

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Aus dem Institut für Meereskunde der Universität Kiel

Über EMK-Messungen zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen in Meerwasser

VON PETER H. KOSKE

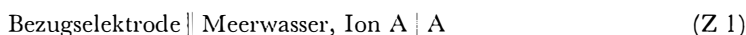
Zusammenfassung: Es wird untersucht, in welcher Weise Potentialmessungen an Galvanischen Zellen geeignet sind zur Ermittlung von Ionenkonzentrationen in Meerwasser. An Hand verschiedener für die Bestimmung von Chloridkonzentrationen geeigneter Zellanordnungen wird betrachtet, wie Änderungen der Konzentration, der Temperatur und des Druckes die Elektromotorische Kraft einer Galvanischen Kette beeinflussen.

On Emf — Measurements for the Determination of Ionic Concentrations in Seawater (Summary): The application of potential measurements in the determination of ionic concentrations in seawater is investigated. Different types of galvanic cells suitable for the determination of chlorid ions are discussed together with changes of concentration, temperature and pressure and their effects on the electromotive force of the electrode systems.

Messungen der Elektromotorischen Kraft (EMK) Galvanischer Zellen haben nicht nur Bedeutung bei der Ermittlung thermodynamischer Größen, sondern finden auch Anwendung zur analytischen Bestimmung von Ionenkonzentrationen in Lösungen. So gehören die Potentiometrische Titration oder die pH-Messung mit Elektroden zu den Routineverfahren analytischer Laboratorien.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, in welcher Weise EMK-Messungen zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen in Meerwasser geeignet sind, welche Genauigkeit zu erwarten ist und wie weit Temperatur- und Druckänderungen das Potential Galvanischer Zellen beeinflussen und somit „in-situ“ Messungen beeinträchtigen.

Die im folgenden diskutierte Anordnung besteht aus der bei potentiometrischen Messungen normalerweise verwendeten Kombination einer Bezugs- und einer Meßelektrode, die für das zu bestimmende, in Lösung befindliche Ion spezifisch ist und hinreichend reversibel arbeitet. Diese Zelle läßt sich allgemein folgendermaßen formulieren



Während die Beschaffenheit der Bezugs- und Meßelektrode zunächst unbestimmt bleibt¹⁾, besteht die Meßelektrode aus Metall (oder Nichtmetall) A, das in Ion A enthaltendes Meerwasser eintaucht. Der doppelte Strich an der Phasengrenze zwischen Bezugs- und Meßelektrode soll andeuten, daß ein Diffusionspotential durch geeignete Maßnahmen ausgeschaltet wird.

Eine Änderung der Aktivität des Ions A beeinflußt die Änderung der Freien Energie ΔG , also die Triebkraft der sich an den Elektroden abspielenden chemischen Reaktion und äußert sich infolgedessen in einer Änderung der Elektromotorischen Kraft der Zelle. Die sich zwischen Bezugs- und Meßelektrode ausbildende Potentialdifferenz läßt sich somit als Maß für die Aktivität des zu bestimmenden Ions verwenden.

Um zu Vorstellungen über die Größenordnung der Potentialänderungen zu kommen, die sich auf Grund der Salzgehaltsunterschiede²⁾ im Meerwasser ergeben, soll an Stelle von (Z 1) die etwas abgewandelte³⁾ Zelle

¹⁾ Die Bezugs- und Meßelektrode muß so gewählt werden, daß das System Arbeit zu leisten vermag und somit die Voraussetzung für das Auftreten einer EMK gegeben ist.

²⁾ Salzgehaltsänderungen entsprechen wegen der konstanten Zusammensetzung des Meerwassers Änderungen der Ionenkonzentrationen bei den Hauptbestandteilen.

³⁾ Die nachfolgenden Überlegungen, die für eine NaCl-Lösung angestellt werden, gelten in gleicher Weise auch für Meerwasser. Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Aktivitätskoeffizienten in einer Elektrolytmischung von der „gesamten ionalen Konzentration“ abhängig sind.

$$\text{Bezugselektrode} \parallel \text{NaCl-Lösung } (a_-) \mid \text{Cl} \quad (\text{Z } 2)$$

betrachtet werden, bei der die Meßelektrode Cl für Chloridionen spezifisch ist und der Elektrolyt aus einer NaCl-Lösung mit der Chloridaktivität a_- besteht. Wiederum ist, wie durch den doppelten Strich angedeutet, ein Diffusionspotential unterbunden. Die sich in dieser Kette ausbildende Elektromotorische Kraft E ergibt sich aus der Differenz der Einzelpotentiale und läßt sich unter Verwendung der Ausdrücke für Einzelelektrodenpotentiale schreiben

$$E = \left(e^{\circ}\text{Cl} - \frac{R}{F} T \ln a_- \right) - e_B \quad (1)$$

bzw. unter Verwendung der Beziehung

$$a_- = c_- \cdot f_- \quad (2)$$

als

$$E = \left(e^{\circ}\text{Cl} - \frac{R}{F} T \ln c_- f_- \right) - e_B \quad (3)$$

Hierin bedeuten: Der in Klammern gesetzte Ausdruck das Einzelpotential der Meßelektrode, bestehend aus dem Normalpotential $e^{\circ}\text{Cl}$ und dem Konzentrationsterm mit R für die Gaskonstante, T für die absolute Temperatur der Meßelektrode, F für die Faradaykonstante, c_- für die Konzentration der elektromotorisch wirksamen Cl⁻-Ionen und f_- für den anionischen Aktivitätskoeffizienten. e_B ist das konstante Einzelpotential der Bezugselektrode.

Eine Änderung der Chloridionenkonzentration in der Meßelektrode bewirkt eine Änderung in der Zellen-EMK, wie sie durch die folgenden Gleichungen zum Ausdruck gebracht wird

$$E'' - E' = \left(e^{\circ}\text{Cl} - \frac{R}{F} T \ln c_-'' \cdot f_-'' \right) - e_B - \left(e^{\circ}\text{Cl} - \frac{R}{F} T \ln c_-' \cdot f_-' \right) + e_B \quad (4)$$

oder

$$E'' - E' = \frac{R}{F} T \ln \frac{c_-' f_-'}{c_-'' f_-''} \quad (5)$$

Hierin bedeutet $E'' - E'$ die Änderung der Zellen-EMK beim Übergang von der Chloridionenkonzentration c_-' in der Meßelektrode zum Werte c_-'' ¹⁾.

In der Tabelle 1 sind die nach Gleichung (5) berechneten EMK-Änderungen angegeben (Spalte (5)), die in der Zelle (Z 2) auftreten, wenn sich die Konzentration der NaCl-Lösung in der in den Spalten (1) bis (3) wiedergegebenen Weise ändert. Spalte (4) enthält die mittleren Aktivitätskoeffizienten für wäßrige NaCl-Lösungen bei 25°C nach ROBINSON (1945).

¹⁾ Die voranstehenden Überlegungen müssen durch zwei Anmerkungen eingeschränkt werden.

1. In vielen Fällen, abhängig von der Beschaffenheit der Bezugselektrode, ist eine völlige Ausschaltung des Diffusionspotentials nicht möglich.
2. Infolge der Betrachtung von Einzelelektrodenpotentialen treten in den angeführten Gleichungen Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten für eine einzelne Ionenart auf. Im Bereich des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes lassen sich die Aktivitätskoeffizienten der elektromotorisch wirksamen Ionen auf Grund nichtthermodynamischer Überlegungen berechnen. Bei den hohen im Meerwasser vorhandenen Ionenstärken dagegen entfällt diese Möglichkeit, und es müssen unter der vereinfachenden Annahme $a_+ = a_- = a_{\pm}$ bzw. $c_+ f_+ = c_- f_- = c_{\pm} f_{\pm}$ die mittleren Aktivitäten a_{\pm} sowie die mittleren Aktivitätskoeffizienten f_{\pm} verwendet werden.

Gleichung (5) ist daher nur als Näherung zu werten!

Tabelle 1. Änderung der Zellen-EMK in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen der elektromotorisch wirksamen Ionen

Ausgangskonzentration der NaCl-Lösung: $c_{\pm}' = 35.00$ Gew. ‰ ,
 Zelltemperatur: $T = 298.18$ °K ($t = 25.00$ °C)

(1) c_{\pm}'' (n)	(2) c_{\pm}'' (Gew. ‰)	(3) $c_{\pm}' - c_{\pm}''$ (Gew. ‰)	(4) f_{\pm}	(5) $E'' - E'$ (mV)	(6) E (mV)
0.5988	35.00	0.00	0.673	0.000	0.000
0.5986	34.99	0.01	0.673	0.008	0.006
0.5980	34.95	0.05	0.673	0.037	0.028
0.5817	34.00	1.00	0.674	0.705	0.536
0.5646	33.00	2.00	0.676	1.394	1.059
0.5475	32.00	3.00	0.677	2.145	1.630
0.5304	31.00	4.00	0.679	2.883	2.191
0.5133	30.00	5.00	0.680	3.686	2.801
0.4277	25.00	10.00	0.690	7.982	6.066
0.3422	20.00	15.00	0.702	13.258	10.076
0.2566	15.00	20.00	0.720	19.981	15.186
0.2565	14.99	20.01	0.720	19.997	15.198
0.2558	14.95	20.05	0.720	20.066	15.250
0.2395	14.00	21.00	0.724	21.606	16.421
0.1711	10.00	25.00	0.744	29.530	22.443

An Hand der in Tabelle 1 zusammengestellten Werte soll im folgenden Empfindlichkeit und Genauigkeit von EMK-Messungen bei der Bestimmung von Ionenkonzentrationen diskutiert werden. Wie aus Gleichung (5) hervorgeht und durch die angegebenen Zahlen verdeutlicht wird, ist die EMK-Änderung in der Zelle abhängig vom Konzentrationsverhältnis des gelösten Elektrolyten. Eine konstante Änderung der Elektrolytkonzentration verursacht daher je nach Konzentrationsbereich Potentialänderungen verschiedenen Ausmaßes.

So bewirkt eine Konzentrationsverschiebung um 0.01‰ von 35.00‰ nach 34.99‰ (um 0.05‰ von 35.00‰ nach 34.95‰ , um 1.00‰ von 35.00‰ nach 34.00‰) eine Änderung der Zellen-EMK um 0.008 mV (0.037 mV, 0.705 mV).

Dagegen verursacht die gleiche Konzentrationsveränderung um 0.01‰ von 15.00‰ nach 14.99‰ (um 0.05‰ von 15.00‰ nach 14.95‰ , um 1.00‰ von 15.00‰ nach 14.00‰) eine EMK-Änderung von 0.016 mV (0.085 mV, 1.625 mV).

Die Empfindlichkeit, mit der eine Meßanordnung nach Art der Zelle (Z 2) auf Konzentrationsänderungen anspricht, nimmt daher mit abnehmender Konzentration des zu bestimmenden Ions zu.

Die Genauigkeit, mit der Ionenkonzentrationen durch EMK-Messungen an Galvanischen Zellen bestimmt werden können, ergibt sich ebenfalls aus einer Betrachtung der in Tabelle 1 aufgeführten Potentialdifferenzen. Um beispielsweise den Gehalt einer NaCl-Lösung von ca. 35‰ mit einem Fehler von $\pm 0.005\text{‰}$ angeben zu können, muß die Elektromotorische Kraft der Zelle mit einem Fehler von ± 0.004 mV bestimmt werden, da eine Potentialänderung von $\Delta E = 0.008$ mV einer Konzentrationsänderung von $\Delta c_{\pm} = 0.01\text{‰}$ entspricht. Die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung ist daher abhängig von der Genauigkeit, mit der Spannungsmessungen an Galvanischen Zellen vorgenommen werden können.

Normalerweise werden derartige Potentialbestimmungen nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode durchgeführt, die eine Messung der Zellen-EMK in stromlosem Zustand ermöglicht. Bei Verwendung einer guten Kompensationsmeßbrücke lassen sich auf diese Weise Spannungen bis etwa 15 mV mit einer Genauigkeit von ± 0.001 mV¹⁾ messen, was nach Tabelle 1 bei einem Salzgehalt von etwa 35‰ einem Konzentrationsfehler²⁾ $\Delta c_{\pm} < 0.01$ ‰ entspricht. Bei Verwendung automatischer Kompensatoren (Schreiber) beträgt die Genauigkeit der Anzeige bei einem Gesamtbereich von 1 mV etwa ± 0.01 mV und führt somit zu einem Konzentrationsfehler $\Delta c_{\pm} \approx 0.03$ ‰.

Aus dem Gesagten folgt, das die Genauigkeit, die sich mit EMK-Messungen bei der Bestimmung von Ionenkonzentrationen in Meerwasser erreichen läßt, vergleichbar ist mit der Genauigkeit der Knudsentitration bei der Bestimmung des Chloridgehaltes von Seewasserproben.

Die Temperaturabhängigkeit der Elektromotorischen Kraft E einer Galvanischen Zelle folgt aus der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

und läßt sich unter Verwendung des Ausdrucks

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

angeben in Form der Beziehung

$$nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta H + uFE \quad (8)$$

In den angeführten Gleichungen bedeuten ΔG und ΔH die Änderung der Gibbs'schen Freien Energie und die Änderung der Enthalpie beim Ablauf der in der Zelle stattfindenden Reaktion, T die absolute Temperatur, bei der die Reaktion abläuft, n die Anzahl der bei der Zellenreaktion ausgetauschten Ladungen, F die Faradaykonstante, E die elektromotorische Kraft der Zelle. Der Index p soll andeuten, daß sich die Reaktion bei konstantem Druck abspielt.

Wie aus Gleichung (8) hervorgeht, ist der Temperaturkoeffizient der EMK abhängig von der Enthalpieänderung ΔH der Zellenreaktion. Um zu Aussagen über den Temperatureinfluß bei Potentialbestimmungen zu kommen, ist es daher notwendig, die in der Zelle ablaufende Reaktion zu formulieren und somit die bei den bisherigen Betrachtungen allgemein gehaltenen Angaben über die Elektroden zu präzisieren.

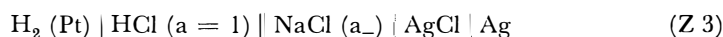
Im folgenden soll als Bezugs elektrode die Normalwasserstoffelektrode verwendet werden, eine von Wasserstoff unter Atmosphärendruck umspülte Platinelektrode, die in eine Lösung der H^+ -Aktivität $1 \text{ mol} \cdot \text{lit}^{-1}$ eintaucht. (Etwa realisierbar durch eine wäßrige HCl-Lösung der Konzentration $1.184 \text{ mol} \cdot \text{lit}^{-1}$ bei 25°C). Für das Normalpotential dieser Elektrode gilt festsetzungsgemäß bei allen Temperaturen: $e^0_{H_2} = 0$.

¹⁾ Die hier angegebenen Fehlergrenzen sind Eigenschaften der verwendeten Meßanordnung und berücksichtigen nicht das Verhalten der Elektroden.

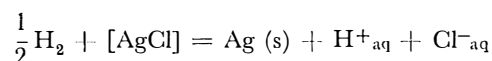
²⁾ Hierzu sei folgendes bemerkt: Die in Tabelle 1 enthaltenen Potentialdifferenzen geben an, um welchen Betrag sich die EMK einer Zelle ändert in Abhängigkeit von Konzentrationsänderungen der elektromotorisch wirksamen Ionen. Sie erlauben keine Aussagen über die Größe der EMK! Es bleibt daher zunächst unbestimmt, ob sich das Zellenpotential mit der oben angeführten Genauigkeit bestimmen läßt. Wie später gezeigt wird, ist es jedoch möglich, durch geeignete Wahl der Bezugs elektrode die Zellen-EMK weitgehend beliebig einzustellen und somit auch in die für die obige Genauigkeit erforderliche Größenordnung zu bringen.

Als Meßelektrode für Chloridionen soll eine Ag/AgCl-Elektrode betrachtet werden, bestehend aus einer metallischen Silberphase und einem Überschuß an schwerlöslichem Silberchlorid. Diese sogenannte „Elektrode zweiter Art“ ist reversibel für Chloridionen, da die Aktivität der in Lösung befindlichen Ag⁺-Ionen durch die Chloridionenaktivität und das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids bestimmt wird.

Die gesamte Zelle sieht folgendermaßen¹⁾ aus



und die stromliefernde Reaktion besteht in einer Reduktion von Silberchlorid durch Wasserstoff unter Bildung von metallischem Silber und hydratisiert vorliegenden H⁺- und Cl⁻-Ionen. Sie läßt sich für die Lieferung einer Strommenge von 1 F schreiben



Die EMK der Zelle (Z 3) ergibt sich wieder aus der Differenz der Einzelpotentiale²⁾. Entsprechend (1) folgt für die obige Kombination einer Silber/Silberchlorid-Elektrode mit der Normalwasserstoffelektrode

$$E = \left(e^0_{\text{Ag/AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_- \right) - e^0_{\text{H}_2} \quad (9)$$

und hieraus bei einer Chloridionenaktivität $a_- = 1 \text{ mol} \cdot \text{lit}^{-1}$ die Standard-EMK E^0 der Zelle (Z 3)

$$E^0 = e^0_{\text{Ag/AgCl}} - e^0_{\text{H}_2} \quad (10)$$

Diese Standard-EMK ist definitionsgemäß identisch mit dem Normalpotential der Ag/AgCl-Elektrode, da, wie bereits erwähnt, das Potential der Normalwasserstoffelektrode bei allen Temperaturen gleich Null gesetzt worden ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Standard-EMK einer Wasserstoff-Silber/Silberchlorid Zelle ist ausführlich untersucht worden. Tabelle 2 enthält die Werte von BATES und BOWER (1954), die für den Temperaturbereich 0^o—95^oC folgende Gleichung angeben:

$$E^0 = 0.23659 - 4.8564 \cdot 10^{-4} \cdot t - 3.4205 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 5.869 \cdot 10^{-9} \cdot t^3 \quad (11)$$

Tabelle 2. Normalpotential der Ag/AgCl-Elektrode als Funktion der Temperatur

t (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35
E ^o (abs. V)	.23655	.23413	.23142	.22857	.22557	.22234	.21904	.21565

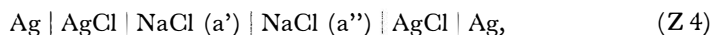
Aus den angegebenen Werten so wie aus der differenzierten Gleichung (11) geht hervor, daß sich das Normalpotential der Ag/AgCl-Elektrode bei $t = 10^{\circ}\text{C}$ um -0.552 mV pro Grad ändert. Ein Vergleich mit den Angaben in Tabelle 1 zeigt, daß eine derartige EMK-Änderung einem Fehler in der Konzentrationsbestimmung von etwa $\pm 0.4^0/_{00}$ (bei einem Gesamtgehalt von $35^0/_{00}$) entspricht. Eine Zelle der Anordnung (Z 3) ist daher nur unter sorgfältiger Konstanthaltung der Temperatur zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen zu verwenden und für in-situ Messungen in Meerwasser wegen ihres

¹⁾ Im Gegensatz zu den bisher hinsichtlich der Elektroden unbestimmt formulierten Anordnungen ist hier für die Beschreibung der Zelle die Stockholmer Konvention der IUPAC zu berücksichtigen!

²⁾ Siehe Anmerkung auf Seite 183! Eine thermodynamisch einwandfreie Herleitung der EMK ist über die van't Hoff'sche Reaktionsisotherme möglich.

großen Temperaturkoeffizienten nicht geeignet, abgesehen von der Unhandlichkeit der Normalwasserstoffelektrode außerhalb des Labors.

Die störende Temperaturabhängigkeit entfällt bei Verwendung der folgenden Zelle



bei der die Bezugsselektrode ebenfalls aus der Ag/AgCl-Elektrode in einer NaCl-Lösung konstanter Konzentration besteht.

Die Anordnung (Z 4) ist eine „Konzentrationszelle mit Überführung“, in deren EMK die Tendenz zum Konzentrationsausgleich der beiden NaCl-Lösungen zum Ausdruck kommt. Die Elektroden zeigen hinsichtlich ihres Normalpotentials die gleiche Temperaturabhängigkeit, so daß die Zellen-EMK hierdurch nicht beeinflußt wird. Dieses ergibt sich auch aus der Beziehung für die EMK der Zelle (Z 4), in der, wie sich leicht übersehen läßt, die Normalpotentiale der Ag/AgCl-Elektroden wegfällen und lediglich ein Konzentrationsterm ähnlich (5) übrigbleibt, der in der Zelle auftretenden Verdünnungsarbeit entspricht (Nernstsche Gleichung):

$$E = 2 n_+ \cdot \frac{R T}{F} \ln \frac{a'}{a''}, \quad (12)$$

Hierin bedeuten E die Elektromotorische Kraft der Zelle (Z 4), a' die Aktivität der Natriumchloridlösung in der Bezugsselektrode, a'' die Aktivität der Natriumchloridlösung in der Meßelektrode. n₊ ist die kationische Überführungszahl und ergibt sich aus der Tatsache, daß auf Grund von Ionenwanderung in der Zelle¹⁾ beim Stromdurchgang von 1 F nur n₊ Mol NaCl von ' nach '' transportiert werden. Der Faktor 2 folgt aus der Dissoziation des Elektrolyten und der dadurch hervorgerufenen doppelten Teilchenzahl in dem Ausdruck für die Verdünnungsarbeit.

Wie aus (12) hervorgeht, entspricht die EMK der Zelle (Z 4) bei einer NaCl-Konzentration in der Bezugsselektrode von c_±' = 35.00 Gew.‰ den EMK-Änderungen der Zelle (Z 2), wie sie in Tabelle 1, Spalte 5 aufgeführt sind. Durch Multiplikation dieser Werte mit dem Faktor 2n₊²⁾ ergeben sich die in Spalte 6 enthaltenen Zellenpotentiale³⁾.

Die Temperaturabhängigkeit der EMK für die Zelle (Z 4) ist nach (12) gegeben durch den Temperaturkoeffizienten der Verdünnungsarbeit. Die durch Temperaturänderung bewirkte relative Potentialänderung ergibt sich somit aus Gleichung (12) zu:

$$\frac{d E}{E} = \frac{1}{T} d T \quad (13)$$

Die Diskussion der Gleichung (13) zeigt, daß bei einer Temperatur von t = 25°C die relative Änderung der Zellen-EMK 0.35% pro Grad Temperaturänderung beträgt.

Ein Potential von 1.059 mV (nach Tabelle 1, Spalte 6: c_±' = 35.00‰, c_±'' = 33.00‰) ändert sich infolgedessen bei einer Temperaturänderung von Δ T = 10° um Δ E ≈ 0.037 mV, was einer Konzentrationsänderung Δ c_± ≈ 0.07‰ entspricht.

Um den durch Temperaturänderungen hervorgerufenen Fehler klein zu halten, ist es daher zweckmäßig, die Elektrolytkonzentration in der Bezugsselektrode der Konzentration der zu bestimmenden Lösung anzupassen.

¹⁾ Im Gegensatz zu den mehr hypothetischen Zellen, die bisher betrachtet wurden, wird hier ein Diffusionspotential berücksichtigt. Für (12) läßt sich unter Verwendung von Einzelpotentialen auch schreiben:

$$E = \frac{R T}{F} \ln \frac{a'}{a''} + e_{\text{Diff.}}$$

²⁾ Die Überführungszahl des Natriumions in einer NaCl-Lösung wird zu n₊ = 0.380 angenommen und die Konzentrationsabhängigkeit im Rahmen der vorliegenden Betrachtungen vernachlässigt.

³⁾ Siehe Anmerkung 2, Seite 185.

Die Druckabhängigkeit der Elektromotorischen Kraft E einer Galvanischen Zelle folgt aus der Druckabhängigkeit der Gibbs'schen Freien Energie (Reaktionsarbeit):

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \quad (14)$$

Mit (7) wird hieraus

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF} \quad (15)$$

Hierin bedeutet ΔV die bei der Zellenreaktion auftretende Volumenänderung. Der Index T soll andeuten, daß die Druckänderung bei konstanter Temperatur vorgenommen wird.

Wie aus (15) hervorgeht, ist der Druckkoeffizient der EMK abhängig von der Volumenänderung beim Ablauf der stromliefernden Reaktion. Abgesehen von Prozessen, an denen Gase unter Molzahländerung teilnehmen, wie beispielsweise in der Zelle (Z 3), sind die auftretenden Volumenänderungen so geringfügig, daß die EMK praktisch als druckunabhängig zu betrachten ist.

Zum Abschluß der vorliegenden Überlegungen soll noch etwas zum Anwendungsbereich von EMK-Messungen in Meerwasser gesagt werden.

Voraussetzung für den Aufbau einer leistungsfähigen Galvanischen Zelle ist das Vorhandensein einer für das zu bestimmende Ion spezifischen Elektrode, die reversibel arbeitet und deren Potential hinreichend konstant bleibt, wenn der Zelle im Verlauf der EMK-Messung Strom entnommen wird und die Elektroden zu „Arbeits Elektroden“ werden.

Bei den vorangegangenen Betrachtungen wurde das Verhalten von Elektroden systemen auf Grund thermodynamischer Überlegungen diskutiert, ohne auf die Elektrodenprozesse näher einzugehen. Das Potential einer Elektrode geht jedoch auf einen physikalisch-chemischen Vorgang zurück, auf den Austausch von Ladungen an der Elektrodenoberfläche, und es ist erforderlich, daß die hieran beteiligten Reaktionspartner in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Anderenfalls wird das Elektrodenpotential instabil, der Kontrolle durch die elektrodeneigenen Ionen entzogen und beeinflußt von gleichfalls in der Lösung vorhandenen Fremdionen oder Verunreinigungen.

Für Meerwasser folgt hieraus, daß nur die Hauptbestandteile beim Vorhandensein geeigneter Elektroden für eine Bestimmung durch EMK-Messungen in Frage kommen¹⁾.

Literaturverzeichnis

BATES, R. G., BOWER, V. E. (1954): Standard Potential of the Silver-Silver-Chloride Electrode from 0° to 95° and the Thermodynamic Properties of Dilute Hydrochloric Acid Solutions. *J. Research Natl. Bur. Standards*, **53**, 283. — ROBINSON, R. A. (1945): The Vapour Pressures of Solutions of Potassium Chloride and Sodium Chloride. *Trans. Roy. Soc. N. Z.* **75**, 203.

¹⁾ Ein Bericht über experimentelle Arbeiten mit Konzentrationszellen und Ag/AgCl-Elektroden in Meerwasser, im Labor und auf See „in situ“, die seit August 1962 in den USA, im Woods Hole Oceanographic Institution, durchgeführt werden, ist in Vorbereitung.