

64. Zur Bestimmung von Aktivitäten und Konzentrationen mit natriumempfindlichen Glaselektroden

von P. Schindler und E. Wälti

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

(22. II. 68)

Summary. The e.m.f. of the cell Ag, AgCl/NaCl solution/sodium sensitive glass electrode was measured at 25°C. In pure water as a solvent, measured activity coefficients agree with tabulated osmotically determined values; hence, the ideality of the sodium response of the glass electrode is confirmed. Choosing a Tris - Tris · HCl buffer of the constant ionic strength 0,5M as a solvent, the applicability of HARNED's rule was demonstrated. Conditions for measuring sodium ion concentrations with sodium sensitive glass electrodes are discussed.

Einleitung. – Seit ihrer Einführung durch EISENMAN *et al.* [1] werden natriumempfindliche Glaselektroden in steigendem Mass zur Bestimmung von Na⁺-Konzentrationen eingesetzt [2]. Dabei benutzt man Ketten der Art (A), deren E.M.K. bei

Referenzelektrode/Salzbrücke/Probelösung/Glaselektrode (A)

idealem Ansprechen der Glaselektrode durch die Gleichung (1) wiedergegeben wird.

$$E = E^{0*} + \frac{2,303 RT}{F} \log b \cdot f + E_j \quad (1)$$

(*b*: Na⁺-Konzentration in Mol · Liter⁻¹; *f*: molarer Aktivitätskoeffizient von Na⁺; *E_j*: Diffusionspotential zwischen Probelösung und Salzbrücke)

Messungen an Eichlösung (I) und Prüflösung (II) führen zur Differenz:

$$\begin{aligned} E_{(II)} - E_{(I)} = \Delta E &= \frac{2,303 RT}{F} \log \frac{b_{(II)}}{b_{(I)}} + \frac{2,303 RT}{F} \log \frac{f_{(II)}}{f_{(I)}} + \Delta E_j \\ &= \frac{2,303 RT}{F} \log \frac{b_{(II)}}{b_{(I)}} + Q. \quad (2) \\ \left(Q = \frac{2,303 RT}{F} \log \frac{f_{(II)}}{f_{(I)}} + \Delta E_j \right). \end{aligned}$$

Zur Auswertung von Gleichung (2) benutzt man entweder empirisch oder rechnerisch ermittelte *Q*-Werte [3], oder man versetzt Eich- und Prüflösung mit einer Inertsalzlösung konstanter Ionenstärke und behilft sich mit der Näherung *Q* = 0 [4] [5] und entsprechend mit der Gleichung (2a).

$$\log b_{(II)} = \log b_{(I)} + \frac{\Delta E}{2,303 RT/F}. \quad (2a)$$

Beide Verfahren enthalten naturgemäss gewisse Unsicherheiten, und die analytische Praxis zeigt oft signifikante Unterschiede zwischen elektrometrisch und flammen-

photometrisch ermittelten Na^+ -Konzentrationen [4] [6]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über E.M.K.-Messungen bei 25° an Ketten ohne Überführung des Typs (B), die es gestatten, mittlere Aktivitätskoeffizienten von NaCl in rein wässrigen



Lösungen und in Inertsalzlösungen konstanter Ionenstärke zu bestimmen. Dabei wurde geprüft, inwieweit ideales Ansprechen der Elektrode und Konstanz der Aktivitätskoeffizienten im Inertsalzmedium [4] [5] gewährleistet sind.

Ergebnisse und Diskussion. – 1. *Mittlere molale Aktivitätskoeffizienten von NaCl in reinem Wasser.* Mit reinem Wasser als Lösungsmittel ergibt sich die E.M.K. der Kette (B) zu

$$E = E^0 + \frac{4,606 RT}{F} \log m \gamma_{\pm}. \quad (3)$$

(m : Molalität der NaCl-Lösung; γ_{\pm} : mittlerer molaler Aktivitätskoeffizient von NaCl)

Ausgehend von einer Referenzlösung der mittleren Aktivität $a_{\pm(\text{ref})}$, lässt sich γ_{\pm} nach (4) bestimmen. In unseren Experimenten wurden $0,1007 m$ ($a_{\pm(\text{ref})} = 0,0778$ [7])

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{E - E_{(\text{ref})}}{4,606 RT/F} + \log \frac{a_{\pm(\text{ref})}}{m}. \quad (4)$$

Mittlere molale Aktivitätskoeffizienten von NaCl in reinem Wasser (25°C)

Daten in Reihenfolge (m, γ_{\pm})									
0,1361	0,754	0,3851	0,695	0,6439	0,671	0,9790	0,657	1,3363	0,656
0,1972	0,733	0,4515	0,685	0,7089	0,666	1,0135	0,657	1,4465	0,655
0,2402	0,716	0,4528	0,685	0,7656	0,663	1,0390	0,654	1,6547	0,656
0,2610	0,714	0,5129	0,679	0,7906	0,664	1,0978	0,653	2,0280	0,667
0,2999	0,708	0,5273	0,678	0,8643	0,658	1,1605	0,652	2,0965	0,668
0,3213	0,703	0,5765	0,674	0,8993	0,659	1,2687	0,655	2,1790	0,672
0,3797	0,695	0,5997	0,675	0,9161	0,658				

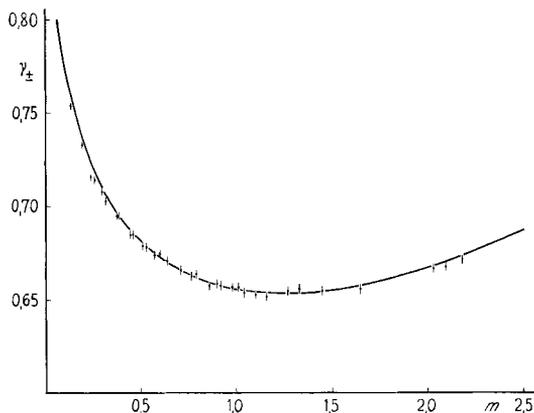


Fig. 1. *Mittlerer molaler Aktivitätskoeffizient von NaCl in reinem Wasser (25°C)*

Ausgezogene Kurve: Daten aus osmotischen Messungen [7]; $\bar{\mid}$: Daten aus E.M.K.-Messungen

und 1,4399 *m* ($a_{\pm(\text{ref})} = 0,917$ [7]) NaCl-Lösungen mit einer 3,200 *m* NaCl-Lösung titriert. Um eine unerwünschte H⁺-Funktion der Elektrode auszuschliessen, wurden alle Lösungen durch Zusatz von 122 mg Tris¹⁾ pro kg Wasser gepuffert. Die nach Gleichung (4) berechneten γ_{\pm} -Werte sind in der Tabelle aufgeführt und in Fig. 1 mit den aus osmotischen Messungen ermittelten Daten [7] verglichen.

Nach diesen Ergebnissen ist die Idealität der Elektrodenfunktion innerhalb der Messgenauigkeit gewährleistet, wie schon aus der Arbeit von LANIER [8] zu schliessen war, während STEEL [9] Abweichungen registriert, die das Zehnfache des Messfehlers übersteigen.

2. *Mittlere molare Aktivitätskoeffizienten von NaCl in Tris-Tris,HCl¹⁾-Lösungen der Ionenstärke 0,5 M.* Für ein Lösungsmittel der Zusammensetzung

$$[\text{Na}^+] = b \text{ M}; \quad [\text{TrisH}^+] = (0,500 - b) \text{ M}; \quad [\text{Tris}] = (0,500 - b) \text{ M}; \quad [\text{Cl}^-] = 0,500 \text{ M}$$

folgt für die E.M.K. von (B):

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{F} \log b(f_{\pm})^2. \quad (5)$$

(f_{\pm} : mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient von NaCl)

Die Lösung S stellt an sich eine Mischung von zwei 1:1-Elektrolyten dar (wobei der Einfluss der ungeladenen Base vernachlässigt werden kann). Nach der HARNED-Regel [10], die sich in vielen Fällen bestätigt hat, gilt für das vorliegende System:

$$\log f_{\pm} = \log f_{\pm}^0 + \alpha \cdot b \quad (f_{\pm}^0 = \lim_{b \rightarrow 0} f_{\pm}) \quad (6)$$

Aus (5) und (6) folgt

$$E = E^0 + \frac{2,303 RT}{F} \log b + \frac{4,606 RT}{F} \log f_{\pm}^0 + \frac{4,606 RT}{F} \alpha \cdot b \quad (7)$$

und

$$E - \frac{2,303 RT}{F} \log b = E^0 + \frac{4,606 RT}{F} \alpha \cdot b \quad (E^0 = E^0 + \frac{4,606 RT}{F} \log f_{\pm}^0) \quad (7a)$$

Die experimentellen Daten (Fig. 2) sind in Übereinstimmung mit Gleichung (7a), was die formale Anwendbarkeit der HARNED-Regel für das vorliegende System

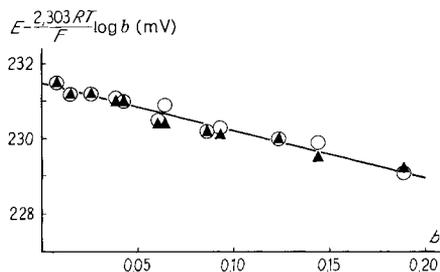


Fig. 2. *Mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient von NaCl in Tris-Tris,HCl-Lösungen der konstanten Ionenstärke 0,5 M (25° C)*

Die eingezeichnete Gerade entspricht Gleichung (7a) mit $\alpha = -0,106$

¹⁾ Tris = Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan.

beweist. (Nicht völlig auszuschliessen ist die Möglichkeit, dass sich die Säurekonstante von TrisH^+ und somit der pH-Wert der Lösung mit b ändert. Die Änderung von E^0 mit b wäre dann zum Teil als Konsequenz der H^+ -Funktion der Elektrode zu deuten.) Als Mittelwert ergibt sich

$$\alpha = -0,106 (\pm 0,021) \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{Liter.}$$

Aus (2a) und (7a) berechnet sich der Fehler, der sich aus der Vereinfachung [4] [5] $f = \text{konstant}$, respektive $\alpha = 0$ ergibt, zu

$$\% F \cong 460,6 \cdot \alpha (b_{(\text{II})} - b_{(\text{I})})$$

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. STUMM (Harvard) für wertvolle Diskussionen. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt 4469) wird für finanzielle Unterstützung gedankt.

Experimentelles. – 1. *Reagenzien.* Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (*p.a.* MERCK) wurde aus Wasser-Methanol umkristallisiert und bei $100\text{--}101^\circ$ getrocknet. HCl-Lösungen wurden gegen Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan eingestellt. NaCl (*p.a.* MERCK) wurde bei 160° getrocknet und direkt eingewogen. Alle volumetrischen Operationen wurden mit Wägebüretten ausgeführt.

2. *Apparate, Elektroden.* Es wurden BECKMAN-Elektroden (Typ 39278) benutzt, wobei die einzelnen Elektroden trotz grossen Unterschieden in Ansprechzeit und Lebensdauer zu übereinstimmenden Ergebnissen führten. Die E.M.K.-Messung erfolgte mittels eines METROHM-Kompensators E 388 (Ablesegenauigkeit $0,2 \text{ mV}$) im Ölbadthermostaten bei $25,0 \pm 0,1^\circ$. Die Probelösung wurde während der Messung durch einen schwachen Stickstoffstrom gerührt. Die Rührgeschwindigkeit hatte keinen Einfluss auf die gemessene E.M.K.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. EISENMAN, D. O. RUDIN & J. U. CASBY, *Science* **126**, 831 (1957).
- [2] G. EISENMAN (Editor), «Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations», Marcel Dekker, New York 1967.
- [3] E. W. MOORE, *J. clin. Invest.* **42**, 293 (1963).
- [4] S. M. FRIEDMANN, S. K. WONG & J. H. WALTON, *J. applied Physiol.* **78**, 950 (1963).
- [5] G. MATTOCK, *Analyst* **87**, 930 (1962).
- [6] J. M. DIAMOND, *J. Physiol.* **167**, 442 (1962).
- [7] R. A. ROBINSON & R. H. STOKES, «Electrolyte Solutions», Butterworths, London 1965.
- [8] R. D. LANIER, *J. physic. Chemistry* **69**, 2697 (1965).
- [9] B. J. STEEL, NBS Technical Note 271, p. 70–74.
- [10] H. S. HARNED & B. B. OWEN, «Physical Chemistry of Electrolytic Solutions», Reinhold, New York 1964.