

4. Über das elektromotorische Verhalten von Elektrodengläsern II Messungen an Elektrodengläsern in wässrigen Systemen

von **Dorothee Wegmann, G. H. Lyssy¹⁾** und **W. Simon**

(28. X. 60)

1. Einleitung. – In einer früheren Mitteilung²⁾ haben wir über das elektromotorische Verhalten handelsüblicher Elektrodengläser in wässrigen Systemen berichtet. Zur Weiterführung dieser Arbeiten sind uns in der Zwischenzeit erneut verschiedene im Handel erhältliche Glaselektroden bzw. Elektrodengläser zur Verfügung gestellt worden. Im Hinblick auf einen objektiven Vergleich derartiger Gläser sind in Übereinstimmung mit der vorangehenden Arbeit die folgenden charakteristischen Grössen bestimmt worden:

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

2. Versuchsanordnung und Durchführung der Messungen. – Die Versuchsanordnung sowie die Durchführung der Messungen entsprechen mit Ausnahme der Wässerung der Elektroden den früheren Angaben²⁾. Zur Ermöglichung eines objektiven Vergleichs des elektromotorischen Verhaltens verschiedener Elektrodengläser sind äusserst konstante Quellungsbedingungen unumgänglich²⁾³⁾. Dies erreichte man dadurch, dass die Elektroden in einem Durchlaufthermostaten aussen ständig von Leitungswasser⁴⁾ ($25,0^\circ \pm 0,6^\circ$) umspült wurden⁵⁾.

3. Zusammenstellung und Diskussion der Resultate. – In Tab. 1 findet sich eine Zusammenstellung der untersuchten Elektrodengläser. Die uns zur Verfügung stehenden Angaben über die Zusammensetzung der Gläser sind in Kolonne 4 dieser Tabelle wiedergegeben. Von sämtlichen Gläsertypen gelangten jeweils zwei Elektroden zur Messung. Die Durchschnitte der an diesen Elektroden nach drei verschiedenen Quellungsperioden ermittelten Grössen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Mit Ausnahme von Glas Nr. 8, dessen charakteristische Grössen jedoch 15° unterhalb der minimalen Anwendungstemperatur von 40° gemessen wurden, stimmten die an den einzelnen Elektroden desselben Glases ermittelten Daten innerhalb der in Tab. 2 (letzte Zeile) angegebenen Fehlergrenzen überein.

3.1 Asymmetriepotentiale: Diese sind, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, normalerweise klein. Interessanterweise ist in der Regel mit zunehmender Wässerungsdauer

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: SINA AG für Instrumentierung und Automatik, Zürich.

²⁾ W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* 41, 2308 (1958).

³⁾ M. DOLE, *The Glass Electrode*, New York & London, 1941, S. 133.

⁴⁾ Gemäss Geschäftsbericht 1959 der Wasserversorgung der Stadt Zürich hat dieses Wasser durchschnittlich folgende Zusammensetzung: Carbonathärte: $18,3^\circ$ frz., Resthärte: $2,9^\circ$ frz., Trockenrückstand: 225 mg/l, Sauerstoff: 10,3 mg/l, Fe^{2+} : 0,0, Mn^{2+} : 0,0, NH_4^+ : 0,0, NO_3^- : 5,3, HPO_4^{2-} : 0,09, SO_4^{2-} : 10,5, Cl^- : 2,3, H_2SiO_3 : 4,5 (in mg/l).

⁵⁾ W. SIMON, G. H. LYSSY, P. F. SOMMER & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* 42, 1581 (1959).

der Elektroden keine wesentliche Verkleinerung der Asymmetriepotentiale festzustellen¹³⁾.

3.2. *Elektrischer Widerstand*: Teilweise liegt eine deutliche Abhängigkeit der Membranwiderstände von der Wässerungsdauer vor (Tab. 2). Nach den Angaben von PERLEY¹⁴⁾ ist diese Abhängigkeit für Lithiumgläser wesentlich grösser als für die entsprechenden Natriumgläser. Die Widerstandsänderungen der untersuchten Gläser

Tabelle 1. *Untersuchte Elektroden gläser*

Glas Nr.	Hersteller, Lieferant	Bezeichnung	Zusammensetzung [Mol-%]	Membran-dimensionen [mm]		Bemerkungen, Literatur
				äuss. Ø	Dicke	
1	CAMBRIDGE INSTRUMENT Co. LTD., London	<i>Standard-glas</i>	69 SiO ₂ , 22 Na ₂ O, 9 CaO ⁶⁾	ca. 9	0,1 ÷ 0,2	7)
2	id.	<i>Alki</i>	69 SiO ₂ , 23 Li ₂ O, 8 BaO ⁶⁾	8 ÷ 9	0,1 ÷ 0,2	
3	A. W. DIXON & Co., London	<i>C. E.</i>	SiO ₂ , Na ₂ O, CaO ⁶⁾	ca. 9	ca. 0,1	8)
4	id.	<i>H. P.</i>	SiO ₂ , Li ₂ O, BaO ⁶⁾	ca. 9	0,1 ÷ 0,2	
5	id.	<i>Typ P3581</i>	SiO ₂ , Li ₂ O, BaO ⁶⁾	ca. 7,5	ca. 0,1	
6	DORAN INSTRUMENT Co. LTD., Stroud, Glos.	<i>Alkacid</i>	SiO ₂ , Li ₂ O, BaO ⁶⁾	7 ÷ 8	ca. 0,1	9)
7	ELECTROFACT N. V., Amersfoort, Holland	<i>C</i>		ca. 7	0,1 ÷ 0,2	min. Anwendungstemp.: +40°
8	id.	<i>E</i>		ca. 7	ca. 0,1	
9	id.	<i>G</i>		ca. 7	0,1 ÷ 0,2	
10	id.	<i>L</i>		ca. 7	ca. 0,1	
11	id.	<i>V</i>		ca. 7	0,1 ÷ 0,3	
12	Prof. B. LENGYEL, Eötvös Loránd Univ., Budapest, Ungarn; lieferbar durch Metrimpex, Budapest	<i>Nr. 115</i> ¹⁰⁾	63,0 SiO ₂ ; 2,0 UO ₃ ; 30,0 Li ₂ O; 5,0 BaO ¹⁰⁾	ca. 9	0,1 ÷ 0,2	stossfest ¹²⁾
13	id.		68 SiO ₂ , 24 Li ₂ O, 8 BaO ¹¹⁾	ca. 9	0,1 ÷ 0,2	
14	JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Mainz	<i>H</i>		9 ÷ 10	0,1 ÷ 0,6	
15	id.	<i>U</i>		9 ÷ 10	0,1 ÷ 0,2	12)
16	id.	<i>HT</i>		9 ÷ 10	0,1 ÷ 0,2	
17	id.	<i>HA</i>		9 ÷ 10	0,1 ÷ 0,2	

⁶⁾ Privatmitteilung der Herstellerfirma.

⁷⁾ Instructions for the Use of the Cambridge «Alki» Glass Electrode, S. 500/0.56 (CAMBRIDGE INSTRUMENT Co. LTD., London).

⁸⁾ Spezialanfertigung für die Firma W. G. PYE & Co. LTD., Cambridge, England.

⁹⁾ DORAN pH Electrodes, *List 117* (DORAN INSTRUMENT Co. LTD., Stroud, Glos.).

¹⁰⁾ B. LENGYEL & F. TILL, Egypt. J. Chemistry 7, 99 (1958).

¹¹⁾ B. LENGYEL, B. CSÁKVÁRI, F. TILL & Z. BOKSAY, Magyar Kémikusok Lapja 9, 265 (1954).

¹²⁾ Jenaer Glaselektroden, *256d VIII/59 mP* (JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Mainz).

¹³⁾ L. KRATZ, Die Glaselektrode und ihre Anwendungen, Frankfurt a. Main, 1950, S. 110.

¹⁴⁾ G. A. PERLEY, Analyt. Chemistry 27, 394 (1949).

Tabelle 2. Zusammenstellung der Messergebnisse
Temperatur: 25°

Glas Nr.	Asymmetrie- potential [mV]	Wider- stand [M Ω]	Elek- troden- funktion [mV/pH]	Abweichungen von idealer Elektrodenfunktion [pH]			Potential- gang in 1,0N NaOH [mV/2 Std.]	Wässe- rungs- dauer [Tage]
				0,1 N NaOH	1,0N NaOH			
					Erster Wert	Min. Wert		
1	+ 2	86	59,2	+0,62	+1,95	+1,95	+ 3,3 A	6
	+ 2	86	59,2	+0,72	+2,14	+2,14	+ 3,5 C	28
	+ 1	88	59,3	+0,80	+2,29	+2,29	+ 3,3 AF	84
2	+ 6	582	59,2	+0,03	+0,20	+0,15	- 2,1 FD	6
	+ 4	556	59,1	+0,06	+0,28	+0,19	- 4,7 D	28
	- 1	567	59,3	+0,07	+0,38	+0,24	- 7,2 F	84
3	+ 2	31	59,2	+0,70	+2,12	+2,12	+ 5,2 A	6
	+ 1	33	59,1	+0,93	+2,46	+2,46	+ 5,3 C	28
	0	33	59,1	+1,04	+2,62	+2,62	+ 5,3 C	84
4	+ 9	202	59,1	+0,05	+0,33	+0,32	+ 8,3 FA	6
	+ 7	230	59,2	+0,07	+0,31	+0,24	- 3,5 D	28
	+ 3	235	59,2	+0,08	+0,69	+0,37	-19,1 D	84
5	+ 3	284	59,1	+0,06	+0,38	+0,22	- 9,9 D	6
	+ 9	259	59,0	+0,10	+0,51	+0,28	-13,7 B	28
	+ 5	284	59,1	+0,11	+0,67	+0,39	-15,9 D	84
6	+ 6	231	59,2	+0,04	+0,32	+0,21	- 6,2 D	6
	+ 8	192	59,2	+0,08	+0,31	+0,22	- 5,0 D	28
	+ 5	178	59,3	+0,09	+0,66	+0,40	-15,1 D	84
7	0	89	58,6	+0,79	+2,16	+2,16	+ 2,3 C	6
	+ 1	91	58,9	+0,81	+2,23	+2,23	+ 4,4 C	28
	- 1	93	59,0	+0,85	+2,31	+2,31	+ 4,8 C	84
[8*)	-39	1533	53,4	+1,96	+3,57	+3,56	+17,6 F	6
	-37	1536	56,3	+1,59	+2,91	+2,91	+27,3 A	28
	-52	1627	56,3	+1,46	+2,70	+2,70	+23,3 A	84
9	- 2	112	58,6	+0,17	+0,58	+0,44	- 7,9 D	6
	- 2	114	58,7	+0,22	+0,67	+0,55	- 6,9 D	28
	- 4	131	58,9	+0,23	+0,68	+0,56	- 7,1 D	84
10	- 4	230	57,9	+0,33	+0,79	+0,68	- 5,9 D	6
	- 3	207	58,6	+0,23	+0,59	+0,52	- 3,9 D	28
	- 7	248	58,6	+0,18	+0,57	+0,45	- 6,6 D	84
11	- 2	31	58,9	+0,42	+1,28	+1,25	+ 0,5 F	6
	+ 1	33	59,1	+0,50	+1,41	+1,39	- 0,7 D	28
	- 2	44	59,0	+0,53	+1,49	+1,48	+ 0,1 D	84
12	0	12	59,1	+0,43	+1,47	+1,35	- 6,9 D	6
	+ 1	15	59,3	+0,69	+1,96	+1,78	-11,1 B	28
	+ 2	18	59,2	+0,86	+2,26	+2,09	-10,2 B	84

*) Entsprechend einer Privatmitteilung der Firma ELECTROFACT N. V., Amersfoort, H \ddot{u} lland, betr \ddot{a} gt die minimale Anwendungstemperatur der Elektroden aus diesem Glase +40°, so dass die vorliegenden, bei 25° ermittelten Messergebnisse dementsprechend zu bewerten sind.

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Glas Nr.	Asymmetrie- potential [mV]	Wider- stand [M Ω]	Elek- troden- funktion [mV/pH]	Abweichungen von idealer Elektrodenfunktion [pH]			Potential- gang in 1,0N NaOH [mV/2 Std.]	Wässe- rungs- dauer [Tage]
				0,1N NaOH	1,0N NaOH			
					Erster Wert	Min. Wert		
13	+ 2	416	59,2	+ 0,10	+ 0,43	+ 0,40	+ 2,2 F	6
	0	494	59,0	+ 0,14	+ 0,49	+ 0,40	- 4,9 D	28
	+ 1	586	59,2	+ 0,14	+ 0,58	+ 0,42	- 9,9 B	84
14	+ 3	103	59,1	+ 0,74	+ 2,10	+ 2,10	+ 3,1 C	6
	+ 2	105	59,1	+ 0,84	+ 2,30	+ 2,30	+ 3,5 C	28
	+ 2	108	59,2	+ 0,83	+ 2,42	+ 2,42	+ 3,9 C	84
15	- 1	21	59,0	+ 0,26	+ 0,74	+ 0,70	+ 0,9 F	6
	- 1	30	59,3	+ 0,33	+ 0,81	+ 0,74	- 4,1 D	28
	- 2	45	59,2	+ 0,34	+ 0,88	+ 0,77	- 6,3 D	84
16	- 3	781	58,7	+ 0,91	+ 2,22	+ 2,22	+ 17,7 A	6
	- 3	794	59,2	+ 0,87	+ 2,18	+ 2,18	+ 14,7 A	28
	- 3	817	59,1	+ 0,86	+ 2,22	+ 2,22	+ 10,5 A	84
17	- 3	267	59,1	+ 0,06	+ 0,25	+ 0,18	- 3,7 D	6
	- 2	289	59,3	+ 0,11	+ 0,29	+ 0,20	- 5,1 D	28
	- 3	333	59,2	+ 0,10	+ 0,32	+ 0,22	- 6,0 D	84
Standardfehler (95% Sicherheit)			0,3	0,04	0,05	0,05		

Anmerkungen zu Tabelle 2: a) Da die Bestimmung der in Kolonne 6 aufgeführten Alkalifehler (erster Wert) frühestens 3 und spätestens 7 Min. nach dem Eintauchen der Glaselektroden in das Messgut erfolgte, wurde der Potentialgang (Kolonne 8) während der ersten, maximal 7 Min. nicht erfasst. Die in der zweitletzten Kolonne angegebenen Zahlen sind diejenigen Potentialänderungen, welche 2 Std. nach dem Eintauchen der Glaselektroden in 1,0N Natronlauge relativ zum Anfangswert ermittelt wurden. Die Buchstaben charakterisieren die während dieser Zeitperiode beobachteten Potentialänderungen. Dabei bedeuten:

A: Potential wird fortwährend positiver.

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 die beiden zur Messung gelangten Elektroden desselben Glases nicht den gleichen Potentialgang aufwiesen.

b) Alle Alkalifehler (Kolonnen 5 bis 7) sind für die Flüssigkeitspotentiale der verwendeten Referenzelektroden korrigiert (vgl. Teil I²).

c) Die Gläser wurden, mit Ausnahme der Nr. 3, 4, 12 und 13, von den entsprechenden Firmen zu den zur Messung gelangenden Membranen verarbeitet.

hohen Alkalifehlers sind durchwegs klein. Da es sich bei diesen vermutlich um Natriumgläser handelt, steht diese Beobachtung in Übereinstimmung mit den Feststellungen von PERLEY¹⁴). Bei den Gläsern kleinen Alkalifehlers ist jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und Wässerungsdauer vorhanden.

Ein Rückschluss von den angeführten Membranwiderständen auf die spezifische Leitfähigkeit der verwendeten Gläser ist infolge der Verschiedenheiten in den Membrandimensionen mit grosser Vorsicht vorzunehmen.

3.3. *Elektrodenfunktion in einem mittleren pH-Bereiche*: Die Elektrodenfunktion in einem mittleren pH-Bereiche ist entsprechend früheren Angaben²⁾ an Pufferlösungen der pH-Werte 3,56¹⁵⁾16), 6,86¹⁵⁾17) und 9,18¹⁵⁾18) bestimmt worden. Die meisten untersuchten Elektroden weisen innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethodik in diesen Medien eine theoretische Elektrodenfunktion auf¹⁹⁾.

3.4. *Alkalifehler und dessen Zeitabhängigkeit*: Aus Tab. 2 geht eindeutig hervor, dass der Alkalifehler der Glaselektroden sowohl mehr oder weniger ausgeprägt von der Wässerungsdauer (Kolonnen 5 bis 7) als auch von der Eintauchzeit ins Messgut (Kolonne 8) abhängt. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen²⁾20). Somit kann eine Korrektur für den Alkalifehler von Glaselektroden, welche lediglich die Messtemperatur und die ionale Zusammensetzung des Messgutes berücksichtigt, mit grossen Fehlern behaftet sein. In der Praxis ist eine zusätzliche Berichtigung für den Potentialgang und die Wässerungsdauer (bzw. die Vorgeschichte der Elektrode) dem Problem kaum adäquat. Ein Verzicht auf eine derartige Korrektur kann bei Elektroden mit grossem Potentialgang bzw. stark von der Wässerung abhängigem Alkalifehler zu beträchtlichen Unsicherheiten in der pH-Messung führen (vgl. Tab. 2). Immerhin sind heute schon Glaselektroden bekannt, die selbst in 1,0N Natronlauge einen Alkalifehler von rund 0,1 pH-Einheiten und einen praktisch vernachlässigbaren Potentialgang aufweisen (vgl. Teil I²⁾).

Ein Vergleich der gemessenen Alkalifehler mit veröffentlichten Angaben findet sich in Tab. 3. In Anbetracht der Tatsache, dass bei diesen Literaturdaten sowohl die Vorgeschichte als auch der Potentialgang der Glaselektroden nicht bekannt sind, eine Unsicherheit hinsichtlich der Berücksichtigung des Flüssigkeitspotentials der Referenzelektrode besteht und zudem die Messtemperatur verschieden ist, kann lediglich die Grössenordnung der Alkalifehler verglichen werden. Die Übereinstimmung der Werte ist somit befriedigend.

¹⁵⁾ R. G. BATES, *Electrometric pH Determinations*, New York & London, 1954, S. 74.

¹⁶⁾ 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).

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

¹⁸⁾ G. G. MANOV, N. J. DE LOLLIS, P. W. LINDVALL & S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 36, 543 (1946).

¹⁹⁾ Eine störende Erniedrigung der Steilheit der Elektrodenfunktion durch Kriechströme bzw. durch zu kleine Eingangsimpedanz des Nullinstrumentes (vgl. ³⁾, S. 89) ist auf Grund der gewählten Versuchsbedingungen (vgl. Teil I²⁾) ausgeschlossen. Die Messvorrichtung wurde periodisch dadurch überprüft, dass eine Messung der Spannung eines Weston-Normalelementes sowohl mit als auch ohne einen Widerstand von $10^9 \Omega$ in Serie mit der Spannungsquelle erfolgte. In keinem Falle wurde die gemessene Spannung durch den Serie-Widerstand signifikant verändert.

²⁰⁾ D. A. MACINNES & M. DOLE, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 29 (1930); W. C. GARDINER & H. L. SANDERS, *Ind. Eng. Chemistry, Anal. Ed.* 9, 274 (1937); G. A. PERLEY, *Analyt. Chemistry* 27, 559 (1949); W. H. BECK & W. F. K. WYNNE-JONES, *J. Chim. phys.* 49, C 97 (1952).

Tabelle 3. Alkalifehler einiger Elektrodengläser

Glas Nr.	Alkalifehler in pH-Einheiten		Herkunft der Daten, Bemerkungen
	$c_{\text{Na}^+} = 0,1$	$c_{\text{Na}^+} = 1,0$	
2		+ 0,22	20° 7)
		+ 0,20	diese Arbeit
12	+ 0,58	+ 1,83	25° 8)
	+ 0,43	+ 1,47	diese Arbeit
14	+ 0,60		20° 12)
	+ 0,74		diese Arbeit
16	+ 0,75		20° 12)
	+ 0,91		diese Arbeit
17	+ 0,04		20° 12)
	+ 0,06		diese Arbeit

Anmerkung zu Tab. 3: Die Alkalifehler, welche der Tab. 2 entnommen wurden, entsprechen den nach der ersten Wässerungsperiode ermittelten Grössen. Die für Glas Nr. 12 angegebenen Literaturdaten stellen Mittelwerte dar, welche an drei Elektroden bei einer mittleren Wässerungsdauer von etwa 14 Tagen bestimmt wurden (vgl. 5)).

Wir danken Herrn Prof. B. LENGYEL, Budapest sowie den Firmen CAMBRIDGE INSTRUMENT, Co. LTD., London, A. W. DIXON & Co., London, DORAN INSTRUMENT Co. LTD., Stroud, Glos., ELECTROFACT N. V., Amersfoort, Holland, und dem JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Mainz, für die Überlassung von Glaselektroden bzw. Elektrodengläsern.

SUMMARY

The pH response in a medium pH range, the alkaline error in 0,1N and 1,0N sodium hydroxide, the asymmetry potential, the bulb resistance and the stability of the electromotive force in 1,0N sodium hydroxide have been determined for glass electrodes, using seventeen different electrode glasses of commercially available types.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

5. Über ein neues Magnesiumarsenid: MgAs_4

von K. PIGON¹⁾

(5. XI. 60)

Die Kenntnis des Systems Magnesium-Arsen ist noch recht bescheiden. Es liegt kein Zustandsdiagramm vor, und sogar über die bis jetzt einzige bekannte Verbindung Mg_3As_2 ²⁾ gibt es widersprechende Angaben.

Nach NATTA & PASSERINI⁴⁾ besitzt das metallisch-graue Magnesiumarsenid Mg_3As_2 die Mg_3P_2 -Struktur ($D5_5$ -Typ). Diese Angaben sind heute als unrichtig er-

¹⁾ Jetzt: Lehrstuhl für physikalische Chemie, Technische Hochschule Wroclaw, Polen.

²⁾ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Magnesium [B], S. 413, Verlag Chemie, Berlin 1939; M. HANSEN & K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, S. 168, McGraw-Hill Inc., New York 1958.

³⁾ G. V. RAYNOR, The Physical Metallurgy of Magnesium and its Alloys, S. 418, Pergamon Press, London 1959.

⁴⁾ G. NATTA & L. PASSERINI, Gazz. chim. ital. 58, 541 (1928).