

Potentiometrische Messungen an asymmetrischen calciumselektiven Membranelektroden

O. F. Schäfer

Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. **32a**, 789–790 [1977];
eingegangen am 20. Juni 1977)

Potentiometric measurements with asymmetric calcium-selective membranes using a three compartment flow-through cell were carried out. These membranes exhibited a behaviour which depended on their orientation with respect to the solutions. Whilst with one orientation of the membranes Nernstian behaviour was observed, in the opposite case considerable asymmetry potentials appeared.

Erfahrungsgemäß treten an asymmetrischen Ionenaustauschermembranen beträchtliche Asymmetriepotentiale auf. Von Liquori und Botrè^{1,2} wurden Membranen aus Polystyrolsulfonsäure und Kolloidum untersucht, deren beide Seiten unterschiedliche Festionenkonzentrationen aufwiesen. Im Kontakt mit einer NaCl-Lösung traten Asymmetriepotentiale bis zu fast 80 mV auf. Bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen auf beiden Seiten der Membran war (näherungsweise) Nernst-Verhalten an eine bestimmte Orientierung der Membran bezüglich der Lösungen gebunden.

Im folgenden wird über einige orientierende EMK-Messungen an asymmetrischen Membranen mit mobilen Gegenionen berichtet. Sie bestanden aus Calcium-Bis[di(2-äthylhexyl)phosphat] (Ionenaustauscher), n-Decanol (Solvatationsvermittler, Mediator) und Polyvinylisobutyläther (Matrix). Solche Membranen mit mobilen Gegenionen werden zweckmäßig nicht als laminare Membranen ausgebildet, da in diesem Falle mit erheblichen Diffusionspotentialen gerechnet werden muß. Die Diffusion des Ionenaustauschers läßt sich durch Zwischenschaltung einer wäßrigen Phase zwischen die beiden Membranen mit unterschiedlicher Zusammensetzung verhindern. Somit ergibt sich folgendes Phasenschema:

RE/Lösung I/Membran I/Lösung III/Membran II/
Lösung II/RE,

RE: Referenzelektrode.

Experimenteller Teil

Membranen

Membranen mit folgender Zusammensetzung wurden verwendet (in Gewichtsprozenten):

	Ca-Salz	n-Decanol	Polyäther
M1	10	20	70
M2	10	40	50
M3	15	50	35

Sonderdruckanforderungen an Dr. O. F. Schäfer, Nizzaallee 87, D-5100 Aachen.

Ihre Herstellung ist an anderer Stelle beschrieben worden³. Alle Membranen wiesen im Konzentrationsbereich von 10^{-1} – 10^{-4} M eine Elektrodensteilheit von -30 mV/pCa auf. Ihr Widerstand nahm mit zunehmendem Ionenaustauscher- und Mediatorgehalt ab.

EMK-Messungen

Die Membranen wurden in einer früher entwickelten Durchflußzelle⁴ untersucht. Dabei war das Mittelteil zur Aufnahme von zwei Membranen symmetrisch ausgebildet und außerdem mit einem Zulauf und einem Ablauf für die Lösung III ausgestattet. Zur EMK-Messung dienten ein p_H -Meter 4 (Radiometer, Kopenhagen) mit einem Eingangswiderstand von $10^{12} \Omega$ und 3,5 M-Kalomelektroden als Ableitelektroden. Der Anschluß der Membran mit dem größeren Widerstand erfolgte an den Eingang „glass“. Die Temperatur betrug 25°C .

Ergebnisse

Die folgenden Angaben erfolgen stets im Hinblick auf das oben angegebene Phasenschema. Zunächst wird die Membran in Position I und dann diejenige in Position II aufgeführt. Die Konzentrationen beziehen sich nacheinander auf die Lösungen I, III und II. Das bei gleichen Lösungen I, III und II (10^{-2} M) gemessene Asymmetriepotential (zeitabhängig 4–7 mV) wurde vorzeichenrichtig von den bei unterschiedlichen Lösungen erhaltenen EMK-Werten abgezogen, so daß sich die angegebenen Meßwerte auf eine EMK von 0 mV bei gleichen Lösungen (10^{-2} M) beziehen.

Tab. 1. EMK-Werte für die Membran-Kombinationen M1/M2 und M1/M3 in Abhängigkeit von der Ca^{++} -Konzentration der Lösungen I, III und II. Aus der Theorie erhält man nach Kielland⁵ einen Betrag von 26,3 mV.

$c_{\text{Ca}^{++}}/\text{mol l}^{-1}$	EMK/mV		Nernst-Verhalten
	M1/M2	M1/M3	
$10^{-2}/10^{-2}/10^{-2}$	0,0	0,0	—
$10^{-2}/10^{-3}/10^{-2}$	2,5	— 1,6	—
$10^{-3}/10^{-2}/10^{-3}$	1,9	— 1,3	—
$10^{-3}/10^{-3}/10^{-3}$	0,7	1,2	—
$10^{-2}/10^{-2}/10^{-3}$	—23,5	—24,0	ja
$10^{-2}/10^{-3}/10^{-3}$	—23,6	—24,4	ja
$10^{-3}/10^{-2}/10^{-2}$	8,6	38,6	nein
$10^{-3}/10^{-3}/10^{-2}$	11,9	35,1	nein

Die für die Membrankombinationen M1/M2 und M1/M3 in Abhängigkeit von der Ca^{++} -Konzentration der Lösungen I, III und II erhaltenen EMK-

Werte sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die annähernd dem Nernst-Verhalten entsprechenden Werte sind auf ± 1 mV reproduzierbar. Die anderen Werte schwanken im Laufe von Stunden um mehrere Millivolt; außerdem hängen sie von der Vorgeschichte der Membran ab. Tabelliert sind die Durchschnittswerte von jeweils drei Messungen, die am Abstand von zwei Tagen vorgenommen wurden.

Eine Betrachtung der Tab. 1 lehrt, daß an asymmetrischen Membranen mit mobilen Gegenionen ebenfalls erhebliche Asymmetriepotentiale auftreten. Dabei spielt keine Rolle, an welcher der beiden Ein-

zelmembranen die durch die Nernst-Gleichung erfaßbare Potentialdifferenz abfällt, da die gemessene EMK praktisch nicht von der Konzentration der Lösung III abhängig ist. Weiterhin wird deutlich, daß (näherungsweise) Nernst-Verhalten eine bestimmte Orientierung der beiden Einzelmembranen bezüglich der Lösungen I und II voraussetzt. Dieser Befund steht im Einklang mit den oben erwähnten, an asymmetrischen Membranen aus Polystyrolsulfonsäure und Kollodium^{1,2} gewonnenen Ergebnissen und dürfte im Hinblick auf biologische Membranen von großem Interesse sein.

¹ A. M. Liquori u. C. Botrè, Ric. Sci. **6**, 71 [1964].

² A. M. Liquori u. C. Botrè, J. Phys. Chem. **71**, 3765 [1967].

³ O. F. Schäfer, Anal. Chim. Acta **87**, 495 [1976].

⁴ O. Schäfer, Colloid Polym. Sci. **254**, 628 [1976].

⁵ J. Kielland, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1675 [1937].