

BODEMKUNDIG INSTITUUT GRONINGEN.

DE GLASELEKTRODE EN DE BEPALING VAN DEN ZUURGRAAD
VAN DEN GROND,

DOOR

Dr. JAC. VAN DER SPEK.

(Ingezonden 28 Juni 1935.)

Een twintig jaar geleden was men voor de bepaling van den zuurgraad van den grond op de waterstofelektrode aangewezen. Ook werd de zuurgraad van den grond wel kolorimetrisch bepaald, maar voor deze methode had men een helder en liefst kleurloos extract van den grond noodig. Met water was echter in vele gevallen geen helder extract van den grond te verkrijgen. In de plaats van water gebruikte men dan wel een oplossing van een neutraal zout. Het bleek evenwel, dat de zoutoplossing met den grond reageerde en een iets zuurder extract gaf dan het water. Het gebruik van oplossingen van neutrale zouten was voor het beoogde doel dus niet toelaatbaar.

Bepaalde men met de waterstofelektrode den zuurgraad van een water-extract van een grond, dan werd in de meeste gevallen voor het water-extract een iets alkalischer reactie gevonden dan voor een water-suspensie van denzelfden grond (1). De eenigste methode om den juisten zuurgraad van den grond te bepalen was dus met de waterstofelektrode in een water-suspensie van den grond.

Nu was deze bepaling destijds echter niet zoo eenvoudig. Vele onderzoekers hadden moeilijkheden om een constante potentiaal te verkrijgen, hetgeen waarschijnlijk aan de gebruikte toestellen moest worden toegeschreven. Door HUDIG en STURM (2) werd een z.g. „roer“-elektrode geconstrueerd en beschreven, waarbij het evenwicht in de suspensie zich spoedig instelde en waarmede constante potentiaal-aflezingen werden verkregen. Veel bepalingen konden met dit toestel per dag evenwel niet gedaan worden ¹⁾.

Het was dan ook een groote vooruitgang op het gebied van de zuurgraadsbepaling van den grond, toen in 1924 bleek, dat dé in 1920 door BILLMANN in

¹⁾ Door R. H. BRAY is later voor de bepaling van den zuurgraad van den grond met de waterstofelektrode gebruik gemaakt van een Jena filterkroes met een filter van gesinterd glas [*Ind. and Eng. Chem.* 20, 241 (1928)]. De waterstof wordt van onderen toegevoerd en borrelt in fijne belletjes door de suspensie. Het evenwicht stelt zich snel in en zeer snelle meting is met deze opstelling mogelijk.

de plaats van de waterstofelektrode ingevoerde chinhydronelektrode, met succes voor de bepaling van den zuurgraad van den grond gebruikt kon worden. Uit door CHRISTENSEN aan 75 verschillende gronden uitgevoerde vergelijkende onderzoeken met de chinhydrone- en met de waterstofelektrode (3) volgde, dat de chinhydronelektrode bij metingen van de waterstofionen-concentratie van grondsuspensies, wat de nauwkeurigheid betrof, volkomen met de waterstofelektrode kon wedijveren — zooals later bleek tenminste voor gronden met pH-waarden kleiner dan ongeveer 8,5 — en dat zij, wat de snelheid van uitvoering betrof, de laatste verre overtrof. In een paar minuten was een pH-bepaling gedaan.

Het gemak en de snelheid, waarmede de bepaling van den zuurgraad van den grond met de chinhydronelektrode kon worden uitgevoerd, heeft de de bepaling van den zuurgraad van gronden over de geheele wereld sterk doen toenemen en tevens de andere methoden, die voor deze bepaling in gebruik waren, verdrongen. Bij het groot aantal gronden van verschillende herkomst en type, waarvan de zuurgraad met de chinhydronelektrode bepaald werd, konden vanzelf gevallen, waarin aan de betrouwbaarheid van de chinhydronelektrode werd getwijfeld, niet uitblijven.

Zoo vonden CHRISTENSEN en JENSEN (4) voor den zuurgraad van watersuspensies van eenige laterietgronden van een koffieplantage in Afrika met de chinhydronelektrode waarden, die 1,5 à 2,0 pH-eenheden hooger waren dan met de waterstofelektrode.

Bij een vergelijkend onderzoek van den zuurgraad van gronden van verschillende geologische herkomst uit het Departement de la Seine-Inférieure en uit Bretagne met de waterstof- en de chinhydronelektrode vonden BRIOUX en PIEN (5) met de chinhydronelektrode de grootste afwijkingen, van 0,55 à 1,1 in pH, bij de zeer kalkrijke slikgronden van de hoogvlakten. Zij veronderstelden, dat deze gronden vaste stoffen bevatten, die op het chinhydronelektrode inwerkten.

In dit verband zij gewezen op onderzoeken van LA MER en PARSONS (6) en van LA MER en RIDEAL (7), die zeer uitvoerige studies gemaakt hebben van de factoren, die van invloed zijn op de juistheid van de chinhydronelektrode. Deze onderzoekers stelden vast, dat hydrochinon de eigenschap heeft in alkalische oplossing zuurstof te absorberen ($C_6H_4(OH)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + H_2O_2$), maar dat, wanneer de oplossing zuur is, moleculaire zuurstof niet in staat is eenige waarneembare oxydeerende werking op hydrochinon uit te oefenen, ofschoon dit laatste dan wel snel geoxydeerd wordt door bepaalde anorganische stoffen, die een minder krachtig oxydeerende werking bezitten dan zuurstof.

Bij een onderzoek van verschillende gronden uit Hawaii met de chinhydronelektrode vond McGEORGE (8), dat sommige gronden een potentiaalverloop

(drift) vertoonden en pH-waarden gaven, die sterk van die, met de waterstof-elektrode verkregen, afweken. De gronden, die dit verschijnsel vertoonden, waren van een rood kleiachtig type en bevatten veel mangaan (gemiddeld 0,33 % Mn_2O_4 , één zelfs 4,53 % Mn_2O_4). McGEORGE veronderstelde dan ook, dat zeer waarschijnlijk mangaanhoudend materiaal in deze gronden het evenwicht van de dissociatieproducten van het opgeloste chinhydron, m.a.w. de verhouding van het chinon en hydrochinon, verstoorde. Hij maakte watersuspensies van gronden, die geen mangaan bevatten, en voegde hieraan mangaandioxyde, ferrioxycide en ferrihydroxyde toe. De laatste twee hadden bij de bepaling met de chinhydron-elektrode geen invloed op de aflezing van den potentiometer, maar het MnO_2 veroorzaakte een potentiaalverloop, zooals bij de mangaanhoudende gronden was waargenomen.

Bij geen van deze onderzoekingen werd een verklaring van de afwijkende resultaten, die met de chinhydron-elektrode waren verkregen, gegeven, wel een algemeen vermoeden van een verandering van de verhouding chinon/hydrochinon door gronden met sterk oxydeerende bestanddeelen. De toepassing van het chinhydron om als waterstofelektrode te fungeren berust namelijk hierop, dat het chinhydron in water opgelost uiteenvalt in aequimoleculaire hoeveelheden chinon ($C_6H_4O_2$) en hydrochinon ($C_6H_4O_2H_2$). De verhouding chinon/hydrochinon is dan 1.

HEINTZE en CROWTHER (9) namen bij gronden van de Goudkust (West-Afrika), Siam en ook bij gronden uit Engeland eveneens verschillen van meer dan 1,0 pH-eenheid tusschen de pH-waarden, met de waterstof- en met de chinhydron-elektrode gemeten, waar. Zij wijzen er op, dat het gevonden verschil niet aan een gedeeltelijke oxydatie van het hydrochinon tot chinon, waardoor de verhouding chinon/hydrochinon grooter dan één wordt, is toe te schrijven. Volgens BILMANN en JENSEN (10) zou een tienvoudige toename van de verhouding chinon/hydrochinon een verlaging van de pH-waarde van slechts 0,5 veroorzaken. En voor deze verlaging zou in een verzadigde oplossing van chinhydron een bijna algeheele oxydatie van het hydrochinon tot chinon moeten plaats hebben. Bovendien wordt bij de gronden, die met de chinhydron-elektrode afwijkende pH-waarden geven, geen verlaging maar een verhooging van de pH-waarde waargenomen.

Bij gronden, die met de chinhydron-elektrode hoogere pH-waarden gaven dan met de waterstofelektrode, vonden HEINTZE en CROWTHER, dat een verzadigde chinhydron oplossing zonder eenig vast chinhydron onmiddellijk vrijwel dezelfde resultaten gaf dan wanneer een groote overmaat van vast chinhydron in de verzadigde oplossing aanwezig was. Verder vonden zij voor een water- of KCl-suspensie van deze gronden, met de waterstofelektrode, vrijwel dezelfde pH-waarden als voor een overeenkomstig water- of KCl-

extract van deze gronden met de chinhydronelektrode. Werd daarentegen een water-suspensie van deze gronden eerst met chinhydron geschud, dan gaf het extract of dialysaat, zoowel met de chinhydronelektrode als colorimetrisch, een hogere pH-waarde dan het oorspronkelijke water-extract of dialysaat. Op grond van hunne onderzoekingen komen HEINTZE en CROWTHER tot de veronderstelling, dat de hogere pH-waarden, die sommige gronden door toevoeging van chinhydron verkrijgen, toegeschreven moeten worden aan het vrijmaken van een base door het chinhydron. Zij nemen aan, dat bij deze gronden mangaandioxyde door het chinhydron tot mangaanhydroxyde wordt gereduceerd en dat dit mangaanhydroxyde een gedeelte van de bodemzuren neutraliseert. Uit de snelheid, waarmede bij deze gronden met de chinhydronelektrode een constante potentiaal wordt bereikt en uit het feit, dat verdere toevoeging van chinhydron boven het verzadigingspunt geen verdere verandering in de potentiaal geeft, veronderstellen zij, dat het mangaandioxyde, dat gereduceerd wordt, in een actieven vorm in den bodem aanwezig is en dat deze actieve hoeveelheid klein is ten opzichte van de hoeveelheid chinhydron, die gewoonlijk bij pH-bepalingen wordt gebruikt. Een direkt verband tusschen de grootte van de afwijking in pH-waarde en de hoeveelheid mangaan in den grond viel dan ook niet waar te nemen. Tenslotte bleek bij deze gronden de hoeveelheid uitwisselbare mangaan na toevoeging van het chinhydron toegenomen te zijn.

Behalve de genoemde onderzoekers hebben ook BAYER (11), KARRAKER (12), BEST (13), KRUMINS (14) diverse gronden aangetroffen, die met de chinhydronelektrode hogere pH-waarde gaven dan met de waterstofelektrode. Al deze gronden waren mangaanhoudend. Volgens BEST zou een vorm van mangaandioxyde, die onoplosbaar is in 0,2 N H_2SO_4 , maar hierin wel oplost na reductie met ferro-ammonium-sulfaat, de afwijkende pH-waarden veroorzaken.

Het aantal gronden, dat bij de bepaling van den zuurgraad met de chinhydronelektrode een potentiaalverloop vertoonde, bleek bij nader onderzoek dus vrij wat grooter te zijn; dan aanvankelijk vermoed werd. Kritiek op de bepaling van den zuurgraad van den grond met de chinhydronelektrode is dan ook niet uitgebleven. Zoo stelt KÜHN (15) op grond van zijn onderzoekingen zelfs voor: „dass die Bodenforscher die pH-Bestimmung nach der nicht gänzlich eindeutigen Chinhydronmethode aufgeben und sich der viel zuverlässigeren Indikatorenmethode zuwenden mögen”.

Naar aanleiding van die kritiek is op de vergadering van de Tweede Commissie van de Internationale Bodemkundige Vereeniging te Budapest, Juli 1929, een Commissie in het leven geroepen, onder voorzitterschap van Dr. D. J. HISSINK, Directeur van het Bodemkundig Instituut te Groningen, om de pH-bepaling van den grond met de chinhydronelektrode nader te be-

studeeren en wel voornamelijk den invloed van den tijd op de resultaten met de chinhydronelektrode verkregen.

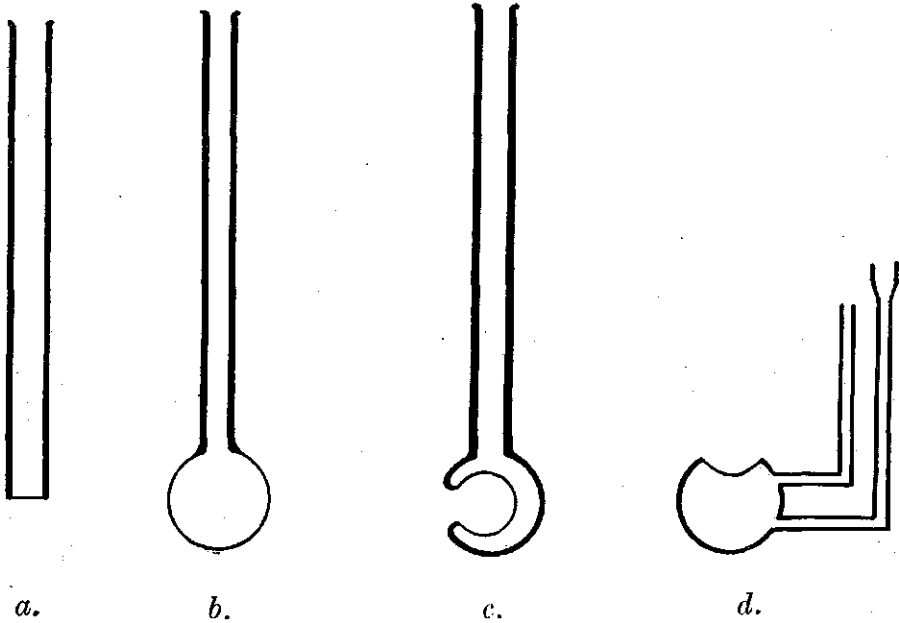
Een zevental laboratoria in diverse landen hebben aan dit onderzoek deelgenomen. Elk van de deelnemende laboratoria heeft eenige grondmonsters aan de andere deelnemende laboratoria toegezonden. Van de onderzochte gronden bleken er eenige met de chinhydronelektrode een alkalischer pH-waarde te geven dan met de waterstofelektrode. Deze gronden vertoonden een snelle toename van de pH-waarde gedurende de eerste seconden na de toevoeging van het chinhydron. Op grond van de verkregen resultaten stelt de Commissie in haar rapport (16) voor bij pH-bepalingen van den grond met de chinhydronelektrode het potentiaalverschil 10 en 60 seconden na de toevoeging van het chinhydron te meten. Is de toename van de pH-waarde in het tijdsverloop van 10 tot 60 seconden kleiner dan 0,2, dan moet men den grond als geschikt beschouwen om den zuurgraad er van met de chinhydronelektrode te meten. Een duplo-bepaling kan dan gedaan worden, waarbij het potentiaalverschil ongeveer 1 minuut na de toevoeging van het chinhydron bepaald wordt. Bedraagt de toename van de pH-waarde in dit tijdsverloop meer dan 0,2, dan is de grond niet geschikt voor een pH-bepaling met de chinhydronelektrode. Men doet dan beter om een andere methode hiervoor te gebruiken. In dit geval kan men met de chinhydronelektrode toch wel een benaderende pH-waarde voor den betreffenden grond bekomen, wanneer men het potentiaalverschil meet binnen 10 seconden na de toevoeging van het chinhydron.

Nu is het niet altijd even gemakkelijk om binnen 10 seconden na de toevoeging van het chinhydron een betrouwbare potentiometeraflezing te doen, vooral niet bij gronden, die een zeer sterk potentiaalverloop met chinhydron geven. Van dit soort gronden schijnen er in Amerika nogal voor te komen.

Voor deze gronden zou een pH-bepalings-methode gewenscht zijn, waarbij geen vreemde stof, die in staat is met een of ander bestanddeel van den te meten grond te reageren, aan de te meten suspensie wordt toegevoegd.

Ofschoon reeds in 1909 HABER en KLEMENSIEWICZ (17) aangetoond hadden, dat de potentiaal, die tusschen een glaswand en een oplossing ontstaat, voor de bepaling van de waterstofionen-concentratie van deze oplossing kan gebruikt worden, is toch eerst in de laatste zeven à acht jaar het gebruik van de glaselektrode voor de bepaling van de waterstofionen-concentratie meer in gebruik gekomen. Vooral toen MACINNIS en DOLE (18) door systematische onderzoekingen van glassoorten van verschillende samenstelling een glassoort gevonden hadden, die bijzonder geschikt bleek te zijn om als elektrode te dienen. Dit glas had de volgende samenstelling: Na_2O 22 %, CaO 6 %, SiO_2 72 %. Het wordt in den vorm van buisjes met een diameter van 4—5 mm door de Corning Glass Works, Corning, N.Y., onder N°. 015 in den handel

gebracht. Onder aan een buisje van gewoon glas, diameter 7 à 8 mm, wordt op de volgende wijze een dun membraantje van het Corning glas aangebracht. In de vlam van een Téclu-brander verhit men het eene uiteinde van een buisje van Corning glas, totdat dit dicht gesmolten is en blaast dan het dicht gesmolten uiteinde voorzichtig uit, totdat de uitgeblazen bol juist interferentie



kleuren begint te vertoonen. Men verhit vervolgens het eene uiteinde van het buisje van gewoon glas tot rood gloeihitte en brengt dit in aanraking met den uitgeblazen bol van het Corning glas. Een vliesje van dit laatste glas zal zich aan het uiteinde van het buisje van gewoon glas vasthechten. Na afkoeling kan met het overtollige Corning glas verwijderen. Men kan het buisje nu vullen met bijv. 0,1 N zoutzuur en het een dag in gedistilleerd water laten staan. Hierbij zal tevens blijken of het membraantje dicht is. Daarna brengt men in het buisje versch 0,1 N zoutzuur en een beetje chinhydron. Na inbrengen in het buisje van een platinadraadje is de glaselektrode voor het gebruik gereed. Boven beschreven vorm van glaselektrode (fig. a) is het eerst aangewend door MACINNES en DOLE (18). Ook de oorspronkelijk door HABER en KLEMENSIEWICZ gebruikte vorm (fig. b) is te gebruiken. Hierbij wordt aan het eene uiteinde van een buisje van gewoon glas een dun bolletje van het bijzondere glas geblazen. Ten einde het dunne membraantje van het bijzondere glas tegen beschadiging te beschermen gebruikt HEINTZE (19) een elektrode-model,

waarbij het dunne glas-membraantje zich als een inspringenden bol in een wijderen bol van gewoon glas bevindt (fig. c). Een soortgelijk model is door KERRIDGE (20) aangegeven (fig. d). HEINTZE gebruikt voor het membraantje glas, dat verkregen wordt door samensmelten van 60 % SiO_2 , 30 % NaCO_3 en 10 % CaCO_3 , zooals door HARRISON (21) wordt aanbevolen.

De glaselektrode volgens MACINNES en DOLE bleek binnen een pH-bereik van ongeveer 2 tot ongeveer 9 à 10 een zeer goede overeenstemming met de waterstofelektrode te geven.

Voor het meten van den zuurgraad van grondsuspensies, vooral van die gronden, waarbij met de chinhydronelektrode een potentiaalverloop optrad, scheen de glaselektrode inderdaad voordeelen te bezitten. Glas is de eenige „vreemde” stof, die in de suspensie wordt gebracht. Zijn oplosbaarheid, zelfs van het zachte Corning glas, is zoo klein, dat het effect hiervan te verwaarloozen is, zelfs bij de meest verfijnde metingen. De werkings-sfeer van de glaselektrode is groot genoeg om haar te gebruiken voor alle natuurlijke en in de natuur voorkomende gronden, van de meest zure tot de meest alkalische. Bovendien schijnen elektroden, die met het Corning glas gemaakt zijn, binnen het boven aangegeven pH-bereik geen of slechts geringe zoutfouten te vertoonen, d.w.z. dat in de te meten grondsuspensie voorkomende zouten geen of slechts een geringe afwijking van de te meten potentiaal veroorzaken (22) (23). Onderzoekingen, die ten doel hadden de pH-bepalingen van grondsuspensies met de waterstofelektrode en met de chinhydronelektrode met die met de glaselektrode te vergelijken, zijn dan ook niet uitgebleven (19) (24). Bij deze vergelijkende studies is gebleken, dat de glaselektrode inderdaad zeer geschikt is voor het meten van den zuurgraad van grondsuspensies.

Deze onderzoekingen hebben er toe geleid, dat op de vergadering van de Tweede Commissie van de Internationale Bodemkundige Vereeniging, gehouden te Kopenhagen, Juli/Augustus 1933, besloten werd aan de bestaande pH-Commissie op te dragen, het gebruik van de glaselektrode ter bepaling van den zuurgraad van den grond in studie te nemen. Voor deze studie hebben gediend een gedeelte van de grondmonsters van het Internationale pH-onderzoek van Juli 1929, benevens een drietal grondmonsters uit Amerika, die rijk aan mangaanverbindingen zijn en waarvan bekend was, dat ze met de chinhydronelektrode een zeer sterk potentiaalverloop vertoonen.

Tabel I en Tabel II bevatten de resultaten, die op het Bodemkundig Instituut te Groningen voor de onderzochte grondmonsters zijn verkregen. Een overzicht van de resultaten van alle aan dit onderzoek medewerkende laboratoria is in Deel A van de Verhandelingen van het Derde Internationale Bodemkundig Kongres, gehouden te Oxford, Augustus 1935, opgenomen.

Van alle grondmonsters is de zuurgraad bepaald met de chinhydronelek-

trode volgens de voorschriften „General Instructions” van October 1929 (16) van de pH-Commissie en met de glaselektrode.

In tabel I zijn de pH-waarden, die voor de drie Amerikaansche grondmonsters verkregen zijn, opgenomen.

TABEL I.

Grondmonster.	Duplobepaling.	pH-waarden op verschillende tijdstippen na toevoeging van het chinhydron.						pH-waarden glaselektrode.	Verschil pH-waarden chinhydron (10 sec.) en glas.	
		10 sec.	½ min.	1 min.	2 min.	5 min.	10 min.			15 min.
I. Grond van Greenville, Kentucky.	a	5,85	5,92	6,08	6,40	6,72	6,75	6,75	5,92	-0,07
	b	5,85	5,97	6,16	6,56	6,91	6,94	6,94	5,83	+0,02
Na opnieuw opschudden	a	6,89	6,87	6,87	6,89	6,91	6,91	—	—	—
	b	6,92	6,94	6,94	6,96	6,96	6,96	—	—	—
II. Grond van Alabama. Rood-bruin van kleur	a	5,66	6,45	6,99	7,13	6,92	6,66	6,57	5,57	+0,09
	b	5,82	6,40	6,82	6,92	6,62	6,40	6,37	5,55	+0,27
Na opnieuw opschudden	a	7,09	7,06	7,09	7,15	7,07	6,90	—	—	—
	b	6,94	6,94	6,96	6,96	6,83	6,65	—	—	—
III. Grond van Honolulu, Hawaii. Koffiekleurig	a	6,50	7,14	6,78	6,40	6,04	5,84	5,65	6,46	+0,04
	b	6,49	7,13	6,68	6,40	6,31	6,26	5,95	6,46	+0,03
Na opnieuw opschudden	a	7,58	7,49	6,94	6,52	6,12	5,95	—	—	—
	b	7,35	7,18	6,71	6,52	6,35	6,28	—	—	—

Uit de cijfers van tabel I kan men duidelijk zien hoe snel de potentiaal direct na de toevoeging van het chinhydron soms kan verlopen (0,1 pH komt ongeveer overeen met 6 mV). Vooral bij de grondmonsters II en III is dit potentiaalverloop zeer sterk. Bij grondmonster III daalt de potentiaal zelfs slechts gedurende de eerste halve minuut om daarna sterk te stijgen. In dergelijke gevallen hangt de pH-waarde, die men vindt, geheel af van het tijdstip, waarop men na de toevoeging van het chinhydron de potentiaal bepaalt. De glaselektrode geeft bij deze drie gronden direct een constante potentiaal. De met de glaselektrode gevonden pH-waarden komen zeer goed overeen met de pH-waarden gemeten met de chinhydron-elektrode, 10 sec. na de toevoeging van het chinhydron.

Tabel II bevat de pH-waarden, die voor de andere grondmonsters gevonden zijn. Deze tabel is in tweeën verdeeld. Het bovenste gedeelte bevat de pH-waarden van die gronden, die met chinhydron geen potentiaalverloop vertoonen en het onderste gedeelte de pH-waarden van die gronden, die dit wel doen.

TABEL II.

Grondmonster.	pH-waarden op verschillende tijdstippen na toevoeging van het chinhydron.				pH-waarden glas-elektrode.	Verschil pH-waarden chinhydron (10 sec.) en glas.
	10 sec.	½ min.	1 min.	5 min.		
<i>Geen potentiaalverloop.</i>						
Berlin I	4,53	4,52	4,52	4,52	4,47	+ 0,06
" II	3,85	3,84	3,84	3,85	3,77	+ 0,08
" III	4,00	3,99	3,99	4,00	3,98	+ 0,02
Budapest (v. Sigmund) C	5,61	5,60	5,58	5,51	5,55	+ 0,06
" (") D	7,92	7,90	7,90	7,95	7,85	+ 0,07
" (") E	9,46	9,48	9,51	9,60	9,60	- 0,14
Groningen A	5,85	5,84	5,83	5,80	5,76	+ 0,09
" C	7,01	6,88	6,83	6,75	6,94	+ 0,07
Lyngby C	7,38	7,39	7,40	7,44	7,32	+ 0,06
" D	7,26	7,29	7,31	7,31	7,23	+ 0,03
" E	4,94	4,93	4,93	4,93	4,90	+ 0,04
Rothamsted V	5,16	5,16	5,16	5,16	5,09	+ 0,07
<i>Wel potentiaalverloop.</i>						
Budapest (Scherf) . . . B	8,25	8,36	8,59	8,91	8,14	+ 0,11
" (") . . . G	7,51	7,73	7,87	8,20	7,59	- 0,08
" (") . . . D	5,92	6,05	6,25	6,66	6,18	- 0,26
Groningen B	7,06	7,19	7,36	7,47	7,02	+ 0,04
Rothamsted I	6,09	6,34	6,74	7,15	6,04	+ 0,05
" III	7,52	7,80	7,93	8,38	7,62	- 0,10

Bij de 12 grondmonsters van de bovenste helft van tabel II worden 1 min. na de toevoeging van het chinhydron nagenoeg dezelfde pH-waarden gevonden als 10 sec. na de toevoeging van het chinhydron. De grootste afwijking wordt gevonden bij Groningen C n.l. — 0,18 pH. Bij de overige grondmonsters is het verschil hoogstens 0,05 pH. Zelfs 5 min. na de toevoeging van het chinhydron zijn de pH-waarden van deze grondmonsters nog nagenoeg niet veranderd.

Van een potentiaalverloop na de toevoeging van het chinhydron kan bij deze 12 grondmonsters dan ook niet gesproken worden en de pH-waarde, die 10 sec. na de toevoeging van het chinhydron bepaald wordt, mag als juist worden aangenomen. De pH-waarden, die met de glaselektrode voor deze grondmonsters gevonden worden, zijn op één uitzondering na van 0,02 tot 0,09 pH-eenheden lager dan de chinhydron pH-waarden 10 sec. na de toevoeging van het chinhydron. Alleen bij het grondmonster Budapest (v. 'SIGMOND) E, dat met de chinhydronelektrode de meest alkalische pH-waarde, n.l. 9,46 (10 sec.) geeft, wordt met de glaselektrode een pH-waarde gevonden, die 0,14 pH-eenheden hooger is. Mogelijk geeft de chinhydronelektrode bij deze sterk alkalische reactie (pH grooter dan 8,5) niet de juiste waarde aan. Dit kan hierdoor worden veroorzaakt, dat het hydrochinon een zwak zuur is en ten deele door den alkalischen grond wordt geneutraliseerd, waardoor de verhouding chinon/hydrochinon niet meer 1 blijft.

De 6 grondmonsters van de onderste helft van tabel II vertoonen met de chinhydronelektrode duidelijk een potentiaalverloop. Eén minuut na de toevoeging van het chinhydron zijn de pH-waarden van de grondsuspensies reeds van 0,3 tot 0,65 pH-eenheden gestegen. De glaselektrode geeft met de water-suspensies van deze gronden direct constante pH-waarden. Het verschil tusschen deze pH-waarden en de chinhydron pH-waarden, gemeten 10 sec. na de toevoeging van het chinhydron, varieert tusschen — 0,26 pH-eenheden en + 0,11 pH-eenheden.

De overeenstemming tusschen de chinhydron pH-waarden (10 sec.) en de glas pH-waarden is bij de grondmonsters zonder potentiaalverloop, met uitzondering van het sterk alkalische grondmonster Budapest (v. 'SIGMOND) E, dus heel goed. De glaselektrode geeft pH-waarden, die gemiddeld 0,06 pH-eenheden lager zijn. Bij de grondmonsters met potentiaalverloop is de overeenstemming tusschen bovengenoemde pH-waarden bevredigend. De glaselektrode geeft nu eens iets hogere dan weer iets lagere pH-waarden dan de chinhydronelektrode.

De glaselektrode is dus voor de bepaling van den zuurgraad van grondsuspensies zeer goed te gebruiken en vooral bij die gronden, die met de chinhydronelektrode een potentiaalverloop geven. Om deze laatste gronden te onderkennen is het noodzakelijk om bij pH-bepalingen met de chinhydronelektrode zoo vlug mogelijk (binnen 10 sec.) na de toevoeging van het chinhydron een potentiaal aflezing te doen. Vertoont de grond geen potentiaalverloop, dan behoeft de pH van de duplo-bepaling niet zoo vlug na de toevoeging van het chinhydron bepaald te worden. Vertoont de grond wel een potentiaalverloop, dan bepaalt men zijn pH-waarde met de glaselektrode.

Nu was de pH-bepaling met de glaselektrode tot voor korten tijd niet zoo

eenvoudig. Vanwege den grooten weerstand van het glasmembraan (20—100 megohm; 1 megohm = 10^6 ohm) was de gewone opstelling voor pH-bepalingen met de chinhydronelektrode niet te gebruiken, omdat de hierbij gewoonlijk in gebruik zijnde galvanometer niet gevoelig genoeg is. Door de geweldige ontwikkeling van de radio-techniek in de laatste jaren is hierin echter verandering gekomen. Men heeft nu de beschikking over zeer geschikte trioden, waarmede men den stroom van den kring, die de glaselektrode bevat, kan versterken, voordat hij door den galvanometer gaat. De gewone opstelling voor pH-bepalingen kan dan gebruikt worden. Voor de toepassing van de triode bij potentiaalmetingen zij naar de bestaande literatuur verwezen (25) (26).

De glaselektrode, waarmede de in de tabellen I en II opgenomen pH-waarden zijn bepaald, was van het model fig. b. Het bolletje van Corning glas had een diameter van 5 à 6 mm. Een Pye galvanometer (gevoeligheid 10^{-7} amp. voor één schaaldeel) diende als nulpuntinstrument.

Bijgaande foto geeft een overzicht van de opstelling voor de pH-bepaling in het Bodemkundig Instituut Groningen. Met deze opstelling kan de pH-waarde bepaald worden met de waterstofelektrode, de chinhydronelektrode en de glaselektrode. In kastje a bevindt zich de lamp-versterker (triode) met de noodige weerstanden en schakelaars. b is de glaselektrode, c de Pye galvanometer. Alles is zoo gemonteerd, dat een zorgvuldige isolatie en bescherming van de glaselektrode niet noodig is. Alleen het kastje a is geaard.

Voor de berekening van de pH-waarde bij gebruik van de glaselektrode moge nog het volgende worden opgemerkt. Aangenomen wordt, dat de glaselektrode als een omkeerbare waterstofelektrode werkt, zoodat dus de formule van NERNST op haar van toepassing is.

Hieruit volgt, dat voor twee oplossingen met pH-waarden pH_1 en pH_2 , bij meting met de glaselektrode, de betrekking geldt:

$$\text{pH}_1 - \text{pH}_2 = \frac{\pi_1 - \pi_2}{0,0001984 T}$$

of

$$\frac{\pi_1 - \pi_2}{\text{pH}_1 - \text{pH}_2} = 0,0001984 T = \alpha.$$

Dit wil dus zeggen, dat voor een pH-verschil van 1 theoretisch een verschil in potentiaal gevonden moet worden van

57,7 mV	bij	18° C
58,1 mV	„	20° C
59,1 mV	„	25° C

Deze theoretische waarden, die gelden voor de omkeerbare waterstof-elektrode, worden bij de glaselektrode in de meeste gevallen niet gevonden. In den regel zijn zij bij de glaselektrode iets kleiner (zie ook 23). Bovendien zijn zij voor iedere glaselektrode ook niet gelijk en kunnen zij voor eenzelfde gaslektrode van dag tot dag verschillen. Het is daarom noodzakelijk de elektroden telkens voor het gebruik met twee bufferoplossingen met bekende pH-waarden te ijken en bovenstaande α -waarde te bepalen. Met deze α -waarde kunnen dan de pH-waarden van oplossingen, waarvan de zuurgraad onbekend is, door interpolatie berekend worden. Bij het ijken van de elektroden moet men er voor zorgen, dat door zorgvuldig afspoelen met gedistilleerd water, alle sporen van de eene bufferoplossing van de elektroden zijn verwijderd, voordat zij met de andere bufferoplossing in aanraking worden gebracht.

De pH-waarde van een oplossing, waarvan de zuurgraad onbekend is, mag dus niet bepaald worden door gebruik te maken van één bufferoplossing met bekende pH-waarde en de theoretische α -waarde.

Bij onze bepalingen hebben wij steeds gebruik gemaakt van $\frac{1}{20}$ mol. K-biphalaat-oplossing (10,209 g per L; pH = 3,97) en $\frac{1}{20}$ mol. borax-oplossing (19,06 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ per L; pH = 9,24) als bufferoplossingen. De pH-waarden van deze bufferoplossingen kunnen na de bereiding uit de zuivere zouten met de waterstofelektrode of met de chinhydronelektrode nog gecontroleerd worden. Met deze twee bufferoplossingen hebben wij voor de door ons gebruikte glaselektroden, zoowel van het model b als van het model a, steeds een α -waarde van 57,5 mV bij 18° C gevonden, terwijl theoretisch 57,7 mV gevonden zou moeten zijn. De door ons voor α gevonden waarde is dus ook iets kleiner dan de theoretische.

Wanneer de glaselektroden niet gebruikt worden, moeten zij met het glasmembraan in gedistilleerd water bewaard worden.

Moelijkheden hebben wij bij de bepaling van de pH-waarden van grond-suspensies met de glaselektrode met de door ons gebruikte opstelling niet ondervonden.

LITERATUUR-AANHALINGEN.

- (1) JAC. VAN DER SPEK, *Verlagen Landbouwk. Onderz. Rijkslandbouwproefstations* 27, 162 (1922).
 - (2) J. HUDIG en W. STURM, *Verlagen Landbouwk. Onderz. Rijkslandbouwproefstations* 23, 85 (1919).
 - (3) E. BILLMANN, *Journ. Agric. Science* 14, 221 (1925).
 - (4) H. R. CHRISTENSEN en S. TOVBORG-JENSEN, *Intern. Mitt. für Bodenkunde* 14,1 (1924).
- (12) B. 246.

