysic. J.* 8, 1426 (1968).
- [159] I. Oreskes, C. Hirsch, K. S. Douglas u. S. Kupfer, *Clin. chim. Acta* 21, 303 (1968).
- [160] F. S. Nakayama, *Soil Sci.* 106, 429 (1968).
- [161] R. Krämer u. H. Lagoni, *Naturwissenschaften* 56, 36 (1969).
- [162] M. J. Arras, *Postgrad. Med.* 45, (3) 57 (1969).
- [163] L. I. Braddock, I. Nagelberg, E. Margallo u. G. J. Barbero, *Cystic Fibrosis Club Abstr.*, S. 17 (April 1969).
- [164] W. G. Robertson, *Clin. chim. Acta* 24, 149 (1969).
- [165] P. J. Muldoon u. B. J. Liska, *J. Dairy Sci.* 52, 460 (1969).
- [166] G. A. Rechnitz u. T. M. Hseu, *Analytic. Chem.* 41, 111 (1969).
- [167] A. Lerman u. A. Shatkey, *Earth Planetary Sci. Letters* 5, 63 (1968).
- [168] L. Hansen, M. Buechele, J. Koroshec u. W. J. Warwick, *Amer. J. clin. Pathol.* 49, 834 (1968).
- [169] F. Oehme, *G-I-T Fachz. Lab.* 11, 1162 (1968).
- [170] J. C. Van Loon, *Analyst* 93, 788 (1968).
- [171] L. Kopito u. H. Shwachman, *Pediatrics* 43, 794 (1969).
- [172] T. G. Lee, *Analytic. Chem.* 41, 391 (1969).
- [173] V. G. Holsinger, L. P. Posati u. M. J. Pallanisch, *Hung. sci. Instruments* 14, 37 (1968).
- [174] K. Burger u. B. Pintér, *Hung. sci. Instruments, Sonderausgabe Mai* 1967, S. 21.
- [175] J. Havas, M. Huber, I. Szabó u. E. Pungor, *Hung. sci. Instruments, Sonderausgabe Mai* 1967, S. 25.

- [176] E. Pungor, *Analytic. Chem.* 39, 28 A (1967).
- [177] E. Pungor, K. Tóth u. J. Havas, *Hung. sci. Instruments* 3, 2 (1965).
- [178] E. Pungor, J. Havas u. K. Tóth, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 41, 239 (1964).
- [179] E. Pungor, K. Tóth u. J. Havas, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 48, 17 (1966).
- [180] E. Pungor u. E. Hollós-Rokosinyi, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 27, 63 (1961).
- [181] Ionenselektive Gummimembranelektroden nach Dr. Pungor und ihre Anwendung in der analytischen und physikalischen Chemie. Metrimplex, Budapest.
- [182] J. Havas, K. Tóth, I. Szabó u. E. Pungor, *Proc. Conf. Appl. Phys. Chem. Methods Chem. Anal. Budapest 1966; I*, S. 159.
- [183] G. A. Rechnitz, M. R. Kresz u. S. B. Zamochnick, *Analytic. Chem.* 38, 973 (1966).
- [184] H. Arino u. H. H. Kramer, *Nucl. App.* 4, 356 (1968).
- [185] F. Oehme, G-I-T Fachz. Lab. 11, 16 (1967).
- [186] B. C. Jones, J. E. Heveran u. B. Z. Senkowski, *J. pharmac. Sci.* 58, 607 (1969).
- [187] F. Oehme, *Oberfläche-Surface* 9, 142 (1968).
- [188] G. A. Rechnitz u. Z. F. Lin, *Analyt. Letters I*, Nr. 1, 23 (1967).
- [189] J. L. Owades, S. R. Blick u. S. H. Owades, *Amer. Soc. Brewing Chemists Proc.* 1967, 75.
- [190] T. M. Hseu u. G. A. Rechnitz, *Analytic. Chem.* 40, 1054, 1661 (1968).
- [191] R. Bock u. H. J. Puff, *Z. analyt. Chem.* 240, 381 (1968).
- [192] J. E. Burroughs u. A. I. Attia, *Analytic. Chem.* 40, 2052 (1968).
- [193] T. S. Light u. J. L. Swartz, *Analyt. Letters I*, Nr. 13, 825 (1968).
- [194] F. Oehme u. H. J. Wolf, G-I-T Fachz. Lab. 9, 647 (1965).
- [195] S. S. Potterton u. W. D. Shults, *Analyt. Letters I*, Nr. 2, 11 (1967).
- [196] J. M. Bremner, L. G. Bundy u. A. S. Agarwal, *Analyt. Letters I*, Nr. 13, 837 (1968).
- [197] J. L. Paul u. R. M. Carlson, *J. agric. Food Chem.* 16, 766 (1968).
- [198] R. J. K. Myers u. E. A. Paul, *Canad. J. Soil Sci.* 48, 369 (1968).
- [199] J. S. DiGregorio u. M. D. Morris, *Analyt. Letters I*, Nr. 13, 811, (1968).
- [200] R. M. Carlson u. J. L. Paul, *Analytic. Chem.* 40, 1292 (1968).
- [201] J. W. Ross jr. u. M. S. Frant, *Analytic. Chem.* 41, 967 (1969).
- [202] D. A. Katz u. A. K. Mukherji, *Microchem. J.* 13, 604 (1968).
- [203] R. Geyer, W. Syring, K. Chojnacki u. W. Erxleben, *Wiss. Z.* 6, 167 (1964).
- [204] R. Geyer u. W. Syring, *Z. Chem.* 6, 92 (1966).
- [205] R. J. Baczuk u. R. J. DuBois, *Analytic. Chem.* 40, 685 (1968).
- [206] R. F. Hirsch u. J. D. Portock, *Analyt. Letters* 2, Nr. 5, 295 (1969).
- [207] T. M. Hseu u. G. A. Rechnitz, *Analyt. Letters I*, Nr. 10, 629 (1968).
- [208] M. E. Thompson, *Science (Washington)* 153, 866 (1966).
- [209] J. C. Pita, *Analytic. Chem.* 41, 273 (1969).
- [210] B. Csákvári, K. Torkos u. P. Gömöry, *Ann. Univ. Sci. Budapestinensis Rolando Eötvös nominatae, Sect. Chim.* 9, 115 (1967).
- [211] B. Lengyel u. B. Csákvári, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 56, 93 (1968).
- [212] B. Jaselskis u. M. K. Bandemer, *Analytic. Chem.* 41, 855 (1969).
- [213] G. A. Rechnitz u. N. C. Kenny, *Analyt. Letters* 2, Nr. 7, 395 (1969).
- [214] E. M. Skobec u. G. A. Kleibs, *Ž. obšč. Chim.* 17, 1612 (1940).
- [215] H. K. Wipf, L. A. R. Pioda, Z. Štefanac u. W. Simon, *Helv. chim. Acta* 51, 377 (1968).
- [216] L. A. R. Pioda, H. K. Wipf u. W. Simon, *Chimia (Aarau)* 22, 189 (1968).
- [217] H. J. C. Tendeloo, *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam* 38, 434 (1935).
- [218] G. J. Moody, R. B. Oke u. J. D. R. Thomas, *Analyst* 94, 803 (1969).
- [219] Brit. Pat. 1150698 (1969), Orion Research, Inc., Cambridge, Mass.
- [220] R. A. Durst: Ion-Selective Electrodes. National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington 1969.
- [221] K. Tóth u. E. Pungor, noch unveröffentlicht.
- [222] S. Ciani, G. Eisenman u. G. Szabó, *J. Membrane Biol.* 1, 1 (1969).
- [223] G. Eisenman, S. Ciani u. G. Szabó, *J. Membrane Biol.* 1, 294 (1969).
- [224] G. Szabó, G. Eisenman u. S. Ciani, *J. Membrane Biol.* 1, 346 (1969).
- [225] G. Eisenman, vgl. [220], S. 1.
- [226] G. A. Rechnitz, *Analytic. Chem.* 41, 109 A (1969).
- [227] L. A. R. Pioda, V. Staňková u. W. Simon, *Analyt. Letters* 2, 665 (1969).
- [228] L. A. R. Pioda, W. Simon, H.-R. Bosshard u. H. Ch. Curtius, *Clin. chim. Acta*, im Druck.
- [229] M. S. Frant u. J. W. Ross jr., *Science (Washington)* 167, 987 (1970).
- [230] S. Lal u. G. D. Christian, *Analyt. Letters* 3, 11 (1970).
- [231] J. G. Montalvo jr. u. G. G. Guilbault, *Analytic. Chem.* 41, 1897 (1969).
- [232] J. G. Montalvo jr., *Analytic. Chem.* 41, 2093 (1969).
- [233] G. G. Guilbault u. J. G. Montalvo jr., *Analyt. Letters* 2, 283 (1969).
- [234] R. A. Durst, *Analytic. Chem.* 41, 2089 (1969).
- [235] T. S. Light, R. F. Mannion u. K. S. Fletcher III, *Talanta* 16, 1441 (1969).
- [236] J. L. Guth u. R. Wey, *Bull. Soc. franç. Mineralog. Cristallogr.* 92, 105 (1969).
- [237] A. Aziz u. S. J. Lyle, *Analytica chim. Acta* 47, 49 (1969).
- [238] E. W. Baumann, *Analytic. Chem.* 42, 110 (1970).
- [239] M. J. D. Brand, J. J. Militello u. G. A. Rechnitz, *Analyt. Letters* 2, 523 (1969).
- [240] E. W. Baumann u. R. M. Wallace, *Analytic. Chem.* 41, 2072 (1969).
- [241] J. H. Woodson u. H. A. Liebhafsky, *Analytic. Chem.* 41, 1898 (1969).
- [242] D. C. Müller, P. W. West u. R. H. Müller, *Analytic. Chem.* 41, 2038 (1969).
- [243] J. T. Pearson u. C. M. Elstob, *J. Pharmacy Pharmacol.* 22, 73 (1970).
- [244] G. Mattock u. R. Uncles, *Analyst* 87, 977 (1962).
- [245] G. Mattock u. R. Uncles, *Analyst* 89, 350 (1964).
- [246] T. N. Dobbstein u. H. Diehl, *Talanta* 16, 1341 (1969).
- [247] S. E. Manahan, *Analytic. Chem.* 42, 128 (1970).
- [248] D. R. Keeney, B. H. Byrnes u. J. J. Genson, *Analyst* 95, 383 (1970).
- [249] A. Øien u. A. R. Selmer-Olsen, *Analyst* 94, 888 (1969).
- [250] J. Růžicka u. J. C. Tjell, *Analytica chim. Acta* 49, 346 (1970).
- [251] E. Pungor u. K. Tóth, *Analytica chim. Acta* 47, 291 (1969).
- [252] J. Růžicka u. J. C. Tjell, *Analytica chim. Acta* 47, 475 (1969).
- [253] S. L. Tackett, *Analytic. Chem.* 41, 1703 (1969).
- [254] J. Papp u. J. Havas, *Hung. sci. Instruments* 17, 17 (1970).
- [255] R. F. Hirsch u. J. D. Portock, *Analyt. Letters* 2, 295 (1969).
- [256] G. J. Moody, R. B. Oke u. J. D. R. Thomas, *Lab. Pract.* 18, 941, 1056 (1969).
- [257] G. Sachs, A.-M. Bourdeau u. S. Balsan, *Amer. biol. Clin.* 27, 487 (1969).
- [258] J. I. Watters, S. Kalliney u. R. C. Machen, *J. inorg. nuclear Chem.* 31, 3823 (1969).
- [259] J. Bagg, *Austral. J. Chem.* 22, 2467 (1969).
- [260] D. R. Kester u. R. M. Pytkowicz, *Limnol. Oceanogr.* 14, 686 (1969).



dadurch gegeben, daß bei hohen pH-Werten ( $> \text{ca. } 8.5$ ) – bedingt durch die Selektivitätskonstante  $K_{\text{F-OH}}^{\text{Pot}} = 10^{-1}$  – die  $\text{OH}^-$ -Ionen im allgemeinen störend wirken und bei tiefen pH-Werten ( $< \text{ca. } 5$ ) Unsicherheiten als Folge der Bildung von  $\text{HF}$  und  $\text{HF}_2^-$  auftreten können.

Im Gegensatz dazu liegen neben den grundlegenden Arbeiten von Pungor et al. [7–9, 11, 221] nur relativ wenige Veröffentlichungen über den Einsatz von heterogenen Festkörpermembranelektroden vor [46–48].

Nach theoretischen Überlegungen sollten homogene und heterogene Silberjodidmembranelektroden wie auch  $\text{Ag}/\text{AgJ}$ -Elektroden analog auf  $\text{J}^-$  ansprechen. Wie Abbildung 5 zeigt, trifft dies zu; die beobachtbaren Unterschiede sind auf die Vorgeschichte der Elektroden und auf Verschiedenheiten in den Flüssigkeits-

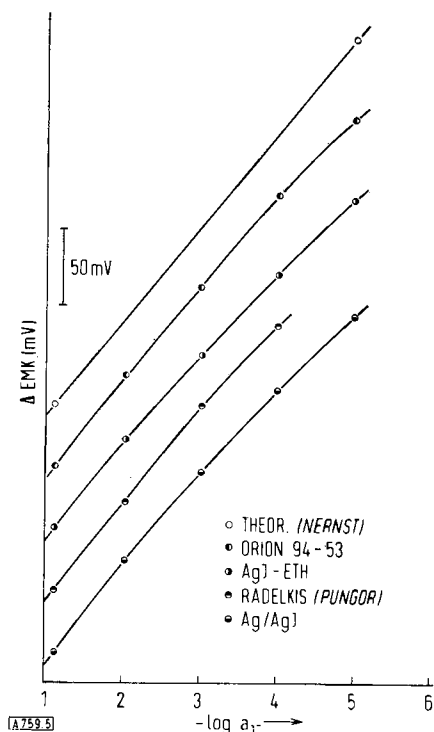


Abb. 5. Elektrodenfunktion von Jodid-Sensoren [wässrige KJ-Lösungen; Meßkette bestehend aus Sensor und Kalomel-Referenzelektrode (KCl ges.)]. Die Membran des Sensors  $\text{AgJ-ETH}$  ist ein Preßling aus gereinigtem  $\text{AgJ}$ .

- [261] M. Whitfield u. J. V. Leyendekkers, *Analytic. Chem.* 42, 444 (1970).
- [262] H. J. Francis jr., J. H. Deonarine u. D. D. Persing, *Microchem. J.* 14, 580 (1969).
- [263] W. P. Ferren u. N. A. Shane, *J. Food Sci.* 34, 317 (1969).
- [264] J. Tusl, *Clin. chim. Acta* 27, 216 (1970).
- [265] T. Anfält u. D. Jagner, *Analytica chim. Acta* 50, 23 (1970).
- [266] I. Nagelberg, L. I. Bradock u. G. J. Barbero, *Science (Washington)* 166, 1403 (1969).
- [267] E. Papp u. E. Pungor, *Z. analyt. Chem.* 246, 26 (1969).
- [268] J. G. Frost, *Analytica chim. Acta* 48, 321 (1969).
- [269] R. L. LaCroix, D. R. Keeney u. L. M. Walsh, *Soil Sci. Plant Anal.* 1, 1 (1970).
- [270] B. Paletta u. K. Panzenbeck, *Clin. chim. Acta* 26, 11 (1969).
- [271] B. Paletta, *Microchim. Acta* 6, 1210 (1969).
- [272] J. S. DiGregorio u. M. D. Morris, *Analytic. Chem.* 42, 94 (1970).
- [273] A. S. Baker u. R. Smith, *J. agric. Food Chem.* 17, 1284 (1969).
- [274] J. L. Swartz u. T. S. Light, *Tappi* 53, 90 (1970).

potentialen zurückzuführen. Auch die Selektivitätskonstanten adäquat konditionierter homogener und heterogener Membranelektroden sowie Elektroden 2. Art derselben ionenselektiven Komponente stimmen überein. Abweichungen ergeben sich lediglich bei Redoxsystemen. Der Vorteil der Silberhalogenid-Festkörpermembran gegenüber den Silber/Silberhalogenid-Elektroden liegt vor allem darin, daß erstere weniger empfindlich gegen Redoxsysteme sind; Schwierigkeiten sind jedoch dann zu erwarten, wenn durch stark reduzierende Komponenten Silber auf der Membran ausgeschieden wird. Vermutlich bedingt durch die Permeation in heterogenen Festkörpermembranelektroden (vgl. [46]) scheinen homogene Festkörpermembranelektroden eine größere Lebensdauer aufzuweisen.

Die Arbeitsweise der Festkörpermembransensoren mit  $\text{AgCl}$ -,  $\text{AgBr}$ -,  $\text{AgJ}$ - und  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Membran, die zur Bestimmung von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  oder  $\text{Ag}^+$  und  $\text{CN}^-$  verwendet werden, beruht vorwiegend auf dem Transport von Silberionen. Grundsätzlich lassen sich durch Vermischen dieser Membrankomponenten mit Verbindungen größerer Löslichkeit und einem gemeinsamen Ion Sensoren für weitere Ionen herstellen: So spricht eine  $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$ - bzw.  $\text{CdS-Ag}_2\text{S}$ -Membran auf  $\text{Cu}^{2+}$  bzw.  $\text{Cd}^{2+}$  an [201, 213, 226]; die Elektrodenfunktion für das zweiwertige Kation ist in diesen Fällen über das Sulfidion mit  $\text{Ag}^+$  gekoppelt.

Obschon aufgrund von Gl. (1), (2), (18) sowie (20) die Art der Innenlösung der Elektrode lediglich den elektrischen Nullpunkt  $E_0(T)$  der Meßkette beeinflussen sollte, ist festgestellt worden, daß manche Sensoren dann optimal arbeiten, wenn die Zusammensetzung ihrer Füllung ähnlich der der zu messenden Lösung ist (vgl. dazu auch [49]). Dementsprechend sollten Sensorkonstruktionen eine leichte Anpassung der Elektrodenfüllung an das Meßproblem erlauben. Solche Elektrodenysteme mit auswechselbarer Membran sind in der Abbildung 6 wiedergegeben. Die Anordnung der Membran in der Flüssigmembranelektrode verhindert den Einschluß von Luftblasen am unteren Ende des Sensors (Abb. 6b) und bewirkt Abdichtung durch Anpressen.

Außer zur pH-Messung werden Glaselektroden – vorwiegend der Zusammensetzung  $\text{NAS}_{11-18}$  bzw.  $\text{NAS}_{27-4}$  – zur Bestimmung von Natrium- bzw. Kaliumionenaktivitäten verwendet [2, 3]. Die Glaselektroden für die Messung der  $\text{Na}^+$ -Aktivität zeigen  $K_{\text{K}^+\text{Na}^+}^{\text{Pot}}$ -Werte bis  $10^4$  [2, 36]; hingegen lassen sich routinemäßig brauchbare Elektroden mit einer Selektivität von  $\text{K}^+$  über  $\text{Na}^+$  von nur  $\approx 10$  herstellen [2, 3, 50]. Glaselektroden sind daher zur Bestimmung von Kaliumionen z. B. in Blutsera nur dann geeignet, wenn der Einfluß der vorhandenen Natriumionen auf die EMK der Meßkette berücksichtigt wird. Infolge der Abhängigkeit der  $K_{\text{Na}^+\text{K}^+}^{\text{Pot}}$ -Werte von der Ionenkonzentration und der Vorbehandlung der Elektrode [51, 52] sind solche Korrekturen zweifelhaft (vgl. [46]). Unter Verwendung gewisser Antibiotika, die selektiv  $\text{K}^+$  komplexieren, können jedoch Flüssigmembranelektroden vom Typ 3b erzeugt werden, die Selektivitäten

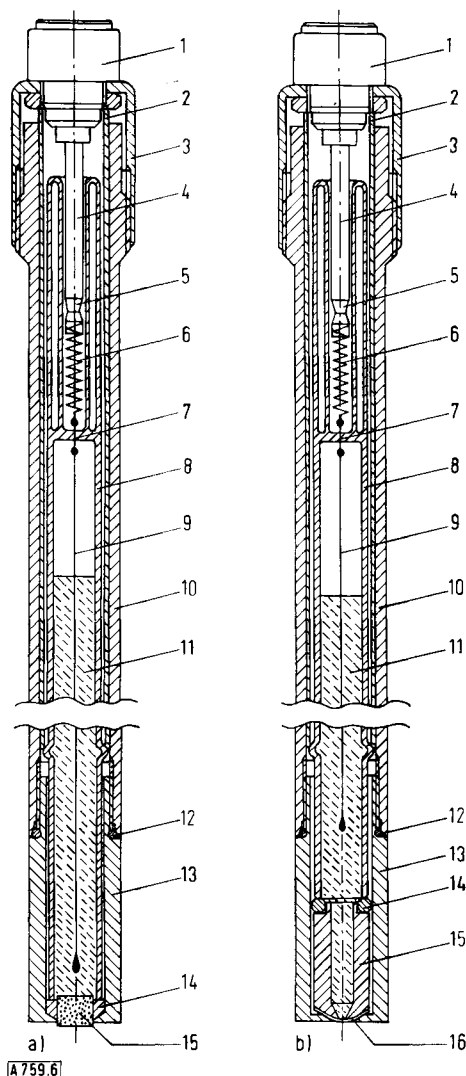


Abb. 6. a) Sensor mit auswechselbarer Festkörpermembran.  
1: Steckanschluß für inneres Ableitsystem und elektrische Abschirmung; 2: Abschirmung; 3: Metallkappe; 4: Kontaktstift; 5: Silberkontakte; 6: Metallfeder; 7: Platindurchführung; 8: Glaseinsatz; 9: innere Referenzelektrode; 10: Elektrodenschicht (Kunststoff); 11: Innenlösung; 12: O-Ring; 13: Membranträger (Kunststoff); 14: Dichtungsring aus Silicongummi; 15: homogene Festkörpermembran. Die Membran 15 wird mittels Dichtungsring 14 durch Festschrauben von 3 auf 10 von der Abschirmung 2 und dem Glaseinsatz 8 festgehalten. —  
b) Sensor mit Flüssigmembran.  
14: O-Ring; 15: zylindrischer Hohlkörper (Kunststoff) zum Anpressen der Membran 16; 16: Flüssigmembran (Filterpapier, getränkt mit ionenselektivem Liganden). Die Membran 16 wird mittels Hohlkörper 15 und O-Ring 14 durch Festschrauben von 3 auf 10 von der Abschirmung 2 und dem Glaseinsatz 8 festgehalten.

von  $K^+$  gegenüber  $Na^+$  aufweisen, wie sie mit Glaselektroden nicht zu erreichen sind [53–56]. So ergibt in Diphenyläther gelöstes Valinomycin auf Milliporefilter [\*], Flüssigkeitsmembransensoren (Abb. 6b) theoretischer Elektrodenfunktion, die auf Kaliumionen im Bereich  $10^{-1}$  bis  $10^{-5}$  M linear ansprechen (Abb. 7), mit Selektivitäten von  $K^+$  über  $Na^+$  von

Tabelle 2. Selektivitätskonstanten  $K_{M^+K^+}^{Pot}$  für die Valinomycinmembranelektrode (25 °C; Diphenyläther).

$M^+$	$Rb^+$	$K^+$	$Cs^+$	$NH_4^+$	$Na^+$	$Li^+$	$H^+$
$K_{M^+K^+}^{Pot}$	0.52	1	2.6	84	3800	4700	18000

[\*] Typ MF; Millipore Filter Corp., Bedford/Mass.

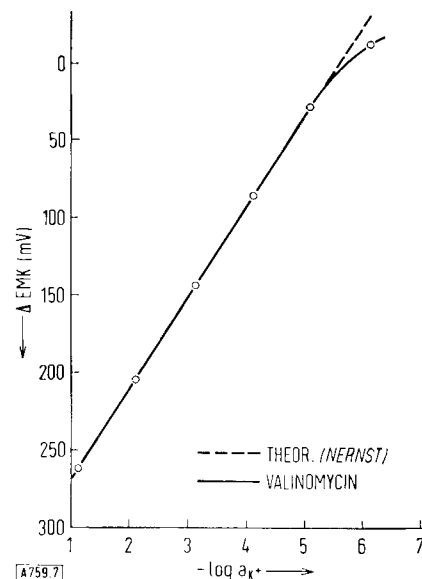


Abb. 7. Elektrodenfunktion der Valinomycin-Flüssigmembranelektrode (25 °C). [wässrige KCl-Lösungen; Meßkette bestehend aus Membranelektrode nach Abb. 6b und Kalomel-Referenzelektrode (KCl ges.) mit Elektrolytbrücke (0.1 M  $NH_4NO_3$ )].

$\approx 4000$  (vgl. Tabelle 2) und Elektrodenwiderständen um  $1 M\Omega$  [55, 56, 227]. Bei Aktivitätsänderungen um eine Zehnerpotenz stellen sich die Potentiale im allgemeinen innerhalb von weniger als 30 Sekunden um  $\pm 0.5$  mV auf einen stationären Wert ein, der normalerweise nach einer Minute bis auf  $\pm 0.2$  mV erreicht ist und während 150 Stunden bei routinemäßiger Verwendung der Elektrode in Lösungen verschiedener KCl-Konzentration ( $10^{-1}$ – $10^{-4}$  M) um durchschnittlich  $\pm 1.4$  mV erhalten bleibt.

#### 4. Fehlerbetrachtung

Eine triviale Fehlerrechnung zeigt, daß kleine Unsicherheiten in der EMK-Messung zu beachtlichen prozentualen Fehlern bei der direkten Bestimmung der Ionenaktivität oder -konzentration führen müssen (Tabelle 3). Obschon grundsätzlich mit Glaselektrodenmeßketten kurzzeitige Reproduzierbarkeit um 0.001 pH-Einheiten erreicht werden kann [57], ergeben

Tabelle 3. Durch Unsicherheiten  $\Delta E$  in der EMK-Messung bedingte Fehler  $\Delta a_i$  in der Bestimmung der Ionenaktivität (25 °C).

$\Delta E$ (mV)	$\frac{\Delta a_i}{a_i} = \frac{zF}{RT} \cdot \Delta E$ in % für Ionen der Wertigkeit $z =$		
	1	2	3
10	38.92	77.85	116.77
1	3.89	7.79	11.68
0.1	0.39	0.78	1.17
0.01	0.04	0.08	0.12

sich in praxi weit größere Streuungen. Bei pH-Messungen an Blutproben sind, vermutlich bedingt durch Flüssigkeitspotentialschwankungen, Unsicherheiten um 0.03 bis 0.05 pH-Einheiten aufgetreten [32]. Dies entspricht Fehlern in der Erfassung der Wasserstoffionenaktivität von 6.9 bis 11.5 %. Bei der Bestimmung

von  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen lassen sich Standardabweichungen von  $<1\%$  erzielen<sup>[51]</sup>. Derartige Reproduzierbarkeiten sind mit einigen Flüssigmembranelektroden (Abb. 7) ohne weiteres zu erreichen. Nun ermöglicht der Valinomycin-Sensor in unverdünnten Blutsera Messungen, die in ihrer Reproduzierbarkeit jenen der Flammenphotometrie mindestens ebenbürtig sind<sup>[228, 229]</sup>.

Die bei heterogenen Festkörpermembranelektroden wenigstens gelegentlich auftretende Permeation der Membran durch Komponenten der Elektrodenfüllung oder der Meßlösung<sup>[46]</sup> dürfte eine Ursache für langfristige Potentialveränderungen sein. Aufgrund von Permeationsexperimenten mit  $^3\text{H}$  und  $^{131}\text{I}$  ist im stromlosen Zustand an homogenen Festkörpermembranelektroden ( $\text{AgJ-ETH}$ ) eine Durchlässigkeit der Membran gefunden worden, welche die Größenordnung derjenigen einer Teflonmembran analoger Dimension hat. Die Durchlässigkeit der Membran scheidet somit als Ursache für langfristige Potentialänderungen der untersuchten Elektroden aus. Gelegentlich treten bei Silberhalogenidelektroden große Potentialschwankungen auf, die durch Lichtintensitätsänderungen hervorgerufen werden<sup>[218, 219]</sup>.

## 5. Heutiger Stand, Ausblick

Obleich schon mindestens 37 Ionen und Komponenten (vgl. Tabelle 1) mit Membranelektrodensystemen selektiv erfaßt werden können, sind zur Zeit erst wenige analytisch wertvolle Sensoren im Handel erhältlich. Diese eignen sich zum Teil einerseits zur direkten potentiometrischen Bestimmung der Aktivität eines Ions im Gemisch mit anderen Ionen und andererseits

zur indirekten Bestimmung mittels potentiometrischer Titration.

Durch die sehr beschränkte Ionenbeweglichkeit in der Membranphase sind den Glas- sowie Festkörpermembranelektroden hinsichtlich Selektivität relativ enge Grenzen gesetzt (vgl. Abschnitt 2). Derartige Begrenzungen sind bei Flüssigmembransensoren nicht vorhanden. Dieser Vorteil ist jedoch vorläufig durch relativ kurze Lebensdauer des Sensors und gelegentlich störende Kontamination der Probe mit Membrankomponente zu erkaufen. Gegenwärtig scheinen vor allem Flüssigmembransensoren für  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  sowie  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (Wasserhärte) breite analytische Verwendung zu finden. Besonders hohe Selektivität ist von Flüssigmembransensoren mit gewissen biologisch aktiven Verbindungen (Antibiotika) als Membrankomponenten zu erwarten. Leider sind unsere Kenntnisse im Hinblick auf die Korrelation der Struktur mit der Ionenspezifität organischer Verbindungen noch sehr bescheiden<sup>[56, 225]</sup>.

Extreme Spezifität ist zu erreichen, wenn die zu messenden Komponenten einer Probe durch Enzyme abgebaut werden, die sich in einer Matrix zwischen Probe und Sensor befinden, wobei der Sensor auf eines der Abbauprodukte anspricht<sup>[83, 231–233]</sup>.

Zweifellos sind bisher erst einige Möglichkeiten zur Herstellung ionenselektiver Sensoren aufgezeigt worden. Es besteht so die berechtigte Hoffnung, daß diese Arbeitsrichtung die Analytische Chemie im weitesten Sinne drastisch beeinflussen wird.

*Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 5188.2) unterstützt.*

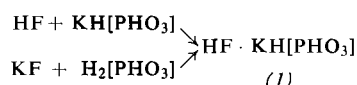
Eingegangen am 2. September 1969 [A 759]

## ZUSCHRIFTEN

### Hydrogenfluorid-Kaliumhydrogenphosphit (1/1), eine ungewöhnliche Gitterverbindung<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Falius, Dietrich Mootz und Horst Altenburg<sup>[\*]</sup>

Bei Untersuchungen über die fluorophosphorige Säure wurde das nur im festen Zustand beständige Addukt  $\text{HF} \cdot \text{KH}[\text{PHO}_3]$  (1) gefunden. Seine Darstellung gelingt leicht nach:



Man erhält (1) in großen, farblosen monoklinen Kristallen;  $d_4^{20} = 2.139 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$ . Elementarzelle:  $a = 6.692$ ,  $b = 11.040$ ,  $c = 7.841 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 127.88^\circ$ ; Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit  $Z = 4$ .

Die Kristalle sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur stabil, greifen aber in Glasgefäßen deren Oberfläche örtlich an. In wäßriger Lösung, die stark sauer reagiert, zeigt die Verbindung lediglich die Reaktionen der ihr zugrundeliegenden Ionen; aus dieser Lösung läßt sie sich nicht zurückerhalten. In den NMR-Spektren (wäßrige und

methanolische Lösung) erscheinen nur ein Fluor-Signal sowie die für die phosphorige Säure signifikanten Resonanzen. Das Addukt ist also nicht — wie zuerst vermutet — das Hydrat des Kaliumfluorophosphits,  $\text{K}[\text{PHO}_2\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sein IR-Spektrum entspricht weitgehend dem von  $\text{KH}[\text{PHO}_3]$ . Das von Heinz und Röhner<sup>[1]</sup> beschriebene „Hydrat der fluorophosphorigen Säure“ scheint aufgrund der mitgeteilten Eigenschaften ebenso ein Addukt, und zwar  $\text{HF} \cdot \text{H}_2[\text{PHO}_3]$ , zu sein; denn die fluorophosphorige Säure ist beständig, und  $\nu_{\text{PF}}$  (in der Säure bei  $884 \text{ cm}^{-1}$ ) konnte für dieses „Säurehydrat“ nicht beobachtet werden.

Die Verbindung (1) wird im Gegensatz zur fluorophosphorigen Säure<sup>[2]</sup> durch Jod in Hydrogencarbonat-Lösung sofort vollständig zu Phosphat oxidiert. Bei alkalimetrischer Titration verbraucht sie 2 val Lauge in zwei Stufen. Erhitzen von (1) im Vakuum, wobei eine Gewichtsabnahme bei etwa  $115^\circ\text{C}$  einsetzt, führt unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HF}$  zu einem Gemisch von wenig  $\text{K}[\text{PHO}_2\text{F}]$  und viel  $\text{K}_2[\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5]$ .

**Darstellung:** 1.  $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$  und  $\text{KF}$  werden im äquimolaren Verhältnis intensiv verrieben. Die Mischung wird erst klebrig, dann flüssig. Man extrahiert die sirupöse Flüssigkeit mit heißem Methanol, filtriert und läßt abkühlen. Ausbeute 30%. — 2.  $\text{KH}[\text{PHO}_3]$  wird mit 40-proz.  $\text{HF}$  (Molverhältnis 1 : 1.5) im Vakuumexsiccator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{KOH}$  einge-