

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Elektroden mit Zusatz von Germaniumdioxid*

Teil III

1. Einleitung

In den beiden früheren Mitteilungen dieser Reihe^{1,2} ist gezeigt worden, daß Elektroden mit Ersatz von etwa 0,5 bis 2,0 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch die äquimolare Menge Germaniumdioxid bei nahezu unverändertem elektromotorischem Verhalten der daraus hergestellten Glaselektroden zum Teil deutliche Verbesserungen in der Bearbeit- sowie Verschmelzbarkeit mit den üblichen Schaftgläsern aufweisen. Einige Elektroden mit guten bis sehr guten elektromotorischen Eigenschaften, jedoch schlechter Verschmelz- und Verblasbarkeit gewinnen dadurch an Interesse bei der pH-Messung¹. In der vorliegenden Arbeit wird nun über einen Vergleich von relativ schlecht verschmelz- und verblasbaren, jedoch elektromotorisch recht günstigen Elektroden mit denjenigen berichtet, die durch Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid erhalten werden. Als Ergänzung zu bereits früher ermittelten Größen^{1,2} wurden Alkalifehlerkurven, Verhalten unter extremen Bedingungen sowie Löslichkeit der Gläser bestimmt.

2. Experimentelles

Die Glaselektroden wurden aus den nach früheren Angaben² erschmolzenen Gläsern in der bereits beschriebenen Weise³ hergestellt und in einem von thermostatiertem Leitungswasser (25,0 ± 0,6°) durchströmten Gefäß gewässert¹.

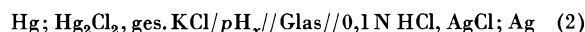
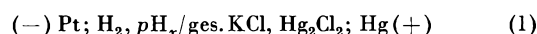
2.1. Alkalifehlerkurven: Die zur Bestimmung des Alkalifehlers verwendeten Lösungen sind in Tabelle 1 zusammen mit ihren pH-Werten aufgeführt.

Tabelle 1: Zur Ermittlung des Alkalifehlers verwendete wässrige Lösungen (Temperatur 25°)

$c_{\text{Na}^+} = 0,15\text{N}$		$c_{\text{Na}^+} = 1,0\text{N}$	
pH exp. ber.*	Meßlösung	pH exp. ber.*	Meßlösung
9,18	0,05 M Borax 0,05 M NaCl	8,91	0,05 M Borax 0,90 M NaCl
9,92	0,05 M NaHCO ₃ 0,05 M Na ₂ CO ₃	9,50	0,05 M NaHCO ₃ 0,05 M Na ₂ CO ₃
12,02	0,05 M Na ₃ PO ₄		0,85 M NaCl
12,86	0,1 M NaOH 0,05 M NaCl	11,65	0,05 M Na ₃ PO ₄ 0,85 M NaCl
13,04	13,05 0,15 M NaOH	12,74	0,1 M NaOH 0,9 M NaCl
		13,45	0,5 M NaOH 0,5 M NaCl
		13,83	1,0 M NaOH

* Der pH wurde aus dem mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaOH⁷ berechnet, vgl.^{8,9}

Diese pH-Werte (mit Ausnahme des pH-Wertes der 1,0N NaOH) wurden mit Hilfe der Meßkette (1)⁶ ermittelt und sind mit der Unsicherheit des Flüssigkeitspotentials behaftet. Sämtliche Messungen sind bei 25,0 ± 0,1° und relativ zu einem Phosphatpuffer vom pH 6,86^{4,5} nach früheren Angaben³ durchgeführt worden, wobei zur Ermittlung des Alkalifehlers die Meßkette (2) Verwendung fand. Die Größe des Alkalifehlers wird entsprechend dem eingesetzten Meßverfahren nicht durch das Flüssigkeitspotential beeinflusst.



2.2. Verhalten der Glaselektroden unter extremen Bedingungen: Die Beständigkeit der Glaselektroden gegenüber Alkali wurde durch Behandeln von vorerst in Wasser gequollenen Elektroden mit 1,0N Natronlauge bei 80 ± 1° untersucht. Anschließend erfolgte nach gründlichem Spülen mit Wasser die Bestimmung des Alkalifehlers entsprechend früheren Angaben³. Als Ergänzung zur Beständigkeitsprüfung wurden in Wasser gequollene Glaselektroden während kurzer Zeit in eine 10prozentige Lösung von Flußsäure in Wasser getaucht, wonach in der oben angegebenen Weise wiederum der Alkalifehler ermittelt wurde.

2.3. Löslichkeit der Elektroden: Von jedem Glas wurden 5 bis 6 Perlen, deren Durchmesser rund 5 mm betrug, in je 1 ml Ionenaustauschwasser während 15 Stunden bei 75 ± 1° behandelt und darauf sofort aus der Lösung entfernt. Als Reaktionsgefäße dienten reagensglasförmige Hartpolyäthylenbehälter¹⁰. Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Alkalimenge erfolgte in denselben Behältern durch potentiometrische Titration mit 10⁻² bzw. 10⁻³N Schwefelsäure unter Verwendung einer Einstabmeßkette. Aus dem Verbrauch an Titrationsflüssigkeit wurde die pro dm² Glasoberfläche in Lösung gegangene Alkalimenge in mg Na₂O/dm² berechnet.

* Eingegangen 5. März 1962.

¹ W. SIMON, G. H. LYSSY, P. F. SOMMER und DOROTHÉE WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1581.

² W. SIMON und DOROTHÉE WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2099.

³ W. SIMON und DOROTHÉE WEGMANN, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2308.

⁴ R. G. BATES und S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 34 (1945) 373; R. G. BATES, *ibid.* 39 (1947) 411.

⁵ R. G. BATES, *Electrometric pH Determinations*, New York und London 1954, S. 74.

⁶ Die zur Charakterisierung der Meßketten verwendeten Symbole entsprechen den Festlegungen von R. G. BATES, vgl.⁵, S. 12.

⁷ H. S. HARNED und J. C. HECKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 4838.

⁸ Vgl.⁵, S. 86.

⁹ Verwendete Konstante für das Ionenprodukt des Wassers: vgl. H. S. HARNED und B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New York 1950, S. 485.

¹⁰ Hartpolyäthylengefäße der Firma Hera AG, Lyß BE.

Tabelle 2: Untersuchte Elektrodengläser

Typ	Zusammensetzung in Mol-Prozenten										Widerstand ^{1,3} (M Ω) bei 25° (Wässerungsdauer: 1 Woche)	Abweichung von idealer Elektrodenfunktion* bei 25° (Wässerungsdauer: 1 Woche)		Literatur
	SiO ₂	GeO ₂	UO ₂	La ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	Cs ₂ O	CaO	BaO	0,1N NaOH		1,0N NaOH		
Lengyel & Till	63,0		2,0		30,0				5,0		9	0,51	1,81	11
	62,0	1,0	2,0		30,0				5,0		10	0,53	1,66	
L & N 402	67,0				25,0				8,0		201	0,13	0,35	12,13,14,15
	66,0	1,0			25,0				8,0		127	0,13	0,32	
L & N 379	63,0			3,0	25,0		2,0	2,0	5,0		348	0,05	0,09	12
	62,0	1,0		3,0	25,0		2,0	2,0	5,0		329	0,07	0,10	
L & N 397	63,0			2,0	25,0		2,0	4,0	4,0		312	0,04	0,10	12
	62,0	1,0		2,0	25,0		2,0	4,0	4,0		334	0,01	0,06	
Corning 015	72,2					21,4			6,4		22	0,91	2,51	16
	71,2	1,0				21,4			6,4		37	0,85	2,39	

* Die angegebenen Alkalifehler wurden 3 bis 5 Minuten nach Eintauchen der Glaselektroden in das Meßgut bestimmt (vgl. auch³).

3. Zusammenstellung und Diskussion der Resultate

In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung der untersuchten Elektrodengläser wiedergegeben. Das Glas von LENGYEL und TILL¹¹ wurde auf Grund seines besonders geringen elektrischen Widerstandes, die Gläser L & N 379 und L & N 397 wegen ihres extrem kleinen Alkalifehlers gewählt. Aus früheren Arbeiten^{3,17} geht hervor, daß dem Typ L & N 402 ähnliche Gläser bei der pH-Messung offensichtlich häufig verwendet werden. Das Glas Corning 015 soll lediglich zu Vergleichszwecken dienen.

Die Elektroden der untersuchten zehn Gläser wiesen im mittleren pH-Bereiche³ eine Elektrodenfunktion auf, die innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethodik mit der Theorie in Übereinstimmung stand. Die Asymmetriepotentiale waren im allgemeinen < 6 mV.

3.1. Alkalifehlerkurven: In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^{1,2} ist erneut festgestellt worden, daß bei Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid in den untersuchten Gläsern der Alkalifehler der daraus hergestellten Elektroden nicht signifikant verändert wird (95 prozentige Sicherheitsschwelle).

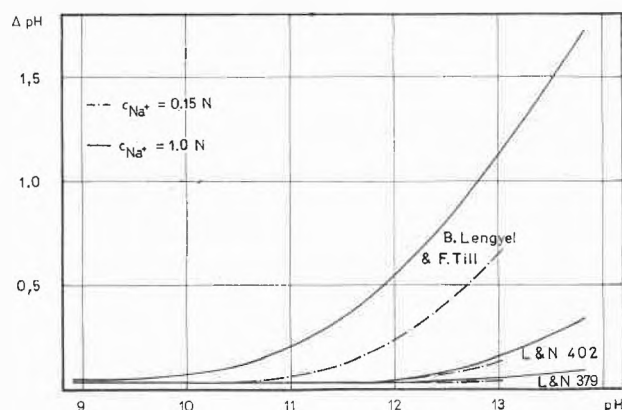


Abb. 1. Alkalifehlerkurven. Temperatur: 25,0 ± 0,1°; Quellung der Elektroden: 7 Tage in Wasser von 25°

Für die Darstellung der Alkalifehlerkurven in Abb. 1 wurde deshalb das arithmetische Mittel der Fehler der Elektroden mit und ohne Germaniumdioxid eingesetzt. Auf eine Wiedergabe der Alkalifehlerkurven für die Typen L & N 397 und Corning 015 ist verzichtet worden. Der dem ersteren entsprechende Alkalifehler ist nämlich etwa gleich groß wie jener des Glasytipes L & N 379 (vgl. Tabelle 2). Für Corning 015-Elektroden sind Alkalifehler schon verschiedentlich veröffentlicht worden (vgl. z. B.^{3,16}). Wie früher erwähnt wurde¹, wird der Alkalifehler der aus den Glasytipes Lengyel und Till und L & N 402 hergestellten Elektroden mit zunehmender Wässerungsdauer signifikant größer. Beim Glas L & N 379 konnte jedoch keine signifikante Abhängigkeit des Alkalifehlers von der Wässerungsdauer festgestellt werden.

3.2. Verhalten der Glaselektroden unter extremen Bedingungen: Die Untersuchung über das Verhalten von Glaselektroden nach Behandlung mit Alkali bei 80° ergab, daß die für 1,0 N Natronlauge bei 25° bestimmten Alkalifehler von Elektroden aus den Gläsern mit und ohne Germaniumdioxid an der 95 prozentigen Sicherheitsschwelle ebenfalls nicht signifikant verschieden sind. Deshalb sind in Tabelle 3 ihre arithmetischen Mittelwerte angegeben. Aus diesen Resultaten geht hervor, daß die aus dem Glas von LENGYEL und TILL hergestellten Elektroden, deren Alkalifehler mit zunehmender Wässerungsdauer ansteigt^{1,17}, nach Behandlung mit

¹¹ B. LENGYEL und F. TILL, *Egypt. J. Chem.* 1 (1958) 99.

¹² G. A. PERLEY, *Anal. Chem.* 21 (1949) 394; G. A. PERLEY, U.S. Pat. 2 444 845 (1948).

¹³ S. I. SSOKOLOF und A. H. PASSYNSKY, *Z. physik. Chem. A* 160 (1932) 366.

¹⁴ B. LENGYEL, B. CSÁKVÁRI, F. TILL und Z. BOKSAY, *Magyar Kémikusok Lapja* 9 (1954) 265.

¹⁵ E. BUDEWSKI, D. MICHALOWA und E. PENTSCHEWA, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 158.

¹⁶ D. A. MACINNES und M. DOLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 52 (1930) 29.

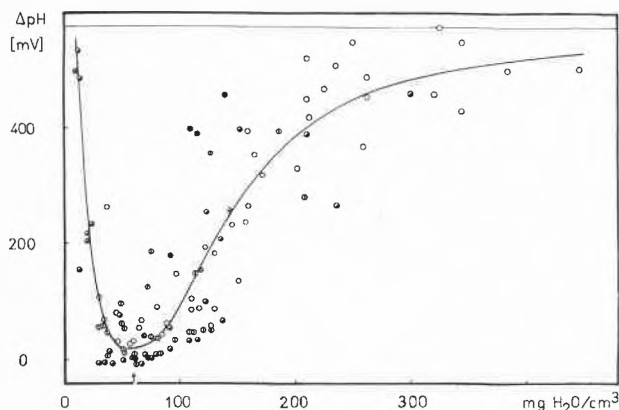
¹⁷ DOROTHÉE WEGMANN, G. H. LYSSY und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 25.

Tabelle 3: Behandlung von Glaselektroden mit Alkali*

Glástyp	Alkalifehler (pH) in 1,0N NaOH nach:								
	2 Tagen Wässerung bei 25°	⊕	+ 24 Std. in 1,0N NaOH bei 80°	⊕	+ 23 Std. in 1,0N NaOH bei 80°	⊕	+ 19 Std. Wässerung bei 25°	⊕	+ 73 Std. Wässerung bei 25°
Lengyel & Till	1,39	⊕	1,05	⊕	1,19	⊕	1,44	⊕	1,75
L & N 402	0,28	⊕	0,45	⊕	0,36	⊕	0,34	⊕	0,43
L & N 379	0,09	⊕	0,31	⊕	0,23	⊕	0,13	⊕	0,05

1,0N Natronlauge einen Alkalifehler aufweisen, der im Vergleich zu dem nach zweitägiger Quellungsperiode gemessenen Wert signifikant kleiner ist. Nach erneuter Wässerung der Elektroden nimmt ihr Alkalifehler wieder zu und ist nach total neuntägiger Behandlungszeit ungefähr gleich jenem, der nach ausschließlicher einwöchiger Wässerung erreicht wird (vgl. Tabelle 2). Beim Glas L & N 379 liegen die Verhältnisse insofern umgekehrt, als der Alkalifehler durch die Alkalibehandlung zu-, mit steigender Wässerungsdauer jedoch wieder abnimmt. Auch beim Glas L & N 402 wird der Alkalifehler nach der Behandlung mit 1,0N Natronlauge größer, steigt aber bei anschließender Wässerung weiter an. Als Erklärung für diese Tatsachen kann die Hygroskopizität der untersuchten Gläser herangezogen werden. Aus Literaturangaben¹⁸⁻²¹ läßt sich eine allerdings mit

großer Streuung behaftete Funktion ableiten, welche die Abhängigkeit der Abweichung von der theoretischen Elektrodenfunktion ΔpH für das alkalische Gebiet von der Hygroskopizität der Gläser wiedergibt (vgl. auch²²). Der prinzipielle Verlauf dieser Funktion ist aus Abb. 2 ersichtlich, wobei die mit einem Pfeil bezeichnete Stelle dem Wert für das Glas Corning 015 entspricht. Auf Grund der Tatsache, daß einerseits Elektrogeläser mit äußerst geringer und andererseits mit sehr großer Hygroskopizität keine Elektrodenfunktion und dementsprechend einen großen ΔpH -Wert aufweisen²⁰, ist zu erwarten, daß der Zusammenhang zwischen dem ΔpH und der Hygroskopizität dem in Abb. 2 eingezeichneten Kurvenverlauf entspricht. Die relativ große Streuung läßt sich teilweise dadurch erklären, daß die Hygroskopizität der Gläser nur einen von mehreren Faktoren darstellt, durch die die Abweichung von der theoretischen Elektrodenfunktion beeinflusst wird. Entsprechend seiner relativ großen Hygroskopizität kommt das Glas von LENGYEL und TILL vermutlich auf den rechten Ast der Kurve zu liegen²⁴. Mit dem Abbau der Quellschicht durch Alkali, der sich analog zu abnehmender Hygroskopizität auswirken dürfte, wird also auch der Alkalifehler kleiner. Umgekehrt weisen Elektroden aus den Gläsern L & N 379 und 402 mit ihrer geringen Hygroskopizität einen mit zunehmendem Abbau der Quellschicht ansteigenden Alkalifehler auf (Abb. 2: linker Kurvenast bzw. Minimum). Diese Interpretation wird durch die in Tabelle 4 aufgeführten Alkalifehler von Glaselektroden erhärtet, deren Quellschicht durch Behandlung mit Flußsäure abgebaut wurde. Die angegebenen Zahlen stellen wiederum arithmetische Mittelwerte der an Elektroden aus Gläsern mit und ohne Germaniumdioxid gemessenen Alkalifehler dar.

Abb. 2. Abhängigkeit der ΔpH -Werte verschiedener Elektroden-gläser von ihrer Hygroskopizität*

- Silicium-Natrium-Gläser¹⁸
- ◐ Silicium-Natrium-Calcium-Gläser¹⁹
- ⊕ Silicium-Natrium-Blei-Gläser²⁰
- Silicium-Natrium-Kalium-Gläser²¹

* Als Maß für die Hygroskopizität diente die nach einer Stunde bei 25° pro cm³ Glaspulver aufgenommene Wassermenge. Die angegebenen ΔpH -Werte wurden bei «Zimmertemperatur»¹⁸⁻²¹ und pH 11,9 (Britton-Robinson-Puffer²³) bezüglich einer Lösung von pH 2,0 (ebenfalls Britton-Robinson-Puffer) gemessen, wobei eine Glaselektrode (vermutlich G.P. Nr. 1190) der Firma Beckman Instruments Inc., Fullerton (California), als Referenzelektrode Verwendung fand. Die dünn ausgezogene Linie gibt den maximal möglichen ΔpH -Wert wieder.

¹⁸ G. F. RYNDERS, O. H. GRAUER und D. HUBBARD, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 41 (1948) 273.

¹⁹ D. HUBBARD, G. W. CLEEK und G. F. RYNDERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 44 (1948) 247.

²⁰ D. HUBBARD, M. H. BLACK und G. F. RYNDERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 45 (1950) 430.

²¹ D. HUBBARD, M. H. BLACK, S. F. HOLLEY und G. F. RYNDERS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46 (1951) 168.

²² DOROTHÉE WEGMANN, J. P. ESCARFILL und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) im Druck.

²³ H. T. S. BRITTON, *Hydrogen Ions*, Vol. I, New York 1943, 3. Ed., 88 c, S. 313.

²⁴ K. SCHWABE, *Chem.-Ing.-Techn.* 29 (1957) 656.

Tabelle 4: Behandlung von Glaselektroden mit Flußsäure*

Glastyp	Alkalifehler (pH) in 1,0N NaOH nach:				
	1 Tag Wässerung bei 25°		+ kurzzeitiges Ein- tauchen in 10prozen- tige HF bei 25°	+ 5 Tage Wässerung bei 25°	
Lengyel & Till	1,23	⊕	0,93	⊕	1,60
L & N 402	0,22	⊕	0,45	⊕	0,32
L & N 379	0,03	⊕	0,27	⊕	0,02

* Anmerkung zu Tabellen 3 und 4: Die angegebenen Alkalifehler wurden spätestens 7 Minuten nach Eintauchen der Glaselektroden in das Meßgut bestimmt. ⊕ bedeutet an der 95prozentigen Sicherheitsschwelle signifikante Verschiedenheit der beiden benachbarten Werte.

3.3 Löslichkeit der Elektrodengläser: In Tabelle 5 sind die an den verschiedenen Elektrodengläsern nach 2.3 ermittelten Alkalimengen, ausgedrückt in mg Na₂O/dm², zusammengestellt. Es zeigte sich, daß die Löslichkeiten der Gläser mit und ohne Germaniumdioxid an der 95prozentigen Sicherheitsschwelle nicht signifikant verschieden sind, weshalb wiederum die arithmetischen Mittelwerte (aus 10 bis 12 Bestimmungen) angegeben sind. Für die Reihenfolge der einzelnen Glastypen in bezug auf ihre Löslichkeit ergibt sich folgendes Resultat (95prozentige Sicherheitsschwelle):

$L \& N 397 = L \& N 379 < L \& N 402 < Lengyel \& Till = Corning 015$

Im wesentlichen ist also in der betrachteten Reihe von Elektrodengläsern eine Parallelität zwischen Löslichkeit und Alkalifehler vorhanden.

Der Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid in Elektrodengläsern, der in Über-

einstimmung mit früheren Arbeiten^{1,2} den Alkalifehler der entsprechenden Glaselektroden nicht verändert, ist ebenfalls ohne Einfluß sowohl auf ihr Verhalten unter extremen Bedingungen als auch auf ihre Löslichkeit. Da jedoch die Verblas- und Verschmelzbarkeit mit den üblichen Schaftgläsern zum Teil wesentlich verbessert werden, lassen sich aus einigen schwer verarbeitbaren Gläsern mit besonders günstigen elektromotorischen Eigenschaften nach Zusatz von Germaniumdioxid die verschiedensten Elektrodentypen²⁶ herstellen, ohne daß dadurch die elektromotorischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Da das Glas *Corning 015* an sich schon sehr gut verarbeitbar ist, wird in diesem Glas beim Ersatz von Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid keine Verbesserung in der Bearbeitung erzielt.

Tabelle 5: Löslichkeit der Elektrodengläser *

Glastyp	Nach 15 Stunden bei 75° in Lösung gegangene Alkalimenge (mg Na ₂ O/dm ² Glasoberfläche)
Corning 015	14
Lengyel & Till	13
L & N 402	6,6
L & N 379	1,7
L & N 397	1,5

* Für ein dem *Corning 015* ähnliches Glas (Zusammensetzung in Mol-Prozenten: 71,5 SiO₂, 21,0 Na₂O, 8,0 CaO) ist früher²⁵ nach dreistündiger Behandlung bei 80° eine Löslichkeit von 5,6 mg Na₂O/dm² bestimmt worden.

Herrn G. SCHÜTZ sei für die Mitarbeit bestens gedankt.

Für die Durchführung der vorliegenden Arbeit standen Mittel der Robert-Gnehm-Stiftung und des Schulmittelfonds der ETH zur Verfügung, wofür wir aufrichtig danken.

Summary

The alkaline error at various pH values (0.15 and 1.0N Na⁺) and the water solubility of some electrode glasses have been determined. The behaviour of these electrode glasses after prolonged treatment with 1.0N NaOH at 75°C has been studied. It is found that the substitution of 1 mole-% silicon dioxide by germanium dioxide, which improves the workability of electrode glasses, does not significantly influence their alkaline error, water solubility and behaviour under extreme conditions.

DOROTHÉE WEGMANN und W. SIMON

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

²⁵ B. LENGYEL und E. BLUM, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 461.

²⁶ z.B. wird durch den Ersatz von 1 Mol-Prozent Siliciumdioxid durch Germaniumdioxid die Herstellung von Napfelektroden^{27,28} aus den Glastypen *L & N 402* und *Lengyel & Till* ermöglicht. Napfelektroden weisen infolge ihres relativ großen Durchmessers (etwa 10 mm) an der Verbindungsstelle zwischen dem Elektrodenglas und dem Elektrodenschaft stärkere Spannungen auf als die üblichen Glaselektroden mit einem entsprechenden Durchmesser von etwa 5 mm und sind deshalb im allgemeinen schwieriger herzustellen. Diese Spannungen sind auf Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten von Elektroden- und Schaftglas zurückzuführen.

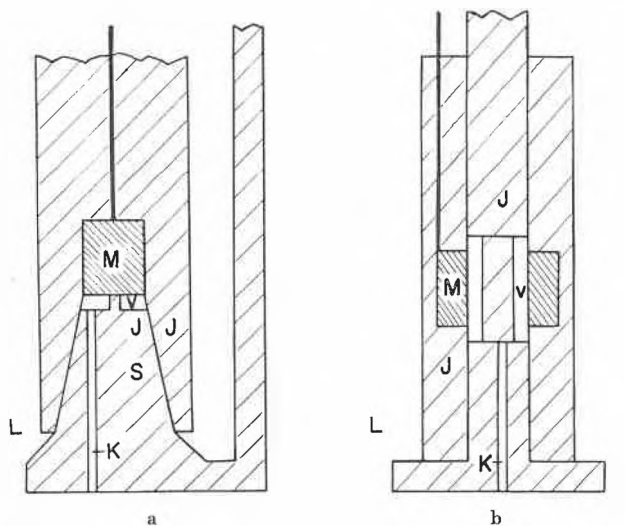
²⁷ W. SIMON, E. KOVÁTS, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1872.

²⁸ W. SIMON, *Chimia* 10 (1956) 286.

Gleichspannungspolarographie an Kammerelektroden*

Im Rahmen gleichspannungspolarographischer Untersuchungen an unbewegten Festelektroden fand ein Indikatorelektrodentyp Verwendung, für den die Bezeichnung Kammerelektrode vorgeschlagen wird und dessen Wirkungsweise sich auf Grund der Geometrie des Diffusionsraumes des Depolarisators mit den Anodic-Stripping-Methoden und der sogenannten Oberflächenpolarographie¹ vergleichen läßt:

- Der Transport des Depolarisators zur Elektrode erfolgt in einem diffusionsmäßig abgeschlossenen Volumen beschränkter Größe.
- Die in diesem Volumen enthaltene Depolarisatormenge wird bei genügend kleiner Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes annähernd quantitativ an der Elektrode umgesetzt und ist somit durch coulometrische Auswertung des Polarogramms (Ermittlung des zeitlichen Stromintegrals) meßbar.



Kammerelektrode in Konusform

d : etwa 0,01 cm
 A : etwa 0,5 cm²
 Kanallänge 2 cm
 Kanalquerschnitt 0,01 cm²

Kammerelektrode in Zylinderringform

d : etwa 0,01 cm
 A : etwa 1,25 cm²
 Kanallänge 2 cm
 Kanalquerschnitt 0,01 cm²

Abb. 1

Wie aus Abb. 1 a hervorgeht, hat der Diffusionsraum die Form einer flachen, von zwei parallelen Ebenen im Abstand δ begrenzten Kammer V , welche von der Festelektrode M und einem Isolator J gebildet wird. Die Elektrodenfläche A soll der Bedingung

$$\delta \ll \sqrt{A}$$

entsprechen. In Anwesenheit eines Leitsalzüberschusses dient der Kanal L nur der Stromleitung, während der Depolarisatorfluß zwischen V und der Hauptmenge der polarographischen Lösung L bei entsprechender Dimensionierung von Kanalquerschnitt und -länge vernachlässigbar klein bleibt. Der Transport des Depolarisators und der Elektrodenreaktionsprodukte ist dann durch eine lineare Diffusion in der ebenen Schicht der Dicke δ mit konstanter Anfangskonzentration m zu beschreiben, wobei der Fluß an einer der begrenzenden Ebenen (Kammerwand, $x = \delta$) verschwindet. Die Konzentration an der Grenzfläche $x = 0$ (Phasengrenze Elektrode/Lösung) wird durch das Elektrodenpotential E bestimmt, welches unter den Verhältnissen der Gleichspannungspolarographie in Systemen ohne Ohmschen Spannungsabfall linear von der Zeit abhängt:

$$E = u + vt. \quad (1)$$

Die Durchrechnung dieses Diffusionsproblems mit den genannten Anfangsbedingungen führt zu einem Ausdruck für die polarographische Stromstärke i .

Im rechnerisch einfachsten Fall der reversiblen Reduktion eines Depolarisatorions zum Elektrodenmetall selbst (Beispiel: Reduktion von Ag^+ an einer Silberkathode) ergibt sich:

$$i = \frac{2 D z F A m}{\delta} \left[\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\gamma}{g(k) - \gamma} \left(e^{-\gamma t} - e^{-g(k)t} \right) \right] \quad (2)$$

D = Diffusionskoeffizient,
 z = Zahl der austauschbaren Ladungen pro Ion,
 F = Faraday-Konstante,
 v = Polarisationsgeschwindigkeit, vgl. (1).

mit

$$\gamma = - \frac{v z F}{RT} \quad (2a)$$

und

$$g(k) = (2k + 1)^2 \frac{\pi^2 D}{\delta^2 4} = (2k + 1)^2 a, \quad (2b)$$

wenn das Anfangspotential u - vgl. (1) - gesetzt wird:

$$u = E_0 + N \ln m, \quad (3)$$

E_0 = Standardpotential des Depolarisators,
 m = Anfangskonzentration des Depolarisators,
 N = Nernst-Faktor.

In der Vorzeichenfestsetzung erhalten reduzierende Ströme das positive Zeichen.

Mittels einer Substitution nach (1) erhält man aus der Strom-Zeit-Beziehung (2) die Gleichung für die polarographische Strom-Spannungs-Kurve.

* Eingegangen am 11. April 1962.

¹ A. BRAUNWALDER, A. GRUBENMANN und F. HÜGLI, *Chimia* 15 (1961) 461.

i durchläuft bei kathodischem Spannungsvorschub ($v < 0$) ein Maximum, dessen Koordinaten bei kleinen Polarisationsgeschwindigkeiten die Näherungswerte:

$$i_{\max} = \frac{2 D z F A m}{\delta} \left[\left(1 - \frac{\gamma}{a} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\gamma}{g_{(k)} - \gamma} \right]^{\frac{a}{a-\gamma}} \quad (4a)$$

$$t_{\max} = \frac{1}{a-\gamma} \left[\ln \frac{a}{a-\gamma} - \ln \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\gamma}{g_{(k)} - \gamma} \right] \quad (4b)$$

besitzen.

Der Wert des Stromintegrals

$$Q = \int_0^{\infty} i dt$$

ist bei $v < 0$ gleich der zur quantitativen Reduktion des Depolarisatorgehaltes in der Kammer nötigen Strommenge

$$Q_{\text{theor}} = z F A m \delta = Q. \quad (5)$$

Man kann nachweisen, daß das Integral

$$Q_e = \int_0^{t_e} i dt \quad (6)$$

sich von Q_{theor} um weniger als 1% unterscheidet, wenn

$$t_e > \frac{1}{\gamma} \ln \frac{a}{0,01} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{g_{(k)} - \gamma}, \quad (6a)$$

$$0 < \frac{\gamma}{a} < 0,8.$$

Sofern t_e kleiner als die Durchlaufzeit der Strom-Spannungs-Kurve bis zur Reduktion des Leitsalzes ist, stellt Q_e ein brauchbares Maß für den Depolarisatorgehalt der Kammer dar. Bei konstantem Kammervolumen sollte Q_e der Anfangskonzentration m proportional sein.

Zur Messung des Maximumstromes i_{\max} und des Stromintegrals Q_e an einem experimentellen Beispiel (System Ag^+/Ag) wurde AgNO_3 in wäßriger, 2-m KNO_3 -Lösung an Silberkammerelektroden nach Abb. 1a polarographiert, deren Isolierteil aus PVC und Plexiglas besteht. Ein PVC-Schliffstopfen S ermöglichte das Füllen der Kammer nach dem Eintauchen der Elektrode in die Untersuchungslösung. Die mittels eines Metrohm-Polarecord Typ E261 gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode oder einen großflächigen Silberstab als Gegen-Elektrode aufgenommenen Polarogramme zeigen bei konstanter Polarisationsgeschwindigkeit v die nach Gleichung (4a) zu erwartende Proportionalität zwischen i_{\max}

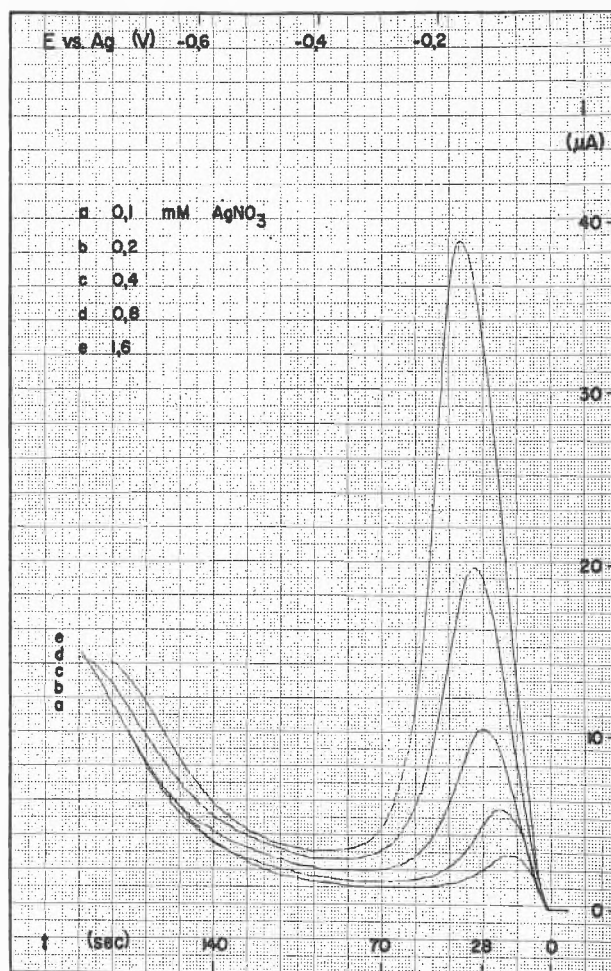


Abb. 2. Polarographie von Ag^+ an einer Ag-Kammerelektrode: Einfluß der Depolarisatorkonzentration

Depolarisator: AgNO_3 10^{-4} - bis $1,6 \cdot 10^{-3}$ -m
Leitelektrolyt: 2-m KNO_3 bei 25°C
Elektrodentyp: 1a

und der Depolarisatorkonzentration m ($10^{-4} \text{ mol l}^{-1} < m < 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, vgl. Abb. 2).

Die hohe Leitsalzkonzentration ist nötig, um bei den vorliegenden Abmessungen des Kanals K den Zellwiderstand R in Übereinstimmung mit dem Ansatz (1) möglichst niedrig zu halten. Eine Erhöhung von R durch Verringerung der Leitsalzkonzentration hat einen verzerrenden Einfluß auf die Kurvenform (Abb. 3), da in diesem Fall offenbar der Ohmsche Spannungsabfall $-Ri$ [Vorzeichen analog Gleichung (2)] berücksichtigt und das Zeitgesetz des Potentials E durch

$$E = u + vt + Ri \quad (1a)$$

anstelle von (1) wiedergegeben werden muß.

Der empirische Ansatz:

$$i \approx \frac{i_{\max}}{t_{\max}} t \quad (1b)$$

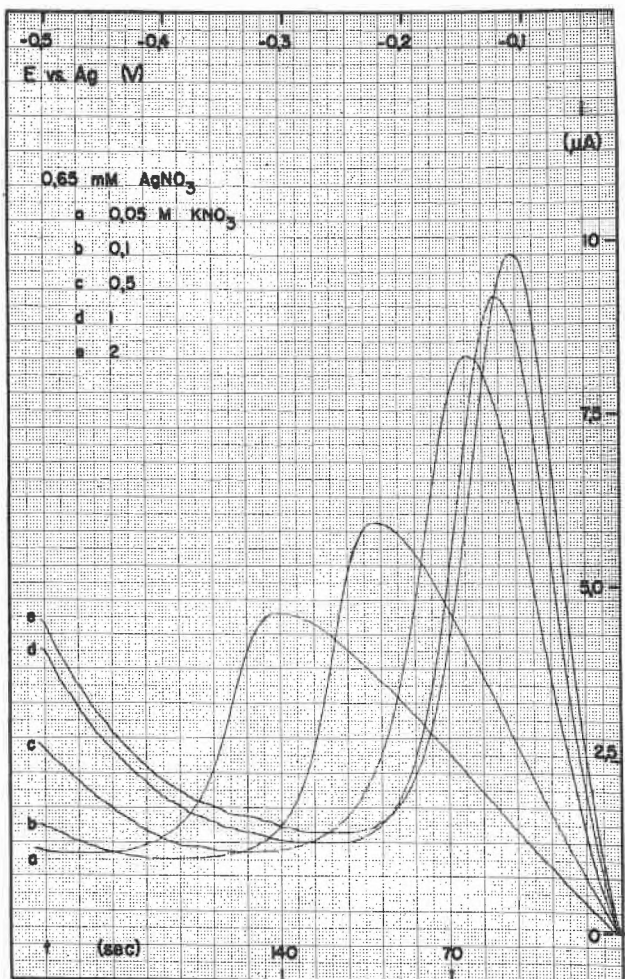


Abb. 3. Polarographie von Ag^+ an einer Ag-Kammerelektrode: Einfluß der Leitsalzkonzentration

Depolarisator: AgNO_3 $6,5 \cdot 10^{-4}$ -m
Leitelektrolyt: KNO_3 0,05- bis 2-m
Elektrodentyp: 1a

für den Bereich $0 < t < t_{\text{max}}$ liefert einen korrigierten Ausdruck für i_{max} , der bei höheren Zellwiderständen den experimentellen Resultaten, insbesondere der beobachteten Abweichung von der Konzentrationsproportionalität, besser entspricht als Gleichung (4a).

Die Bestimmung des Stromintegrales Q_e [Gleichung (6)] erfolgte durch Planimetrieren der Fläche zwischen der i - t -Kurve des Depolarisatorpeaks und dem Grundstrom. Die gemessenen Werte waren bei Polarisationsgeschwindigkeiten $v < 3 \text{ mV sec}^{-1}$ der Silberkonzentration proportional und stimmten mit Q_{theor} nach Gleichung (5) im Rahmen der Meßfehler von A und δ überein.

Die Kammerhöhe δ ist bei der Elektrode Typ 1a schwierig zu messen und zu reproduzieren; als besser geeignet erwiesen sich in dieser Hinsicht Bauformen mit Zylinderringkammer (Abb. 1b). Die Krümmung des Diffusionsraumes kann vernachlässigt werden, wenn der Kammerradius r_K groß gegenüber δ ist.

Kammerelektroden eignen sich auch für die Zwecke der Salzschnmelzenpolarographie, wie das an einer Elektrode

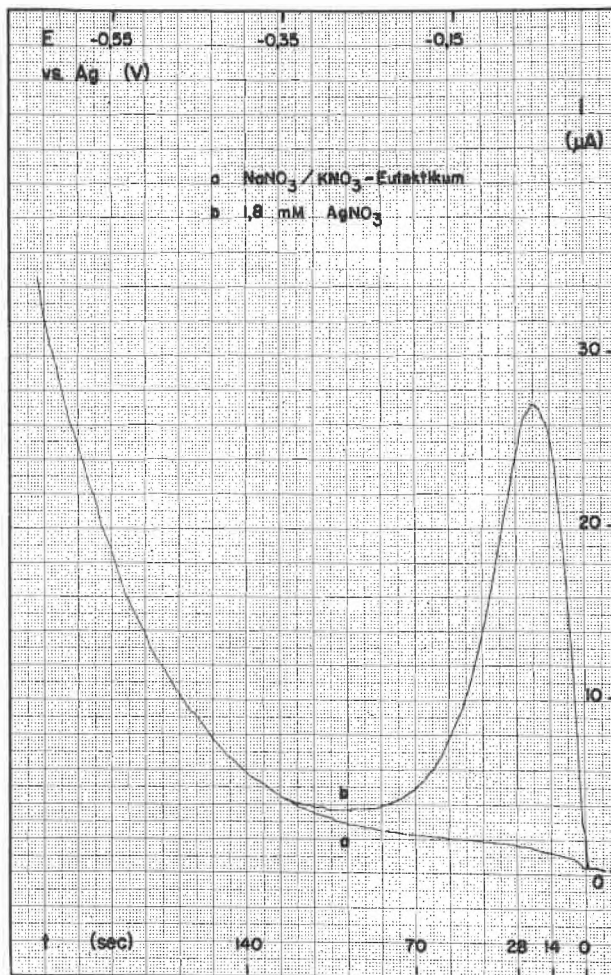


Abb. 4. Polarographie von Ag^+ an einer Kammerelektrode in der Salzschnmelze

Depolarisator: AgNO_3 $1,8 \cdot 10^{-3}$ -m
Leitelektrolyt: NaNO_3 50% mol + KNO_3 50% mol, 250°C
Elektrodentyp: 1a

vom Typ 1a (Silberkathode in Pyrexglas) aufgenommene Polarogramm von AgNO_3 im $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Gemisch vom Molverhältnis 1 : 1 bei 250°C zeigt (Abb. 4).

Allerdings sind hier noch Materialprobleme und solche konstruktiver Natur zu lösen.

Über das Verhalten anderer Depolarisatoren an der Kammerelektrode, speziell die Abscheidung eines beliebigen, nicht mit dem Elektrodenmetall identischen Metalles auf einer Festelektrode sowie über die theoretische Form der Strom-Spannungs-Kurve in diesen Fällen wird an anderer Stelle berichtet.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ausgeführt.

EBERHARD SCHMIDT und
HANS RUDOLF GYGAX

Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern