

This paper is in a collection of

“Historic Publications in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

5799/2 (1961)

Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem
ÁLTALÁNOS KÉZMŰVÉSZETI INTÉZETÉNEK
KÖNYVTÁRA

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÖLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, L. CHOLNOKY,
T. ERDEY-GRÚZ, G. FODOR, Z. FOLDI, M. FREUND, Á. GERECs,
GY. HARDY, Á. KISS, M. KORACH, S. LENGYEL, F. NAGY,
K. POLINSZKY, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSÜROS

TOMUS 27



1961

ÜBER DIE ANWENDUNG VON MEMBRANELEKTRODEN BEI DER UNTERSUCHUNG VON IONENKONZENTRATIONEN

E. PUNGOR und E. HOLLÓS-ROKOSINYI

(*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der L. Eötvös Universität, Budapest*)

Eingegangen am 12. November 1960

In der neueren Literatur begegnet man oft solchen Bestrebungen, die die Herstellung solcher Membranelektroden nach der Form der Glaselektroden bezwecken, die unmittelbar für die Messung der Ionenaktivität bzw. als Bezugselektroden bei potentiometrischen Titrationsen angewandt werden können. Solche, für die Messung verschiedener Ionen geeigneten Elektroden können aus anorganischen oder organischen Niederschlägen bzw. aus Ionenaustauschharzen hergestellt werden.

Die Membranelektrode ist eigentlich ein Glasrohr, das am einen Ende mit einer Membran versehen ist. Im Glasrohr befindet sich meistens eine verdünnte Lösung des zu messenden Elektrolyts, eventuell eine Kaliumchloridlösung als innerer Elektrolyt, in den eine Elektrode zweiter Ordnung eingesetzt wird. Das Potential der auf diese Weise hergestellten Membranelektrode wird meistens gegen einer anderen Elektrode zweiter Ordnung, manchmal gegen einer Kalomelektrode gemessen. Für die Herstellung der Membrane werden in der Literatur verschiedene Verfahren empfohlen.

Nach SHOBETS und KLEIBS [1] kann eine Niederschlagmembrane durch Schmelzen des Niederschlages zu Scheibchen von einigen mm Dicke hergestellt werden. Solche, aus 50% Silberjodid und 50% Silberbromid bzw. 90% Silberjodid und 10% Silbersulfid bereitenen Scheiben wurden mittels Piceins am Ende des Glasrohres befestigt. Eine Kaliumchloridlösung diente als innerer Elektrolyt, in den eine Silber-Silberchlorid Elektrode eingetaucht wurde. Die so bereiteten Membranelektroden wurden bei der potentiometrischen Titration von Silber- bzw. Halogenionen angewandt.

Bei ihren ersten Versuchen bereiteten FISCHER und BABCOCK [2] Membrane durch Kompression von Bariumsulfat. Nachdem dieses Verfahren ungeeignet war, stellten sie am Ende des Glasrohres in etwa 1 mm dicke Paraffinschicht eingebettete Membrane her, mit denen sie die Aktivität von Barium- bzw. Sulfationen maßen.

TENDELOO und KRIPS [3] stellten gleichfalls in Paraffin verteilte Calciumoxalatmembrane mit Zugabe von Arlacel 85 her. Diese Elektrode wurde bei der Bestimmung der Aktivität des Calciums angewandt. Wird Calciumoxalat durch

Stearinsäure ersetzt, so ist es möglich, die Änderungen des pH-Wertes zu verfolgen.

BERSIER, TRUEB und HÜGLI [4] bereiteten Aluminiumoxidmembrane aus Reinstaluminium in einem Oxalsäurebad durch anodische Oxydation. Die Membran wurde mittels Piceins am Ende des Glasrohres befestigt. Die auf solche Weise bereitete Elektrode diente als Indikatorelektrode bei der Titration von Silber- und Halogensalzen.

Eine Membran aus Graphitoxid wurde durch CLAUSS, HOFFMANN und WEISS [5] gebraucht, die die Aktivität von Alkalimetall- und Tetraäthylammoniumionen maßen.

Die aus Ionenaustauschharzen bereiteten Membrane spielen eine ganz besondere Rolle. Auf diesem Gebiet veröffentlichte PARSONS [6] eine ausführliche Mitteilung. Er preßte Scheibchen aus einem Gemisch von Ionenaustauschharzen und Polystyrol durch entsprechendes Variieren des Druckes und der Temperatur. Die Scheibchen wurden mittels Apiezons am Ende des Glasrohres befestigt. Die in die Natriumform überführte Membran diente für die Messung der Natriumionen der Aktivität, bzw. auch als Indikatorelektrode.

Die Aktivität von Zink-, Cadmium- und Manganionen wurde durch BASN [7] gleichfalls mit einer aus Kunstharz bereiteten Elektrode gemessen.

Die erwähnten Verfasser arbeiteten bei den Konzentrationsgrenzen von 10^{-1} – 10^{-4} m/l, unter Anwendung eines inneren Elektrolyts von 10^{-2} m/l.

Das entstandene Potential wurde durch FISCHER und BABCOCK [2] theoretisch interpretiert und mit der Gleichung des Diffusionspotentials beschrieben:

$$E = E_a + \frac{u_k - u_a}{u_k + u_a} \cdot \frac{0,059}{n} \log \frac{a_1}{a_2}$$

wo E_a das Asymmetriepotential, u_a und u_k die Beweglichkeit des Anions bzw. des Kations in der Membran, während a_1 und a_2 die Ionenaktivitäten an beiden Seiten der Membran bezeichnen.

Aus obiger Gleichung geht hervor, daß man die maximale Potentialänderung von 59 mV Größenordnung nur dann erreichen kann, wenn die Beweglichkeit des einen Ions durch die Membran gleich Null ist.

Für unsere Untersuchungen versuchten wir eine solche Membranelektrode herzustellen, die ähnlich der Glaselektrode unmittelbar für die Messung der Aktivität des Jodids bzw. des Silbers herangezogen werden kann. Bei der Suche nach einem Weg, wodurch dieses Ziel mittels einfacher Geräte erreicht werden kann, fanden wir die Paraffinmembran als bestgeeignet. Vom theoretischen Standpunkt schien es interessant zu beobachten, wie die Qualität bzw. die Herstellungsart des Niederschlages die Brauchbarkeit der Elektrode beeinflusst. Daher wurden Membrane aus auf verschiedene Weise gefällten Silberjodidniederschlägen bereit.

Praktische und theoretische Probleme bei der Herstellung von Membranen aus Silberjodid und Paraffin

Eine Lösung von ungefähr 0,50 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser in einem 200 ml Becher wird mit 20 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung vermischt, mit 5 ml n Salpetersäure angesäuert und unter Rühren mit tropfenweise zugefügten 10 ml 7%iger Silbernitratlösung versetzt. Der zuerst kolloide Niederschlag fällt später in Form von blassen rotbraunen Flocken aus. Am anderen Tag wird er durch einen Glasfilter filtriert, etwa dreimal mit 10 ml destilliertem Wasser gewaschen und bei 80–100° getrocknet.

Sodann wird das Silberjodid in einem Porzellanmörser zu einem feinen Pulver verrieben. In einem kleinen Porzellanschälchen schmilzt man Paraffin ungefähr desselben Gewichtes wie das des Silberjodids. Das Silberjodid wird jetzt in kleinen Anteilen ins nicht zu heiße flüssige Paraffin hineingestreut, und mit einem kleinen Pistill bis zum Erstarren des Gemisches gerührt, um die homogene Verteilung des Niederschlages zu erreichen.

Ein am unteren Ende etwas eingeengtes Glasrohr von etwa 15 mm Durchmesser und 100–120 cm Länge wird auf eine kleine Glasplatte gesetzt und von unten vorsichtig mit einer Mikroflamme erwärmt. Von der vorbereiteten Masse streut man so viel ins Rohr hinein, daß sie nach Schmelzen den unteren Teil des Glasrohrs bis etwa 1 mm Höhe auffülle. Nach Abkühlen wird das Rohr für einen Moment wieder über die Flamme gehalten, und die Glasplatte mit Vorsicht abgezogen, ohne die Membran zu beschädigen. Am oberen Ende des Rohres setzt man einen durchbohrten Korkstopfer hinein, welcher die in den inneren Elektrolyt hängende Kalomelektrode hält. Eine 10^{-2} m/l Lösung des zu messenden Ions dient als innerer Elektrolyt. Die Enden der Kalomelektroden werden mit kaliumnitrathaltigem Agarbrey angefüllt, um die Diffusion des Chlorids herabzusetzen. Bei der Messung wird das ganze Elektroden-system in die Lösung der zu untersuchenden Substanz auf solche Weise eingetaucht, daß sowohl die äußere wie auch die innere Flüssigkeit dasselbe Niveau besitze.

Außer Gebrauch wird die Kalomelektrode herausgenommen, mit destilliertem Wasser aufgefüllt und in einem Becher in destilliertem Wasser aufbewahrt. Bei geeigneter Aufbewahrung bleiben die gut arbeitenden Elektroden auch nach einem halben Jahr betriebsfähig.

Bei der Herstellung unserer Elektroden wurden zuerst die Vorschriften von FISCHER und BABCOCK [2] befolgt, die jedoch die Umstände des Ausfällens von Bariumsulfat nicht erwähnen. Bei unseren Versuchen stellten wir fest, daß die Brauchbarkeit der Membran durch die Korngröße grundlegend beeinflußt wird. Bei unseren ersten Versuchen wurde nämlich die Lösung nach den gravimetrischen Vorschriften von WINKLER nach Bildung des Silberjodids angesäuert. Acht Membrane von neun, die aus solchem Niederschlag hergestellt

wurden, wiesen eine Elektrodenfunktion auf. Wenn jedoch ein Niederschlag von größerer Korngröße aus einer vorangehend schon angesäuerten Lösung bereitet wurde, zeigten nur drei Elektroden von fünfzehn eine geringe Elektrodenfunktion. Diese Annahme wurde durch das Verhalten der aus in Anwesenheit von p-Äthoxychrysoidin gefälltem Silberjodid bereiteten Elektroden unterstützt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von SCHULEK, PUNGOR und GUBA [8] bewiesen, daß der auf solche Weise bereitete Niederschlag aus einem losen Haufen von Körnchen mit ungefähr 20μ Durchmesser besteht. Im Falle von Membranen aus einer Substanz, die in Anwesenheit des Indikators gefällt wurde, erhielten wir eben bei vorangehendem Ansäuern eine größere Anzahl von guten Elektroden. Je etwa hundert Elektroden wurden aus in Anwesenheit bzw. in Abwesenheit von p-Äthoxychrysoidin gefälltem Silberjodid bereitet, deren statistische Angaben in Tabelle I dargestellt sind.

Die Mehrzahl der vorzüglich arbeitenden Elektroden in der letztgenannten Gruppe besteht aus jenen, die aus einem — nach Ausfällen angesäuerten — Niederschlag feinerer Korngröße bereitet wurden. FISCHER und BABCOCK [2] sind der Meinung, daß das Verhältnis Niederschlag:Paraffin keine Rolle spielt, obwohl auch sie ein 1 : 1 Gemisch anwendeten. In Gegensatz zu ihrer Meinung fanden wir, daß man ein statistisch günstigeres Verhältnis von gut arbeitenden Elektroden nur dann erhält, wenn das Verhältnis 1 : 1 eingehalten wird. Bei der Untersuchung von 19 mit einer dreifachen Menge Paraffins bereiteten Silberjodidmembranen, von denen 7 feinkörnig und 12 grobkörnig waren, fanden wir, daß bei der Änderung der Jodidaktivität mit Größenordnungen alle 19 Membranen Unterschiede von 5–10 mV aufwiesen.

Tabelle I

Bereitungsart des Niederschlages	Gut arbeitende Elektroden 55–59 mV %	Elektrodenfunktion zeigend 5–50 mV %	Nicht arbeitend %
In Anwesenheit von Indikator gefällt	14	42	44
Ohne Indikator gefällt	7	38	55

Es wurde festgestellt, daß die gleichmäßige Verteilung des Niederschlages im Paraffin eine wesentliche Rolle spielt. Enthält nämlich die Membrane größere Niederschlagaggregate, neben denen im Paraffin eventuell kleine Röhren entstehen können, so kann auf solchen Stellen ein Kurzschluß vorkommen. Die Leitfähigkeit von verschiedenen Membranen wurde gemessen. Die brauchbaren Membrane wiesen einen niedrigen, im allgemeinen um $0-10\mu\text{S}$ schwankenden Wert auf, während die schlechten Membrane eine annähernd um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit besaßen. Die Qualität einer

Membran wird natürlich nicht allein durch die Leitfähigkeit bestimmt, es ist jedoch klar, daß sich keine der Elektroden von hoher Leitfähigkeit als brauchbar erwies.

Eine gute Membranelektrode verfolgt die Änderungen der Aktivität des Jodids bzw. des Silbers linear. Das Gleichgewicht stellt sich rasch binnen einigen Minuten ein. Die Genauigkeit der Messung beträgt ± 5 mV. Auf Grund der Literaturangaben arbeiteten wir zuerst im Intervall 10^{-1} – 10^{-4} m/l. Wir fanden jedoch später, daß diese Grenze bei Anwendung eines inneren Elektrolyts von 10^{-4} m/l bis zum Konzentrationsbereich 10^{-6} m/l erweitert werden kann. Dort stellt sich aber das Gleichgewicht langsamer ein.

Es wurden ferner Messungen durchgeführt um festzustellen, wie die Ergebnisse durch die Anwesenheit eines fremden Elektrolyts beeinflusst werden. Daher wurde die Arbeit der Elektroden in Anwesenheit von größeren Mengen von 10^{-1} m/l Kaliumchlorid bzw. Natriumsulfat untersucht. Aus den Meßergebnissen ging hervor, daß die Aktivität des Kaliumjodids durch die hohe Konzentration des fremden Elektrolyts verändert wird. So muß man diese Tatsache in Betracht ziehen, und dann stimmen die Versuchsergebnisse mit den theoretischen Werten gut überein (Tabellen II und III).

Tabelle II

Meßergebnisse der Jodaktivität in Anwesenheit von 10^{-1} m/l Kaliumchlorid

p_J gemessen	p_J berechnet	Δp_J
1,0	1,12	–0,12
2,05	2,12	–0,07
3,07	3,12	–0,05
4,05	4,12	–0,07
5,20	5,12	+0,08
6,18	6,12	+0,06

Tabelle III

Meßergebnisse der Jodaktivität in Anwesenheit von 10^{-1} m/l Natriumsulfat

p_J gemessen	p_J berechnet	Δp_J
1,17	1,35	–0,18
2,08	2,35	–0,27
3,18	2,35	–0,17
4,40	4,35	+0,05
5,45	5,35	+0,10

Aus unseren Ergebnissen geht hervor, daß man bei unseren mit großer Umsicht bereiteten Elektroden die theoretische Potentialänderung von 59 mV/Größenordnung der Konzentration im Durchschnitt erreichen konnte. So kann der Zusammenhang statt der von FISCHER und BABCOCK [2] vorgeschlagenen Gleichung des Diffusionspotentials mit der Gleichung des Membranpotentials

$$E = E_k - E_b + \frac{0,059}{n} \log \frac{C_1}{C_2} - E_a$$

ausgedrückt werden, wobei E_k und E_b das Potential der äußeren bzw. inneren Kalomelektrode, $\frac{C_1}{C_2}$ die Aktivitätsverhältnisse des untersuchten Ions in den an beiden Seiten der Membran befindlichen Lösungen, und E_a das Asymmetriepotential bezeichnen.

Unsere nächstfolgenden Versuche werden sich mit der Bereitungsweise von leicht herstellbaren, dauernden und gut arbeitenden Elektroden befassen.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus einer Masse von Silberjodid und Paraffin wurden von den Verfassern Membranelektroden bereitet, die zur Verfolgung der Aktivität von Jodid- bzw. Silberionen im Konzentrationsbereich 10^{-1} — 10^{-6} m^l geeignet waren. Die Umstände der Herstellung von gut arbeitenden Membranen wurden untersucht. Es wurde auf den Zusammenhang zwischen Elektrodenfunktion und Leitfähigkeit hingewiesen, und eine theoretische Formel für das Potential abgeleitet.

Ferner wurden auch Messungen in Anwesenheit von fremden Elektrolyten (Kaliumchlorid, Natriumsulfat) durchgeführt.

LITERATUR

1. SHOBETS, E. M., KLEIBS, G. A.: J. Gen. Chem. U. S. S. R. **10**, 1612 (1940).
2. FISCHER, R., BABCOCK, R.: Anal. Chem. **30**, 1732 (1958).
3. TENDELOO, H. J. C., KRIPS, A.: Rec. Trav. Chim. **76**, 703, 946 (1957).
4. BERSIER, J., TRUEB, W., HÜGLI, F.: Helv. Chim. Acta **42**, 55 (1959).
5. CLAUSS, A., HOFFMANN, U., WEISS, A.: Z. Elektrochem. **61**, 1284 (1957).
6. PARSONS, I. S.: Anal. Chem. **30**, 1262 (1958).
7. BASN, A. S.: J. Indian. Chem. Soc. **35**, 451 (1958).
8. SCHULEK, E., PUNGOR, E., GUBA, F.: Anal. chim. Acta **8**, 261 (1953).

Dr. ERNŐ PUNGOR

Frau Erzsébet HOLLÓS-ROKOSINYI

Budapest VIII. Múzeumkörút 4b