

Die Charakterisierung der Gläser durch ihre elektromotorischen Eigenschaften

Von
Karl Horovitz

(Nach Versuchen mit F. Horn, J. Zimmermann und J. Schneider)

(Aus dem I. physikalischen Institut der Universität Wien)

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1925)

Untersuchungen über die elektrische Phasengrenzkraft an Gläsern in wässrigen Lösungen haben gezeigt, daß nicht allein die Wasserhaut oder Quellschicht des Glases für das elektromotorische Verhalten maßgebend sei, sondern daß auch die Zusammensetzung und der Aufbau des Glases eine bedeutende Rolle spielen. Es konnte gezeigt werden, daß Gläser, die mehrere Elektrodenfunktionen zeigen, durch ihr Verhalten in verschiedenen Ionenlösungen zu charakterisieren sind.

Welche Deutung diese Erscheinungen zu finden haben, wurde an anderer Stelle auseinandergesetzt,¹ wir wollen hier nur über Ergebnisse zusammenfassend berichten, welche zeigen, wieweit aus dem Gang der Phasengrenzkraft ein Glas zu charakterisieren ist.

Die Untersuchungsmethode war in allen Fällen die bereits von früheren Untersuchern² verwendete mit Modifikationen, die von uns angebracht wurden, um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Versuche zu erhöhen. Es wurden dünnwandige Glasgefäße (Glaskölbchen oder, wie in den Versuchen von Schneider, Zylinderrohren, die durch ein dünnwandiges Deckglas abgeschlossen wurden) mit verdünnter KCl-Lösung gefüllt und in Lösungen verschiedener Außenkonzentration eingehängt. Als Innen- und Außenableitung dienten Flüssigkeitsheber, von denen der äußere mit der betreffenden Versuchslösung gefüllt wurde.³ Als Meßinstrument wurde ein Binantenelektrometer mit einer Empfindlichkeit von 40 *cm* pro Volt und subjektiver Spiegelablesung verwendet. Die Gläser standen vor

¹ K. Horovitz, Zeitschr. f. Phys. Bd. 15, p. 368—398, 1923.

² Haber und Klemeniewicz, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 67, p. 385. 1909; R. Beutner, Die Erzeugung elektrischer Ströme in lebenden Geweben. Stuttgart, 1920; Freundlich und Rona, Berl. Ber. 1920, p. 397; W. Hughes, J. Am. Chem. Soc. 44, p. 2860; K. Horovitz, l. c.; H. Schiller, Ann. d. Phys., Bd. 74, p. 105 bis 135, 1924.

³ Bei einer Reihe von Messungen der Säure-Alkalikette von Horn wurden lediglich mit ges. KCl-Lösung gefüllte Agar-Agar-Heber verwendet.

dem Versuch zumeist längere Zeit in reinem Wasser und sodann in der Versuchslösung, um raschere Einstellung des Potentials zu erzielen.

Wir hatten seinerzeit Schott'sche Gläser zur Untersuchung verwendet, da bei diesen die Zusammensetzung wenigstens annähernd bekannt war.

Tabelle 1.

Glassorten.

	Über 100/0	Unter 100/0
59 III	Si, B, Na	AL (Mn)
397 III	Si, Na	B, Al, K (As, Mn)
16 III	Si, Na	B, AL, Ca, Zn (Mn)
1447 III	Si, B, Zn	AL, Na (As)
T 222	B, Si, K	As (Na)
0·103	Si, Pb	Na, K

Spalte 1 Schmelznummer. Spalte 2: Bestandteile über 100/0.
Spalte 3: Bestandteile unter 100/0.

Dabei zeigte es sich, daß bis auf das Glas 0·103 sämtliche Gläser Abweichungen vom Gange einer Wasserstoffkette zeigen. In der folgenden Tabelle haben wir die diesbezüglichen Werte bei Verwendung verschiedener Laugen zusammengestellt.

Am auffälligsten ist, daß nur das Glas 0·103, ein schlecht leitendes Bleiglas, die von der Theorie zu erwartenden Werte ergibt, während bei dem härtesten Jenaer Glas 59III der kleinste

Tabelle 2.

Glas	NaOH-Säure	KOH-Säure	NH ₄ OH-Säure	Säure NaOH	Säure KOH	Säure NH ₄ OH
59 III	0·039	0·196	0·269	0·046	0·134	0·243
16 III	0·314	0·503	0·500	0·309	0·549	0·432
1447	0·174	0·292	0·313	0·121	0·306	0·296
397 III	0·083	0·298	0·267	0·104	0·248	0·280
0·103	0·598	0·605		0·564	0·565	

HOH-Ketten an verschiedenen Schott'schen Gläsern (siehe Schiller, p. 132).

Wert gemessen wird. Auch Glas 16III ergibt mit KOH Werte, die von denen am Thüringer Glas und 0·103 nur mehr wenig sich unterscheiden.

Die Eigenschaften der Schott'schen Gläser sind wohlbekannt. Glas 16III ist ein borathältiges Glas, das außer Natrium auch zweiwertige Metalle enthält. Man könnte also denken, daß der Gehalt an zweiwertigen Metallen (Zn, Ca bei 16III, Pb bei 0·103) für die Ausbildung der H-Elektrode vor allem maßgebend ist. Dem widerspricht das Verhalten des Glases 1447III, das ebenfalls zweiwertige Metalle enthält. Betrachtet man das Verhalten gegenüber Na-Lösungen und anderen Metallionenlösungen, vor allem Silber, so zeigt das Glas 1447III ein völlig analoges Verhalten wie die Gläser 397III und 59III.

Man könnte aber vermuten, daß die Abweichungen der Schott'schen Gläser vom Gange einer Wasserstoffelektrode ihre Ursache darin haben, daß in diesen Gläsern, wie die vorzügliche Leitfähigkeit zeigt, die Anwesenheit der Na-Ionen die Abweichungen bewirke und daß in einem nicht leitfähigem Glase, wie 0·103, lediglich die Haber'sche Quellschicht ungestört zur Wirkung gelangt. Um diese Vermutung zu prüfen, wurden mit F. Horn Bleigläser verschiedener Zusammensetzung untersucht.

Versuche an Bleigläsern.

(Nach Versuchen von F. Horn.)

Die Gläser wurden uns von den Inwald-Glaswerken A.-G. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt und haben die nachfolgende Zusammensetzung.

Tabelle 3.
Pb-Gläser der Inwald A.-G.

Glas	SiO ₂	Na	K	PbO	Ca
Gestellröhren	55 ⁰ / ₁₀	3·70 ⁰ / ₁₀	8·50 ⁰ / ₁₀	32·47 ⁰ / ₁₀	
Kolbenglas	62·25 ⁰ / ₁₀	8·80 ⁰ / ₁₀	5·88 ⁰ / ₁₀	21·74 ⁰ / ₁₀	1·96 ⁰ / ₁₀
Ansatzröhren				ungefähr 20 ⁰ / ₁₀	
I	97·50 ⁰ / ₁₀			2·50 ⁰ / ₁₀	
II	95 ⁰ / ₁₀			5 ⁰ / ₁₀	
III	90 ⁰ / ₁₀			10 ⁰ / ₁₀	
IV	85 ⁰ / ₁₀			15 ⁰ / ₁₀	

Gestellröhren und Kolbenglas sind Gläser, wie sie in der Glühlampenfabrikation Verwendung finden, die anderen Gläser sind Probeschmelzen, die für unsere Versuche von der oben genannten Firma hergestellt wurden. Außerdem gelangte ein Bleiglas des Handels nicht bekannter Zusammensetzung zur Untersuchung.

An sämtlichen Gläsern wurde zunächst die Leitfähigkeit galvanometrisch untersucht.¹

Das Bleiglas unbekannter Zusammensetzung zeigte am Galvanometer fast gar keine Leitfähigkeit. Auch das Kolbenglas und die Gestellröhren waren schlecht leitend. Von den Probeschmelzen zeigte IV. mit 15% Pb eine geringere Leitfähigkeit. Alle anderen Gläser waren relativ gut leitfähig. Bei der einen Sorte von Opalgläsern, die wir untersuchten, wurde außerordentlich starke Oberflächenleitung auch am Galvanometer konstatiert; nur durch sorgfältiges Abflammen und Anbringen eines Isolationsringes von Schellack oder Pizein und Verwendung langer Röhren konnten Störungen durch Oberflächenleitung verhindert werden. Die Gläser waren leicht zu blasen, insbesondere die Versuchsschmelzen auch leicht angreifbar. Bevor die auf ihre Leitfähigkeit untersuchten Kölbchen zur Messung der Phasengrenzkraft verwendet wurden, blieben sie zum Ausgleich der insbesondere bei den schlecht leitenden Gläsern noch lange Zeit hindurch störend nachwirkenden Gegenspannung in destilliertem Wasser stehen, wobei Innen- und Außenlösung verbunden wurde.

Die Untersuchung der Säure-Alkalikette bei diesen Gläsern ergab gerade bei den gut leitenden Versuchsschmelzen nahezu den vollen Wert einer H-Elektrode. Bei den schlechter leitenden Gläsern wurden ebenfalls durchwegs Werte gemessen, die dem Wert der H-Elektrode nahekommen. Die immerhin noch vorhandenen Abweichungen sind zum Teil durch Diffusionspotentiale bewirkt, die, wie aus Versuchen von Horn hervorgeht, durch Agar-Agar-Heber zweifellos nicht völlig eliminiert sind. Außerdem ist bei den schlecht leitfähigen Gläsern die Änderung der Eintauchtiefe nicht ohne Einfluß. Bei Zutropfen wird gleichzeitig auch die Kapazität vergrößert, was eine scheinbare Verkleinerung des Potentials zur Folge hat.² Da auch freie Ladungen auf den Innen- und Außenwandungen der Kölbchen sitzen können, sind die Messungen leicht durch reibungselektrische Erscheinungen gestört und da zudem eine Kontrolle des Nullpunktes durch Erdung nicht möglich ist, so sind Messungen bei diesen schlecht leitenden Gläsern wesentlich ungenauer als an gut leitenden Gläsern.

Messungen reiner H-Ketten ergaben bei den schlechter leitenden Gläsern fast immer Abweichungen, die Werte der Konzentrationsketten waren gewöhnlich zu klein. Bei den gut leitenden Gläsern fanden sich mit dem Gang einer H-Elektrode nahezu übereinstimmende Werte. Versuche über die Änderung des Potentials:

¹ Siehe K. Horovitz, l. c., sowie vor allem H. Schiller, l. c.

Eine Abschätzung dieses Einflusses ergibt maximal zirka 40/10; indem man näherungsweise in die von Clausius (Mechanische Wärmetheorie, Bd. 2) gegebene Formel für Potentialübertragung an Kapazitäten beliebiger Form, die Kölbchen als Kombination von Kugel- und Zylinderkondensator einführt, findet man, daß ein Fehler von zirka 10¹⁰ durch unvollständige Potentialübertragung entstehen kann.

Bei Zusatz von Na-Ionen ergaben durchwegs nur eine ganz geringfügige Beeinflussung des Potentials, die Einstellung war schwankend, in vielen Fällen wurde ein Negativerwerden des Glases beobachtet. Derartige Störungen an Gläsern, die die H-Elektrode geben, scheint auch Trümpfer¹ beobachtet zu haben. Auch Bemerkungen Steigers² über die Reproduzierbarkeit der H-Kette zeigen, daß gerade bei den Gläsern, die die H-Elektrode ergeben, sekundäre Einflüsse eine große Rolle spielen. Schon dieser Umstand zeigt, daß die Entstehung der H-Elektrode am Glase, wie wir bereits in früheren Untersuchungen hervorgehoben haben, sekundärer Natur ist und ihre Ausbildung durch Vorgänge an der Oberfläche des Glases leicht gestört wird.

Da die Gläser außerordentlich bleireich sind, so haben wir untersucht, inwieweit an diesen Gläsern Bleikonzentrationsketten zu messen sind. Es wurde also eine Lösung bestimmter Bleiionenkonzentration vorgelegt, durch Zutropfen einer höher normalen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung die Konzentration in bekannter Weise variiert und die dabei eintretende Änderung der Phasengrenzkraft gemessen. Es wurden ein Zehntel norm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Anfangskonzentration zirka 10^{-3}) oder 1 norm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Anfangskonzentration zirka 10^{-2}) zuge-
tropft. Bei allen Gläsern zeigte sich eine außerordentlich starke Beeinflussung der Phasengrenzkraft, die aber wesentlich größer war als der Änderung der EMK einer zweiwertigen Elektrode entsprechen würde. Wenn auch, wie aus Untersuchungen an metallischen Bleielektroden bekannt,³ Diffusionspotentiale außerordentlich störend wirken, was wir ebenfalls konstatieren konnten, so war doch vor allem naheliegend anzunehmen, daß die Änderungen der elektrischen Phasengrenzkraft hauptsächlich durch Hydrolyse des Bleinitrates und somit Änderungen der H-Ionenaktivität vorgetauscht seien. Tatsächlich ergaben kolorimetrische Versuche von F. Horn, daß die Änderung des H-Exponenten in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen so beträchtlich ist, daß sie zusammen mit dem Diffusionspotential geeignet erscheint, die Änderung der elektrischen Phasengrenzkraft zu erklären. In der Tat wird auch in salpetersaurer Lösung, wo also die Hydrolyse des Bleis eine geringe Rolle spielt, nur eine geringfügige Änderung gefunden, wenn Blei zuge-
tropft wird.

Ein direkter Beweis, wieweit Bleiionen vom Glase aufgenommen werden, ist mit Hilfe radioaktiver Methoden möglich. Ich habe so in der letzten Zeit gemeinsam mit H. Leng gefunden, daß die am Glase 0·103 und am Thüringer Glas aufgenommene Menge Blei kaum ein Zehntel der gesamten Glasoberfläche bedeckt, am Glas 59III aber nicht einmal $10/0$ der Glasoberfläche zu über-

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie. 30, 106 (1924).

Dasselbst, 30, 259 (1924).

S. W. Conrad, Beiträge zum elektrochemischen Verhalten des Bleis. Göttinger Dissertation (Nernst), 1903.

decken imstande ist. Aus der Form der Adsorptionsisotherme kann man schließen, daß es sich kaum um einen Austausch von Bleiionen des Glases gegen Bleiionen der Lösung handelt, so daß in Übereinstimmung mit den hier besprochenen Versuchen zu schließen wäre, daß das Blei in den Bleigläsern nur komplex und nicht als Ion gebunden ist. Dafür spricht auch die Tatsache, daß Blei ins Glas nicht einwandert. Extrakte von Bleigläsern enthalten häufig nur so geringe Spuren Blei, daß ein quantitativer Nachweis unmöglich ist.¹

Wir sehen bereits aus diesen Versuchen, daß kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Ausbildung der H-Elektrodenfunktion besteht.

Es zeigt sich also, daß der Ionengehalt des Glases für die Ausbildung der H-Elektrode nur insofern maßgebend ist, als er die Ausbildung einer Quellschicht begünstigen kann. Leicht quellbares Glas zeigt, wie die vorliegenden Versuche beweisen, auch bei gut meßbarer Leitfähigkeit die Ausbildung einer H-Elektrode.²

Verhalten eines Kaliglases. Untersuchungen mit T222.

(Nach Versuchen von J. Zimmermann.)

In dem Schott'schen Kaliglas T222 haben wir ein Glas gefunden, das außerordentlich schlecht leitfähig ist und trotzdem ähnliche Eigenschaften wie die von uns früher untersuchten, gut leitfähigen Schott'schen Gläser aufweist. Die Zusammensetzung dieses Glases ist nach Angabe von Herrn Dr. Berger der Glaswerke Schott, Jena:

Si, B, K über 10⁰/₀,
As, Na (Spuren) unter 10⁰/₀.

Eine Prüfung der H-Elektrodenfunktion (mit HNO₃) ergab die Werte: 0·059 und 0·053 statt 0·052. Bei einem Kaliglas könnte man erwarten, daß die K-Ionen die Rolle übernehmen, die bei einem Na-Glas die Na-Ionen spielen unter der Voraussetzung, daß auch die K-Ionen im Glase ionogen gebunden werden und elektromotorisch wirksam sein können, eine Voraussetzung, die allerdings nach den Versuchen Le Blanc und Kerschbaum sowie Kraus und Darby über die Elektrolyse von Gläsern nicht erfüllt sein muß. Es sollte also der Gang in der Säure-KOH-Kette kleiner, höchstens gleich sein dem in der Säure-Na(OH)-Kette und kleiner als der Gang mit NH₄(OH).

¹ S. Hovestad, Jenaer Glas, p. 362.

² Diese Versuche wurden in der Zeit von Oktober 1922 bis März 1923 im I. Physik. Inst. d. Univ. Wien durchgeführt.

Tabelle 4.

Vorgelegt	Insges. zugetropft	Gesamt- sprung
$2 \times (40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ cm}^3 \frac{1}{2} \text{ norm. HNO}_3)$	$2 \times 15 \text{ cm}^3 \frac{1}{2} \text{ norm. KOH}$	0·178
$2 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ HNO}_3)$	$2 \times 10 \text{ KOH}$	0·230†
$3 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ HNO}_3)$	$3 \times 10 \text{ NaOH}$	0·219†
$2 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ HNO}_3)$	$2 \times 10 \text{ NaOH}$	0·185
$3 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \frac{1}{2} \text{ HNO}_3)$	$3 \times 10 \text{ NH}_3$	0·332
$3 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ HNO}_3)$	$3 \times 10 \text{ NH}_3$	0·289
$3 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ KOH})$	$3 \times 10 \text{ HNO}_3$	0·216
$3 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ KOH})$	$3 \times 10 \text{ HNO}_3$	0·225
$3 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \frac{1}{2} \text{ KOH})$	$3 \times 3 \text{ HNO}_3$	0·169††
$3 \times (45 \text{ H}_2\text{O} + 5 \text{ NaOH})$	$3 \times 10 \text{ HNO}_3$	0·220

† Siehe die zugehörigen Kurven (Fig. 1, 2).

†† Messung nicht beendet, das Kölbchen gebrochen.

In dieser Hinsicht unternommene Versuche hatten das in Tabelle 4 angeführte Ergebnis. Die mit † bezeichneten Versuche sind in den Figuren 1 und 2 graphisch dargestellt. Dabei ist auf der Abszisse die zugetropfte Menge in Kubikzentimetern, auf der Ordinate die elektromotorische Kraft in Volt aufgetragen und wie in allen späteren Figuren der der Anfangskonzentration entsprechende Potentialwert als Nullwert angenommen. Die einzelnen Werte der dargestellten Meßreihen finden sich in den zugehörigen Tabellen 5, 6.

Waren die von F. Horn untersuchten Gläser teilweise schlecht leitfähig und zeigten den vollen Wert in der Säure-Alkalikette, so ist dieses Glas (T222) zwar auch schlecht leitfähig, aber hier ist wieder eine Verkleinerung des Ganges vorhanden. Die Werte liegen wirklich bei KOH manchmal tiefer als bei NaOH. Sie müssen aber innerhalb der Versuchsfehler als nahezu gleich angesehen werden, wiewohl man entsprechend den früheren Versuchen an 59III usw. hier für NaOH größere Werte erwarten könnte. Ansonst treten hier dieselben charakteristischen Eigenschaften (deutliches Positiverwerden des Glases nach dem neutralen Punkt) wie bei den früher untersuchten schwer angreifbaren Gläsern auf.

Messungen von Na- und K-Konzentrationsketten ergaben¹ bei Verwendung von NaCl die Werte 0·034, 0·034V statt 0·0525V und entsprechend bei Verwendung von NaOH die Werte 0·059,

Die Durchführung dieser Versuche geschah wie bei Horovitz, 1.

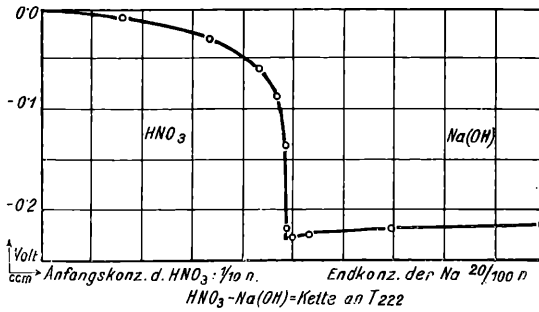


Fig. 1

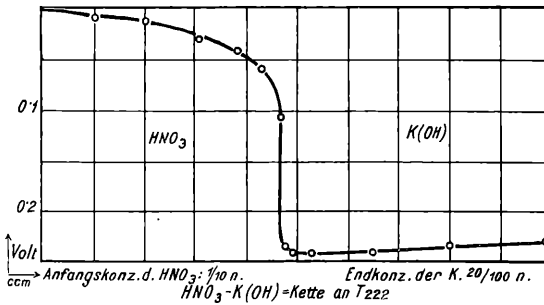


Fig. 2

Tabelle 5 zu Fig. 1.

Tabelle 6 zu Fig. 2.

Vorgel. 135 cm³ H₂O + 15 cm³ HNO₃. Vorgel. 90 cm³ H₂O + 10 cm³ HNO₃.

Zugetropfte NaOH in cm ³	Gem EMK i. V
	— 0·009
10	0·030
13	0·062
14	0·094
14 ¹ / ₂	0·137
14 ³ / ₄	0·221
15	0·228
16	0·225
21	0·223
30	0·219

Zugetropfte KOH in cm ³	Gem EMK i. V.
	— 0·006
4	0·011
6	0·029
7 ¹ / ₂	0·039
8 ¹ / ₂	0·055
9 ¹ / ₄	0·108
9 ¹ / ₂	0·234
9 ³ / ₄	0·240
10 ¹ / ₂	0·240
13	0·239
16	0·236
20	0·230

0·046, 0·043V statt 0·0525V. Bei einigen dieser Versuche stehen die Abweichungen der einzelnen gemessenen Werte der Konzentra-

Konzentrationskette zu den nach der Nernst'schen Formel berechneten Werten der EMK nicht immer im selben Verhältnis, was darin zum Ausdruck kommt, daß die als Funktion von $\lg c$ aufgetragenen Werte von EMK der Konzentrationskette nicht auf einer Geraden liegen. Die

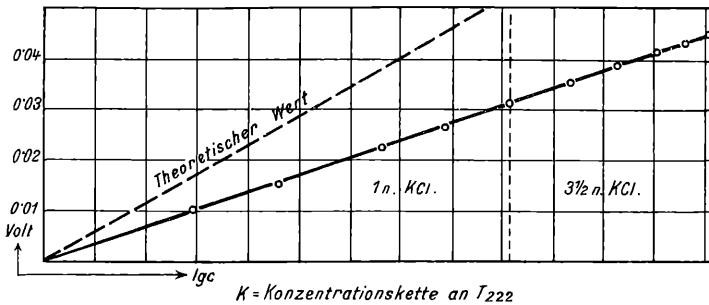


Fig. 3.

K-Konz. Kette aus T 222.

Tabelle 7.

Vorgelegt: $3 \times (40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 1 \text{ cm}^3 \text{ 1 norm. KCl})$.

Insgesamt zugetropft dreimal		Gem EMK i. V.	
1	1	1	0.000
1	1	..	0.010
3	1		0.016
5	1	0.023
1	1		0.027
10	1		0.032
10	1	+1 cm ³ 3 1/2 norm. KCl ..	0.036
10	1	+2 3 1/2 ..	0.038
10	1	+3 3 1/2 .	0.041
10	1	+4 3 1/2 ..	0.044
10	1	+5 3 1/2	0.046

Anfangskonzentration: $\frac{1}{41}$ norm.Endkonzentration: $\frac{27.5}{55}$ norm.Theoretischer Wert: 0.079₇.

Werte bei Verwendung von NaCl höherer Konzentration geben Abweichungen in demselben Maße wie die bei tiefen Konzentrationen. Versuche mit KCl ergaben die Werte 0.031, 0.032V statt 0.0525V (und 0.014V statt 0.027V bei höheren Konzentrationen), mit KOH: 0.034, 0.049, 0.046V statt 0.0525V. Auch hier traten bei den in

Lauge gemessenen Ketten Abweichungen wie bei NaCl auf, Tabelle 7 und Fig. 3 geben die einzelnen gemessenen Werte einer K-Konzentrationskette am Glase T222 mit Kaliumchlorid. Die genauere Zusammensetzung des Glases T222 ist, wie erwähnt, nicht bekannt. Aus unseren Versuchen müssen wir schließen, daß die Versuche mit K-Ketten durch Anwesenheit von H-Ionen weitgehend gestört sind, um so mehr, als, wie bereits oben erwähnt, K im Glase gewöhnlich nur wenig dissoziiert ist. (Die Untersuchung der relativen Potentiale wird erst die endgültige Klärung dieser Frage bringen können.)

Die Gläser lassen sich somit allgemein in zwei Klassen einordnen. Die eine zeigt weitgehend das nach der Haber'schen Theorie zu erwartende Verhalten: Ausbildung einer H-Elektrode, während die andere, je nach der Zusammensetzung ein durchaus individuelles Verhalten bei Messung der Phasengrenzkraft verrät. Durch Aufnahme von H—OH-Ketten sowie der relativen Potentialwerte gegen verschiedene Lösungen derselben Konzentration ist ein Glas so eindeutig zu charakterisieren, daß eine Verwechslung mit einem anderen Glas nicht möglich erscheint. Untersucht man noch die Ausbildung der einzelnen Elektrodenfunktionen in den verschiedenen Konzentrationsintervallen, so sind kaum zwei Gläser zu finden, die einander völlig gleichen. Andererseits sind diese Werte im Gegensatz zu den von uns und anderen Beobachtern festgestellten Schwankungen bei Ausbildung der H-Elektrode an den Quellschichtgläsern immer wieder leicht und sicher zu reproduzieren, wenn das Kölbchen vor dem Versuch längere Zeit in der Versuchslösung steht. (Anm. bei Korr. Als Beispiel hierfür führen wir Versuche mit 397III an, das wir in der letzten Zeit vom Glaswerk Schott erhalten haben. Wir haben aus Versuchen an diesen den Schluß gezogen, daß das Glas in seiner Zusammensetzung und Schmelzart von der vor längerer Zeit untersuchten Schmelze 397 verschieden sein müsse. Nachfrage bei Schott ergab tatsächlich, daß diese Vermutung richtig sei und das uns gelieferte Glas mit dem als Ersatz für 397III gelieferten 2919, das schwerer angreifbar ist, identisch sei.)

Da wir bereits bei den ersten Untersuchungen festgestellt hatten, daß die oben skizzierte Versuchsmethode eine Charakterisierung eines Glases ermögliche, erschien es von Interesse, auch Gläser, die nicht in Röhrenform zu erhalten sind, auf diese Weise zu untersuchen. Die im folgenden beschriebenen Versuche an Glaskombinationen mit J. Schneider zeigen, daß dies tatsächlich möglich ist.

¹ Trägt man auf der Abszisse den Logarithmus der Konzentration und auf der Ordinate die elektromotorische Kraft auf, so liegen die der Nernst'schen Formel entsprechenden Werte der elektromotorischen Kraft auf einer Geraden, ebenso aber auch die gemessenen Werte, wenn sie sich von den theoretischen für die einzelnen Konzentrationen im selben Verhältnis unterscheiden (diese Gerade wird im allgemeinen nur eine andere Neigung haben).

Untersuchung der Phasengrenzkraft von Glaskombinationen.

(Nach Versuchen von J. Schneider.)

Für die Herstellung der Glaskombinationen wurden zwei Wege eingeschlagen. Einmal wurden dünne Deckgläser an Zylinderröhren angeschmolzen oder es wurden im Gebläse Glaskölbchen, aus zwei verschiedenen Glassorten bestehend, geblasen.

Anschmelzen der Deckgläser an Zylinderröhren: An Röhren von 8 bis 16 *mm* lichter Weite, 10 *cm* Länge und 0·5 bis 1 *mm* Wandstärke wurde durch Abschleifen mit Karborundum auf einer Glasplatte das eine Ende vollständig eben gemacht und die Röhre mit Asbestpapier am oberen Ende verhüllt, in ein Stativ derart eingespannt, daß sie leicht gehoben und gesenkt werden konnte. Das anzuschmelzende Deckglas von zirka 0·05 bis 0·1 *mm* Dicke wurde in einem elektrischen Tiegelofen¹ langsam angewärmt, das Rohr von oben eingesenkt und sobald die Gläser weich zu werden begannen, die Röhre mit leisem Druck auf das Deckglas aufgesetzt. Man läßt die Röhre im Ofen langsam auskühlen, um die besonders beim Zusammenschmelzen zweier verschiedener Glassorten auftretenden Spannungen zu verringern.

Da Deckgläser aus den von uns bereits untersuchten Schott'schen Gläsern 397III, 59III und 16III nicht zu erhalten waren, haben wir dünnwandige Kölbchen von zirka 10 *cm* Durchmesser aufgeblasen und aus diesen dünne Stücke entsprechender Größe herausgebrochen, die zunächst durch Erwärmen flach gemacht wurden, worauf sie, wie oben angegeben, an die Röhren angeschmolzen wurden. Als Unterlage für die Deckgläser im Ofen kann weder Metall noch Porzellan verwendet werden, da das Deckglas an beide fest anschmilzt. Am besten sind Eternitscheiben geeignet.

Von den drei oben erwähnten Schott'schen Gläsern ließ sich 397III leicht, 16III bei vorsichtigem Abkühlen mit Thüringer Glas kombinieren. Dagegen war es unmöglich, 59III auch bei ganz langsamer Abkühlung mit Thüringer Glas zu kombinieren. 59III konnte mit 16III kombiniert werden.²

Herstellung der Kölbchenkombination:³ Um Glaskölbchen aus zwei Glassorten zu blasen, wird ein Tropfen der Glassorte, die leichter schmelzbar ist, auf das erhitzte offene Rohrende der anderen Sorte gebracht und der Tropfen, in dem beide Glassorten leicht zu unterscheiden sind, auf Weißglut gebracht und aufgeblasen. Bei großen Schmelzpunktdifferenzen, wird getrachtet, mit der Spitze der Flamme die schwerer schmelzbare Sorte höher zu erhitzen

¹ Der Ofen wurde nach der von Le Blanc gegebenen Vorschrift hergestellt, doch wurde für höhere Temperaturen Zekas' Heizband verwendet.

² Bekanntlich wird auch im sogenannten Schott'schen Verbundglas 59III und 16III kombiniert (s. H. Schulze, Das Glas, p. 98).

³ Herrn J. Zimmermann sei auch an dieser Stelle für seine Hilfe bei Herstellung dieser Kölbchen bestens gedankt.

oder auch, während die andere Sorte bereits zu erstarren beginnt, die schwerer schmelzbare aufzublasen. Es ist so gelungen, Kombinationen von 397III Thüringer Glas und 16III Thüringer Glas zu erhalten. 59III war auch hier unmöglich mit Thüringer Glas zu kombinieren; die Kölbchen zeigten beim Abkühlen derartige Spannungen, daß sie geradezu explosionsartig zerplatzten.

Zur Durchführung der Versuche wird das Rohr mit einem Pizeinring, in dem drei Seidenfäden zur Aufhängung des Rohres eingelassen sind, umgeben. Die Seidenfäden sind durch Paraffinringe auseinandergehalten, so daß eine Durchführung des Innenhebers leicht möglich ist. Die Füllung geschieht so, daß weder Pizeinring noch Glaswand benetzt werden; der Innenheber muß so eingehängt werden, daß er nirgends die Wand berührt, da sonst Störungen durch Oberflächenleitung auftreten.

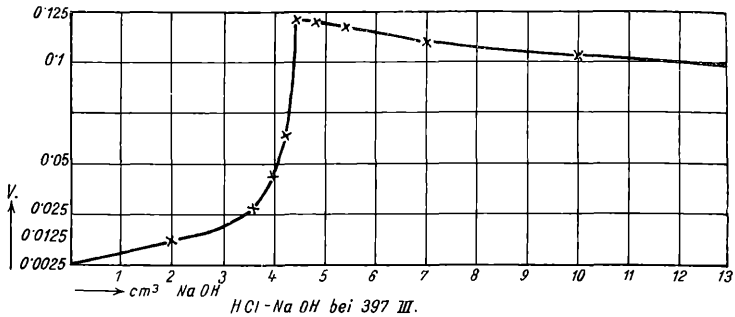


Fig. 4.

Zur Vermeidung von Isolationsstörungen muß die Röhre von Zeit zu Zeit durch Abflammen getrocknet werden.

Die jeweilige Eintauchtiefe wird durch Heben und Senken des Rohres während je eines Versuches konstant gehalten.

Untersuchungen am Galvanometer zeigten, daß die Leitfähigkeit zwar geringer war als bei den sonst verwendeten dünnwandigen Kölbchen, aber immerhin groß genug, um eine Messung zu ermöglichen.

Die Fig. 4 aus einer Kombination 397 III Deckglas--397 III Röhre zeigt, daß man für diese Form genau dieselben Kurven erhält wie für Kölbchen.

Versuche mit gewöhnlichem Deckglas, R-ThD,¹ ergeben das Verhalten einer H-Elektrode, doch waren die Werte zu klein: für HCl-NaOH: 0.45 bis 0.5V, für HCl-KOH: 0.45 bis 0.52V

¹ Wir bezeichnen im folgenden mit R die Glassorte, aus der die Röhre der Kombination besteht, mit D die zugehörige Deckglassorte, z. B.:

R...397 III } Röhre 397 III,
D } D Deckglas des Handels; die von uns hergestellten Deckgläser tragen ebenfalls ihre Bezeichnung.

Für die Kombination $\left\{ \begin{array}{l} \text{R-397III} \\ \text{D} \end{array} \right\}$ ergab sich für die Säure-Alkalikette

HCl-NaOH: 0·42 bis 0·44 V

HCl-KOH: 0·42 bis 0·44 V.

Es ist zwar eine kleinere Differenz vorhanden als bei Verwendung von Th als Röhre, doch ist offenbar die Phasengrenzkraft des Deckglases potentialbestimmend. Noch deutlicher

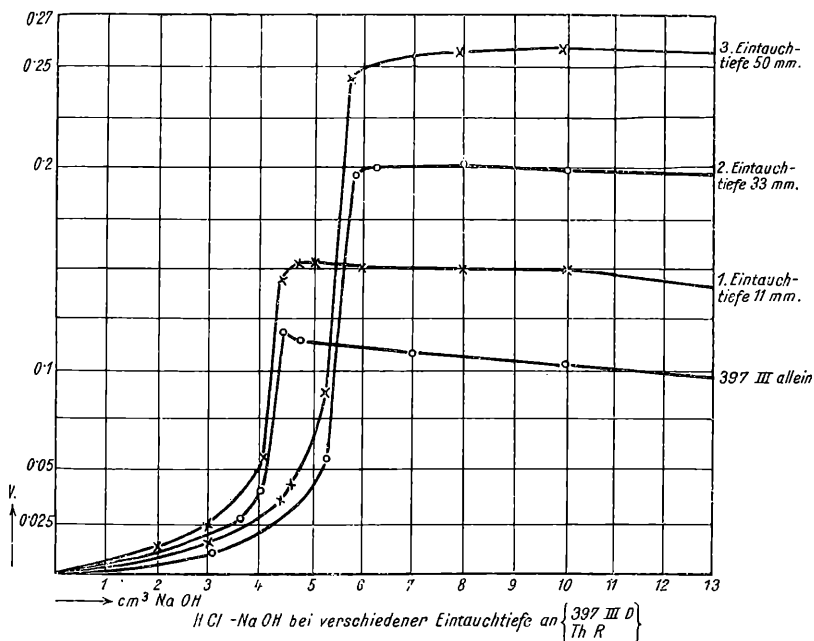


Fig. 5.

Tabelle 8.¹

HCl-NaOH	Gesamtänderung der EMK		Vers. Nr.	bei 397 III
Eintauchtiefe 11 mm	$\Delta m = 0\cdot155$	$\Delta = 0\cdot143$	62	zirka 0·12
33	$\Delta m = 0\cdot203$	$\Delta = 0\cdot2$	78	
	$\Delta m = 0\cdot244$	$\Delta = 0\cdot239$	71	
	$\Delta m = 0\cdot26$	$\Delta = 0\cdot258$	84	

HOH-Ketten in Abhängigkeit von der Eintauchtiefe der Kombination $\left\{ \begin{array}{l} \text{397 III D} \\ \text{Th R} \end{array} \right\}$.

¹ Da nach Erreichen des neutralen Punktes häufig ein Positiverwerden eintritt, ist mit Δm die maximal gemessene Potentialdifferenz bezeichnet, mit Δ die am Ende des Versuches gemessene. Ebenso in der folgenden Tabelle.

wird das, wenn 397III als Deckglas verwendet wird. Bei einem Glas 397III sind die Werte der Säure-Alkalikette:

$$\begin{aligned} \text{HCl-NaOH} & \text{ zirka } 0 \cdot 12 \text{ V (s. Fig. 4)} \\ \text{HCl-KOH} & \quad \quad 0 \quad 25 \text{ V.} \end{aligned}$$

Wird dieselbe Säure-Alkalikette an der Kombination $\left\{ \begin{array}{l} 397 \text{ III D} \\ \text{ThR} \end{array} \right\}$ gemessen, so findet man die in der folgenden Fig. 5, Tabelle 8, ersichtlichen Werte.

Man sieht, daß die Werte der Säure-Alkalikette davon abhängig sind, wie weit das Zylinderrohr in die Lösung eintaucht. Bei geringerer Eintauchtiefe ist die Potentialdifferenz der bei reinem 397III ähnlich. Wenn auch keine scharfe Spitze nach Erreichen des neutralen Punktes auftritt, so ist doch ein Positivwerden des Glases mit zunehmender NaOH-Konzentration zu beobachten. Je größer die Eintauchtiefe, desto geringer werden diese für das Verhalten von 397III charakteristischen Merkmale und die Kurve nähert sich in ihrer Gestalt der bei Thüringer Glas gemessenen. Der volle Wert der Säure-Alkalikette wird auch nicht annähernd erreicht, doch wird der bei 397III gemessene Wert erheblich überschritten. Ebenso verschwindet der für 397III charakteristische Unterschied bei der Verwendung von NaOH und KOH.² Es ist bemerkenswert, daß die Werte für KOH nicht im selben Verhältnis gesteigert werden, wie für NaOH.³ Eine mit der Kombination $\left\{ \begin{array}{l} 59 \text{ III D} \\ 16 \text{ III R} \end{array} \right\}$ durchgeführte Meßreihe ergab die in folgender Tabelle angegebenen Resultate:

Tabelle 9.

Eintauchtiefe	Gesamtänderung der EMK	Bei 16 III	Bei 59 III	Vers.-Nr.
HNO ₃ -NaOH	geringe $\Delta m = 0 \cdot 117 \quad \Delta = 0 \cdot 115$	0·234—0·315	0·024—0·042	114
	große $\Delta m = 0 \cdot 202 \quad \Delta = 0 \cdot 201$			115
HNO ₃ -KOH	große $\Delta m = 0 \cdot 208 \quad \Delta = 0 \cdot 194$	0·503—0·549	0·152—0·158	116

H-OH-Ketten der Kombination $\left\{ \begin{array}{l} 59 \text{ III D} \\ 16 \text{ III R} \end{array} \right\}$

Auch hier ist der überwiegende Einfluß des Glases 59III unverkennbar. Doch ist das Verhalten von dem des reinen 59III

¹ L. c. p. 12.

Siehe z. B. Tab. 10.

³ Für die Kombination $\left\{ \begin{array}{l} \text{ThR} \\ 397 \text{ III D} \end{array} \right\}$ 11 mm Eintauchtiefe 0·23 V } für HCl-
33 mm 0·30₃ V } KOH.

deutlich abweichend und erreicht bei großer Eintauchtiefe Werte, die dem mit 16III gemessenen näher liegen.

Während für metallische Mischelektroden, die, wie die vorliegenden Glaskombinationen, als mechanisches Gemenge aufzufassen sind, lediglich die unedlere Komponente potentialbestimmend ist, sehen wir, daß hier beide Komponenten das Potential beeinflussen. Bedenkt man, daß die Leitfähigkeit der beiden zur Verwendung gelangenden Gläser stark verschieden ist, so überlegt man sofort, daß das oben geschilderte Verhalten auftreten muß.

Jedes der beiden Gläser für sich zeigt gegen Lösungen bestimmter Zusammensetzung einen definierten Potentialwert. Werden die beiden Gläser so wie in den vorliegenden Messungen kombiniert, so ist die an dem Zylinderglas liegende Spannung über den kleinen Widerstand des Deckglases kurzgeschlossen; man mißt im wesentlichen die EMK des Deckglases.

Die Leitfähigkeit des Deckglases ist seiner Dicke entsprechend zirka zehnmal größer als die der Zylinderröhre, bei gleicher Oberfläche und gleicher spezifischer Leitfähigkeit. Wird aber durch Eintauchen der Widerstand des Zylinderglases verkleinert, so wird auch der Einfluß auf das Gesamtpotential der Kombination vergrößert.

Die Kombination wirkt so, wie Parallelschaltung zweier Elemente mit verschieden großem inneren Widerstand. Die gemessene «Klemmenspannung» ist dann gleich:

$$E = \frac{E_1 r_2 + E_2 r_1}{r_1 + r_2}$$

Hier würden E_1 und r_1 die EMK und den inneren Widerstand des einen Glases, E_2 und r_2 die entsprechenden Größen des zweiten Glases bedeuten. Man sieht, daß bei großer Verschiedenheit in den r , E ist ja von derselben Größenordnung, praktisch nur die eine EMK zur Wirkung gelangt und bei vergleichbaren r_1 und r_2 die gemessene EMK zwischen der der reinen Komponenten liegt.

Versuche an Kölbchenkombinationen ergaben ganz entsprechende Resultate, wie die folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 10.

Art der Kette	Gesamtänderung der EMK	V. Nr	Bei 397 III	Bei Th
HCl-NaOH	$\Delta m = 0.24 \Delta = 0.237$	90	zirka 0.12	zirka 0.56
KOH-HCl	$\Delta m = 0.357 = \Delta$	92	0.26	0.6
Na-Konz.Kette	$\Delta = 0.064$	91	ber. = 0.082	—
H-Konz.Kette	$\Delta = 0.036$, ber. = 0.036	90	= 0.0525	0.0525

Ketten an Kölbchenkombinationen $\left\{ \begin{array}{l} 397 \text{ III} \\ \text{Th} \end{array} \right\}$

Da im allgemeinen das Thüringer Glas beim Blasen viel dünner wird als das Glas 397III, liegen die Werte zumeist in der Richtung des Thüringer Glases verschoben. Die in der obigen Tabelle angeführten Versuche zeigen, daß immerhin der Einfluß des Glases 397III deutlich erkennbar ist.

Natürlich ist dieser Einfluß auf die EMK der Kombination nicht allein bei Aufnahme der Säure-Alkalikette, sondern auch bei Aufnahme der Einzelelektrodenfunktionen zu konstatieren. So geben

die Kombinationen $\left\{ \begin{array}{l} 397\text{III D} \\ \text{Th R} \end{array} \right\}$ nicht mehr die Na-Elektrode, sondern

gestörte Ketten, wobei die Störung wiederum von der Eintauchtiefe des Rohres abhängt. Man erhält bei zirka 1 cm Eintauchtiefe: 0·0675 (statt 0·0817) und bei zirka 3 cm Eintauchtiefe: 0·0584 (statt 0·0817).

Noch deutlicher wird dies, wenn man den Gang für die verschiedenen Elektrodenfunktionen in verschiedenen Konzentrationsintervallen aufnimmt. Wir haben gemeinsam mit Zimmermann gefunden, daß für jedes Glas und jede Ionenart eine bestimmte Konzentration in der Lösung erreicht sein muß, damit das Glas die betreffende Elektrodenfunktion zeigt. Nimmt man derartige

Ketten an Kölbchenkombinationen $\left\{ \begin{array}{l} 397\text{III} \\ \text{Th} \end{array} \right\}$ oder Kombinationen

$\left\{ \begin{array}{l} 397\text{III D} \\ \text{Th R} \end{array} \right\}$ auf, so erhält man das in Tabelle 11 zum Ausdruck kommende Bild.

Während für reines 397III von 10^{-3} n. Na aufwärts eine Na-Elektrode zu messen ist, sind bei den Kombinationen und den Mischkölbchen bis 1 n. Störungen vorhanden, die ebenso wie die HOH-Ketten mit wachsender Eintauchtiefe immer ausgeprägter werden. Eben solche Störungen treten für alle anderen Elektrodenfunktionen mit Ausnahme von H auf und das ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß in reinen H-Ionenlösungen beide Glassorten bis zu tiefen Konzentrationen herab das Verhalten einer H-Elektrode zeigen.

Vergleicht man das Verhalten der Kombinationen mit dem der Elektrodenfunktionen an einfachen Kölbchen, die nicht die reine H-Elektrode geben, so ist die Ähnlichkeit im Verhalten unverkennbar; in beiden Fällen treten Störungen durch das Vorhandensein zweier potentialbestimmender Komponenten in der festen Phase auf. Während aber die Mischelektrode bei den einfachen Kölbchen lediglich aus dem Verhalten der elektrischen Phasengrenzkraft bei wechselnder Konzentration der Außenlösung erschlossen werden konnte, ist in den Kombinationen ein mechanisches Gemenge gegeben, dessen Komponenten gemäß ihren Widerständen zur Geltung gelangen.

		$10^{-6} - 10^{-5}$	10^{-4}	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-1} - 1$
397 III rein ..	Na		0·0087	0·04	0·053	0·054	0·057
Mischkölbchen					0·03	0·032	0·04
397 III D } 11 mm Th R }					0·04	0·05	0·05
397 III D } 50 mm Th R }					0·017	0·034	0·037
397 III	K			0·014	0·035	0·046	0·050
Mischkölbchen					0·03	0·032	0·035
397 III D } 11 mm Th R }				0·022	0·038	0·044	0·052
397 III D } 50 mm Th R }					0·028	0·38	0·048
397 III rein	H	0·017	(0·06)	0·052	0·056	0·053	0·056
Mischkölbchen		0·02	0·075	0·06	0·058	0·055	0·052
397 III D } 11 mm Th R }							
397 III D } 50 mm Th R }							
397 III	Ag	0·02	0·053	0·054	0·053	0·052	0·044
Mischkölbchen			0·03	0·027	0·04	0·038	0·047
397 III D } 11 mm Th R }				0·054	0·053	0·051	0·042
397 III D } 50 mm Th R }			0·03	0·036	0·040	0·042	0·045

Konzentrationsketten in verschiedenen Konzentrationsintervallen an 397 III und Glaskombinationen. $\left\{ \begin{matrix} 397 \text{ III D} \\ \text{Th} \end{matrix} \right\}$.

Spalte 3 bis 8 gibt die für das obenstehende Konzentrationsintervall (von $10 \dots 1$ n.) gemessene Potentialänderung bei Verdünnung um je das Zehnfache.

Ist der Unterschied der Leitfähigkeit sehr groß, Eintauchtiefe minimal, so wird nur das Potential der gut leitenden Komponente gemessen, deren Elektrodenfunktion auf diese Weise, auch wenn das Glas nicht in Röhrenform erhältlich ist, gemessen werden können.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß die Untersuchung der Elektrodenfunktion der Gläser tatsächlich charakteristische Eigenschaften und individuelle Unterschiede der Glasarten zu erkennen gestattet. Allerdings nur insoweit, als die Gläser nicht im ganzen Konzentrationsbereich der H-Ionen das Verhalten einer Wasserstoffelektrode zeigen. Gläser, die nur die Wasserstoffelektrodenfunktion geben, zeigen in ihrem Verhalten bis auf ihre Leitfähigkeit bei diesen Versuchen keine weiteren Unterschiede.

Daß die Leitfähigkeit für die Ausbildung der Elektrodenfunktion nicht herangezogen werden kann, geht aus den Versuchen mit den schlecht und gut leitfähigen Bleigläsern und dem Glas T222 hervor. Die vorzüglich leitenden Gläser 59III und 397III geben Metallelektrodenfunktionen, die ebenso gut leitfähigen Probeschmelzen der Firma Inwald lediglich die Wasserstoffelektrode.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, die bereits Haber gefunden hat, daß Gläser nach längerem Ausdämpfen eine beträchtliche Verkleinerung der EMK bei Messung der Säure-Alkalikette erkennen lassen, daß andererseits Gläser, die in Autoklaven soweit erhitzt wurden, daß ihre Oberfläche makroskopisch angegriffen erschien, einen größeren Wert in der Säure-Alkalikette zeigten, könnte man schließen, daß die Angreifbarkeit des Glases für die Ausbildung der H-Elektrode maßgebend sei.

Enthält das Glas aber keine elektromotorisch wirksamen Ionen und nimmt es auch keine solchen aus der Lösung auf, dann werden die Störungen der H-Elektrode vermindert. Es ist daher denkbar, daß in diesem Falle, obwohl das Glas gar nicht als angreifbar zu bezeichnen ist, trotzdem der volle Gang der H-Elektrode gefunden wird.

Für alle die Gläser, die Alkalielektrodenfunktionen ergeben haben, ist es überdies charakteristisch, daß sie zumeist Boratgläser sind (bis auf das Glas 2814, bei welchem die näheren Angaben über Zusammensetzung nicht zu erhalten waren, von dem uns aber Herr Dr. Berger freundlichst mitteilte, daß es lediglich Spuren von Bor enthalte). Es wäre daher denkbar, daß nur diejenigen Gläser Alkalielektrodenfunktionen ergeben, die eine Lösung von Borat in Silikat darstellen.¹

Vor allem ist es auffällig, daß lediglich Na-Ketten wirklich mit der Exaktheit zu messen sind, mit der sonst nur H- und Ag-Ketten am Glase gemessen werden können. Die Befunde über elektrolytisches Leitvermögen ergaben, daß lediglich Natrium durch

¹ Auf diesen Punkt hat, wie Herr Hofrat Lecher mir freundlichst mitteilte, Herr F. Förster bereits nach unseren ersten Versuchen hingewiesen.

Elektrolyse aus dem Glas abzuschneiden sei. Daß Silber leicht auch ohne Stromdurchleitung ins Glas einwandert, ist durch die Untersuchungen von Günther-Schulze und Warburg bekannt. Experimente über Gasentwicklung bei Elektrolyse von Gläsern legen nach Rebbeck und Ferguson¹ nahe anzunehmen, daß auch H-Ionen ins Glas einwandern können. Bedenkt man andererseits, daß zweiwertige Metalle nach den Untersuchungen von Kraus und Darby nur schwierig ins Glas einwandern, so erscheinen die Resultate über den Ionenaustausch und seine Prüfung durch Elektrodenfunktion dahin zu deuten, daß bloß Elektrodenfunktionen für diejenigen Ionen zu messen sind, die auch sonst als Ionen im Verband des Glases auftreten können.

Die Ähnlichkeit im Verhalten der Kombinationen und der Gläser, die auch für sich allein Abweichungen vom Verhalten einer Wasserstoffelektrode zeigen, läßt vermuten, daß bei Gläsern ganz allgemein die Oberfläche nicht einheitlich ist, sondern daß einzelne Teile etwa Ionen aufnehmen können, während andere etwa wie die Haber'sche Quellschicht sich verhalten. Je nach dem Bruchteil der Oberfläche, den die eine oder die andere Komponente bedeckt, wird somit das Verhalten dem einer Metallelektrode oder H-Elektrode ähneln.²

Zusammenfassung.

Messungen der elektrischen Phasengrenzkraft an Bleigläsern verschiedenen Bleigehaltes und verschiedener Leitfähigkeit (F. Horn) haben gezeigt, daß alle diese Gläser das Verhalten einer H-Elektrode für den gesamten Konzentrationsbereich der H-Ionen zeigen.

An allen diesen Gläsern ergeben Zusätze von Metallkationen Änderungen der EMK, die durch Änderung der H-Ionenaktivität durch Elektrolytzusatz zu deuten sind; dies wird für Bleinitratlösungen auch durch kolorimetrische Messungen bestätigt.

Zusammen mit den Versuchen von J. Zimmermann an dem schlecht leitenden Schott'schen Glas T222 zeigen die Versuche, daß die Leitfähigkeit in keinem direkten Zusammenhang mit der Ausbildung der H-Elektrodenfunktion steht.

Die Werte der EMK der Säure-Alkalikette bei diesem Kaliglas sind bei Verwendung von KOH an Stelle von NaOH manchmal kleiner, höchstens gleich denen bei Verwendung von NaOH, während für die früher untersuchten Na-reichen Schott'schen Gläser das entgegengesetzte Verhalten gefunden wurde.

¹ J. Am. Chem. Soc., 46, p. 1991 bis 2002 (1924).

² Diese Vermutung erscheint auch durch andere Erscheinungen an der Oberfläche des Glases gestützt zu werden (s. Rebbeck und Ferguson, l. c., p. 1998).

Es werden zwei Methoden angegeben, um Glaskombinationen in einer solchen Form herzustellen (J. Schneider), daß die Messung der elektrischen Phasengrenzkraft der Kombination möglich ist: dazu werden entweder Deckgläser der einen Sorte an Röhren der anderen Glassorte im elektrischen Ofen angeschmolzen, oder Kölbchen, die aus beiden Glassorten bestehen, vor dem Gebläse geblasen.

Wird das eine Glas in so dünner Schicht verwendet, daß sein Widerstand als klein gegen den der anderen Sorte anzusehen ist, so ist nur die dünne Schicht potentialbestimmend. Es ist so möglich, auch die Elektrodenfunktionen von Gläsern, die nicht in Röhrenform erhältlich sind, zu messen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: [134_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Horovitz Karl

Artikel/Article: [Die Charakterisierung der Gläser durch ihre elektromotorischen Eigenschaften 335-354](#)