

Caracurin-V, Nor-C-toxiferin-I. Für alle diese Verbindungen werden Konstitutionsformeln angegeben, und es wird die Zugehörigkeit anderer Calebassen-Alkaloide zu dieser Alkaloidgruppe erörtert.

Nach der Konstitutionsaufklärung des C-Toxiferins-I und des C-Dihydrotoxiferins ist es offenbar, dass der nunmehr eingebürgerte Name C-Dihydrotoxiferin nicht glücklich gewählt war, da dieses in Wirklichkeit ein Desoxy-C-toxiferin-I ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

---

## 245. Über das elektromotorische Verhalten von Elektrodengläsern I

### Messungen an Elektrodengläsern in wässrigen Systemen

von W. Simon und Dorothee Wegmann

(11. X. 58)

#### 1. Einleitung

Im Laufe von Untersuchungen über das elektromotorische Verhalten von Glaselektroden wurden uns verschiedene Elektrodengläser handelsüblicher Glaselektroden zur Verfügung gestellt. Hier berichten wir über die Ergebnisse von Messungen, die an diesen Gläsern in wässrigen Systemen durchgeführt wurden. Die Resultate sollen einerseits einen Vergleich der verschiedenen Elektrodengläser an Hand von Daten ermöglichen, die unter gleichen Versuchsbedingungen bestimmt wurden. Andererseits sollen diese Grössen in einer späteren Arbeit den in nichtwässrigen Systemen ermittelten Daten gegenübergestellt werden.

Im Vordergrund des Interesses stand die Bestimmung folgender charakteristischer Grössen:

- a) Elektrodenfunktion in einem mittleren pH-Bereiche,
- b) Alkalifehler und dessen Zeitabhängigkeit,
- c) Asymmetriepotential,
- d) elektrischer Widerstand.

Infolge der Bestimmung an Elektroden, die grösstenteils von uns hergestellt wurden, müssen die ermittelten Daten keinesfalls für die im Handel erhältlichen Elektroden des betreffenden Glases zutreffen.

#### 2. Versuchsanordnung und Durchführung der Messungen

*2.1. Glaselektroden:* Von den zu untersuchenden Gläsern wurden Kugeln vom äusseren Durchmesser ca. 9 mm<sup>1)</sup> an einen mit zwei Normalschliffen ausgerüsteten, aus Bleiglas bestehenden Schaft angeblasen (vgl. Fig. 1A). Dabei achtete man darauf, dass bei genügender mechanischer Stabilität möglichst dünnwandige Kugeln resultierten. Die mit

---

<sup>1)</sup> Die Standardabweichung (95% Sicherheit) der Durchmesser sämtlicher untersuchter Membranen beträgt 1,4 mm bei einem Durchschnitt von 9,3 mm.

einem Mikrometer an zerstörten Elektroden gemessenen Membrandicken betragen rund 0,1 mm und waren je nach Glas, Herstellung und Messstelle auf der Membran verschieden.

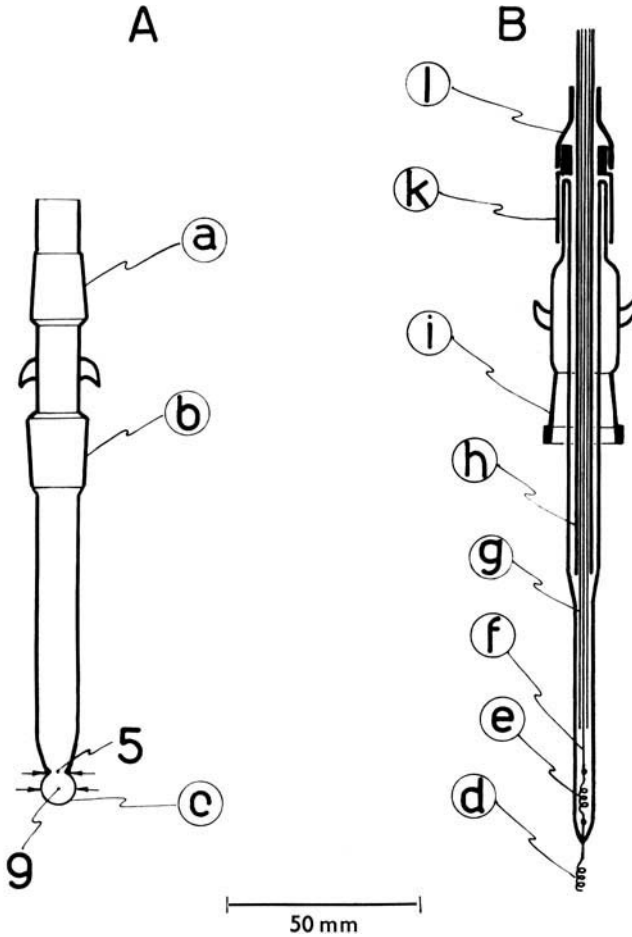


Fig. 1

*A: Glasmembran mit Elektrodenschaft    B: Silber-Silberchlorid-Elektrode*

- a: Normalschliff zum Aufsetzen der Silber-Silberchlorid-Elektrode (B)
- b: Normalschliff zum Einsetzen in das Messgefäß
- c: Membran aus Elektrodenglas
- d: Platinspirale, versilbert und chloriert
- e: Silberspirale, mit Platinspirale verschweisst
- f: Kupferdraht des Elektrodenkabels, mit Spirale verschweisst
- g: Polyäthylenisolation des Elektrodenkabels
- h: Abschirmung und äussere Isolation des Elektrodenkabels
- i: Normalschliff zum Aufsetzen auf Teil A. Soll die Elektrode B als Referenzelektrode dienen (vgl. 2.6.), so wird sie unter Verwendung von zwei Normalschliffen (Teil A, jedoch ohne Membran) in das Messgefäß eingesetzt
- k: Metallkappe
- l: Gummischlauch

Zur Vermeidung von Nebenschlüssen wurde der Elektrodenenschaft mit den beiden Normal-schliffen vor dem Anschmelzen der Elektrodengläser innen und aussen mit *Desicote*<sup>2)</sup> behandelt. Alle Elektroden wurden während der in den Tab. jeweils angegebenen Dauer durch Einstellen in destilliertes Wasser, das öfters ausgewechselt wurde, innen und aussen gequollen. Ihre Aufbewahrung in Messpausen und nach den Messungen erfolgte in gleicher Weise. Unmittelbar vor dem Beginn der Messungen wurden sie mehrmals mit 0,1-n. Salzsäure gespült und schliesslich mit derselben unter Zugabe eines Körnchens Silberchlorid gefüllt.

Die in Wasser aufbewahrten Ableitelektroden (vgl. Fig. 1 B) wurden vor dem Aufsetzen auf den mit Silikonfett<sup>3)</sup> versehenen Schliff a (Fig. 1 A) ebenfalls mehrmals mit 0,1-n. Salzsäure gespült. Die Herstellung dieser Elektroden erfolgte durch elektrolytisches Versilbern einer Platinspirale und anschliessender elektrolytischer Chlorierung entsprechend den Angaben von A. S. BROWN<sup>4)</sup>. Als elektrische Zuführung zum Silber-Silberchlorid-Ableitsystem fand ein Kabel mit Polyäthylenisolation und geerdeter Abschirmung Verwendung (Fig. 1 B). Die Glaselektroden wurden jeweils erst nach gründlicher Spülung mit Wasser und Trocknen mit Watte in das Messgefäss eingesetzt.

**2.2. Kalomel-Referenzelektroden:** Zur Ermittlung der Elektrodenfunktion fanden gesättigte Kalomel-Referenzelektroden, deren Brückenflüssigkeit über ein poröses Keramikdiaphragma mit dem Messgut in Verbindung stand, Anwendung. Die Herstellung dieser Referenzelektroden erfolgte in der Hauptsache nach Angaben von G. J. HILLS & D. J. G. IVES<sup>5)</sup>.

**2.3. Wasserstoffelektroden.** Diese bestanden aus einem quadratischen Platinblech von 1 cm Seitenlänge. Zur Einleitung von Wasserstoff in die Versuchslösung diente ein Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von ca. 1 mm, das am Träger des Platinbleches befestigt war und unmittelbar unterhalb des Bleches in der Lösung endete.

Vor dem Messgefäss passierte der Wasserstoff Platinasbest und eine mit Wasser gefüllte Waschflasche. Die Platinierung der Platinbleche und die Herstellung der Platinierungslösungen erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von R. G. BATES<sup>6)</sup>.

**2.4. Messgefäss:** Als Messgefäss diente ein doppelwandiger, ca. 50 ml fassender Zylinder, durch dessen Mantel Wasser aus einem Umwälzthermostaten strömte. Das Wasser des Thermostaten wurde geerdet und zur Erhöhung der Leitfähigkeit mit ca. 3 Gew.-Proz. Natriumsulfat versetzt. Die Temperatur im Messgefäss betrug  $25,0^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ . Ein mit neun Normalschliffen ausgerüsteter Deckel wurde mittels eines Planschliffes auf den Zylinder aufgesetzt und diente zur Aufnahme der Elektroden. Die Durchmischung des Messgutes erfolgte mit Hilfe eines Magnetrührers, der sich während den Ablesungen nicht in Betrieb befand.

**2.5. Kompensationseinrichtung:** Zur Messung der Elektrodenfunktion (vgl. 2.8) fand eine POGGENDORFF'sche Kompensationsschaltung mit einem Präzisionspotentiometer<sup>7)</sup> und einem als Nullinstrument dienenden Elektrometer<sup>8)</sup> Verwendung. Diese Anordnung erlaubte eine Reproduzierbarkeit in der Kompensation von  $\pm 0,1$  mV. Eine Umschaltvorrichtung mit acht Eingängen für Glas- und drei Eingängen für Referenz-Elektroden ermöglichte es, eine beliebige Kombination von Eingängen sowie ein WESTON-Normalelement<sup>9)</sup> an die Kompensationsvorrichtung anzuschliessen.

<sup>2)</sup> *Desicote 3473* der Firma BECKMAN INSTRUMENTS, INC., Fullerton, Cal.

<sup>3)</sup> *Templube 81* (EMIL SCHELLER & CIE. A.G., Zürich).

<sup>4)</sup> A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **56**, 646 (1934).

<sup>5)</sup> G. J. HILLS & D. J. G. IVES, Nature **165**, 530 (1950). Vgl. auch A. D. E. LAUCHLAN & J. E. PAGE, Nature **151**, 84 (1943).

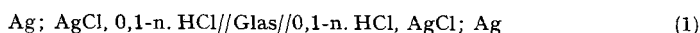
<sup>6)</sup> R. G. BATES, *Electrometric pH Determinations*, New York & London, 1954, S. 166.

<sup>7)</sup> Präzisionspotentiometer Typ K2 (1194526) der Firma LEEDS & NORTHROP Co., Philadelphia.

<sup>8)</sup> *Vibron Electrometer Model 33 B* der Firma ELECTRONIC INSTRUMENTS LTD., Richmond, Surrey.

<sup>9)</sup> WESTON-Normalelement Typ D-550-A der Firma MUIRHEAD & Co. LTD., Beckenham, Kent.

2.6. *Messung der Asymmetriepotentiale*: Sie erfolgte durch Messung der EMK der folgenden symmetrischen Kette:



Die entsprechend 2.1 vorbereiteten Elektroden wurden unmittelbar nach der Füllung und dem Einsetzen der inneren Ableitung in das Messgefäß eingefügt, das dieselbe Lösung enthielt wie die Elektroden. Nach dem Erreichen des Temperaturgleichgewichtes wurde die Potentialdifferenz der Kette (1) mit einem Elektrometer<sup>8)</sup> gemessen. Ein Vergleich der verschiedenen Silber-Silberchlorid-Elektroden in der Messlösung ergab Potentialdifferenzen, die kleiner als 0,1 mV waren, so dass auf eine entsprechende Korrektur der Asymmetriepotentiale verzichtet werden konnte. Die in Tab. 3 aufgeführten Resultate sind diejenigen Asymmetriepotentiale, die ungefähr 1 Std. nach dem Eintauchen der Glaselektroden in die Messlösung bestimmt wurden. Das Vorzeichen der gemessenen EMK entspricht demjenigen der in die innere Vergleichslösung tauchenden Ableitelektrode.

2.7. *Messung der Elektrodenwiderstände*: Zur Messung der Elektrodenwiderstände  $R_G$  nach der Gleichstrommethode<sup>10)</sup> diente die in Fig. 2 schematisch wiedergegebene Anord-

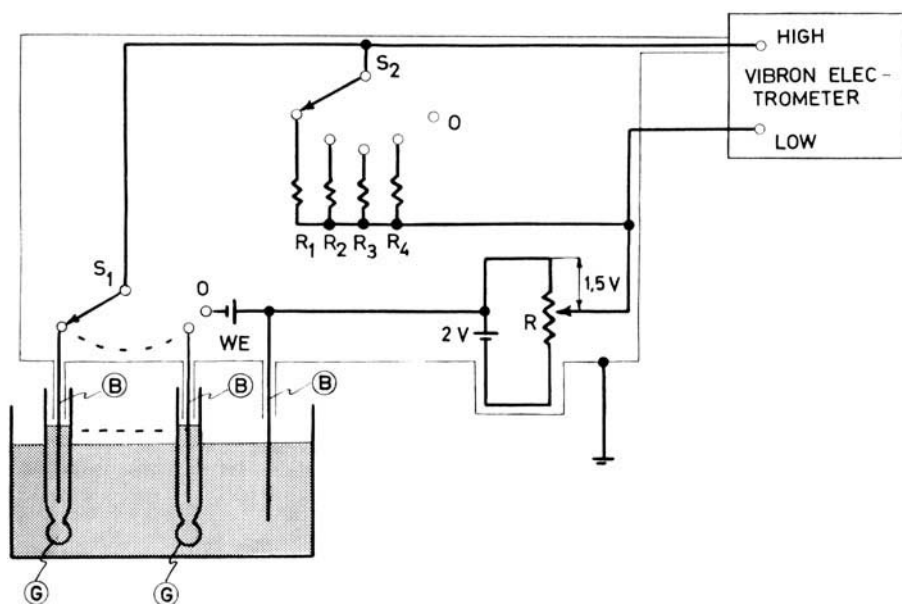


Fig. 2

*Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Elektrodenwiderstände*

$S_1, S_2$ : Stufenschalter

$R_1$  bis  $R_4$ : Messwiderstände<sup>11)</sup>

$R_1$ : 2 M $\Omega$ ;  $R_2$ : 50 M $\Omega$ ;  $R_3$ : 200 M $\Omega$ ;  $R_4$ : 600 M $\Omega$

G: Glaselektroden

B: Silber-Silberchlorid-Elektroden (vgl. Fig. 1 B)

R: Potentiometer zur Wahl einer Spannung von 1,5 Volt

WE: WESTON-Normalelement

Schraffierter Teil: 0,1-n. HCl + AgCl

<sup>10)</sup> E. L. ECKFELDT & G. A. PERLEY, J. Electrochem. Soc. **98**, 37 (1951).

<sup>11)</sup> Widerstände der Firma RESISTA, Fabrik elektrischer Widerstände GmbH., Landshut, Bayern.

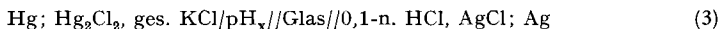
nung, welche zugleich einen Teil der in 2.5 erwähnten Umschaltvorrichtung darstellt. Mit den beiden Schaltern  $S_1$  und  $S_2$  in Stellung 0 wird vorerst am Potentiometer R ein Spannungsabfall  $E_R$  von genau 1,5 Volt erzeugt, welcher infolge der Verwendung eines WESTON-Normalelementes<sup>9)</sup> WE in Serie mit der Spannungsquelle mit dem eingesetzten Elektrometer bequem gemessen werden kann. Daran anschliessend wird mit Hilfe von  $S_1$  die gewünschte Glaselektrode eingeschaltet, und durch Betätigung von  $S_2$  werden die an den Widerständen  $R_1$  bis  $R_4$  ( $= R_1$ )<sup>11)</sup> erzeugten Spannungsabfälle  $E_1$  ermittelt.

Die Berechnung von  $R_G$  erfolgte nach der Beziehung<sup>10)12)</sup>

$$R_G = R_1 \left( \frac{E_R + E_{As}}{E_1} - 1 \right) \quad (2)$$

wobei  $E_{As}$  das Asymmetriepotential der Glaselektrode darstellt (vgl. 2.6). Die Messungen wurden unmittelbar anschliessend an die Bestimmung der Asymmetriepotentiale unter Verwendung der gleichen Messlösung und Elektrodenanordnung vorgenommen. Es wurden je zwei Bestimmungen an zwei bis vier Widerständen  $R_1$  ausgeführt. Von diesen Messungen ist jeweils der Durchschnitt berücksichtigt worden (vgl. Tab. 3).

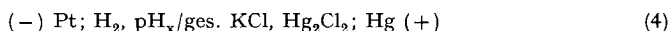
2.8. *Messung der Elektrodenfunktion*: Sie wurde durch Bestimmung der EMK<sup>13)</sup> der Kette:



ermittelt, wobei die in Tab. 1 angegebenen Lösungen Verwendung fanden. Die Reihenfolge in der diese zur Messung gelangten, war: Puffer 6,86, Puffer 9,18, Puffer 3,56, Puffer 6,86, 0,1-n. NaOH, 1,0-n. NaOH. Sieben bis acht der entsprechend 2.1 vorbereiteten Glaselektroden wurden in das gereinigte und getrocknete Messgefäss eingesetzt und das Messgut eingefüllt. Bei Messungen an den ersten vier Lösungen wartete man jeweils rund 15 Min. bis zum Beginn der Kompensation. An jeder dieser Lösungen wurden pro Elektrode zwei Messungen durchgeführt und die Durchschnitte der entsprechenden Ergebnisse weiter verwendet. Zur Überprüfung der Potentialkonstanz des Elektrodensystems erfolgte eine zweite Messung unter Verwendung des Puffers 6,86.

Die Natriumhydroxydlösungen hingegen wurden im Thermostaten vorgewärmt, so dass kurz nach dem Einfüllen des Messgutes mit der Kompensation begonnen werden konnte. An jeder Elektrode erfolgte so eine erste Messung frühestens nach drei und spätestens nach zehn Min. Die Potentialmessungen im Messgut 1,0-n. Natriumhydroxydlösung wurden zudem während zwei Std. in Abständen von zehn bis dreissig Min. fortgesetzt.

2.9. *Abschätzung der Flüssigkeitspotentiale*: Eine Abschätzung der Grössenordnung der Flüssigkeitspotentiale wird bei genauer Kenntnis von  $\text{pH}_x$  durch EMK-Messungen an der folgenden Kette ermöglicht:



Bei diesen Messungen fanden gleichzeitig zwei Wasserstoffelektroden (vgl. 2.3) und drei gesättigte Kalomel-Referenzelektroden (vgl. 2.2) Verwendung. Als Messgut vom  $\text{pH}_x$  dienten die in Tab. 1 angegebenen Lösungen. Die gemessenen Potentialdifferenzen  $E_4$  wurden entsprechend den Angaben von R. G. BATES<sup>14)</sup> korrigiert.

2.10. *Verwendete Reagenzien*: Es fanden folgende Reagenzien Verwendung: Silberchlorid der Firma Dr. BENDER & Dr. HOBEIN AG., Zürich. Kaliumchlorid *p. a.* der Firma RIEDEL-DE HAËN AG., Seelze bei Hannover. Kalomel *p. a.* ANALAR der Firma THE BRITISH DRUG HOUSES LTD., Poole. Quecksilber Handelsprodukt wurde durch Ausschütteln mit Salpetersäure, Waschen mit Wasser und anschliessende Destillation gereinigt. Normallösungen der Firma SIEGFRIED AG., Zofingen. Kaliumbitartrat *p. a.* der Firma MERCK AG., Darmstadt. Kaliumphosphat, primär *p. a.* der Firma RIEDEL-DE

<sup>12)</sup> D. A. MACINNES & M. DOLE, J. Amer. chem. Soc. **52**, 29 (1930).

<sup>13)</sup> Die EMK von Kette (3) ist mit dem Vorzeichen des in die innere Vergleichslösung tauchenden Silber-Silberchlorid-Ableitensystems versehen.

<sup>14)</sup> Vgl. <sup>8)</sup>, S. 158.

HAËN AG., Seelze-Hannover (bei 120° getrocknet). Natriumphosphat, sekundär *p. a.* der Firma RIEDEL-DE HAËN AG., Seelze-Hannover (bei 120° getrocknet). Borax *p. a.* der Firma MERCK AG., Darmstadt. Für sämtliche Zwecke fand durch Ionenaustausch gereinigtes Wasser Verwendung.

Tabelle 1

pH <sub>x</sub> bei 25°	Messlösung (Lösungsmittel: Wasser)	Bemerkungen
3,56	bei 25° ges. Lösung von KH-Tartrat	NBS Standard <sup>16)</sup> 16)
6,86	0,025-m. KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NBS Standard <sup>16)</sup> 17)
9,18	0,025-m. Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	
12,88	0,01-m. Borax	NBS Standard <sup>16)</sup> 18)
	0,1-n. NaOH	Der pH wurde aus dem mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaOH <sup>19)</sup> berechnet. Vgl. <sup>20)</sup> 21)
13,83	1,0-n. NaOH	Der pH wurde aus dem mittleren Aktivitätskoeffizienten von NaOH <sup>19)</sup> berechnet. Vgl. <sup>20)</sup> 21)
Anmerkung: n.: Normalität; m.: Litermolarität (Mole Substanz pro 1000 ml Lösung)		

### 3. Zusammenstellung und Diskussion der Resultate

In Tab. 2 sind einige Daten der untersuchten Elektrodengläser zusammengestellt. Da das von D. A. MACINNES & M. DOLE<sup>12)</sup> vorgeschlagene und von den CORNING GLASS WORKS unter der Bezeichnung *Corning 015* gelieferte Glas teilweise recht unterschiedliches Verhalten zeigen soll<sup>22)</sup>23), gelangten zwei phänomenologisch unterscheidbare Proben Elektrodenglas ein und derselben Sendung zur Untersuchung. Von allen Gläsern wurden je zwei Elektroden entsprechend den Angaben von 2.1 hergestellt. Sämtliche ermittelten Grössen sind in Tab. 3 und 5 vereinigt, wobei die in den ersten Kolonnen angegebenen Ziffern der Numerierung von Tab. 2 entsprechen. Die Resultate der Messungen an den beiden Elektroden desselben Glases sind jeweils untereinander angeordnet.

<sup>15)</sup> Vgl. <sup>6)</sup> S. 74.

<sup>16)</sup> R. G. BATES, V. E. BOWER, R. G. MILLER & E. R. SMITH, J. Res. Nat. Bur. Stand. **47**, 433 (1951); R. G. BATES, G. D. PINCHING & E. R. SMITH, *ibid.* **45**, 418 (1950).

<sup>17)</sup> R. G. BATES & S. F. ACREE, J. Res. Nat. Bur. Stand. **34**, 373 (1945); R. G. BATES, *ibid.* **39**, 411 (1947).

<sup>18)</sup> G. G. MANOV, N. J. DELOLLIS, P. W. LINDVALL & S. F. ACREE, J. Res. Nat. Bur. Stand. **36**, 543 (1946).

<sup>19)</sup> H. S. HARNED & J. C. HECKER, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4838 (1933).

<sup>20)</sup> Vgl. <sup>6)</sup>, S. 86.

<sup>21)</sup> Verwendete Konstante für das Ionenprodukt des Wassers: vgl. H. S. HARNED & B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New York 1950, S. 485.

<sup>22)</sup> Vgl. <sup>39)</sup>, S. 68.

<sup>23)</sup> J. J. DIAMOND & D. HUBBARD, J. Res. Nat. Bur. Stand. **47**, 443 (1951).

Tabelle 2. *Untersuchte Elektrodengläser\**

Glas Nr.	Hersteller, Lieferant	Bezeichnung	Zusammensetzung [Mol.-%]	Bemerkungen, Literatur
1	BECKMAN INSTRUMENTS, INC., Fullerton, Calif.	E 2	SiO <sub>2</sub> , BaO, Li <sub>2</sub> O <sup>24)</sup> 25)	26)
2	<i>id.</i>	G. P.	<i>id.</i> 27) 25)	28)
3	<i>id.</i>	Amber	<i>id.</i> 24) 25)	29)
4	<i>id.</i>	Res. Sample	<i>id.</i> 27) 25)	28) Dieses Glas entspricht Nr. 2 (vgl. Anm.)*)
5	CORNING GLASS WORKS, Corning, N. Y.	Corning 015	72,2 SiO <sub>2</sub> ; 6,4 CaO 21,4 Na <sub>2</sub> O <sup>12)</sup>	grünlich gefärbte Glasprobe (Lieferung vom 24. 5. 56) bläulich gefärbte Glasprobe (Lieferung vom 24. 5. 56)
6	<i>id.</i>	<i>id.</i>	<i>id.</i>	
7	ELECTRONIC INSTRUMENTS, LTD., Richmond, Surrey	GHS	SiO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O, Cs <sub>2</sub> O <sup>30)</sup>	
8	Dr. W. INGOLD, Zürich	U		Entwicklungsstand Juli 1957
9	<i>id.</i>	T		Entwicklungsstand Juli 1957
10	<i>id.</i>	UN	SiO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O <sup>31)</sup>	Entwicklungsstand Juli 1957 <sup>31)</sup>
11	METROHM AG., Herisau	H	SiO <sub>2</sub> , BaO, Li <sub>2</sub> O <sup>32)</sup>	
12	<i>id.</i>	X	SiO <sub>2</sub> , CaO, Li <sub>2</sub> O <sup>32)</sup>	
13	<i>id.</i>	U	SiO <sub>2</sub> , BaO, Li <sub>2</sub> O <sup>32)</sup>	
14	GEBR. MÖLLER, Glasbläserei, Zürich	HA	SiO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O <sup>32)</sup>	
15	<i>id.</i>	G	SiO <sub>2</sub> , BaO, Li <sub>2</sub> O <sup>32)</sup>	

\*) Die Elektroden der Gläser Nr. 1 bis 3 sind direkt aus der Schmelze hergestellt worden<sup>26)</sup>. Das Glas Nr. 4 unterscheidet sich von 2 lediglich darin, dass es im Gegensatz zu Nr. 2 von uns aus einer Probe erstarrter Schmelze zu einer Elektrode verarbeitet wurde.

<sup>24)</sup> US Patent 2668143.

<sup>25)</sup> Privatmitteilung von Herrn Dr. T. V. PARKE, BECKMAN INSTRUMENTS, INC., Fullerton, Calif.

<sup>26)</sup> BECKMAN GENERAL INSTRUCTIONS 100-D (BECKMAN INSTRUMENTS, INC., Fullerton, Calif.).

<sup>27)</sup> H. H. CARY & W. P. BAXTER, US Patent 2462843 (1949).

<sup>28)</sup> BECKMAN GENERAL INSTRUCTIONS 225 A (BECKMAN INSTRUMENTS, INC., Fullerton, Calif.).

<sup>29)</sup> BECKMAN GENERAL INSTRUCTIONS 228-C (BECKMAN INSTRUMENTS, INC., Fullerton, Calif.).

<sup>30)</sup> Privatmitteilung von Herrn Dr. G. MATTOCK, ELECTRONIC INSTRUMENTS, LTD., Richmond, Surrey.

<sup>31)</sup> K. SCHWABE, Chemie Ing. Techn. **29**, 656 (1957). <sup>32)</sup> Privatmitteilung der Herstellerfirma.

Tabelle 3. Zusammenstellung der Messergebnisse

Temp.: 25°

Glas Nr.	Asymmetrie-potential [mV]	Widerstand [MΩ]	Elektrodenfunktion - b <sup>33)</sup> [mV/pH]	Abweichungen von idealer Elektrodenfunktion <sup>33)</sup> ( $\Delta E_{3, \text{gef.}} - \Delta E_{3, \text{ber.}}) / 59,2$			Potentialgang in 1,0-n. NaOH $\Delta(\Delta E_3)$ [mV/2 Std.]	Wässerungsdauer
				0,1-n. NaOH	1,0-n. NaOH			
					Erster Wert	Min. Wert		
1	+ 1	327	59,4	+ 0,03	+ 0,17	+ 0,17	+ 2,5 AF	6 Monate
	- 1	423	59,3	+ 0,04	+ 0,18	+ 0,17	+ 1,3 F	4 Monate
2	+ 1	174	59,3	+ 0,44	+ 1,43	+ 1,42	- 0,3 D	6 Monate
	0	110	59,4	+ 0,43	+ 1,42	+ 1,41	- 0,5 D	4 Monate
3	- 6	459	59,3	+ 0,01	+ 0,17	+ 0,17	+ 4,8 AF	6 Monate
	0	682	59,2	+ 0,03	+ 0,17	+ 0,15	+ 1,3 F	4 Monate
4	+ 1	18	59,4	+ 0,42	+ 1,43	+ 1,42	- 0,5 B	4 Monate
5	0	76	59,3	+ 1,00	+ 2,57	+ 2,57	+ 2,3 A	9 Monate
	+ 1	83	59,4	+ 0,89	+ 2,39	+ 2,39	+ 3,1 A	4 Monate
6	+ 2	112	59,1	+ 1,04	+ 2,61	+ 2,61	+ 2,9 A	9 Monate
	+ 1	73	59,2	+ 0,99	+ 2,52	+ 2,52	+ 2,8 A	4 Monate
7	0	206	59,3	+ 0,02	+ 0,18	+ 0,13	- 3,1 D	10 Monate
	+ 2	181	59,3	+ 0,05	+ 0,19	+ 0,17	- 1,0 D	4 Monate
8	+ 7	59	59,3	+ 0,76	+ 2,43	+ 2,43	+ 5,6 E	3 Monate
	+ 60	321	58,9	+ 0,69	+ 2,21	+ 2,21	+ 3,1 E	3 Monate
9	+ 35	172	59,1	+ 0,79	+ 2,16	+ 2,16	+ 2,6 C	3 Monate
	+ 29	99	59,2	+ 0,81	+ 2,23	+ 2,23	+ 9,2 A	3 Monate
10	+ 5	16	59,3	+ 0,70	+ 1,88	+ 1,88	+ 1,3 C	3 Monate
	+ 11	44	59,2	+ 0,70	+ 1,88	+ 1,86	- 1,0 B	3 Monate
11	0	1307	58,8	+ 0,09	+ 0,18	+ 0,17	- 0,9 D	4 Monate
	- 1	1510	59,0	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,09	- 1,3 D	1 Monat
12	+ 1	69	59,3	+ 0,89	+ 2,31	+ 2,29	- 1,4 B	10 Monate
	- 6	125	59,0	+ 0,90	+ 2,17	+ 2,14	- 2,2 B	5 Monate
13	+ 4	438	58,9	+ 0,09	+ 0,23	+ 0,18	- 3,1 DB	10 Monate
	+ 5	614	59,2	+ 0,06	+ 0,29	+ 0,21	- 4,6 DB	5 Monate
14	- 1	34	59,3	+ 0,03	+ 0,15	+ 0,15	+ 7,5 A	4 Monate
	+ 3	34	59,4	+ 0,04	+ 0,16	+ 0,16	+ 2,8 A	1 Woche
15	+ 5	59	59,0	+ 0,10	+ 0,44	+ 0,27	- 10,2 D	2 Monate
	+ 3	65	59,0	+ 0,12	+ 0,66	+ 0,49	- 10,2 F	2 Monate
Standardfehler (95% Sicherheit)			0,3	0,04	0,05	0,05		

Anmerkung zu Tab. 3: a) Die in der zweitletzten Kolonne angegebenen Buchstaben charakterisieren die im Verlaufe von 2 Std. beobachteten Änderungen in  $\Delta E_3$  für 1,0-n. Natronlauge. Dabei bedeuten:

A: Potential wird fortwährend positiver.

<sup>33)</sup> Änderungen in der Festlegung der  $pH_x$ -Werte von Tab. 1 verursachen lediglich Änderungen in den Grössen  $\Delta E_j$ , sind aber ohne Einfluss auf die Messresultate.



- B: Potential wird fortwährend negativer.  
 C: Potential wird positiver und erreicht mehr oder weniger konstanten Endwert.  
 D: Potential wird negativer und erreicht mehr oder weniger konstanten Endwert.  
 E: Potential verläuft zuerst nach positiveren und dann nach negativeren Werten (Maximum).  
 F: Potential verläuft zuerst nach negativeren und dann nach positiveren Werten (Minimum).

Sind gleichzeitig zwei Buchstaben angeführt, so bedeutet dies, dass entweder zu verschiedenen Zeiten an derselben Elektrode die einzelnen angegebenen Potentialverläufe beobachtet wurden, oder dass eine eindeutige Zuordnung zu einem der beiden Typen nicht möglich war.

b) Die Elektroden der Gläser Nr. 1, 2 und 3 sind mit Glasmembranen ausgerüstet, die denjenigen der betreffenden handelsüblichen Elektroden entsprechen: Glas Nr. 1 und 3: Membrandurchmesser: ca. 10,5 mm; Glas Nr. 2: Halbkugelförmige Membran mit ca. 7,5 mm Durchmesser.

c) Die Elektroden der Gläser Nr. 8, 9, 10, 14 und 15 wurden von den betreffenden Firmen entsprechend den unter 2.1 angegebenen Dimensionen hergestellt.

*3.1. Asymmetriepotentiale:* Die Ergebnisse sind in der zweiten Kolonne von Tab. 3 zusammengestellt. In Übereinstimmung mit Literaturdaten<sup>34)</sup> sind die an MACINNES-DOLE-Glas (Glas 5 und 6) gemessenen Asymmetriepotentiale für die untersuchten Membranen in Anbetracht der vorgenommenen gründlichen Wässerung sehr klein. Auch für die meisten der übrigen Gläser sind die Asymmetriepotentiale sehr niedrig

*3.2. Elektrischer Widerstand:* Die gemessenen Membranwiderstände sind in der dritten Kolonne von Tab. 3 angeführt. Für die beiden Membranen desselben Glases zeigen sich infolge von Abweichungen in den Dimensionen, der verschiedenen Beanspruchung des Glases bei der Verarbeitung<sup>22)35)</sup> und zum Teil auch infolge der verschiedenen langen Wässerungsdauer<sup>36)37)38)</sup> recht grosse Abweichungen. Es wurde versucht, Abweichungen in den äusseren Dimensionen dadurch zu berücksichtigen, dass nach der Ermittlung der Elektroden-dimensionen die Widerstände pro cm<sup>2</sup> berechnet wurden. Eine signifikante Reduktion der Streuung der Ergebnisse konnte jedoch auf diese Weise nicht erreicht werden. Ein Rückschluss von den angeführten Membranwiderständen auf die spezifische Leitfähigkeit der verwendeten Gläser ist mit grosser Vorsicht vorzunehmen, da infolge der beträchtlichen Unterschiede in der Viskosität der geschmolzenen Gläser die Membrandicken von der Art des Elektroden-glases abhängen dürften.

*3.3. Elektrodenfunktion:* Zur Berechnung der EMK  $E_3$  in mV (abs.) für die Kette (3) gilt bei idealem Verhalten der Glaselektrode und einer Temperatur von 25° die Beziehung:

$$E_3 = E'_{0,3} - E_j - 59,156 \cdot pH_x. \quad (5)$$

<sup>34)</sup> Vgl. 46), S. 110.

<sup>35)</sup> K. SCHWABE, *Wissensch. Zeitschr. der TH Dresden* **6**, 851 (1956/57).

<sup>36)</sup> Vgl. 39), S. 78.

<sup>37)</sup> E. BUDEWSKY, D. MICHAILOWA & E. PENTSCHEWA, *Z. Elektrochem.* **61**, 158 (1957).

<sup>38)</sup> H. YOSHIMURA, *Bull. chem. Soc. Japan* **12**, 359 (1937).

Dabei bedeuten  $E'_{0,3}$  die Zellspannung in mV (abs.) bei  $\text{pH}_x = 0$  und  $E_j$  das von der untersuchten Lösung abhängige Flüssigkeitspotential, ebenfalls in mV (abs.). Die entsprechend 2.9 an der Kette (4) durchgeführten Potentialmessungen erlauben eine Ermittlung der Änderung von  $E_j$  in Abhängigkeit vom Medium mit  $\text{pH}_x$ . Die EMK dieser Kette beträgt:

$$E_4 = E'_{0,4} + E_j + 59,156 \cdot \text{pH}_x, \quad (6)$$

wobei die Symbole in (6) denjenigen von Gleichung (5) entsprechen. Werden die an der Kette (4) und den Lösungen von  $\text{pH}_x$  bestimmten Potentialdifferenzen auf diejenigen bezogen, die an Puffer 6,86 ermittelt werden, so ergibt sich:

$$E_{4, \text{pH}_x} - E_{4, \text{pH}_{6,86}} = E_{j, \text{pH}_x} - E_{j, \text{pH}_{6,86}} + 59,156 (\text{pH}_x - 6,86); \quad (7)$$

$$\Delta E_4 = +\Delta E_j + 59,156 (\text{pH}_x - 6,86). \quad (8)$$

Die Änderung  $\Delta E_j$  des Flüssigkeitspotentials relativ zu seinem Wert in Puffer 6,86 ergibt sich aus (8), unter Verwendung der an Kette (4) relativ zum Puffer 6,86 bestimmten Potentialdifferenz  $\Delta E_4$  (vgl. (7)). In Tab. 4 sind die ermittelten Differenzen der Flüssigkeitspotentiale zusammengestellt. Es muss berücksichtigt werden, dass alle Unsicherheiten in der Festlegung der  $\text{pH}_x$ -Werte von Tab. 1 neben den Messfehlern direkt in die Bestimmung von  $\Delta E_j$  eingehen.

Tabelle 4. Schätzung der Flüssigkeitspotentiale für die verwendeten ges. Kalomelektroden (bezogen auf Puffer 6,86)

Messlösung (vgl. Tab. 1)	$\Delta E_j$ [mV] bei 25°	Standardabweichung von $\Delta E_j$ (95% Sicher- heitsschwelle)
Puffer 3,56	+2,6	0,4
Puffer 6,86	0	–
Puffer 9,18	+0,4	0,3
0,1-n. NaOH	–3,0	0,7
1,0-n. NaOH	–6,2	1,1

*Anmerkung:* Die angegebenen Werte  $\Delta E_j$  sind die Durchschnitte der Resultate von zwei unabhängig voneinander an zwei Wasserstoff- und drei Kalomelektroden durchgeführten Messungen. Positives  $\Delta E_j$  bedeutet eine Polarität +/– an der Grenzfläche ges. Kalomelektrode/Messlösung.

Analog können die an Kette (3) und den Lösungen vom  $\text{pH}_x$  gemessenen Potentialdifferenzen auf die an Puffer 6,86 bestimmten bezogen werden. Bei idealer Elektrodenfunktion ergibt sich (vgl. (5)):

$$E_{3, \text{pH}_x} - E_{3, \text{pH}_{6,86}} = E_{j, \text{pH}_{6,86}} - E_{j, \text{pH}_x} - 59,156 (\text{pH}_x - 6,86); \quad (9)$$

$$\Delta E_3 = -\Delta E_j - 59,156 (\text{pH}_x - 6,86). \quad (10)$$

Die mit Hilfe von Kette (3) ermittelten  $\Delta E_3$ -Werte (vgl. (9) und (10)) sind für sämtliche untersuchten Glaselektroden in Tab. 5 zusammengestellt. In der letzten Zeile derselben Tab. befinden sich jene Grössen  $\Delta E_3$ , die dann erreicht werden, wenn die Glaselektrode ideal wie eine Wasserstoffelektrode auf pH-Änderungen ansprechen würde. Die Berechnung dieser Werte ( $= -\Delta E_4$ )

Tabelle 5. EMK von Kette (3) bei 25°  
(bezogen auf Puffer 6,86)

Glas Nr.	$\Delta E_3$ [mV] (abs.)				
	Puffer 3,56	Puffer 6,86	Puffer 9,18	0,1-n. NaOH	1,0-n. NaOH
1	+193,9	0	-137,4	-351,1	-395,8
	+193,5	0	-137,3	-351,0	-395,2
2	+193,6	0	-137,1	-327,0	-321,5
	+194,2	0	-137,1	-327,5	-322,1
3	+193,7	0	-137,5	-352,5	-396,2
	+193,2	0	-137,2	-351,1	-396,3
4	+194,1	0	-137,3	-328,1	-321,8
	+193,8	0	-137,0	-293,9	-254,1
5	+194,0	0	-137,2	-300,5	-264,7
	+193,7	0	-135,9	-291,8	-251,7
6	+193,5	0	-137,0	-294,5	-257,2
	+193,7	0	-137,2	-352,2	-395,5
7	+194,0	0	-137,1	-350,2	-394,8
	+194,0	0	-136,8	-307,9	-262,1
8	+192,4	0	-136,3	-312,5	-275,1
	+193,1	0	-136,5	-306,1	-278,1
9	+193,7	0	-136,8	-305,4	-274,0
	+194,1	0	-136,6	-311,8	-294,6
10	+193,6	0	-136,5	-311,7	-294,8
	+191,9	0	-136,3	-347,7	-395,2
11	+192,2	0	-136,9	-349,6	-399,6
	+193,9	0	-137,0	-300,6	-269,3
12	+193,2	0	-136,0	-299,7	-277,5
	+192,6	0	-136,3	-348,0	-392,3
13	+193,5	0	-136,8	-349,5	-388,8
	+194,1	0	-137,0	-351,3	-397,4
14	+193,8	0	-137,5	-350,5	-396,8
	+192,2	0	-137,0	-347,4	-380,1
15	+192,7	0	-136,5	-346,2	-366,8
Standardfehler (95% Sicherheit)	1,4		1,4	2,0	2,6
Theor.	+192,6	0	-137,6	-353,1	-406,1
<i>Anmerkung:</i> Für die Natriumhydroxydlösungen sind jeweils die Resultate der ersten nach dem Einfüllen des Messgutes durchgeführten Messungen angeführt (vgl. 2.8).					

kann mit Hilfe von (10) unter Verwendung der Grössen  $\Delta E_j$  von Tab. 4 erfolgen. Das skizzierte Verfahren<sup>39)40)</sup>, das Resultate liefert, die indirekten Messungen der Glas-Wasserstoffelektroden-Potentiale entsprechen, hat gegenüber den direkten Messungen an Wasserstoff-Glaselektroden-Ketten<sup>39)40)41)</sup> den Vorteil der rascheren Potentialeinstellung und vereinfachten Messtechnik. Hingegen wirkt sich die Unsicherheit in der Stabilität und Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitspotentiale und der verwendeten Pufferlösungen nachteilig aus<sup>42)</sup>.

*3.3.1. Elektrodenfunktion in einem mittleren pH-Bereiche:* Um abzuklären, wie weitgehend die untersuchten Glaselektroden in einem mittleren pH-Bereiche der Wasserstoffelektrodenfunktion genügen, wurde die Grösse  $b$  der Beziehung

$$\Delta E_3 = -\Delta E_j - b (\text{pH}_x - 6,86) \quad (11)$$

durch lineare Ausgleichsrechnung ermittelt (vgl. (10) sowie Tab. 3)<sup>43)</sup>. Dabei fanden die in Tab. 5 angeführten, an Puffer 3,56, 6,86 und 9,18 bestimmten  $\Delta E_3$ -Werte und die entsprechenden Grössen  $\Delta E_j$  von Tab. 4 Verwendung.

Verschiedentlich konnte festgestellt werden, dass Elektroden aus MAC INNES-DOLE-Glas<sup>12)</sup> in einem pH-Bereiche von ca. 1 bis 9 der theoretischen Elektrodenfunktion entsprechen, solange die Membran relativ dünnwandig ist<sup>44)45)46)</sup>. J. J. DIAMOND & D. HUBBARD<sup>23)</sup> bestimmten für ein solches Glas an der dünnsten Stelle der Membran eine kritische Membrandicke von rund 0,13 mm bei deren Überschreitung Abweichungen vom theoretischen Verhalten aufzutreten beginnen. Die von uns untersuchten Elektroden dieses Glases (Glas 5 und 6) dürften Membranstellen haben, die dünner als 0,13 mm sind. Tatsächlich ist aus Tab. 3 zu entnehmen, dass für MAC INNES-DOLE-Glas  $b$  innerhalb der Fehlergrenzen mit dem theoretischen Werte von 59,2 mV/pH (25°) übereinstimmt. Auch für alle übrigen Gläser ist bei Membrandicken in der Grössenordnung von 0,1 mm und in einem mittleren pH-Bereiche die theoretische Elektrodenfunktion innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt<sup>47)</sup>. Dies

<sup>39)</sup> Vgl. M. DOLE, *The Glass Electrode*, New York & London, 1941, S. 124.

<sup>40)</sup> M. DOLE & B. Z. WIENER, *Trans. Electrochem. Soc.* **72**, 107 (1937).

<sup>41)</sup> W. S. HUGHES, *J. Amer. chem. Soc.* **44**, 2860 (1922).

<sup>42)</sup> Die im vorliegenden Falle beim Arbeiten mit Ketten mit Überführung zusätzlich entstehenden, durch die Reproduzierbarkeit der Diffusionspotentiale und der Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen bedingten Unsicherheiten sind jedoch im Rahmen dieser Arbeit durchaus tragbar, da die einzelnen Elektroden selbst bei industrieller Fertigung grossen Schwankungen im elektromotorischen Verhalten unterworfen sein können.

<sup>43)</sup> Die linearen Ausgleichsrechnungen wurden unter Annahme von Homoskedastizität ausgeführt. Die an Puffer 6,86 ermittelten Werte erhielten doppeltes Gewicht, da sie das arithmetische Mittel aus vier Einzelmessungen darstellen.

<sup>44)</sup> L. KRATZ, *Z. Elektrochem.* **46**, 405 (1940).

<sup>45)</sup> Vgl. L. KRATZ, *Die Glaselektrode und ihre Anwendungen*, Frankfurt a. Main 1950, S. 73.

<sup>46)</sup> H. KAHLER & F. DEEDS, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2998 (1931).

<sup>47)</sup> Infolge der Wahl der 95% Sicherheitsschwelle weichen auch bei idealer Elektrodenfunktion 5% der gemessenen Grössen um mehr als  $\pm 0,3$  mV/pH vom theoretischen Wert von 59,2 mV/pH ab.

konnte verschiedentlich an Gläsern mit teilweise stark voneinander abweichender Zusammensetzung gezeigt werden<sup>37)48)49)</sup>.

**3.3.2 Alkalifehler:** Zur Beurteilung der im alkalischen Bereiche vorhandenen Abweichung der Elektrodenfunktion von ihrem theoretischen Werte sind als Beispiel für die zahlreichen interessierenden Kriterien die Grössen ( $\Delta E_{3, \text{gef.}} - \Delta E_{3, \text{ber.}}/59,2$  (vgl. (10)) der untersuchten Glaselektroden für 0,1-n. und 1,0-n. Natronlauge bei 25° bestimmt worden. Die Angabe dieser Alkalifehler wird durch die Tatsache erschwert, dass einerseits einzelne Elektroden im hochalkalischen Gebiete relativ lange Zeit benötigen, um ein nur einigermaßen stabiles Potential anzunehmen, und dass andererseits dieses Potential über längere Zeit kleineren Änderungen unterworfen sein kann<sup>12)50)</sup>. In Tab. 3 sind für beide Natriumhydroxydlösungen diejenigen Alkalifehler angegeben, die drei bis höchstens 10 Min. nach dem Einfüllen des Messgutes bestimmt wurden. Zudem sind für die 1,0-n. Lösung auch die minimalen, im Verlaufe von zwei Std. beobachteten Werte angeführt. Selbstverständlich ergibt sich durch die Unsicherheit in der Zeitangabe eine Unsicherheit in den Alkalifehlern, welche aber für die 1,0-n. Natriumhydroxydlösung als Messgut und für Elektroden mit sehr starkem Potentialgang auch im ungünstigsten Falle weniger als  $\pm 0,02$  pH-Einheiten betragen dürfte. Für die 0,1-n. Natronlauge ist diese Unsicherheit noch kleiner, da die Potentiale in diesem Medium im allgemeinen wesentlich stabiler sind.

Als Kriterium für die Potentialkonstanz in 1,0-n. Natronlauge sind in Tab. 3 die maximal während zwei Std. beobachteten Änderungen in  $\Delta E_3$  (Grössen  $\Delta(\Delta E_3)$ ) neben Angaben über den qualitativen Potentialverlauf zu finden. Dieser ist für Verweilzeiten von weniger als zehn Min. teilweise nicht erfasst worden, da im extremsten Falle eine erste Messung frühestens nach drei und spätestens nach zehn Min. erfolgte.

Soweit es sich um Änderungen in der Grössenordnung von  $\pm 0,5$  mV und mehr handelt, sind die beobachteten Potentialgänge keine durch Schwankungen in den Flüssigkeitspotentialen oder durch Temperaturänderungen bedingte Artefakte, da einerseits bei Messungen an Wasserstoff-Kalomelektroden-Messketten in 1,0-n. Natronlauge auch während längerer Zeit konstantere Potentiale gemessen werden, und da andererseits durch sorgfältige Vorthermostatierung für Temperaturkonstanz während der ganzen Messung gesorgt wurde. Zudem können mit ein und derselben Referenzelektrode sowie Messlösung gleichzeitig an Elektroden aus verschiedenen Gläsern die entsprechenden, meistens voneinander abweichenden Potentialgänge verfolgt werden. Systematische Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der beobachteten

<sup>48)</sup> G. A. PERLEY, Anal. Chem. **21**, 394 (1949).

<sup>49)</sup> Vgl. hingegen K. SCHWABE, Fortschritte der pH-Messtechnik, Berlin 1953, S. 90 und 94.

<sup>50)</sup> G. A. PERLEY, Anal. Chemistry **21**, 559 (1949); vgl. auch W. H. BECK & W. F. K. WYNNE-JONES, J. Chim. phys. **49**, C 97 (1952); S. WOLF, Metrohm-Bulletin **1**, No. 8, 106 (1956); vgl. auch W. C. GARDINER & H. L. SANDERS, Ind. Eng. Chemistry Anal. Ed. **9**, 274 (1937).

Potentialgänge wurden nicht unternommen. Immerhin dürfte feststehen, dass eine ausgeprägte Abhängigkeit des Potentialverlaufes von der Vorgeschichte der Elektrode, wie z. B. der Wässerungsdauer vorliegt (vgl. <sup>51)</sup>).

Die Grösse des Alkalifehlers wird unabhängig vom Potentialverlauf teilweise sehr deutlich von der Wässerungsdauer<sup>37)38)</sup> bzw. der Vorgeschichte<sup>48)</sup> der Elektrode beeinflusst, wie dies für den Fall des Glases *Corning 015* (Glas Nr. 5 und 6) aus Fig. 3 ersichtlich ist.

Aus derselben Fig. geht hervor, dass sich die beiden untersuchten Proben des Glases *Corning 015* hinsichtlich der Grösse des Alkalifehlers unterscheiden. Dies steht in Übereinstimmung mit den gelegentlich beobachteten Unterschieden im elektromotorischen Verhalten der Glassorte *Corning 015* (vgl. <sup>22) 23)</sup>).

Aus Tab. 3 ist zu entnehmen, dass der Alkalifehler in den günstigsten Fällen in 0,1-n. Natronlauge (pH = 12,88) ca. + 0,03 und in 1,0-n. Natronlauge (pH = 13,83) ca. + 0,15 pH-Einheiten beträgt. Erwartungsgemäss<sup>48)</sup> handelt es sich bei diesen Gläsern durchwegs um Lithium- bzw. Lithium-Cäsium-Gläser.

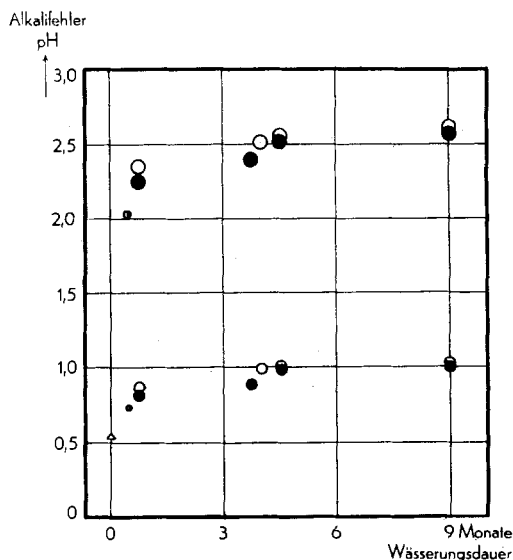


Fig. 3

*Abhängigkeit des Alkalifehlers von der Wässerungsdauer (Corning 015)*

- Glas Nr. 5    ○ Glas Nr. 6    Δ Messung von D. A. MACINNES & M. DOLE<sup>12)</sup>

Der Radius der eingezeichneten Kreise entspricht dem Messfehler. Die durch uns ermittelten Alkalifehler wurden drei bis zehn Min. nach der Berührung der Elektroden mit dem Messgut bestimmt.

Soweit dies feststellbar ist, stimmen die ermittelten Daten mit einer Ausnahme gut mit denjenigen überein, die unabhängig von der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden (vgl. Tab. 6). Der Grund für die Unstimmigkeit im Falle von Glas Nr. 2 ist uns nicht bekannt.

<sup>51)</sup> Vgl. <sup>39)</sup>, S. 133.

Tabelle 6

Glas Nr.	Alkalifehler in pH-Einheiten		Herkunft der Daten, Bemerkungen
	0,1-n. NaOH	1,0-n. NaOH	
1	+ 0,02 + 0,04	ca. + 0,2 bis 0,3 + 0,18	<sup>26)</sup> diese Arbeit
2	+ 0,25 + 0,44	+ 0,70 + 1,43	<sup>28)</sup> diese Arbeit
3	+ 0,03 + 0,02	+ 0,21 + 0,17	<sup>29)</sup> diese Arbeit
7		+ 0,15 (0,22; 0,12; 0,10) + 0,19	<sup>30)</sup> diese Arbeit
11		+ 0,05 + 0,15	20° <sup>52)</sup> diese Arbeit
13		+ 0,10 bis 0,20 + 0,26	20° <sup>52)</sup> diese Arbeit

Aus der Übereinstimmung der Daten der Gläser Nr. 2 und 4 ist zu entnehmen, dass diese Glassorte ohne Einbusse im elektromotorischen Verhalten eine Weiterverarbeitung aus der erstarrten Schmelze zulässt (vgl. Anmerkung von Tab. 2). Der Unterschied im Membranwiderstand dürfte auf die Verschiedenheit in den Membrandimensionen zurückzuführen sein (Anmerkung von Tab. 3).

Wir danken den Firmen BECKMAN INSTRUMENTS, INC., Fullerton, Calif., ELECTRONIC INSTRUMENTS, LTD., Richmond, Surrey, Dr. W. INGOLD, Zürich, METROHM AG., Herisau, sowie GEBR. MÖLLER, Glasbläserei, Zürich, für die Überlassung von Elektrodengläsern bzw. Elektroden.

Den Herren E. GREUTER (METROHM AG.), Dr. G. MATTOCK (ELECTRONIC INSTRUMENTS, LTD.) sowie Prof. Dr. K. SCHWABE, Dresden, danken wir für zahlreiche zum Teil briefliche Diskussionen.

#### SUMMARY

The pH response in a medium pH range, the alkaline error in 0,1 N and 1,0 N sodium hydroxide, the asymmetry potential, the bulb resistance and the stability of the electromotive force in 1,0 N sodium hydroxide have been determined for glass electrodes using thirteen different electrode glasses of commercially available types. All these electrodes developed ideal pH response in a medium pH range. The best electrodes gave an alkaline error of approx. 0,03 and 0,15 pH in 0,1 N and 1,0 N sodium hydroxide respectively at 25°. Because of the drift of the electrode potential in these highly alkaline mediums and because of variations in the history of the electrodes the validity of the concept of definite alkaline errors is somewhat uncertain.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>52)</sup> S. WOLF, Metrohm-Bulletin 1, No. 9, 130 (1957).