

Untersuchungen über Ionenaustausch an Gläsern

Von

Karl Horovitz und Josef Zimmermann

(Mit 7 Textfiguren)

Aus dem I. physikalischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1925)

1. Vor einiger Zeit wurde über Untersuchungen berichtet, aus denen hervorging,¹ daß verschiedene schwer angreifbare Gläser in wässerigen Lösungen das Verhalten von Metallelektroden gegenüber einer Änderung der Ionenkonzentration in der Lösung zeigen. So konnte von den Schott'schen Gläsern 59III und 397III gezeigt werden, daß ihr Verhalten dem von Natriumelektroden gleiche und daß die zinkhaltigen Gläser 16III und 1447 sich ähnlich wie Zinkelektroden verhalten. Während bis dahin die Gläser in wässerigen Lösungen nach Haber wesentlich als Wasserstoffelektroden aufzufassen waren, wurden an diesen Gläsern in Wasserstoffionenlösungen Abweichungen vom Verhalten einer H-Elektrode gefunden, wenn außer Wasserstoffionen noch andere Kationen, die das Potential des Glases beeinflussten, vorhanden waren. Vor allem zeigte sich bei Aufnahme der Säure-Alkalikette ein durchaus verschiedenes Verhalten, je nach der Art des Glases und je nach der des Kations der verwendeten Lauge. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Abweichungen in der H-OH-Kette darauf zurückgehen, daß erst eine bestimmte H-Ionenkonzentration erreicht sein müsse, bevor die Gläser als H-Elektroden fungieren und daß die Kationen der verwendeten Lauge in verschiedener Weise das Potential beeinflussen.

Die Erscheinungen wurden qualitativ als die Ausbildung von Mischelektroden an der Phasengrenze gedeutet und das Zustandekommen der gemischten festen Phase auf Ionenaustausch zurückgeführt. Dabei wurde angenommen, daß das H-Ion vor anderen Kationen nur insofern ausgezeichnet sei, als es in wässerigen Lösungen immer vorhanden ist, daß aber auch andere Kationen aus der Lösung vom Glas austauschend aufgenommen werden können. Diese Vermutung erscheint begründet, da für andere Silikate, wie Permutite und Zeolithe, ein Kationenaustausch wohlbekannt ist.² Während aber für die Zeolythe und Permutite die Menge der ausgetauschten Kationen direkt bestimmt werden kann, kann bei den

¹ S. K. Horovitz, Zs. f. Phys., Bd. 15, 1923, p. 368 bis 395,

H. Schiller, Ann. d. Phys., Bd. 74, p. 105 bis 135, 1924.

² S. Freundlich, Kapillarchemie, p. 275 sowie 279 u. f. Allerdings gelingt gerade dort nicht, H-Ionen durch Ionenaustausch in den Permutit einzuführen. S. Günther-Schulze, Die Kationenvolumina in Permutit, Zs. f. Phys., Bd. 5, 1928. 1921.)

Gläsern nur indirekt aus der Änderung der elektrischen Phasengrenzkraft auf den Verlauf des Ionenaustausches geschlossen werden.

Im folgenden werden wir zeigen, daß die Experimente unsere Vermutungen im wesentlichen bestätigen. Analoge Versuche, wie sie mit H-Ionen an den Gläsern ausgeführt wurden, lassen sich auch mit Ag-Ionen durchführen, und es zeigen sich ganz dieselben Erscheinungen wie bei den früher beschriebenen entsprechenden Wasserstoffversuchen. Es ließ sich ferner zeigen, daß für jedes Glas und für jede Ionenart bestimmte Konzentrationen erreicht werden müssen, damit das Glas eine dieser Kationenart entsprechende Elektrodenfunktion zeige.

Da aber die Deutung der Versuche am Glase durch die mangelnde Kenntnis der Zusammensetzung der Gläser erschwert wird, haben wir auch versucht, an Krystallen, deren Verhalten theoretisch wesentlich leichter zu überblicken wäre, die elektrische Phasengrenzkraft zu messen, konnten aber bis jetzt keine eindeutig reproduzierbaren Resultate erhalten. Bevor wir auf die Versuche an Gläsern näher eingehen, werden wir also kurz über einige Vorversuche an Krystallen berichten.

2. Versuchsordnung (s. Fig. 1). Die Versuchsordnung war im wesentlichen dieselbe, wie sie schon von Horovitz, Schiller und Horn verwendet wurde. Zu den Versuchen gelangten durchwegs Materialien in dünner Schicht zur Verwendung, deren eine Seite mit einer Lösung konstanter Konzentration in Kontakt war, während die andere Seite in Lösungen wechselnder Konzentration eintauchte und so die Phasengrenzkraft geändert werden konnte. Als Innenableitung diente ein mit Filtrierpapier verstopfter Heber mit gesättigtem Kaliumchlorid (*Hi* in Fig. 1), der über ein dazwischengeschaltetes Gefäß mit gesättigtem KCl die leitende Verbindung mit einer Normal-Kalomelektrode herstellte. Der Heber selbst war an einem Glasstabe an Seidenfäden isoliert aufgehängt. Als Außenableitung dient ein Hahnheber (*Ha*), der stets mit Versuchslösung gefüllt wurde und ebenfalls über eine gesättigte Kaliumchloridlösung¹ die Verbindung mit einer zweiten Normal-Kalomelektrode herstellte. Von den Elektroden führten metallische Verbindungen zu der Schaltungsvorrichtung (Quecksilberwippe), die die Versuchsordnung oder die zur Eichung des Meßinstrumentes verwendete Hilfsspannung an das Elektrometer zu legen gestattete. Bei ausgeschalteter Eichanordnung konnte das Instrument ohne Kontakt mit der Versuchsordnung an Erde gelegt werden und dadurch die Nullstellung festgehalten und überprüft werden. Die Anordnung erlaubte auch, die an das Elektrometer gelegte Versuchsordnung auf ein bestimmtes Potential zu laden. Waren nämlich durch einen Doppelbügel die Näpfe der Quecksilberwippe derart miteinander in leitender Verbindung, wie sie in Fig. 1 zu ersehen ist, so war die Innenableitung

¹ Bei den Silberversuchen mußte zwischen die gesättigte KCl-Lösung und die Versuchslösung stets gesättigte Ammoniumnitratlösung geschaltet werden.

des Kölbchens an das Elektrometer gelegt. Wurden nun gleichzeitig durch einen zweiten Bügel Napf 1 mit Napf 5 und Napf 6 mit Napf 7 verbunden, so waren Versuchsanordnung und Elektrometer mit einer Hilfsspannung in leitender Verbindung und konnten so auf ein ganz bestimmtes Potential aufgeladen werden. Bei Ausschaltung

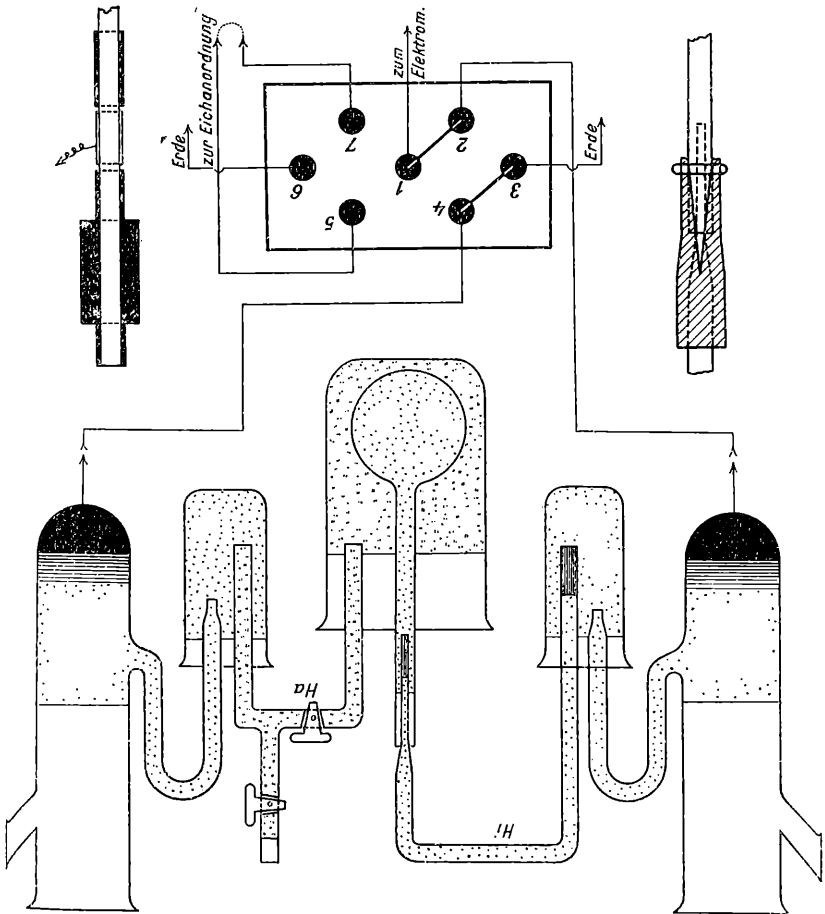


Fig. 1.

Versuchsanordnung.

der Hilfsspannung durch Abheben des zweiten Bügels fand bei gut leitenden Substanzen ein sofortiger Potentialausgleich statt und stellte sich derselbe Potentialwert ein, der vor Anlegung der Hilfsspannung vorhanden war. Bei schlecht leitenden Substanzen hingegen änderte sich dieser Potentialwert entsprechend dem langsamen Ladungsausgleich nur sehr langsam. Doch mußte hier darauf geachtet werden, daß beim Ausschalten der Hilfsspannung das Entfernen

des Bügels derart geschah, daß der Kontakt mit dem Napf 1 unterbrochen wurde, solange noch der Kontakt mit dem Napf 5 hergestellt war, da sonst elektrostatische Ladungen, die durch die Berührung mit der Hand auf den Bügel und somit auch auf das Elektrometer und die damit verbundene Versuchsanordnung gebracht worden wären, eine Änderung des Potentialwertes hätten zur Folge haben müssen. Als Meßinstrument diente ein Binantenelektrometer mit subjektiver Spiegelablesung. Die Empfindlichkeit betrug durchschnittlich 30 bis 35 *cm* pro Volt, so daß ein Drittel Millivolt leicht zu schätzen war. Zur Eichung des Instrumentes diente ein Präzisionskompensationsapparat von Hartmann und Braun mit eingebautem Normalelement und Zusatzakkumulator. Sämtliche Teile der Versuchsanordnung waren auf Paraffinunterlagen gestellt. Die Güte der Isolation wurde mittels eines Elektroskops geprüft. Die ganze Anordnung befand sich überdies auf einer 5 *mm* dicken Glasplatte, die auf geradem Blech auflag.

Die Durchführung der Versuche geschah in ganz ähnlicher Weise wie bei Horovitz.¹ Eine Lösung von bestimmter Menge und Ionenkonzentration wurde vorgelegt und die Konzentration durch Zutropfen in bestimmter Weise geändert. Die dazu verwendeten geeichten Pipetten gestatteten eine Ablesegenauigkeit von 0·01 *cm*³. Zu Versuchen, bei denen die Konzentration im Verhältnis 1/10 geändert wurden, wurden Lösungen mit den entsprechenden Konzentrationen von 10^{-k} (*k* = 0, 1 . . . 6) Normalität hergestellt und diese für mehrere gleichartige Versuche verwendet. Der Außenheber war stets, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt ist, mit Versuchslösung gleicher Ionenkonzentration gefüllt, um die Diffusion von Kaliumionen in die Versuchslösung zu verhindern.

Die Potentialänderung wurde gewöhnlich in Zeitabschnitten von zehn zu zehn Minuten verfolgt und ein Potentialwert dann als konstant angenommen, wenn er bei nicht zu großer vorheriger Änderung mindestens durch zehn Minuten gleich blieb.² Die Berechnung der im folgenden als »theoretisch« bezeichneten Werte der elektromotorischen Kraft geschah nach der für Konzentrationsketten

geltenden Formel $E = \frac{1}{n} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$, wo *c* die eingewogene Normal-

konzentration in Mol/Liter und *n* die Wertigkeit der Ionen bedeutet. Bei der Empfindlichkeit der obigen Versuchsanordnung und in den Konzentrationsintervallen, in denen die Versuche zumeist ausgeführt wurden, ist jedenfalls die Vernachlässigung eines Aktivitätsfaktors bei einwertigen Salzen gestattet. Damit in Übereinstimmung ist auch die Vernachlässigung des Temperatureinflusses, indem durchwegs mit Temperaturen von 18° gerechnet wurde. Dieser Einfluß würde maximal zirka 3% betragen.

¹ Horovitz, l. c., doch wurden zum Teil andere Konzentrationen verwendet.

² Übrigens wurde häufig die Konstanz über Stunden geprüft und nur selten eine (geringe) Änderung gefunden.

Es hat sich gezeigt, daß trotz der verwendeten gesättigten KCl-Lösung die Füllung der Außenheber, besonders bei Säureversuchen und solchen mit mehrwertigen Ionen oft von ganz außerordentlichem Einfluß war und sicherlich die Abweichungen der angeführten Messungen mit verursachte.¹

Da diese Abweichungen die Reproduzierbarkeit der Versuche auf höchstens Millivolt zulassen, haben wir es überall unterlassen, die Aktivitäten in die Formeln für die EMK einzuführen. Für die Silberversuche ist dies in dem Konzentrationsintervall, in dem die Ketten punktweise aufgenommen wurden, selbstverständlich, da die Abweichungen viel zu gering sind, um gemessen werden zu können. Anders liegt dies natürlich bei den zweiwertigen Salzen, wie Cu, Hg usw. Hier ist eine Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten erforderlich. Wir haben trotzdem eine solche Berücksichtigung vorläufig nicht durchgeführt, da Kontrollversuche: Konzentrationskettenmessung an metallischem Kupfer gezeigt hatten, daß die außerordentlich großen Abweichungen bei den Kupferkonzentrationsketten am Glas auch durch Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten nicht ohne weiteres zu deuten sind.²

3. Vorversuche mit Krystallen. Wie schon oben bemerkt, wären Austauschversuche an Krystallen aufschlußreicher als solche an Gläsern, da über die Konstitution und den chemischen Aufbau des Glases nur Vermutungen möglich sind, während bei Krystallen, sofern es sich um wohldefinierte chemische Verbindungen handelt, das ganze physikalisch-chemische Verhalten (Krystallgitteraufbau, Gitterbestandteile, Leitfähigkeit, Löslichkeit usw.) bekannt ist und man so über die Kräfte, die den Austausch regeln, Genaueres erfahren könnte. Wir haben daher Versuche über die Phasengrenzkraft am Baryt sowie am Calzit angestellt, wobei möglichst reines Krystallmaterial zur Verwendung gelangte.³

Die verwendeten Baryte stammten aus Hüttenberg in Kärnten (erdb) und Cumberland (Krystalle), die Calzite aus M. Trost bei Graz, die Doppelspate aus Island. (Die Calzite aus M. Trost enthielten einen leichten Einschlag von Eisen). Zur Messung wurden Krystallstücke bis auf eine Dicke⁴ von 0·1—0·5 mm durchbohrt, innen mit Lösung konstanter Konzentration gefüllt und die untere Fläche mit der Versuchslösung in Berührung gebracht.⁴ Bis auf die berührende Stelle war das ganze Stück in Paraffin gekleidet. Zwischen

¹ Vgl. Tab. 17. Daß bei Verwendung von ges. NH_4NO_3 -Hebern in die Versuchslösung diffundierende NH_4 -Ionen störend wirken können, geht aus Versuchen am Glase 59 III hervor. Mit diesem Glase ausgeführte Versuche mit NH_4NO_3 ergaben die Werte 0·037, 0·033 V statt 0·073 (Versuche bei Thüringerglas 0·005 V, 0·051).

² Wie insbesondere aus dem Vergleich der Messungen in Cu-Lösungen gegen die Cu-Elektrode hervorgeht.

³ Herrn Direktor Dr. H. Michel der mineralogischen Abteilung des Staatsmuseums in Wien sei an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von Mineralien gedankt, desgleichen Herrn Dr. Bräutigam von den Wiener optischen Werken Reichert für die Ausführung der Schilfe.

⁴ Zur Messung wurde ein Sphärometer verwendet.

Paraffin und Krystall befand sich eine dünne Wachsschicht, die diese besser haftet als Paraffin. Das Präparat war an drei Fäden isoliert aufgehängt.

Die Herstellung der Schlitze geschah derart, daß ein Krystall anfangs mit einem Metallbohrer vorsichtig angebohrt, in dieses Loch Karborundpulver gebracht und mittels eines an der Reibfläche vollkommen ebenen Glas-, Eisen- oder Messing- und zuletzt eines Holzstabes innen ausgeschliffen wurde. Vorerst mußte das Mineral, um eine ebene Auflage zu ermöglichen, an der Außenseite senkrecht zur Bohrriechung angeschliffen werden.

Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß vollkommen rißfreie Stücke fast nie zu erhalten sind, was man durch das Auftreten von Diffusionspotentialen zwischen Innen- und Außenlösung und manchmal auch durch das sichtbare Aufsaugen der Lösung durch den Krystall leicht feststellen kann. Selbst wenn unmittelbar nach Einsenken des Präparates in die Lösung eine Phasengrenzkraft von entsprechender Größe und zu erwartender Richtung gemessen wurde, so traten bald Störungen auf, die ein Weitermessen unmöglich machten.¹

Versuche an Gläsern.

Tabelle 1.

Glassorte	Über 100%	Unter 100%
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	Si, B, Zn	Al, Na (As)
T222	Si, B, K	As, Na

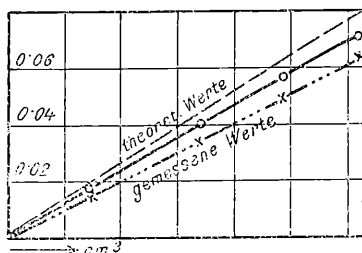
Zu den Versuchen an Gläsern wurden dieselben Glassorten wie in den früheren Versuchen verwendet, deren Elektrodenfunktionen bereits teilweise bekannt sind.

Zur Durchführung der Versuche wurden Glasrohre von 8 bis 16 cm Länge und 4 bis 7 mm lichter Weite an einem Ende zu einer dünnwandigen Kugel von 2 bis 4 cm Durchmesser aufgeblasen. Die Kölbchen tauchten in ein Becherglas mit Versuchslösung und waren innen mit Lösung konstanter Konzentration (1 n. KCl) gefüllt.

¹ Diese Versuche wurden im April 1923 durchgeführt. Es ist uns trotz wiederholten Versuchen bisher nicht gelungen, dünne Präparate von genügender Widerstandsfähigkeit für die Messung zu erhalten. Auch die maßgebenden Fabriken zur Erzeugung von Dünnschliffen erklärten sich außerstande, derartige Schlitze rißfrei herstellen zu können.

4. Silberversuche. Die von einem von uns zusammen mit Schiller angestellten Vorversuche haben es wahrscheinlich gemacht, daß Gläser in Silberlösungen Silber so weit aufnehmen, daß die Gläser sich wie reversible Silberelektroden verhalten. Diese Vermutung wurde, wie die nachfolgenden Tabellen 2 und 3 und Kurven zeigen, in vollem Umfange bestätigt. Man findet bei allen Gläsern, die eine Na-Elektrode geben, in Silberionenlösungen die Änderung der EMK mit nahezu dem vollen, nach der klassischen Theorie zu erwartenden Wert, die geringen Abweichungen nach unten bei 397III, 59III und 1447 sind, wie aus Versuchen in höheren Konzentrationen geschlossen werden kann, teilweise auf Aktivität zurückzuführen, da der Aktivitätskoeffizient bei Silber mit steigender Konzentration rasch abnimmt.¹

Die Kölbchen standen vor dem Versuch gewöhnlich einige Stunden, manchmal sogar einige Tage, in zirka $\frac{1}{10}$ norm. AgNO_3 . Vor dem Versuche wurden sie mit destilliertem Wasser abgespült



Ag = Konzentrationskette an 59III u. 16III.

Fig. 2.

Tabelle 3 zu Fig. 2.

Zugetr. AgNO_3 in cm^3	Gem. EMK i. V. 59III	Theor. Wert	Gem. EMK an 16. III
$2 \frac{10}{10} \times 3$	0.017	0.017	0.015
$1 \frac{10}{10} \times 3$	0.039	0.040	0.034
$10 \frac{10}{10} \times 3$	0.055	0.057	0.049
$20 \frac{10}{10} \times 3$	0.070	0.073	0.063

Vorgel.: $3 \times (20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + \frac{1}{10} \text{ cm}^3 \text{ 1 norm. AgNO}_3)$

Ag — Konzentrationskette an 59III.

und eine Zeitlang in der Anfangslösung stehengelassen. Es wurden insgesamt einmal $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + \frac{1}{10} \text{ cm}^3 \text{ 1 n. AgNO}_3$ -Lösung vorgelegt und 1 n. AgNO_3 zugetropft bis zur Gesamtsumme von $2 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$. Die Konzentration wurde also von $\frac{1}{201}$ n. Ag bis $\frac{20}{220}$ n. Ag erhöht,

¹ S. Lewis und Randall, Journ. Am. Chem. Soc. 43; 1132, 1921.

entsprechend einem Werte der EMK der Konzentrationskette vor, 0·073. Die Einzelwerte der EMK der Konzentrationskette sind aus den Konzentrationen berechnet, die Kurven, Fig. 2, ergeben die Änderung der EMK als Funktion des log. c. aufgetragen.

Tabelle 2.
Ag-Konzentrationsketten.

Glas	gem. E M K i. V.	Glas	gem. E M K i. V.
59 III	0·070	397 III	0·068
	0·070		0·069
	0·065		0·064
	0·066		0·069
	0·071		0·063
T ₂₂₂	0·062	16 III	0·063
	0·060		0·060
N	0·043	1447	0·062
	0·057		0·068
	0·052		0·069

Anfangskonzentration: ¹ 201.

Endkonzentration: ²⁰ 220.

Auch die Einzelwerte stimmen mit den berechneten Werten nahezu vollkommen überein. Bloß die Gläser 16III, T 222¹ und Thüringerglas zeigen deutliche Abweichungen, so daß bei ihnen nicht auf die volle Ausbildung einer Silberelektrode geschlossen werden kann. Wie rasch die Aufnahme von Silber an einem früher nicht in Ag-Lösung gestandenem Glase erfolgt, ist aus der folgenden Tabelle 4 ersichtlich. Nach einer Stunde ist die Einstellung nahezu konstant und bleibt es auch. Wird ein vorbehandeltes Kölbchen in eine Silberlösung niedrigerer Konzentration gebracht, so werden die Silberionen vom Glase wieder abgegeben, so lange, bis Gleichgewicht erreicht ist. Immerhin dauert dieser Prozeß längere Zeit, und die mit Silber vorbehandelten Kölbchen zeigen zunächst Abweichungen, die allerdings nach mehreren Versuchen mit anderen Lösungen verschwinden.

Aus den an den Gläsern 59III, 397III, 1447, 16III durchgeführten Meßreihen läßt sich das Bestehen einer Silberelektrodenfunktion in bestimmten Konzentrationsintervallen wohl mit gleicher Sicherheit erschließen, wie das einer Natriumelektrode. Man könnte

¹ Ein schlecht leitfähiges Kaliglas, dessen genauere Untersuchung an anderer Stelle veröffentlicht wird.

über den Einwand machen, daß es sich hier um wirkliche Ausfällung eines Silbersalzes (Silikates oder Borates) handle. Dadurch nehme die Glasanionenkonzentration ab und dieser Vorgang sei die eigentliche

Tabelle 4.

Zeit in Min.	Konzentration	gem. E M K i. V
	H ₂ O	0·000
0	} 20 cm ³ H ₂ O + 1/10 cm Ag NO ₃	0·201
10		0·214
		0·217
30		0·218
40		0·221
		0·222
95		0·225
115		0·225

Grundlage der scheinbaren Silberelektrode. Es wurde zur Untersuchung der Frage, inwiefern die Anionen des Glases auf die Messung von Einfluß sind, eine Silbermessung am Glase 59 III in einem Paraffingefäß aufgenommen. Sie ergab den Wert 0·070 Volt statt 0·073 Volt, so daß ein Einfluß des verwendeten Glasgefäßes nicht festgestellt werden konnte. Zur Entkräftigung der Einwände, daß während des Versuches Glas des Kölbchens in Lösung geht und die Resultate beeinflussen könne, wurden zwei Versuche mit dem Glase 59 III gemacht, bei denen das verwendete Wasser einen, beziehungsweise vierzehn Tage lang in einem Paraffingefäß mit Glashaum vom Glase 59 III in Berührung war, so daß, wenn überhaupt Glasanionen in Lösung gehen, nahezu Sättigung des Wassers an Glasanionen angenommen werden konnte. Die Versuche wurden außerdem in Paraffingefäßen durchgeführt, deren Boden mit Glashaum (59 III) bedeckt war (der eintauchende Heber war mit Paraffin verkleidet). Die erhaltenen Werte: 0·069 V, 0·069 V stimmen mit den früher erhaltenen gut überein, so daß diese Einwände dadurch entkräftet erscheinen.

5. Elektrolytgemische. Das von dem Verhalten einer H-Elektrode abweichende Verhalten der Gläser wurde als das einer Mischelektrode in einem Elektrolytgemisch gedeutet. Da in wässrigen Lösungen immer H-Ionen vorhanden sind, so wird je nach der Aufnahme von H-Ionen eine mehr oder minder große Abweichung bei der Messung von Konzentrationsketten mit anderen Kationen zu beobachten sein. Man kann das in einfacher Weise dadurch prüfen,

daß eine bestimmte Konzentration eines Ions konstant vorgegeben wird und gleichzeitig die Konzentration eines anderen Ions variiert wird. Um allerdings feststellen zu können, ob diese Störung tatsächlich durch die zugefügte Ionenart bedingt ist, muß zuerst festgestellt werden, ob das Glas in der reinen wässrigen Lösung der zu variierenden Ionenart die Elektrodenfunktion ergibt. Es war zu erwarten, daß erst von einer gewissen Konzentration an, die von Glas zu Glas und für jede Ionenart verschieden ist, das Glas die betreffende Elektrodenfunktion ergibt.

Zur Beantwortung dieser Frage wurden Versuche derart unternommen, daß Lösungen von 10^{-6} n. bis 10^0 n. hergestellt und die Potentialwerte der Gläser gegen jede dieser Lösungen gemessen wurden. Theoretisch entspricht einer Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz eine Potentialänderung von 0·0577 V (bei 18° C.), unter Vernachlässigung der Aktivitäten, was im letzten Intervall nicht mehr ganz zulässig ist. Wir erhalten dort nach Lewis für H: 0·0545; Na: 0·0525; Ag: 0·0425 und 0·0052. Tabellen 5, 6, 7; geben die erhaltenen Resultate. (Wir haben im allgemeinen keine Versuche mit höheren Konzentrationen, als der, bei der der theoretische Wert bereits sicher erreicht war, durchgeführt, zumalen die Konzentrationsintervalle, in denen die in Tabelle 2 angeführten Versuche durchgeführt wurden, meist schon höher liegen.

Wasserstoffversuche.

Tabelle 5.

H-Ketten in verschiedenen Konzentrationsintervallen.

397 III	59 III	1447	16 III	Konzentrationsverhältnis
	0·010 0·017 0·028	0·072 0·062	0·074 0·080	10^{-5} 10^{-4}
0·053	0·055 0·022	0·071	0·065	10^{-4} 10^{-3}
0·052	0·028 0·013	0·058	0·068	
0·069	0·056 0·056	0·057	0·063	10^{-3} 10^{-2}
0·056	0·057 0·050	0·064	0·061	
0·051	0·056	0·055	0·055	10^{-2} 10^{-1}
0·055	0·050	0·053	0·048	

Die hiezu verwendeten Glaskölbchen waren im allgemeinen nicht vorbehandelt, d. h., vor dem Versuche in keinerlei Elektrolyt-lösung gestanden. Als Säure wurde HNO_3 verwendet (s. Tab. 5). Ein im Konzentrationsintervall $5 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} norm. punktweise aufgenommene Konzentrationskette am Glase 59III ergab eine Gesamtpotentialdifferenz von 0.025 V statt 0.073 V

Natriumversuche.

Tabelle 6.

Na-Ketten in verschiedenen Konzentrationsintervallen.

397III	59III	1447	16. III	Konzentrations- verhältnis
0.033	+0.012	0.000	0.012	10 ⁻⁴ 10 ⁻³
0.039	-0.007	-0.007		
0.043	+0.038	+0.026		
	+0.039			
	+0.042			
	+0.041			
	+0.022			
0.041	0.054	0.043	0.013	10 ⁻³ 10 ⁻²
0.044	0.055	0.034	0.019	
0.048	0.055			
0.053	0.053			
0.054	0.053			
	0.056			
0.052	0.052	0.047	0.023	10 ⁻² 10 ⁻¹
0.052	0.055	0.047	0.024	
0.053	0.053			
0.055	0.053			
0.055	0.055	0.054	0.024	10 ⁻¹ 10 ⁰
0.057	0.055	0.054	0.026	

Die in Tabelle 6 angeführten Versuche wurden ebenfalls mit zumeist nicht vorbehandelten Kölbchen durchgeführt, und zwar mit NaNO_3 und Na_2SO_4 . Zwei Versuche an Kölbchen der Glassorte 59III, die mit Silber vorbehandelt waren, ergaben die Werte 0.073, 0.062 V statt 0.073 V. (Vorgelegte Konzentration $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 0.1 \text{ cm}^3 10^{-3} \text{ NaNO}_3$.)

Silbersversuche.

Sie verliefen ganz analog den Wasserstoff- und Natriumversuchen, nur liegt speziell bei 59III die Konzentration, bei der der theoretische Wert der EMK bereits erreicht wird, außerordentlich tief (siehe auch später), bei 16III verhältnismäßig hoch (Tab. 7). Zur

Tabelle

Ag-Konzentrationsketten in verschiedenen Konzentrationsintervallen.

397 III	59 III	1447	16. III	Konzentrationsverhältnis
0·006	0·030			10 ⁻⁶ 10 ⁻⁵
0·016	0·038			
0·056	0·060		0·031	
0·055				10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴
0·058 ₅	0·054			
0·056	0·059 ₄	0·045	0·024	
0·056	0·059 ₆	0·039		10 ⁻⁴ : 10 ⁻³
0·057 ₈				
0·055 ₄		0·058	0·042	
0·056		0·058	0·032	10 ⁻³ 10 ⁻²
0·056			0·057	
0·056			0·056	10 ⁻² 10 ⁻¹

Kontrolle wurden Versuche in gleicher Weise wie die in Tab. 3 angeführten, nur mit entsprechend tiefen Anfangskonzentrationen, durchgeführt, mit dem in Tab. 8 angeführten Ergebnis. Hierbei ist zu bemerken, daß bei den Versuchen, bei denen starke Abweichungen vom theoretischen Wert vorkommen, auch starke Abweichungen von der Geraden auftreten, die man theoretisch für die EMK als $f(\ln c)$ erhält.

Wir sehen (Tab. 5 bis 8), daß tatsächlich für die verschiedenen Konzentrationsintervalle verschiedene Werte der Konzentrationskette gemessen werden und je nach der Ionen- und der Gläserart verschiedene Mindestkonzentrationen erreicht sein müssen, damit das Glas überhaupt wie die betreffende metallische Elektrode fungiert.

Auch die punktweise Aufnahme einer Konzentrationskette in der Art, wie wir sie früher (siehe z. B. Fig. 2 der vorliegenden Arbeit und Fig. 5 der eingangs zitierten Arbeit) beschrieben haben, bestätigt diese Ergebnisse. Man erhält mit Silber am Glase 59III, ausgehend von einer Anfangskonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$: 0·021 (theor. 0·073), von 10^{-6} ausgehend: 0·056 (theor. 0·073; aber

bereits von $5 \cdot 10^{-5}$ ausgehend 0.069, von $5 \cdot 10^{-6}$ ausgehend am Glase 16III 0.013 (theor. 0.073); eine H-Kette am Glase 59III mit der Anfangskonzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ norm. aufgenommen ergab 0.025 statt 0.073.

Tabelle 8.

Ag-Konzentrationskette.

Glas	Anfangskonz.	Werte	
59III	10^{-7}	0.021	
	10^{-6}	0.056	
	$5 \cdot 10^{-6}$	}	0.050
			0.069
			0.061
16III	$5 \cdot 10^{-6}$	0.013	

Theoretischer Wert: 0.073 V.

Ergaben so die Ag-Messungen an den Gläsern 59III, 397III den berechneten Wert, so zeigt das Glas 16III in den verwendeten Konzentrationsintervallen Abweichungen, die noch größer bei T 222 und Thüringerglas sind. Aufschluß darüber geben uns die in Tab. 7 und 8 angeführten Versuche. So gibt z. B. das Glas 59III bereits in dem Konzentrationsintervall von 10^{-5} — 10^{-4} theoretische Werte, während dies beim Glas 16III erst in dem Intervall 10^{-2} — 10^{-1} der Fall ist. Bei tieferen Konzentrationen treten durchaus zu kleine Werte auf. Daraus erklärt sich wohl die Abweichung beim Glas 16III, da bei der an ihm durchgeführten Meßreihe (Fig. 2) die Anfangskonzentration 10^{-4} Mol im Liter betrug, also die zur Ausbildung der Elektrodenfunktion erforderliche Konzentration am Anfang der Meßreihe noch nicht erreicht war. Auf diese Weise ließen sich auch die Abweichungen beim Thüringer Glas¹ und dem Glase T 222 erklären, wenn wir für sie eine entsprechend hohe anfängliche Konzentration annehmen, so weit dies natürlich die Löslichkeit des Neutralsalzes zuläßt. Wir sehen also, daß beispielsweise das Verhalten der Gläser 59III und 16III gegen Silber völlig verschieden ist von dem gegen Wasserstoff, und wir werden später sehen, daß diese Eigenschaft auch in anderer Weise sich bestätigen läßt.

Diejenigen Gläser, die den größten Wert in der HOH-Kette ergeben haben, 16III und 1447, ergaben in dem ganzen hier

¹ Doch ist die Abweichung bei Thüringerglas so groß, daß hier wohl eher eine andere Ursache gedacht werden muß, umso eher, als hier die Silberwerte tiefer liegen als die entsprechenden H-Werte, während dies sonst umgekehrt ist, ebenso auch beim Glase 16III; bei 1447 liegen die Ag- und Na-Werte ungefähr gleich.

mitgeteilten Konzentrationsintervall das Verhalten einer Wasserstoffelektrode und zeigen andererseits bis zu hohen Konzentrationen in Natriumlösungen Abweichungen vom theoretischen Wert. Doch auch für Natrium am Glase 59III ist eine Mindestkonzentration von 10^{-3} norm. erforderlich, damit dieses Glas das Verhalten einer Natriumelektrode zeige. Auch hier müssen wir annehmen, daß die Abweichungen bei tieferen Konzentrationen auf die wechselseitige Beeinflussung der H- und Na-Ionen zurückzuführen sind.

Zur Beantwortung der Frage, inwieweit die Anwesenheit anderer Ionen die Elektrodenfunktion stört, wurden die Gläser 59III, 16III und 1447 auf ihre Silberelektrodenfunktion bei vorgelegter konstanter Natriumkonzentration von 10^{-2} Mol im Liter geprüft. Das Ergebnis ist in Tab. 9 a zusammengestellt.

Tabelle 9a.¹Ag-Konzentrationsketten in NaNO_3 .

59 III	1447	16 III	$\text{AgNO}_3 + 10^{-2}$ norm. NaNO_3
0.022			10^{-5} 10^{-4}
0.020			
0.050			10^{-4} 10^{-3}
0.050			
0.057	0.050		10^{-3} 10^{-2}
0.057	0.049		
	0.056	0.044	10^{-2} 10^{-0}
	0.055 ₄	0.039	
		0.049	10^{-1} 10^{-0}
		0.041	

Theoretischer Wert: 0.0577 V

Wurde die Natriumionenkonzentration um eine Zehnerpotenz (10^{-1} norm. Na) erhöht, so ergaben die Gläser 59III und 16III die Werte der Tabelle 9 b. Schließlich wurde noch der Einfluß der Wasserstoffionen in der Weise untersucht, daß 20 cm^3 10^{-3} norm. $\text{HNO}_3 + \frac{1}{10} \text{ cm}^3$ 10^{-2} norm. AgNO_3 vorgelegt und in der früher angegebenen Weise 10^{-2} norm. AgNO_3 zugetropft wurde. Es ergab sich beim Glase 59III ein zu kleiner Wert von 0.045 statt 0.073 V, während bei einem Versuch, bei dem die Normalität der verwendeten Silberlösung um eine Zehnerpotenz höher war, also 20 cm^3 10^{-3} norm. $\text{HNO}_3 + \frac{1}{10} \text{ cm}^3$

¹ Die Na-Konzentration ist überall konstant 10^{-2} n., die letzte Spalte gibt das Konzentrationsverhältnis für die Ag-Ionen.

Tabelle 9 b.¹Ag-Konzentrationsketten in NaNO_3 .

39 III	16 III	$\text{AgNO}_3 + 10^{-1}$ norm. NaNO_3
0·047		10^{-3} 10^{-2}
0·057	0·035	10^{-2} 10^{-1}

10^{-1} norm. AgNO_3 vorgelegt und 10^{-1} norm. AgNO_3 -Lösung zutropft wurde, in guter Übereinstimmung mit den früheren Silberversuchen der Wert 0·069 gefunden wurde.

Ebenso zeigte die Aufnahme von Wasserstoffkonzentrationsketten in NaNO_3 Abweichungen vom Werte einer H-Kette, die mit steigender Na-Konzentration und fallender H-Konzentration größer werden (Tab. 10).² Charakteristisch ist das Verhalten des Glases 59 III, das bereits in 10^{-4} norm. Ag-Lösung auch bei einer Konzentration von

Tabelle 10.

Konzentrationsketten in HNO_3 — NaNO_3 -Gemischen.

59 III	1447	16 III	Konzentrationsverhältnis	59 III	1447
0·008	0·024	0·062	10^{-5} 10^{-4}		
0·005	0·027	0·046			
0·013	0·044	0·056	10^{-4} 10^{-3}		
0·015	0·040	0·053			
0·024	0·046	0·054	10^{-3} 10^{-2}	0·018	0·035
0·029	0·045	0·053		0·019	0·037
0·043	0·048	0·051	10^{-2} 10^{-1}	0·030	0·043
0·040	0·049	0·050		0·027	0·043
0·049	0·049	0·052	10^{-1} 100	0·035	0·045
0·049	0·052	0·051		0·035	0·045
10^{-2} $\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$ ¹				10^{-1} norm. $\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$	

¹ Siehe Anm. 1 vorige Seite.

² Wir haben als niedrigste Konzentration die gewählt, bei der in rein wässriger Lösung noch gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert zu finden war, um den Unterschied zwischen den Werten in reiner und gemischter Lösung besser hervortreten zu lassen.

10^{-2} Natrium nahezu das Verhalten einer Silberelektrode zeigt, während das gleiche Glas noch bis 1 norm. HNO_3 bei Natriumzusatz beträchtliche Abweichungen erkennen läßt. Die gegenseitige Beeinflussung von Natrium und Wasserstoff findet man natürlich auch, wenn man Na-Konzentrationsketten in saurer Lösung aufnimmt. Wir haben der Vollständigkeit halber die diesbezüglichen Messungen von H. Schiller in Tab. 11 aufgenommen.

Wieder ist die Beeinflussung durch Na beim Glase 59III eine wesentlich stärkere als beim Glase 16III, dessen H-Ketten selbst zu tiefen H-Ionenkonzentrationen hinunter, auch in Lösungen von 10^{-1} n. an Natrium nahezu ungestört bleiben. Die entsprechenden Versuche: Na-Ketten in H (Schiller) zeigen umgekehrt,

Tabelle 11.

Na-Konzentrationsketten in saurer Lösung.

Säure- konzentration	59 III	397 III	1447	
10^{-5} n	0·0527	0·0497	0·0493	0·0470
10^{-4} n	0·0483 0·0487	0·0435	0·0357	0·0345
10^{-3} n	0·0395 0·0385	0·0300 0·0317	0·0207	0·0198

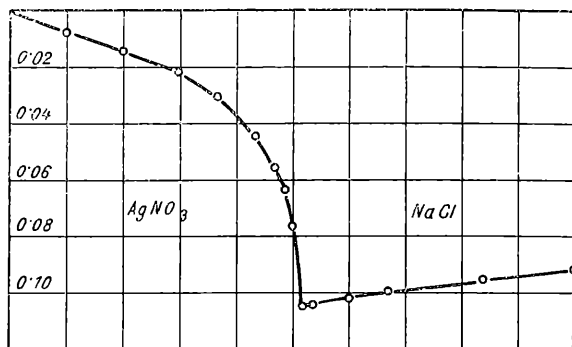
daß beim Glase 59III noch in relativ hoher H-Ionenkonzentration Na-Ketten gemessen werden können, während dies beim Glase 1447 nicht mehr der Fall ist. Das Glas 16III zeigt bereits in neutraler Lösung, wie bekannt, Abweichungen vom Verhalten einer Na-Elektrode. Hier also ist der Einfluß der H-Ionen am stärksten, und erst in alkalischer Lösung, also in tiefen H-Ionenkonzentrationen, ist es möglich, wie der eine von uns gefunden hat, Na-Konzentrationsketten zu messen.

6. Ag-Cl-Ketten. Aus den bisherigen Versuchen folgt tatsächlich, daß die Beeinflussung der Konzentrationsketten durch einen für das betreffende Glas wirksamen Elektrolytzusatz in ebenderselben Weise für H und Ag erfolgt. Es war daher naheliegend, die H-OH-Ketten entsprechenden Ag-Cl-Ketten zu messen.

Es ist zu erwarten, daß analog der Neutralisation der Säure durch Lauge bei Ausfällen des Silbers durch ein Chlorid zunächst das Glas das Verhalten einer Ag-Elektrode zeigt, also negativer wird; bei fallender Ag-Ionenkonzentration und steigender Chloridkonzentration wird je nach dem in dem Chlorid enthaltenen Kation entweder ein Positiverwerden erfolgen oder aber, sobald die Silberkonzentration so tief ist, daß sie das Potential nicht mehr bestimmt, ein Konstantbleiben eintreten.

Die Versuche wurden analog den H-OH-Ketten durchgeführt, es wurde also eine zirka $1/_{50}$ norm. AgNO_3 -Lösung vorgelegt und $1/_{16}$ norm. MCl zutropft. Beim Zutropfen wurden die Kölbchen

gehoben und kräftig gerührt, um ein Absetzen des Niederschlages zu erzielen. Trotzdem überziehen sich die Gläser mit einem Flaum von AgCl Partikeln, was aber für die Versuche belanglos ist, wie



Ag-Na = Kette an 59 III.

Fig. 3.

Tabelle 12 zu Fig. 3.

Vorgel.: $60\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O} + 15\text{ cm}^3\text{ } \frac{1}{10}\text{ norm. AgNO}_3$.

$AgNO_3$.

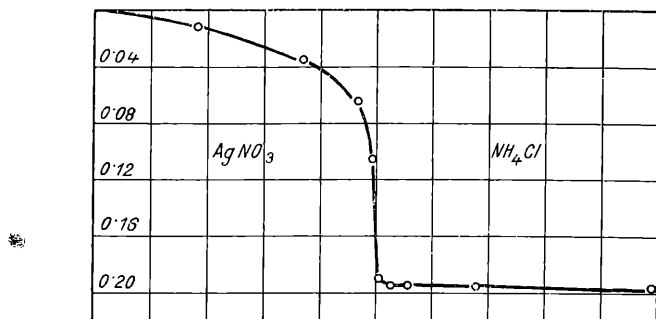
Zugetr.: $\frac{1}{10}\text{ norm. NaCl}$.

Zugetr. NaCl in cm^3	E. M. K. i. V.
1	-0.001
3	-0.006
6	-0.012
9	-0.021
11	-0.030
13	-0.044
14	-0.055
$14\frac{1}{2}$	-0.063
15	-0.076
15^1	-0.104
16	-0.104
18	-0.102
20	-0.100
	-0.097
30	-0.095

Ag-Na-Kette an 59III.

sich auch daraus ergab, daß nach Abwaschen des Kölbchens mit Ammoniak der Potentialwert um kaum ein Millivolt geändert war.

Die folgenden Versuche (Fig. 3 bis 6) zeigen, daß unsere Vermutungen voll erfüllt werden. Betrachten wir zunächst die Versuche



$Ag-NH_4$ -Kette an 59 III.

Fig. 4.

Tabelle 14 zu Fig. 4.

Vorgelegt: $40\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O} + 10\text{ cm}^3\text{ } \frac{1}{10}\text{ norm. AgNO}_3$

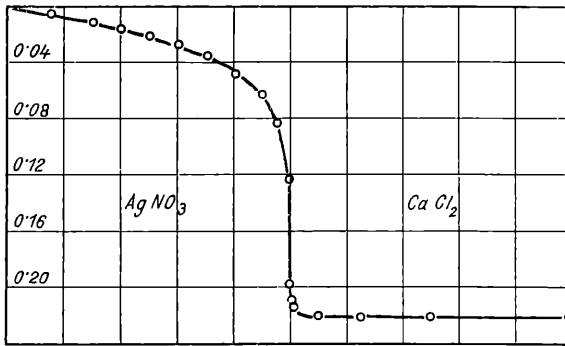
Zugeotr.: $0.125\text{ norm. NH}_4\text{Cl}$.

cm^3	E. M. K. i. V.
	-0.013
6	-0.036
$7\frac{1}{2}$	-0.065
8	-0.107
$8\frac{1}{4}$	-0.193
$8\frac{1}{2}$	-0.195
9	-0.196
11	-0.197
16	-0.198

$Ag-NH_4$ -Kette an 59 III.

an 59 III, so sehen wir, daß bei Verwendung von $NaCl$ der »Sprung« bedeutend kleiner ist, als bei Verwendung von NH_4Cl oder $CaCl_2$: $AgNO_3-NaCl$ 0.104, 0.105, $AgNO_3-NH_4, Cl$ 0.214, $AgNO_3-CaCl_2$ 0.225. Andererseits zeigt das Glas 16 III dasselbe Verhalten gegenüber Ag wie das Glas 59 III gegen H . Erst bei hohen Ag -Konzentrationen (siehe Tab. 7) erhält man eine Änderung der EMK einer Ag -Elektrode entsprechend, und so war zu erwarten.

daß an 16III eine AgNO_3 - NaCl -Kette wesentlich kleinere Werte liefern werde als an 59III. Auch diese Vermutung konnte bestätigt werden. Wir erhielten (Fig. 6) 0·08, in einem anderen Versuch sogar nur 0·04. Es zeigt sich also, daß tatsächlich die Versuche



Ag-Ca = Kette an 59 III.

Fig.

Tabelle 15 zu Fig. 5.

Vorgelegt: $40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{1}{10} \text{ norm. AgNO}_3$.

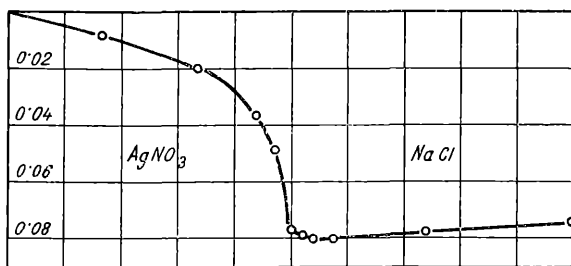
Zugetroppt: $\frac{1}{20} \text{ norm. CaCl}_2$.

	EMK i. V.		EMK i. V.
3	-0·004	19 ³ / ₄	-0·123
6	-0·012	20·0	-0·199
8	-0·016	20·1	-0·212
10	-0·022	20 ¹ / ₄	-0·217
12	-0·029		-0·222
14	-0·036		-0·223
10	-0·046	30	-0·224
18	-0·063	40	-0·225
19	-0·084		

Ag-Ca-Kette an 59III.

in H-Ionenlösungen durch nichts von dem Verlaufe der Versuche mit den Ag-Ionenlösungen zu unterscheiden ist. Da es sich aber im Falle der Ag-Ionen zweifellos um durch Ionenaustausch im Glas aufgenommene Ionen handelt, so sehen wir in diesen Versuchen einen weiteren Beweis für die bereits früher gegebene Erklärung, wonach die Ausbildung der gemischten festen Phase durch Ionenaustausch zustande kommt. Wenn man die Absolutwerte des

Potentials gegen eine Silberlösung von der Konzentration, wie sie die Anfangskonzentration des Versuches, Fig. 3, Tab. 12, ist und die gegen eine Na-Lösung von derselben Na-Konzentration, wie sie die Endkonzentration genannten Versuches ist, miteinander verglichen,



Ag - Na = Kette an 16 III.

Fig. 6.

Tabelle 13 zu Fig. 6.

Vorgel.: $60 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 15 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ norm.}$

$AgNO_3$

Zugetropt $\frac{1}{10} \text{ norm. NaCl}$.

Zugetr. NaCl in cm^3	E.M.K. i. V.
	-0.007
10	-0.020
13	-0.036
14	-0.048
15	-0.077
15 ^{1 2}	-0.080
16	-0.080 ₅
17	-0.080
	-0.078
30	-0.076 ₅

Ag-Na-Kette an 16 III.

so findet man, daß ihre Differenz gerade so groß ist, als die Differenz der Anfangs- und Endpotentialwerte des Versuches (Gesamtsprung); ein Ergebnis, das eigentlich selbstverständlich ist, wenn man zugleich annimmt, daß die Na-Ionen am Ende des Versuches bereits in solcher überwiegender Anzahl vorhanden sind, daß die elektromotorische Wirksamkeit der anderen noch vorhandenen Ionen außer Frage kommt. Man kann daher umgekehrt sagen, daß

Tabelle 16.

Elektrode	Absolutwerte	Gesamtsprung
Na	0·020 ¹	0·042 ³
	0·032	0·024
K	0·099 ¹	0·158 ³
	0·101	0·157
Ag	0·080 ²	0·104 ⁴
	0·099	0·105

die Größe des Sprunges bei den Ag-Na-Ketten durch die Differenz der Potentialwerte für Silber und Natrium von vornherein bestimmt ist. Da aber die Absolutwerte in verschiedenen Ionenlösungen gleicher Konzentration abhängig sind von den Lösungsdrücken der betreffenden Ionen in der festen Phase (Glas) gegenüber diesen Lösungen, so kann man sagen, daß die Größe des Sprunges bei der Ag-Na-Kette durch die Werte des Lösungsdruckes der Ag- und Na-Elektrode der betreffenden Gläser bestimmt ist. Es liegt nun nahe, diese Überlegungen auf analoge Ketten, vorzugsweise auf die untersuchten Säure-Alkali-Ketten und dgl. zu übertragen, so daß man sagen muß, die Größe des Sprunges bei der Säure-Alkalikette hängt lediglich von den Lösungsdrücken des Wasserstoffes und des betreffenden Alkali ab. Schiller⁵ hat die Potentialwerte an den Gläsern in Ag-, Na-, K-Lösungen gleicher Konzentration (10^{-1} norm.) gemessen und Ihre Differenzen gegenüber dem Potentialwert in Säure gleicher Normalität angegeben. Da bei den von Horovitz und Schiller gemessenen Säure-Alkaliketten die Anfangskonzentrationen der Säure immer angenähert gleich der Endkonzentration der Na-, beziehungsweise der K-Ionen sind, so lassen die bei Schiller angegebenen Werte einen ungefähren Vergleich mit dem Gesamtsprung der Säure-Alkaliketten zu. Tab. 16 läßt ersehen, inwieweit obige Behauptungen beim Glase 59III zutreffen. Die Übereinstimmung ist, insofern es die Genauigkeit der entnommenen Daten aus den Arbeiten von Schiller und Horovitz zuläßt, wohl als befriedigend anzusehen.

In der hier nun angeführten Tatsache liegt jedenfalls ein Hinweis auf die Bedeutung der Potentialunterschiede der einzelnen

¹ Bezogen auf Wasserstoff.
 Bezogen auf Na.
 Säure-Alkalikette.

⁴ Ag-Na-Kette.

⁵ Schiller, Ann. d. Phys. 74; p. 134; 1924.

Ionenarten am Glase gegen entsprechende Lösungen derselben Konzentration (bei Metallen würde dies die Lösungsdrucke bestimmen und wir können sagen, daß diese einfache Erklärung einen Weg zu bieten scheint für die Darstellung der scheinbar so komplizierten Vorgänge in der H-OH-Kette am Glase. Wir wollen diese selbst hier nicht besprechen, sondern uns vielmehr auf den Fall der Ag-Cl-Ketten bei 59III beschränken, da bei diesen Versuchen Diffusionspotentiale viel weniger störend wirken und die Versuche daher viel exakter reproduzierbar sind als die H-OH-Versuche. Betrachten wir den Fall, daß in einer AgNO_3 -Lösung die Lösung irgendeines Chlorides zutropft wird. Zunächst wird die Ag-Ionenkonzentration um soviel abnehmen, als Cl-Ionen zutropft wurden. In der Gegend des Fällungspunktes aber wird die Konzentrationsänderung außerordentlich rasch verlaufen. Wäre das Glas auch bis zu den tiefen Ag-Konzentrationen als eine Ag-Elektrode aufzufassen, so müßte bei Zusatz von weiterem überschüssigem Fällungsmittel die immer geringer werdende Ag-Ionenkonzentration ein immer weiteres Absinken des Potentialwertes zur Folge haben.

Da wir aber gefunden haben, daß erst bei einer bestimmten Konzentration die Ausbildung einer reinen Ag-Konzentrationskette zu konstatieren ist, unterhalb dieser Konzentration aber die Änderung des Potentialwertes bei Änderung der äußeren Konzentration viel geringfügiger ist, so müssen wir erwarten, daß die Änderung des Potentialwertes bestimmt ist durch die anfangs vorgelegte Ag-Ionenkonzentration und die durch Fällung schließlich erreichte Minimalkonzentration. Die tieferen Ag-Ionenkonzentrationen beeinflussen den Potentialwert nur unmerklich; und werden nicht durch das Fällungsmittel selbst potentialbestimmende Ionen in die Lösung gebracht, so wird der Potentialwert nahezu ungeändert bleiben müssen. Die Fig. 3 bis 6 zeigen, daß diese Voraussagen tatsächlich erfüllt sind. Sie zeigen aber noch mehr: die gesamte Potentialänderung bei Zutropfen von NaCl ist nur 0.1 V gegen zirka 0.2 V bei Zutropfen von NH_4Cl und CaCl_2 . Auch dies ist nach dem Obigen verständlich; NH_4 und Ca-Ionen verursachen nur eine geringfügige Veränderung der Potentialwerte. Es ist daher klar, daß man bis zu dem Gebiet der Minimalkonzentration für Ag herab eine Änderung der EMK, die durch die Änderung der Ag-Ionenkonzentration bestimmt ist, erhält. Berücksichtigen wir, daß die Anfangskonzentration bei den Versuchen an Silber zirka 2×10^{-3} war, so errechnet sich daraus eine Minimalkonzentration von zirka $5 \cdot 10^{-6}$, was mit den früheren Versuchen (Tab. 8) gut übereinstimmt. Andererseits ist bei Zutropfen von NaCl nur so lange eine durch die Ag-Ionenkonzentration definierte Änderung des Potentialwertes zu erwarten, als die Ag-Ionenkonzentration nicht tiefer als eine Zehnerpotenz unter der Na-Ionenkonzentration liegt. Tatsächlich zeigen auch die Abnahmen der Potentialdifferenz für Ag anfangs nahe den gleichen Wert bei Zutropfen von NaCl.

NH_4Cl und CaCl_2 , dies ändert sich aber, so bald durch weiteres Zutropfen von NaCl die Na-Ionenkonzentration die Silber-Ionenkonzentration überwiegt. Nunmehr werden die Na-Ionen auch Potentialbestimmend, die Gesamtänderung der EMK wird kleiner und nach Erreichen der Minimalkonzentration für Silber beginnt ein neuerliches Positivwerden des Glases, herrührend von der steigenden Na-Ionenkonzentration.

Betrachten wir nun die Fig. 4 bis 6, so sehen wir, daß die Voraussage der Theorie, wonach die H-Ionen keineswegs vor anderen Ionen ausgezeichnet sind, durch den Verlauf der AgCl -Versuche vorzüglich bestätigt erscheint.

Die hier gefundenen Tatsachen lassen sich zwanglos deuten durch die Annahme, daß durch Ionenaustausch eine gemischte feste Phase zustande kommt, deren Zusammenhang mit der Konzentration in der äußeren Lösung variiert. Es ist vielleicht verwunderlich, daß auch die Na-Ketten an 59III nur bis 10^{-3} n. meßbar sind. Bedenken wir aber, daß ein Teil der Oberfläche zweifellos auch hier von H bedeckt wird, so kann man leicht durch Entwicklung der Formel für die Mischelektrode verständlich machen, daß auch hier, je nach dem Verhältnis der Lösungsdrucke der reinen Komponenten in der festen Phase Abweichungen von dem Gang einer einfachen Elektrode zu erwarten sind, so lange, bis die Na-Konzentration die entsprechend dem Verhältnis der Lösungsdrucke wirksame H-Ionenkonzentration wesentlich überwiegt.¹ Auf diese Weise ist auch die Erklärung für den Unterschied, der bei den verschiedenen Gläsern und bei den verschiedenen Ionenarten verschieden tief liegenden Konzentration zur Erreichung der Elektrodenfunktion verständlich.

7. Versuche mit zweiwertigen Ionen. Die Versuche von Elissaffoff über die Aufnahme von Cu an Glas sowie Versuche des einen von uns mit Radioelementen ließen auch die Untersuchung von Lösungen zweiwertiger Salze wünschenswert erscheinen. Hier sind die Verhältnisse jedoch viel unübersichtlicher, da ja bereits die Versuche mit Zn große Abweichungen gezeigt haben, ebenso hatten Versuche an Bleigläsern von Horovitz und Horn ein durchaus unregelmäßiges Verhalten gezeigt.

Die Versuche mit zweiwertigen Salzen haben durchaus nicht so eindeutige Resultate ergeben wie die Versuche mit Silber, Natrium und Wasserstoffionen. Bei Cu ist der Einfluß auf das Potential des Glases gegen die Lösung unverkennbar, doch zeigt der Verlauf des Potentials mit zunehmender Konzentration Abweichungen von dem nach der Theorie zu erwartenden Gang einer zweiwertigen Elektrode. Bei Ca sind keine eindeutigen reprod. Werte zu erhalten, doch wurde bereits von verschiedener Seite (Leblanc und Kerschbaum sowie Warburg) darauf hingewiesen, daß Ca

¹ Wie der eine von uns gefunden hat, lassen sich so tatsächlich in qualitativer Weise auch die scheinbar so komplizierten HOH-Ketten und die entsprechenden AgCl -Ketten deuten. Zur näheren Festlegung ist aber eine genauere Messung der Lösungsdrucke und der Konzentrationsketten in Elektrolytgemischen notwendig.

bei der Elektrolyse auch in calciumreichen Gläsern nicht nachzuweisen ist. Man kann also die Versuche mit Ca dahin deuten, daß Ca überhaupt im Glase nicht in Ionenform vorhanden ist und auch nicht als Ion aufgenommen wird.

Bei allen zweiwertigen Salzen ist aber der Einfluß auf die Aktivität der Wasserstoffionen sicher ein außerordentlich großer, und besonders bei Blei erscheint es nach den angestellten Fällungsversuchen sicher, daß es sich hier wesentlich um eine Beeinflussung der Wasserstoff-Ionenaktivität handelt. Da aber gerade mit zweiwertigen Salzen, wie Ba-, Ca- und Cu-Salzen elektroosmotische Versuche durchgeführt wurden und immer wieder hervorgehoben wurde, daß dabei ein nicht durch eine einfache logarithmische Funktion wiederzugebender Gang der Potentialdifferenz gefunden wurde, so ist es bemerkenswert, daß auch hier bei Messungen der sogenannten thermodynamischen Potentialdifferenz derartige Abweichungen zu finden sind. Freilich sind die hier verwendeten Konzentrationen bedeutend höher als die bei elektroosmotischen Versuchen verwendeten.

Kupferversuche.

Analog den Silberversuchen (s. Tab. 7) durchgeführte Versuche mit Kupfersalzen zeigten erhebliche Abweichungen vom

Tabelle 17.

Glas	Versuchslös.	Anfangskonz.	Gem. Werte	Theor. Werte	Heberfüllung			
59 III	Cu (NO ₃) ₂	zirka $\frac{2}{3} 10^{-2}$ norm.	0·056	0·036	} ges. NH ₄ NO ₃			
			0·045	0·036				
			0·042	0·036				
						0·048	0·036	} KCl
						0·041	0·036	
						0·031	0·036	} Versuchslös. KCl
						0·066	0·036	
		$0·8 \times 10^{-2}$ norm.	0·042	0·026				
397 III	Cu SO ₄	$2·36 \times 10^{-2}$ n	0·035	0·036	} Versuchslös.			
			0·039	0·036				
1447	Cu SO ₄ {	$2·36 \times 10^{-2}$ n	0·049	0·036	} Versuchslös.			
			0·040	0·036				
	Cu (NO ₃) ₂	5×10^{-3} norm.	0·074	0·036				
16 III	Cu SO ₄ {	$2·36 \times 10^{-2}$ n	0·039	0·036	} Versuchslös.			
			0·044	0·036				
			Cu (NO ₃) ₂	$\frac{2}{3} 10^{-2}$ norm.	0·071	0·036	} KCl	

Cu-Konzentrationsketten.

theoretischen Wert. Abgesehen von der geringen Übereinstimmung der einzelnen Versuchswerte untereinander (siehe Tab. 17), zeigten sich mit zunehmender Konzentration immer größere Abweichungen, indem die gemessenen Werte stets größer als die errechneten waren, wie aus Fig. 7 und dazugehöriger Tab. 18 zu sehen ist.

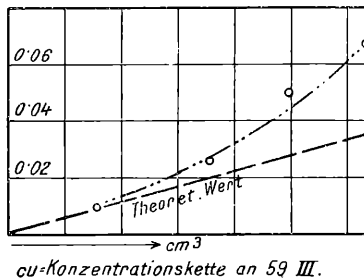


Fig.

Tabelle 18.

Vorgel.: $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_4$ $1_{10} \text{ cm}^3 \text{ } ^2_{34} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$.

cm^3 zu- getropft	EMK i. V	Berechn. Wert
$\frac{2}{10}$	0·009	0·009
$\frac{5}{10}$	0·025	0·020
$\frac{10}{10}$	0·049	0·028
$\frac{20}{10}$	0·066	0·036

Diese Erscheinung trat noch deutlicher hervor bei den Versuchen, bei denen die Konzentrationen um ein Zehnfaches erhöht wurden; die erhaltenen Meßresultate sind aus Tab. 19 zu entnehmen.

Zur Untersuchung, inwieweit diese Abweichungen auf Komplexbildung der Kupfersalze und die dadurch bedingte Ionenänderung zurückgeführt werden kann, wurden die Gläser gegen eine Kupferelektrode in CuSO_4 gemessen; Tab. 20 gibt die erhaltenen Werte. Das als Elektrode verwendete Kupfer war aus einer CuSO_4 -Lösung elektrolytisch auf Platinblech niedergeschlagen. Diese Elektrode wurde vor jedem Versuch frisch elektrolysiert, nahm aber im Verlauf des Versuches besonders bei höheren Konzentrationen eine dunklere («oxydische») Färbung an, so daß die Möglichkeit bestand, daß Abweichungen dieser Messungen auf einer chemischen Veränderung der Kupferelektrode fußen. Eine Messung der Änderung der Potentialdifferenz der frisch elektrolysierten Cu-Elektrode gegenüber einer Kalomelektrode in den einzelnen Konzentrationsintervallen (10^{-3} — 10^{-2} — 10^{-1} norm.) ergab die immerhin als konstant anzusprechenden Werte 0·022, 0·020, 0·022 statt 0·029 V. (Also

relativ gute Übereinstimmung untereinander und mit dem theoretischen Werte.

Die außerordentlich großen Abweichungen an Gläsern von den für die Aktivität 1 berechneten Werten können aber nicht allein auf Rechnung der elektrischen interionischen Kräfte gesetzt werden, wie die Versuche an Kupfer selbst deutlich zeigen. Vermutlich spielen hier Vorgänge in der Glasoberfläche selbst die weitaus bedeutendste Rolle.

Tabelle 19.

Cu-Konzentrationsketten.

59 III	397 III	1447	16 III	Konz. und Lösung
0·014	0·016	0·023	0·028	2·36 (10 ⁻³ —10 ⁻²) CuSO ₄
0·013	0·015	0·020	0·019	
0·023		0·024		
0·020		0·025		
				10 ⁻³ —10 ⁻² n Cu (NO ₃) ₂
0·026	0·037	0·039	0·022	2·36 (10 ⁻² —10 ⁻¹) CuSO ₄
0·029	0·036	0·034	0·022	
0·041		0·040		
0·032		0·043		
				10 ⁻² —10 ⁻¹ Cu (NO ₃) ₂
0·042	0·049	0·048	0·036	2·36 (10 ⁻¹ —10 ⁻⁰) CuSO ₄
0·040	0·049	0·044	0·040	
0·058		0·064		
0·058		0·066		
				10 ⁻¹ —10 ⁻⁰ Cu (NO ₃) ₂

Tabelle 20.

Cu-Konzentrationsketten. Cu-Elektrode-Glas.

59 III	397 III	1447	16 III	Cu SO ₄
-0·002	+0·004	+0·007	+0·011	2·36 (10 ⁻³ —10 ⁻²)
-0·007	+0·004	+0·008	0·010	
-0·003	-0·004	+0·005	0·000	2·36 (10 ⁻² —10 ⁻¹)
-0·007	-0·003	+0·000	0·000	
		0·004		
		0·002		
		0·003		
+0·020	+0·020	0·020	0·016	2·36 (10 ⁻¹ —10 ⁻⁰)
	+0·020	0·020	0·019	

Quecksilberversuche.

Die Prüfung der Hg-Elektrodenfunktion war wegen der Unlöslichkeit der meisten Quecksilbersalze oder deren Zersetzung zu basischen Salzen in wässriger Lösung sehr erschwert. Versuche mit HgCl_2 zeigten große Abweichungen von dem berechneten Wert und auch die gemessenen Potentialdifferenzen stimmen untereinander wenig überein.

Barium- und Calciumversuche.

Die Bariumversuche ergaben bei Erhöhung der Ba-Konzentration teils Zunahme, teils Abnahme der elektromotorischen Kraft, auch ist bei den einzelnen Versuchen keine Übereinstimmung untereinander zu finden. Die Versuche wurden durchwegs mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ durchgeführt, die verwendeten Kölbchen waren mehrere Tage lang in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Ein in analoger Weise durchgeführter Versuch am Glase 16III mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ergab mit zunehmender Konzentration eine deutliche Abnahme des Potentials.

Bleiversuche

wurden in gleicher Weise wie die Bariumversuche durchgeführt. Als Versuchslösung diente Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Auch hier sind die Werte wie bei Cu viel zu groß.

Für die genaue Diskussion der Versuche mit zweiwertigen Salzen wird erst eine Bestimmung der relativen Potentialwerte in Lösungen verschiedener Konzentration notwendig sein, um die starken Abweichungen von der theoretisch vorausgesagten Potentialdifferenz deuten zu können. Daß es unmöglich ist, diese Abweichungen auf Komplexbildungen oder Aktivitätsänderung zurückzuführen, haben unsere Versuche mit Cu-Ketten dargetan. (Tab. 20).

Am auffälligsten ist die Erscheinung, daß die Werte der EMK der Konzentrationskette häufig den theoretischen Wert um nahezu 50% übersteigen, ein Verhalten, das nicht durch Aktivitäten oder Komplexbildung zu deuten ist, wie Versuche der Messung von Konzentrationsketten gegen eine Cu-Elektrode zeigen. Auch hier ist in dem Konzentrationsintervall von 10^{-1} n. — 1 n. die Potentialänderung am Glase nahezu doppelt so groß wie an Cu. Dieselbe Erscheinung findet sich auch bei Hg-Konzentrationsketten, bei denen bereits im Intervall 10^{-2} n. — 10^{-1} n. dieses übergroße Anwachsen zu beobachten ist, während wir es bei Blei sogar bis 10^{-3} n. finden. Außerdem liegen die Absolutwerte in diesen Lösungen so tief, daß es wahrscheinlich erscheint, daß die Beeinflussung der Aktivität der H-Ionen eine Hauptrolle spielt.

Analog den Fällungsversuchen mit Silber wurde bei Blei versucht, durch Ausfällen mit Na_2SO_4 den Beweis zu erbringen, daß eine Bleielektrode existiert. Bereits nach Zusatz eines halben Kubikzentimeters Na_2SO_4 erfolgte ein starkes Ansteigen und bei weiterem Zutropfen wurde ein stetiges Positiverwerden beobachtet.

Insbesondere die häufig zu beobachtenden starken Abweichungen von den theoretisch errechneten Werten einer Konzentrationskette bei punktweiser Messung in einem Konzentrationsintervall zeigen, daß das Verhalten und die Aufnahme der zweiwertigen Ionen am Glase von den einwertigen durchaus verschieden ist. Ein Verhalten, das allerdings auch theoretisch vorauszusehen ist, da der Austausch gegen zweiwertige Ionen wesentlich kompliziertere Verhältnisse bei der Ausbildung der Mischelektrode schafft. Von besonderem Interesse erscheinen die erheblichen Änderungen der elektrischen Phasengrenzkraft aber deswegen, weil auch das elektrokinetische Potential, allerdings bei viel tieferen Konzentrationen, gerade von zweiwertigen Ionen stark beeinflußt wird.

Zusammenfassung. ¹

Versuche an schwer angreifbaren Schott'schen Gläsern zeigen, daß Silberionen vom Glase in einem solchen Ausmaße aufgenommen werden, daß die Gläser wie reversible Silberelektroden wirken.

Durch Ausfällung des Silbers mit verschiedenen Chloriden lassen sich die Vorgänge der Säure-Alkalikette am Glase nachahmen. Auch hier erhält man bei Verringerung der Silberkonzentration (entsprechend einer Neutralisation von Säure) ein Negativerwerden des Glases, nach Ausfällung des Silbers wird das Glas bei Zusatz von Na-Chlorid wieder positiver, bei Zusatz von Ammoniumchlorid bleibt das Potential nahezu konstant (analog der Neutralisation der Säure durch NaOH und NH_4OH).

Für jedes Glas und für jede Ionenart ist eine bestimmte Konzentration in der Lösung erforderlich, um die für das betreffende Ion reversible Elektrodenfunktion zu erhalten. Diese Tatsache wird durch die Ausbildung der Mischelektroden an der Phasengrenze gedeutet und diese Deutung durch Messungen in Elektrolytgemischen bestätigt.

Es werden vorläufige Versuche über Messung der Phasengrenzkraft am Baryt und Calcit mitgeteilt.

Bereits vor längerer Zeit habe ich gefunden, daß die Versuche in Silberlösungen durch eine analoge Formel wiedergegeben werden können, wie sie etwa für metallische Mischelektroden gelten würde.

Daraus ist aus thermodynamischen Gründen zu folgern, daß bei Stromdurchgang aus einer Silbernitratlösung Silber am Glase abgeschieden werden sollte.

Herr Mulligan war so freundlich, diese Versuche im chemischen Departement der Universität Toronto durchzuführen und konnte so die Richtigkeit unserer Voraussage bestätigen, und Herr Prof. Ferguson teilt mir über diese Versuche folgendes mit:

¹ In dieser Mitteilung mitgeteilten Versuche (bis auf wenige Kontrollversuche) wurden in der Zeit vom April 1923 bis Jänner 1924 durchgeführt und sind bereits in der Dissertation durch einen von uns mitgeteilt worden.

“(Informal Communication from Prof. J. B. Ferguson, Dept. of Chemistry, University of Toronto. October 17th 1925.)

Dr. Horovitz drew our attention to the need for some experiments on glass in which aqueous silver nitrate solutions were used as anodes. Mr. M. J. Mulligan of the Department consented to carry these out. The following results were obtained.

Two mercury-filled soda-lime glass tubes were placed in an aqueous solution of silver nitrate (52 wt. percent) at 100 deg. C. and one of these was electrolysed for 20·5 hours using 110 volts across the tube wall, the other tube being the blank. For description of the experimental methods see Rebbeck and Ferguson, J. Am. Chem. Soc., 46, 1991 (1924), and Rebbeck, Mulligan and Ferguson, J. Am. Ceram. Soc., 8, 329 (1925). After electrolysis, the tubes were cleaned and heated in a bunsen flame to develop the colour. In the electrolysed tube a silver mirror was produced, and a faint yellow-brown colour in the blank. Chemical tests by the silver chloride and the silver chromate methods both showed the presence of silver in the electrolysed tube.

Similar experiments were also carried out at room temperature with the following results:

Our soda glass, electrolysed 115 hours, faint yellow colour,
Jena, 59, III, electrolysed 118·5 hours, quite yellow,

Jena, 397 III, electrolysed 114 hours, faint yellow, — the glass specimen was originally slightly brownish, so that it is somewhat uncertain.

The blank experiment with soda-lime glass produced no coloration; scarcity of materials prevented blank experiments being made with the glasses Jena 59 III and 397 III.

When experiments on our soda-lime glass were carried out for suitable lengths of time at 220 deg. with molten silver nitrate as anode. colour effects similar to those noted above for room temperature were observed.”

Toronto, University
Physics Department.

Horovitz.

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, Zimmermann Josef

Artikel/Article: [Untersuchungen über Ionenaustausch an Gläsern 355-383](#)