

Diss. Nr. 4927

**Beitrag zum elektromotorischen Verhalten
von ionenselektiven Festkörpermembranelektroden**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

GÜNTER KAHR

dipl. Chem. ETH

geboren am 20. Oktober 1942
von Chur (Kt. Graubünden)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Simon, Referent
Prof. Dr. N. Ibl, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1972

5. ZUSAMMENFASSUNG

5.1. Es wurden durch Fällung gegen 120 verschiedene, schwerlösliche, vorwiegend ionische Verbindungen im Hinblick auf ihren Einsatz als Membranen in ionenselektiven Sensoren hergestellt. Die Fällungen sind dazu zu 98 Presslingen unterschiedlicher Zusammensetzung verarbeitet worden. Eine Ueberprüfung ihres ionenselektiven Verhaltens hat ergeben, dass sich die in der folgenden Tabelle angegebenen Festkörper zur analytischen Erfassung der dort aufgeführten Ionen eignen, wobei die vor der Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang mit ihrer analytischen Anwendbarkeit beschriebenen Membransysteme unterstrichen sind.

Nachweision	Festkörper
Ag^+	AgCl , AgBr , AgJ , <u>Ag_2S</u> , Ag_2Se , Ag_2Te , Ag_2S -Mischverb.
Hg^{2+}	<u>$\text{AgJ}(\text{Ag}_3\text{SJ})$</u> , $\text{AgBr}(\text{Ag}_3\text{SBr})$, " HgBiS_2 "
Cu^{2+}	Cu_2S , <u>Ag_2+CuS</u> , $\text{Cu}_2\text{S}+\text{Ag}_2\text{S}$
Pb^{2+}	<u>$\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}$</u> , $\text{PbTe}+\text{Ag}_2\text{Te}$, $(\text{PbJ}_2+\text{Ag}_2\text{S})$
Cd^{2+}	<u>$\text{CdS}+\text{Ag}_2\text{S}$</u> , $\text{CdTe}+\text{Ag}_2\text{Te}$
TI^+	TI_2Te , $\text{PbJ}_2+\text{Ag}_2\text{S}$
F^-	<u>LaF_3</u> (Einkristall)
Cl^-	Ag_2S , $\text{AgJ}(\text{Ag}_3\text{SJ})$, $\text{AgBr}(\text{Ag}_3\text{SBr})$, <u>$\text{AgCl}(\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl})$</u>
Br^-	Ag_2S , $\text{AgJ}(\text{Ag}_3\text{SJ})$, <u>$\text{AgBr}(\text{Ag}_3\text{SBr})$</u>
J^-	Ag_2S , <u>$\text{AgJ}(\text{Ag}_3\text{SJ})$</u>
CN^-	<u>$\text{AgJ}(\text{Ag}_3\text{SJ})$</u> , $\text{AgBr}(\text{Ag}_3\text{SBr})$
SeCN^-	Ag_2S , $\text{AgJ}(\text{Ag}_3\text{SJ})$, $\text{AgSeCN}+\text{Ag}_2\text{S}$
SCN^-	Ag_2S , $\text{AgJ}(\text{Ag}_3\text{SJ})$, $\text{AgBr}(\text{Ag}_3\text{SBr})$, <u>$\text{AgSCN}+\text{Ag}_2\text{S}$</u>
OH^-	Cu_2S
N_3^-	$\text{AgCl}(\text{AgCl}+\text{Ag}_2\text{S})$
S^{2-}	<u>Ag_2S</u>

5.2. Es besteht ein grober Zusammenhang zwischen Härte von Festkörpern und ihrer Pressbarkeit zu Presslingen, die für Membranelektroden geeignet sind.

5.3. An Hand eines einfachen Modells konnte die Wirkungsweise einiger Festkörpermembranelektroden erklärt werden. Dabei wurden grundsätzlich zwei Mechanismen der Potentialbildung unterschieden, die einerseits auf der Reaktion von mobilen Ladungsträgern des Festkörpers mit Ionen in der Messlösung und andererseits auf der Diffusion bzw. dem Austausch von Ionen der Messlösung über die Phasengrenzfläche beruht.

Im ersten Fall sind die Fehlordnungenergie (freie Fehlordnungsenthalpie) mit der daraus resultierenden Fehlordnungskonzentration eines mobilen Ions des ionischen Festkörpers und die Reaktionskonstante bzw. Dissoziationskonstante des an der Membranoberfläche entstehenden Reaktionsproduktes die massgebenden Faktoren für die Elektrodenfunktion.

Bei der zweiten Möglichkeit der Potentialbildung spielen die Aktivierungsenergie für die ionische Wanderung, mit der die Diffusion im Festkörper beschrieben werden kann, und die Uebertrittsenergie von einer Phase zur andern eines membraneigenen Ions oder eines Fremdions eine entscheidende Rolle.

5.4. Die Anionenselektivitäten von Festkörpermembranelektroden aus einigen Silberverbindungen konnte entsprechend 5.3. im wesentlichen aus dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte bzw. der Komplexbildungskonstanten der Anionen mit Silberionen rationalisiert werden.

5.5. Das elektromotorische Verhalten der gepressten Festkörperelektroden ist stark vom Herstellungsprozess, wie Fällung, Pressung und eventuelle Sinterung der Membrankomponenten, sowie Vorbehandlung, wie vor allem Konditionieren in einer Lösung des mobilen Membranions, abhängig.