BODEMKUNDIG INSTITUUT GRONINGEN.

De antimoon-electrode als een indicator voor de waterstofionen-concentratie in grondsuspensie's,

DOOR

Dr. S. B. HOOGHOUDT.

(Ingezonden 19 Februari 1930).

§ 1.

Doel van het onderzoek.

De vooral in den laatsten tijd herhaaldelijk in de literatuur beschreven moeilijkheden [1]), welke bij de waterstofionen-concentratie-bepaling in grondsuspensies kunnen optreden, — hetzij doordat de optredende potentiaalverschillen met den tijd veranderen, hetzij doordat geen overeenstemming tusschen de met de chinhydron- en de met de H_2-electrode bepaalde pH's kon worden verkregen —, hebben de wenschelijkheid sterk naar voren geschoven om nog over een andere methode te beschikken, die op eenvoudige wijze in staat is de met de chinhydron- of de met de H_2-electrode verkregen waarden te controleeren.

In de nieuwere literatuur wordt nu meer en meer de aandacht gevestigd op het gebruik van de antimoonelectrode voor de waterstofionen-concentratiebepaling in allerlei systemen en is er reeds een kort artikel verschenen van SNIJDER [2]) (voor zoover mij bekend het eerste) over het gebruik van deze electrode voor de pH-bepalingen in grondsuspensie's. Dit artikel is echter te kort en bevat te weinig systematische onderzoekingen om de algemeene bruikbaarheid van deze electrode te bewijzen. Het doel van dit onderzoek was dan ook met een systeem van verschillend gemaakte antimoonelectroden de bruikbaarheid dezer electrode voor grondsuspensie's nader te bestudeeren, waarbij dan vooral te letten was op de volgende punten:

I. De te gebruiken antimoonelectroden moeten op een eenvoudige wijze gemaakt kunnen worden en de afzonderlijke electroden moeten zich identiek gedragen.

II. De electrode moet dusdanig gemaakt kunnen worden, dat zij naast een voldoende stevigheid ook een voldoende houdbaarheid bezit.

III. De te gebruiken apperatuur en de te volgen meetmethodiek moet eenvoudig genoeg zijn om in een niet te groot tijdsbestek een voldoend aantal bepalingen te veroorloven.

IV. De op de onder III genoemde wijze verkregen waarden moeten op bevredigende wijze met die met andere methoden verkregen (H_2- en chinhydronelectrode), overeenkomen.

§ 2.

Theorie der antimoonelectrode.

De antimoonelectrode behoort tot het type der metaaloxyde-electroden. De algemeene theorie over deze electroden vindt men bij CLARK [3]). De voorwaarden, waaraan een dergelijke electrode moet voldoen, en waaraan zoo bij uitstek door de antimoonelectrode wordt voldaan, zijn in het geval van de laatste electrode voor het eerst aangegeven door UHL en KESTRANEK [4]). Deze zijn:

I. Het metaal moet voldoend edel zijn, opdat het door verdunde zuren niet wordt opgelost.

II. Het oxyde moet een klein oplosbaarheidsproduct zoowel in zuren als in basen bezitten.

III. Verder zal een dergelijk metaal met voordeel gebruikt kunnen worden, welks zouten door water zoo volledig mogelijk hydrolytisch gesplitst worden.

Aan deze voorwaarden voldoet antimoon, zijn amphoteeroxyde en zijn zouten over een groot pH-gebied.

Zooals uit onderstaande afleiding, — die in hoofdzaak overeenkomt met die, welke door ROBERTS en FENWICK [5]) werd gegeven —, duidelijk zal worden, is de antimoonelectrode namelijk alleen in dat pH-gebied te gebruiken, waarbij de oplosbaarheid van zijn oxyde *niet veranderd wordt*.

De potentiaal der antimoonelectrode wordt bepaald, door de activiteitscoëfficient van het metaalion in de oplossing, die op zijn beurt — in het geval van een verzadigde oplossine aan Sb_2O_3 — weer beheerscht wordt door het evenwicht,

$$\underset{\text{vast}}{Sb_2O_3} \rightleftarrows \underset{\text{opgelost}}{Sb_2O_3} \qquad \text{resp.} \quad \underset{\text{opgelost}}{Sb_2O_3} + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,Sb(OH)_3 + 6\,OH'.$$

De potentiaal der electrode hangt dus van de activiteitscoëfficient der OH-ionen, of, door de evenwichtsreactie van het water, van de activiteitscoëfficient der H-ionen, dus van de *pH* der oplossingen af.

Overeenkomende met de electroden reactie,

$$\underset{\text{vast}}{Sb} \rightleftarrows Sb''' + 3\,\Theta$$

mag de potentiaal der antimoon-electrode als volgt worden geschreven:

$$E_{Sb} = E'_0 - \frac{R\,T}{3\,F} \log [Sb'''] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

In een verzadigde oplossing van Sb_2O_3 kunnen nu bovengenoemde evenwichten optreden. Beschouwen we het evenwicht:

$Sb(OH)_3 \rightleftarrows Sb''' + 3\ OH'$, dan wordt de activiteitscoëfficient van het Sb''' ion bepaald door de vergelijking:

$$[Sb'''] = K \cdot \frac{[Sb(OH)_3]}{[OH']^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2a)$$

In deze vergelijking kan de activiteitscoëfficient van het $Sb(OH)_3$ als een constante worden opgevat, daar de oplossing immers verzadigd wordt geacht aan het stabiele antimoontrioxyde en de oplosbaarheid niet verandert met den zuurgraad. De activiteitscoëfficient van het Sb-ion wordt dan bepaald door de vergelijking:

$$Sb''' = \frac{K'}{[OH']^3} = K'\ [OH']^{\frac{1}{3}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2b)$$

Ingevuld in vergelijking 1) ontstaat:

$$E_{Sb} = E'_0 - \frac{RT}{3F} \log K\ [OH']^{\frac{1}{3}}$$

of

$$E_{Sb} = E_0 - \frac{RT}{F} \log\ OH'$$

dus

$$E_{Sb} = E_0 + \frac{RT}{F}\ pH, \text{ of b.v. bij } 25°\ E_{Sb} = E_0 + 0.05915\ pH \quad . \quad . \quad 3)$$

In deze vergelijking komt de activiteitscoëfficient van het water niet voor, daar niet het totaal evenwicht beschouwd werd. Deze is in zijn geheel weer te geven door de vergelijking:

$$Sb_2O_{3\ vast} + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\ Sb''' + 6\ (OH')$$

Hieruit laat zich afleiden [6]) bij 25°:

$$E_{Sb} = E''_0 = 0.05915\ (pH - \frac{1}{6} \log (Sb_2O_3) + \tfrac{1}{2} \log (H_2O)\ ) \quad . \quad . \quad 4)$$

De activiteitscoëfficient van het water is in de te beschouwen verdunde oplossingen echter zeer klein, terwijl boven reeds is uiteengezet, dat die van het Sb_2O_3 beschouwd kan worden als een constante. Vergelijking 4) gaat dan in 3) over.

Onder E_0 wordt het potentiaal verschil verstaan tusschen een antimoon-antimoontrioxyde-electrode en een H_2-electrode in oplossingen van denzelfden zuurgraad. Tevens stelt deze vergelijking de E.M. kracht voor van cellen, bestaande uit de halfcel antimoon-vloeistof en een willekeurige constante halfcel, wanneer E_0 met de betreffende constante wordt veranderd.

§ 3.

Literatuuroverzicht.

De literatuur over het gebruik der antimoonelectrode als indicator voor de waterstof-ionen-concentratie is weinig uitgebreid en bestaat, voorzoover mij bekend, slechts uit een 12-tal publicaties. De ervaringen van de verschillende onderzoekers met de dikwijls op geheel verschillende wijzen gemaakte electroden loopen echter zoo sterk uiteen, dat een critische beschouwing der tot nu toe verschenen literatuur loonend mag worden geacht, temeer daar zij aanleiding geeft op 2 verschillende punten te wijzen, welke tot dusver nog niet waren onderzocht [7]).

De eerste onderzoekers, die deze electrode als een indicator voor de H_2-*ionen-concentratie gebruikten, waren* UHL *en* KESTRANEK [4]), zij het dan alleen nog maar voor electrometrische tritaties van zuren en basen. Latere onderzoekers hebben echter deze electrode ook gebruikt voor de pH-bepalingen in oplossingen van onbekenden zuurgraad, terwijl enkele onderzoekers (BRINKMAN [8]), FRANKE en WILLAMAN [9])) de bruikbaarheid van deze electrode voor continue-bepalingen resp. in stroomend bloed en in stroomend water naar voren hebben geschoven.

Van een bespreking der literatuur in chronologische volgorde werd afgezien, daar het rationeeler bleek de literatuur te bespreken in groepen, naargelang de bereidingsmethode der gebruikte electroden. In hoofdzaak laten de onderzoekingen zich in 3 groepen indeelen, nl.:

I. die, welke werden uitgevoerd met antimoonstaafjes als electrode;

II. die, welke werden uitgevoerd met electroden, verkregen door platina of andere metalen te bedekken met een laagje antimoon uit een *trifluoride*-oplossing;

III. die, welke werden uitgevoerd met electroden, verkregen door platina of andere metalen electrolytisch te bedekken met een laagje antimoon, waarbij echter als electrolyse-bad een oplossing van andere zouten dan het antimoontrifluoride werd gebruikt.

I. *Onderzoekingen uitgevoerd met antimoon-staafjes als electrode.*

Onderzoekingen met deze electrode werden uitgevoerd door UHL en KESTRANEK [4]), KOLTHOFF en HARTONG [10]), VLES en VELLINGER [11]), FRANKE en WILLAMAN [9]) en SHUKOFF en ANSEJEWITSCH [12]) (korte opmerkingen), terwijl eveneens besproken werden enkele niet gepubliceerde onderzoekingen van Dr. BRINKMAN, waarvan de resultaten welwillend ter mijner beschikking werden gesteld.

UHL en KESTRANEK gebruikten voor hun onderzoekingen over electrometrische titraties van zuren en basen een gegoten antimoonstaaf. Toevoeging van vast Sb_2O_3 aan de oplossingen bleek niet noodig te zijn en gaf in verdunde zuren en logen zelfs aanleiding tot onregelmatigheden, doordat bij langer inwerken een merkbare hoeveelheid zoowel van het azijnzuur als van de natronloog verbruikt werd.

De eerst gevonden onregelmatigheden verdwenen, wanneer geen oxyde werd toegevoegd — de potentiaalsprong antimoon-vloeistof veranderde daardoor niet — en wanneer geroerd werd met CO_2-vrije lucht. De wijze, waarop de als electrode dienende antimoonstaaf verkregen was geworden, werd niet opgegeven. De metingen werden uitgevoerd in een gesloten electrodenvat, terwijl geroerd werd met een snelle troom CO_2-vrije lucht; dit laatste dus met het oog op den grooten invloed van CO_2 uit de lucht; waaraan zij zelfs de hoofdoorzaak van de eerst gevonden afwijkingen toeschreven. Deze specifique invloed van het CO_2-gas, evenals het niet noodig zijn van toevoeging van antimoontrioxyde aan de oplossingen, konden door latere onderzoekers (FRANKE en WILLAMAN en KOLTHOFF en HARTONG) worden bevestigd.

Opmerking verdient het feit, dat in hun geval de doorleiding van lucht (dus van verdunde O_2-gas) geen invloed uitoefende op het constant worden van de potentiaal. Dit is in flagrante tegenstelling met wat andere onderzoekers (o.a. FRANKE en WILLAMAN) daarover opmerkten.

De instelling op constante potentiaal duurde in het algemeen niet langer dan 30 seconden, uitgezonderd in het geval van wijnsteenzure oplossingen, welke onregelmatigheden in dat opzicht veroorzaakten.

KOLTHOFF en HARTONG gebruikten bij hun onderzoekingen eveneens gegoten antimoonstaven als electrode. Deze werden verkregen door antimoon van KAHLBAUM te smelten en het gesmolten metaal in cylindrische vormen te gieten. Naar alle waarschijnlijkheid zijn de aldus verkregen staafjes dus ontstaan door een tamelijk snelle afkoeling van het gesmolten metaal, terwijl zij bovendien, door de bereiding aan open lucht, een belangrijke hoeveelheid antimoontrioxyde bevatten. In overeenstemming met wat door UHL en KESTRANEK werd gevonden, behoefde dan ook geen antimoontrioxyde aan de oplossingen worden toegevoegd, daar de electrode zelf reeds voldoende oxyde bevatte. Ofschoon dit feit dus door hen kon worden bevestigd, merkten zij op, dat betere resultaten en sneller constant wordende potentialen verkregen werden, wanneer een weinig antimoontrioxyde werd toegevoegd. Welk trioxyde werd toegevoegd, bleek zonder invloed te zijn. Een oxyde van onbekenden oorsprong, als dat, bereid uit antimoon van KAHLBAUM, — door dit met een voldoende hoeveelheid salpeterzuur te behandelen, de oplossing tot droog in te dampen en vervolgens het residu zachtjes te gloeien, — gaven dezelfde resultaten. Daar beide oxyden waarschijnlijk ook iets pentaoxyde bevatten, bleek een kleine toevoeging van dat oxyde — binnen de foutengrenzen van hun bepalingen — zonder invloed te zijn.

Het electrodenvat, waarin de bepalingen gedaan werden, is niet nader beschreven. Om behoorlijke resultaten te verkrijgen, moest de vloeistof wordenden geroerd, waarbij het onverschillig bleek of dit met een electrische roerder dan wel met een indifferent gas als H_2 of N_2 gebeurde. In het algemeen werd na 2 minuten de E.M. kracht van de cel constant.

Om de afhankelijkheid van de E.M. kracht van de cel, bestaande uit de volgende keten:

$$Sb \mid Sb_2O_3, \text{ buffer opl.} \mid 1.0\ N.\ KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

met de pH der gebruikte bufferoplossingen te bepalen, werd door hen gebruik gemaakt van een achttiental bufferoplossingen van verschillende pH, waar-

aan een elftal verschillende buffersystemen ten grondslag lagen. In alle gevallen werden de oplossingen met het antimoontrioxyde tot optredend evenwicht geschud. Dit bleek echter niet altijd noodig te zijn, door de E.M. kracht spoedig dezelfde waarde bereikte, als het oxyde bij het begin van iedere proef werd toegevoegd. Een liniaire betrekking over het geheele onderzochte pH gebied kon niet worden gevonden. Deze bestond alleen tusschen pH 1—5 en pH 9—13, zij het ook, dat de opklimming voor één in de waterstofexponent in beide gevallen verschillend was. Tusschen pH 5—9 werden uiterst onregelmatige uitkomsten verkregen. B 14° wordt door hen opgegven:

$$E = 0.0415 + 0.0485\ pH \quad (pH\ 1—5).$$
$$E = 0.009 + 0.0536\ pH \quad (pH\ 9—13).$$

Door FRANKE en WILLAMAN [13]) werd opgemerkt, dat, als zij de door KOLTHOFF en HARTONG opgegeven waarden nog eens uitzetten in een diagram, waarvan de E.M. kracht der cel de ordinaat en de pH de abscis voorstelt, zij onmogelijk tot die functie kwamen, zooals die door KOLTHOFF en HARTONG werd opgegeven. Dit is door mij nog eens herhaald, en inderdaad bleek deze functie zeker eenigszins willekeurig te zijn. Tevens bleek echter, dat door de in het diagram opgeteekende punten ook slechts 1 rechte lijn getrokken kon worden, waarbij echter bepaalde waarden — evenveel als volgens K. en H. —, n.l. bepaald met een biphtalaatbuffer van pH 4.0, 5.0 en 6.0, met een acetaatbuffer van pH 4.9 en een phosphaatbuffer van pH 7, er beslist uitvielen. De afwijkingen van de andere punten van deze lijn is niet grooter als die van de punten tusschen pH 1—5 en pH 9—13 van de door K. en H. opgegeven lijnen. Deze vergelijking wordt dan ongeveer:

$$pH\ 1—13. \qquad E = 0.038 + 0.05085\ pH\ (14°\ C).$$

Wordt deze vergelijking als juist aangenomen, dan volgt hieruit — behoudens toevallige fouten —, dat sommige bufferoplossingen een specifiquen invloed uitoefenen. Wordt in aanmerking genomen, dat hun onderzoekingen waarschijnlijk in open-electroden vaten zijn uitgevoerd en dus de zuurstof der lucht gemakkelijk kan inwerken; dat FRANKE en WILLAMAN hebben bewezen, dat zuurstof een bepaalden invloed uitoefent; dat onderzoekingen van MILBUAER en SLEMR [14]) hebben aangetoond, dat, wanneer lucht wordt geleid door suspensie's van poedervormig antimoon in water, bij kamertemperatuur ± 8 % werd geoxideerd [15]) en onder dezelfde omstandigheden maar nu in molaire oplossingen van verschillende organische stoffen belangrijke hoeveelheden antimoon in oplossingen gingen, dan lijkt het alleszins waarschijnlijk, dat met bufferoplossingen als biphtalaat en misschien ook acetaatmengsels onreglmatigheden kunnen optreden. Dat er in dit opzicht werkelijk onregelmatigheden optraden, blijkt uit de door hen gevonden veel te kleine opklimming tusschen pH 1—5.

In overeenstemming met wat UHL en KESTRANEK daarover mededeelden, bleek de antimoon-electrode zeer geschikt als indicator voor neutralisatie reactie's en kon zij zelfs gebruikt worden in die gevallen (sterk oxydeerende media), waarbij andere electroden niet gebruikt konden worden.

VLES en VELLINGER [11]) hebben in hoofdzaak onderzoekingen verricht met electroden, die op de volgende wijze verkregen werden:

Een horizontaal gehouden glasbuis, welke stukjes antimoon bevatte, werd verhit, todat de glasbuis week werd en de antimoon begon te smelten; om daarna te worden uitgetrokken. De uitgetrokken glasbuis werd nog heet in koud water gedompeld, waarbij de glasbuis sprong en de glanzende — geen oxyde aan het oppervlak bevattende — antimoonstaafjes vrij kwamen. Tevens ondergingen deze laatste daardoor een verhardingsproces. Deze staafjes werden dan door aansoldeering van een koperdraad enz., voor de eigenlijke electrode geschikt gemaakt.

Ook werden wel electroden gemaakt uit antimoonstaafjes, verkregen door opzuiging in een verhitte glasbuis van aan open lucht gesmolten antimoon. Met de op de laatste manier verkregen electroden konden blijkbaar in het geheel geen behoorlijke resultaten verkregen worden, hetgeen door hen werd toegeschreven aan het ontstaan van oxyden en sulfiden in het gesmolten metaal, welke weer gedeeltelijk door het gesmolten metaal werden opgenomen en die aanleiding gaven tot het zoo verschillend onderling gedrag van deze electroden. Ook de op de eerste wijze verkregen electroden gedroegen zich onderling zeer verschillend; zelfs electroden, gemaakt uit stukjes antimoon van eenzelfde antimoonstaaf, konden nog een verschil van 6 m.Volt in de te meten E.M. kracht hunner cellen geven. Dit resultaat is van het uiterste belang, daar latere onderzoekingen van andere proefnemers (b.v. FRANKE en WILLAMAN; zie ook ,,Experimenteel gedeelte'') — uitgevoerd met electroden, juist verkregen door langzame afkoeling van het gesmolten antimoon — bewezen, dat de op de laatste wijze verkregen electroden zich *wel* identiek gedroegen, waarbij echter de mogelijkheid van insluiting van eenig oxyde evenmin buitengesloten was.

Het gedrag der electroden, zooals die door VLES en VELLINGER [16]) gebruikt werden, was een geheel andere, als dat door andere onderzoekers met anders gemaakte electroden was waargenomen. Werden namelijk door laatstgenoemde onderzoekers steeds na enkele minuten vrijwel constant blijvende potentialen gevonden, zoo bleek, dat de door VLES en VELLINGER gemaakte electroden — wanneer ze blank geschuurd in een bufferoplossing werden geplaatst — een belangrijke potentiaaldrift vertoonden, die zich soms in den loop van uren voltrok. Zoo werd b.v. in een KCl, HCl buffer van pH 2.1 een potentiaalverandering van 110 m. Volt in den loop van 85 minuten waargenomen. Weliswaar hadden ook andere onderzoekers waargenomen, dat glad gepolijste electroden vaak aanleiding gaven tot een potentiaaldrift; uit eigen onderzoekingen en uit die van andere onderzoekers bleek echter duidelijk, dat deze potentiaaldrift van een geheel andere grootte-orde was, n.l. hoogstens in de orde van enkele m.Volts. De oorzaak van deze groote potentiaaldrift — die afhankelijk van de pH der gebruikte vloeistof verschillend kon verloopen, n.l. ten eerste: een continue stijging resp. daling der potentiaal, of ten tweede: eerst een daling, gevolgd door een stijging (of omgekeerd) —, werd door hen gezocht in een ,,desactivition'' van het glad geschuurde metaal. De eigenaardige afhankelijkheid tusschen de manier, waarop de potentiaaldrift plaats vond en de pH der gebruikte vloeistof kon niet verklaard worden. Deze ,,desactivition'' van het metaal vond in verloop van tijd évengoed plaats aan in open lucht bewaarde electroden, dan aan in een bufferoplossing gedompelde.

Uit de door VLES (blz. 93) gegeven teekening van de door hem gebruikte cel kan men afleiden, dat een gedeelte van het als electrode dienende metaalstaafje boven de vloeistof uitsteekt, terwijl bovendien door hem gebruik gemaakt werd van een trechtervormig open electrodenvat. Beide omstandigheden tezamen en mede in aanmerking genomen den langen tijd gedurende welke bepalingen gedaan werden, geven aanleiding tot inwerking van O_2 en CO_2 der lucht. Al te groot kunnen deze invloeden ook weer niet geweest zijn, daar de tenslotte bereikte constante E.M. krachten (een verzadigde KCl calomelelectrode werd als afleidingselectrode gebruikt, terwijl in de oplossingen niet werd geroerd en geen Sb_2O_5 werd toegevoegd) in een liniaire betrekking bleken samen te hangen met de pH's der gebruikte bufferoplossingen. De afwijkingen van deze functie waren echter nogal groot. Uit de door hem zelf gegeven getallen blijken zelfs afwijkingen van 10 m.Volt voor te komen.

In de lijst der door hem gebruikte bufferoplossingen komen behalve HCl, NaOH; HCl + KCl, Na_2HPO_4 + NaOH mengsels ook boorzuur-, borax-, evenals biphtalaat-buffers voor. Uitkomsten met boorzuur-, borax-, of biphtalaat-buffers werden echter niet opgegeven, zoodat niet blijkt of zich in deze oplossingen ook eigen invloeden deden gelden.

Onafhankelijk van de gebruikte electrode werd bij 24° C. en t.o.z. van een verzadigd KCl Calomel electrode gevonden:

$$pH = 0.0175\ E + a.$$

Voor iedere electrode was a verschillend, terwijl deze ook sterk met de temperatuur wisselde. Zoo werd voor a gevonden — 0.1 tot + 0.5.

Bij een bepaalde electrode was deze constante bij 24° gelijk aan — 0.10 en bij 20° gelijk aan + 0.13. Deze laatste verandering van a over slechts 4° is zoo sterk, dat dit niet verklaard kon worden als temperatuurscoëfficient alleen [17]). Er moeten blijkbaar ook nog andere reacties hier een rol spelen. Rekenen we de door VLES en VELLINGER gegeven vergelijking om op een 1.0 N KCl Calomel electrode [18]) en vullen we voor a resp. — 0.1 en + 0.5 in, dan worden als grenzen gevonden:

$$E = 0.0437 + 0.05714\ pH, \text{ resp. } E = 0.0094 + 0.05714\ pH.$$

De bovenbeschreven methode is totaal ongeschikt voor de bepaling van de pH in onbekende vloeistoffen, daar zoowel de lange tijd voor het constant worden der potentiaal als het zich niet identiek gedragen der electroden, belangrijke hinderpalen vormen. Hierin werd echter in een tweede artikel van VLES [19]) verbetering gebracht door gebruik te maken van de zoogenaamde differentiaalmethode, waarbij de cel verdubbeld werd. Deze was nu als volgt:

verz. Calomel electrode	0.1 N HCl opl., pH = 1.18 (20)	antimoon-antimoon	buffer opl., pH = x	verz. Calomel electrode

Deze bestond dus eigenlijk uit 2 afzonderlijke cellen, waarbij de beide antimoonelectroden direct metallisch verbonden waren.

Zijn nu de twee antimoonelectroden volkomen gelijk, dan hebben zij dus a gelijk en kan voor de totaal cel een vergelijking worden opgesteld, die

volkomen analoog is aan die van een chinhydron-electrode met een Veibel-electrode als constante halfcel, n.l.:

$$pH_x = pH' + \frac{E}{0.0571} \text{ bij } 24^\circ.$$

Voor pH′ werd genomen 1.18 dus:

$$pH_x = 1.18 + \frac{E}{0.0571}.$$

Waren de beide electroden niet gelijk, hetgeen bijna altijd het geval was, dan moest een correctie worden aangebracht. Behalve het voordeel, dat het niet noodig was voor iedere electrode a te bepalen, had deze dubbele cel nog als tweede voordeel, dat de potentiaal der electrode binnen 3 minuten constant werd. VLES deelt mede, dat dit het geval was, wanneer de potentiaal der antimoonelectrode in de 0.1 N HCl oplossing positief was t.o.z. van die der andere antimoonelectrode.

Het snelle constant worden schreef hij toe aan polariseerende werkingen. Nu is het duidelijk, dat deze verklaring zeker niet juist kan zijn, daar hier onmogelijk sprake kan zijn van polariseerende invloeden, daar geen stroom door het element gaat. Latere door mij zelf uitgevoerde onderzoekingen (zie Experimenteel gedeelte) hebben dan ook bewezen, dat het gebruik van een dergelijke dubbele cel in het geheel geen invloed op het constant worden der potentiaal uitiefent. Naar het mij voorkomt, moet dit snelle constant worden aan een geheel andere oorzaak worden toegeschreven, welke naar voren komt uit zijn nadere beschrijving van de te volgen handelingen bij het gebruik van een dergelijke cel aan het slot van zijn artikel; n.l. aan het *mat worden* (dus zich met een laagje oxyde bedekken) *der oorspronkelijk glad geschuurde electroden.*

VLES schrijft namelijk, dat bij het begin van een serie metingen beide antimoon-electroden glad geschuurd moeten worden en daarna gelijktijdig in de resp. oplossingen gedompeld moeten worden. De electrode in de 0.1 N. HCl oplossing kan gedurende den geheelen duur der metingen in deze oplossing blijven; deze HCl oplossing moet echter zoo nu en dan worden vernieuwd [21]). Deze — zoomin als de andere electrode, die in de onbekende oplossing werd gedompeld — moet bij het vernieuwen resp. veranderen der oplossingen opnieuw worden glad geschuurd; alleen afwasschen met gedest. H_2O is voldoende. Bij de eerste metingen kunnen nu onregelmatigheden optreden, die echter verdwijnen, wanneer de proeven met dezelfde oplossingen eenige tijd werden voortgezet, terwijl daarbij een mat worden der electrode optreedt. Onregelmatigheden traden dus alleen op, wanneer de electroden nog niet mat geworden waren. Dit is in volkomen *overeenstemming wat andere onderzoekers daarover medédeelden*, n.l., dat glad geschuurde electroden meer neiging tot potentiaaldrift vertoonden dan mat geworden electroden.

FRANKE en WILLAMAN [9]), voerden hun onderzoekingen uit met op verschillende wijze gemaakte antimoon-staaf-electroden; echter werden ook proeven genomen met de electroden, welke onder ten IIIde (blz. 165)

werden genoemd. Hun korte opmerkingen over de met deze electroden verkregen resultaten zullen later onder III besproken worden.

De staafelectroden werden op de volgende wijzen verkregen:

I. De zoogenaamde ,,Stick''-electroden door afvijlen en polijsten van antimoonstaven, zooals ze door KAHLBAUM in den handel worden gebracht.

II. De zoogenaamde ,,Cast''-electroden:

a. door gesmolten antimoon in Pyrexbuizen te gieten, deze te sluiten en in een verhit zandbad langzaam te laten afkoelen;

b. door antimoon rechtstreeks in de Pyrexbuizen te smelten en eveneens in een verhit zandbad langzaam te laten afkoelen.

Ook werden nog castelectroden gemaakt door gesmolten antimoon te gieten in cylindrische uithollingen in houtskool of in zand, waarbij talk gebruikt werd om het binnenoppervlak glad te maken. Deze electroden gedroegen zich echter niet identiek, ofschoon het wel mogelijk bleek eenige zich gelijkgedragende electroden te maken.

Het bleek hun, dat de factoren, die de nauwkeurigheid der antimoonelectroden bepaalden, gelegen waren in het oppervlak en de kristalstructuur van het metaal, terwijl dit ook een mogelijke verklaring kon zijn voor de moeilijkheid om identieke cast-electroden te maken.

Electroden, welke verkeerde instellingen gaven, toonden op den breuk een groote heterogeniteit in kristalstructuur, terwijl verder een onregelmatig oppervlak als absorptiemedium kon dienen, zoodat, wanneer de electrode — met intermediair wasschen met gedest. H_2O — uit een zure in een alcalische oplossing werd gebracht een belangrijke drift naar de alcalische zijde (dus naar een hoogere E.M. kracht) gedurende een langeren tijd optrad. Daarom werd geprobeerd cast-electroden te maken met een zoo homogeen mogelijke kristalstructuur en met een zoo glad mogelijk oppervlak. Het succes varieerde speciaal met het al of niet optreden van kleine kuiltjes en kleine holle ruimten [22]). De beste cast-electroden werden op de onder *a* beschreven wijze verkregen, terwijl electroden op de onder *b* beschreven wijze gemaakt, altijd geringe potentiaaldriften naar een lagere E.M. kracht gaven; aantoonende, dat er nog iets niet in orde was [23]).

De beste electroden waren de stick-electroden [24]) en hiermede zijn dan ook de metingen met de bufferoplossingen (gemaakt uit HCl, NaOH en H_3PO_4-opl.) voor de vaststelling van de betrekking tusschen de pH der oplossing en de E.M.-kracht der cel genomen [25]). Als electrodenvat diende een Pyrex-bekerglas. De oplossingen werden met een roerder geroerd en de potentiaal der electroden bij 25° t.o.z. van een 1.0 N KCl calomel-electrode bepaald. De bepalingen werden aldus uitgevoerd, dat een serie bufferoplossingen werd gemaakt. Eerst werd met de Baily H_2-electrode een bepaling in deze oplossingen gedaan en daarna in een gedeelte van deze vloeistoffen een bepaling met de antimoon-electrode. Omgekeerd konden de metingen niet gedaan worden, daar bleek, dat de kleine hoeveelheid opgelost anti-

moon de H_2-electrode vergiftigde. Uit de hierdoor verkregen gegevens kon een liniaire betrekking worden afgeleid n.l.:

$$E = 0.050 + 0.054 \text{ pH bij } 25° \text{ C.}$$

Jammer genoeg werd niet aangegeven of deze vergelijking ook voor de cast-electroden geldt, zoodat een vergelijking in dit opzicht niet mogelijk is.

Aflezingen van de potentiaal der electrode werden binnen 2 minuten gemaakt. De potentiaal der electrode was echter nog niet constant (zooals uit hun opmerkingen op blz. 93 blijkt; hierin zeggen zij, dat, onafhankelijk van het gebruikte type, de antimoon-electrode gewoonlijk geen constante potentiaal bereikte, maar een langzame potentiaaldrift gaf) maar veranderde langzaam.

Daarom werden ook verschillende soorten electrodenvaten onderzocht, nl. *open vaten*, waarbij dus altijd meer of minder O_2 en CO_2 in de oplossingen aanwezig was (of uit de lucht daarin kwam) en waarin de vloeistof al of niet geroerd werd, en *gesloten vaten*, van het type zooals door UHL en KESTRANEK gebruikt was en waarin of met waterstof of met CO_2-vrije lucht geroerd werd. In alle gevallen trad eenzelfde neiging tot potentiaaldrift op. Betere resultaten werden verkregen door de laatstgenoemde electrodenvaten in een bad van constante temperatuur te plaatsen en *in de oplossing niet te roeren*. Zeer kleine potentiaaldriften (2 m.Volt in ± 4 uur) traden echter ook dan nog op. In hetzelfde electrodenvat werd door inleiding van CO_2 en O_2 de invloed van deze gassen nagegaan. Beide gassen — vooral echter de laatste — bleken een specifiquen invloed uit te oefenen. De invloed van het eerste gas was uiterst onregelmatig; met het laatste trad echter altijd, in alle onderzochte oplossingen en in alle pH gebieden een belangrijke potentiaaldrift naar een lageren E.M.-kracht (zure kant) op ([26]). In het gewone geval zal echter de invloed van de zuurstof en de kooldioxyde klein zijn. Als gedeeltelijk gesloten electrodenvaten gebruikt werden en als bij het roeren onnoodige beweging werd voorkomen en de aflezingen binnen 2 minuten verricht werden, waren de resultaten dan ook geheel betrouwbaar [27]).

Tenslotte kan nog worden opgemerkt, dat door hen werd waargenomen, dat ofschoon glanzende electroden zonder twijfel een snellere instelling gaven als mat geworden electroden, deze laatste toch de voorkeur verdienden, daar de eersten een sterkere neiging tot potentiaaldrift vertoonden.

SNIJDER [2]) is, voorzoover mij bekend, de eerste en eenige onderzoeker geweest, die de antimoonelectrode toegepast heeft voor de bepaling van den zuurgraad in grondsuspensie's. Deze onderzoekingen werden uitgevoerd met de zoogenaamde — door FRANKE en WILLAMAN aangegeven — stick-electroden, ofschoon blijkbaar ook onderzoekingen met cast-electroden werden uitgevoerd. Het resultaat van deze laatste onderzoekingen werd niet medegedeeld, evenmin als de reden, waarom aan de Stick-electrode de voorkeur werd gegeven.

De onderzoekingen werden bij 25° uitgevoerd en voor de berekening van de pH uit de gevonden E.M.-krachten werd gebruik gemaakt van de vergelijking zooals die door FRANKE en WILLAMAN was gegeven [28]); n.l. $E = 0.050 + 0.054$ pH (25°) onder additie van 0.0384 V.

De metingen werden uitgevoerd in een gesloten electrodenvat, welke ook gedurende de metingen werd geschud (bij niet schudden traden sterke potentiaaldriften, enz., op). Hierbij bleek, dat de potentiaal binnen 1 minuut constant was en gedurende 15 minuten niet of althans zeer weinig veranderde [29]).

De reproduceerbaarheid bleek in het algemeen goed te zijn, terwijl ook een bevredigende overeenkomst met metingen met de H_2-electrode werden verkregen (grootste afwijking 0.3 pH; gemiddeld 0.1 pH). De onderzoekingen werden uitgevoerd in klei- en leemsuspensie's.

Tenslotte kunnen nog enkele korte opmerkingen van SHUKOFF en AWSEJEWITSCH [12]) over deze electroden vermeld worden. Hun electroden werden op een soortgelijke wijze gemaakt als ook door VLES en VELLINGER reeds werd aangegeven; n.l. door, in een kroesje gesmolten, antimoon op te zuigen in verwarmde glasbuizen. Op deze wijze werden glanzende spiegelgladde antimoonstaafjes verkregen. Volkomen in overeenstemming met de resultaten van VLES en VELLINGER gaven deze electroden slechte resultaten. De potentialen in bufferoplossingen veranderden voortdurend. Omroering der vloeistof gaf geen verbetering, terwijl de zuiverheid van het antimoon noch de verzadiging van de bufferoplossing met Sb_2O_3 een waarneembaren invloed had op de snelheid van de potentiaalinstelling noch op de bestendigheid daarvan. Reproduceerbare gegevens konden met deze electroden niet worden verkregen.

II.

Onderzoekingen uitgevoerd met electroden, verkregen door platinadraad uit een antimoontrifluoride-oplossing met een laagje antimoon te bedekken.

Voor zoover mij bekend, zijn met deze electrode slechts onderzoekingen uitgevoerd door SCHUMANN ([30]) en door ROBERTS en FENWICK [5]).

SCHUMANN was het niet zoo zeer te doen om deze electrode te gebruiken voor bepalingen van de pH in oplossingen van onbekenden zuurgraad, maar voor de bepaling der vrije energie van antimoontrioxyde en de reductiepotentiaal der antimoonelectrode. Het door hem gebruikte electrodenvat was van het gesloten type, hetwelk geheel met de beschouwde vloeistof gevuld werd, terwijl de nog aanwezige lucht door N_2-gas verdreven werd. In de oplossingen — gedurende vele dagen in een thermostaat met Sb_2O_3- en Sb-poeder geschud — bevond zich behalve de electrisch gedreven roerder een groote overmaat van extra gezuiverd antimoontrioxyde- en antimoonpoeder. Dit laatste was verkregen door snelle electrolyse van een trifluorideoplossing.

Aflezingen voor de bepalingen der verschillende E.M.-krachten hadden dus pas na zeer langen tijd plaats (enkele dagen). De metingen werden alleen in 4 concentraties van perchloorzuur-oplossing uitgevoerd, waarbij de E.M.-kracht der volgende cel bij 25° gemeten werd, n.l.:

$$Pt, H_2 \mid \text{opl.}, Sb_2O_3 \mid Sb$$

Dezelfde perchloorzuur-oplossing werd dus voor de H_2- en voor de antimoonelectrode gebruikt. Daar de E.M.-kracht der cel (gemiddeld bij 25°

0.1524 V.) weinig varieerde in de 3 verschillende oplossingen (slechts enkele m.Volts) kunnen we zeggen, dat de antimoonelectrode zich in dat geval als een theoretische gedroeg, daar de E.M.-kracht van een dergelijke cel onafhankelijk is van de pH der gebruikte oplossing.

Ter bepaling van de molaire electroden-potentiaal van antimoon, werd de oplosbaarheid van het antimoontrioxyde in verschillend geconcentreerde oplossingen van $HClO_4$ bepaald. Hierbij werd gevonden, dat deze toenam met stijgende concentratie aan perchloorzuur. In alle concentratie's bleef deze echter — volgens SCHUMANN — zoo klein, dat zij geen invloed op den E.M.-kracht van eerstgenoemde cel uitoefende.

De onderzoekingen van ROBERTS en FENWICK [5]) zijn ongetwijfeld de beste geweest, welke tot nu toe met de antimoon-electrode uitgevoerd werden, daar zij er door een nauwgezet onderzoek in geslaagd zijn de voorwaarden te vinden, waaronder een dergelijke electrode zich als een theoretische gedraagt. Dit neemt niet weg, dat de door hen onderzochte electrode en meetmethode ten eenenmale ongeschikt is voor de meeste in de praktijk voorkomende pH-bepalingen en in het onderhavige in het geheel niet gebruikt kan worden.

Hun metingen werden uitgevoerd bij 25° C. aan de cellen:

$$Sb \mid Sb_2O_3\text{-opl.} \parallel 3.5\ N\ KCl,\ Ag\ Cl \mid Ag$$
$$Pt,\ H_2 \mid \text{oplossing},\ Sb_2O_3 \mid Sb$$

Hun electrodenvat behoorde tot die van het gesloten type, terwijl in het eerste geval gebruik gemaakt werd van een zoogenaamde „flowing junction" ($\parallel$). Als electrode werd behalve de door electrolyse verkregen electrode ook van een op bijzondere wijze gemaakte electrode gebruik gemaakt. De Pt-draad werd n.l. voorbehandeld met een geconc. oplossing van $SnCl_2$ en na afspoeling met water gebracht in een antimoontrifluoride-oplossing, waardoor zij zich met een uiterst dun laagje antimoon bedekt en waardoor een constante activiteit van het antimoon werd verkregen. Het electrodenvat werd gevuld met antimoonpoeder (door electrolyse van een trifluoride-oplossing verkregen), terwijl het oxyde, dat werd toegevoegd, zich bevond in de met dit oxyde verzadigde bufferoplossingen. In een ander geval werd de cel gevuld met een mengsel van antimoon en antimoonoxyde, terwijl de bufferoplossingen niet voor dien tijd met deze stoffen verzadigd werden. Verschillen leverde dit (in de eindpotentialen tenminste) niet op, evenmin als het op bovengenoemde wijze bereide antimoon in vacuüm tot 500° was verhit en langzaam was afgekoeld. De eindaflezingen [31]) werden pas na langen tijd — in het gunstigste geval nà 24 uur — gedaan, nadat de potentiaal geheel constant was geworden.

Uit een reeks van onderzoekingen bleek hun, dat de antimoonelectrode zijn grootste nauwkeurigheid bereikte als:

ten eerste: geen onstabiel Sb_2O_3 aanwezig was;

ten tweede: geen lucht aanwezig was;

ten derde: het evenwicht steeds van den alcalischen kant benaderd werd.

Onder deze voorwaarden was de potentiaal een liniaire functie van de pH der oplossing, terwijl de electrode zich dan als een theoretische gedroeg.

Het bleek hun namelijk, dat het oxyde, bereid door hydrolyse (en verdere behandeling met een geconc. Na_2CO_3-oplossing) van een trichloride-oplossing (door hun genoemd ,,geprecipiteerd-oxyde''), bestond uit een mengsel van 2 modeficatie's, waarvan de eene (het kubische) bij gewone temperatuur stabiel, het andere (het orthorhombische) onstabiel was. De overgangstemperatuur van beide vormen lag bij ± 570° C. Door verhitting tot 470° C. van het geprecipiteerde-oxyde in een geëvacueerde Pyrex-buis gedurende 24 uur kon de kubische vorm zuiver verkregen worden. Cellen nu gevuld met geprecipiteerd-oxyde gaven onregelmatigheden, welke verdwenen, wanneer het kubische-oxyde werd gebruikt.

Om de invloed van de zuurstof der lucht na te gaan, werden 2 volkomen gelijke en op dezelfde wijze behandelde cellen onderzocht, waarbij in het eene geval echter de uiterste zorg was gedragen, dat de oplossingen geen lucht meer bevatten, terwijl in het andere geval alleen de koolzuur der lucht werd tegengehouden.

In beide gevallen werd een liniaire betrekking tusschen den E.M.-kracht der cel en de pH der bufferoplossingen [32]) gevonden.

In het laatste geval werd de theoretische opklimming niet bereikt in tegenstelling met de eerste, waar dit wel het geval was.

De waarde van E_0 veranderde hierdoor slechts met 4 m.Volt.

De beste aflezingen werden verkregen, wanneer het evenwicht van den alcalischen kant benaderd werd, d.w.z. wanneer de voorgaande oplossing telkens iets alcalischer was dan de volgende. Een verklaring werd daarvan niet gevonden.

De potentiaal der antimoonelectrode t.o.z. van de Normaal H_2-electrode kan door de volgende vergelijking worden voorgesteld:

$$E_{Sb} = E_0 + 0.05915 \text{ pH bij } 25°.$$

E_0 werd op 2 manieren bepaald, n.l. door interpolatie uit metingen met de cel

$$Sb \mid Sb_2O_3, \text{ opl.} \mid 3.5 \text{ N KCl, AgCl} \mid Ag \text{ (indirecte methode)}$$

of door de meting van de E.M.-kracht der cel.

$$Pt, H_2 \mid \text{opl., } Sb_2O_3 \mid Sb \text{ (rechtstreeksche methode).}$$

De laatste methode bleek de nauwkeurigste te zijn, daar de gevonden E.M.-krachten binnen 1 m.Volt gelijk waren, wanneer de pH der gebruikte oplossing veranderde. Overigens kwam deze waarde overeen met de op de eerstgenoemde methode bepaalde E.M.-kracht.

Als gemiddelde waarde voor E_0 werd gevonden 0.1445 Volt [33]), zoodat bij invulling de vergelijking wordt:

$$E_0 = 0.1445 + 0.05915 \text{ pH bij } 25°.$$

Men kan deze vergelijking met behulp van de door hen zelf gegeven constanten omrekenen op de 3.5 N KCl, AgCl, Ag electrode, nl.:

$$E_{Sb} = 0.0616 + 0.05915 \text{ pH}$$

en op de 1.0 N KCl Calomelelectrode, door aan te nemen, dat het potentiaalverschil tusschen een 1.0 N- en een 0.1 N. KCl Calomelelectrode bij 25° 0.0529 Volt bedraagt. De vergelijking wordt dan:

$$E_{Sb} = 0.1400 + 0.5915\ pH\ (25°).$$

III.

Onderzoekingen uitgevoerd met electroden, verkregen door platinadraad uit een oplossing van een antimoonzout (echter geen antimoontrifluoride) electrolytisch met een laagje antimoon te bedekken.

Onderzoekingen met dit type van electrode worden uitgevoerd door FRANKE en WILLAMAN [9]) (korte opmerkingen), BRINKMAN en BUYTENDIJK [34]) en door SHUKOFF en AWSEJEWITSCH [12]) en door SCHUKOFF en GORTIKOFF [35]).

FRANKE en WILLAMAN deelen van hun blijkbaar uitgebreide onderzoekingen met dit soort van electroden niet veel mede; jammer genoeg werd ook niet opgegven of deze elctroden dezelfde potentialen t.o.z. van de 1.0 N. KCl Calomelelectrode hadden als de Stick-electrode. Een vergelijking in dat opzicht is dus onmogelijk.

Het antimoon werd uit blijkbaar zeer verschillende antimoonbaden op platina, goud, kool, koper, messing en verschillende andere alliages neergeslagen. In het algemeen waren hun resultaten niet erg bevredigend, vooral wanneer de antimoonbedekking uit een chloride- of sulfide-bad had plaats gevonden.

De meest voorkomende fout was de dunheid van het neerslag, waardoor deze, nadat de oxydatie een evenwicht had bereikt, het metaal, waarop het neerslag was neergeslagen, niet meer voldoende beschermde. Werden dikkere lagen neergeslagen, dan trad vaak scheuring of afschilfering op, waardoor de electrode niet meer bruikbaar was.

BRINKMAN en BUYTENDIJK.

In de eerste publicatie werd bij het onderzoek naar de pH van bloed gebruik gemaakt van een electrode, die gemaakt was door antimoon electrolytisch, uit een oplossing van $SbCl_3$ in celluloïd-lak, op een platinadraad neer te slaan. De platinadraad werd op deze wijze bedekt met een zwartachtig samenhangend laagje antimoon. De resultaten met deze electroden verkregen, kunnen verder buiten beschouwing blijven, daar in de tweede publicatie van BRINKMAN deze electroden verbeterd werden. De laatste electroden werden aldus gemaakt, dat het antimoon uit een oplossing van 10 gram $SbCl_3$, 15 cc. H_2O en 6 cc. geconc. HCl (waarbij het gevormde basische zout juist weer oplost) gedurende 2—4 uur bij een zeer kleine stroomsterkte ($\pm$ 0.1 m. Ampère) op een platinadraad werd neergeslagen en daarna met geconc. HCl werd afgespoeld.

De Pt-draad was in glas ingesmolten, met een vrij uiteinde van $\pm$ 2 mM. Het antimoon sloeg uit deze oplossing in glad glanzende vorm op de Pt-draad neer [36]). Deze electrode werd ingesteld door haar gedurende $\frac{1}{2}$ tot 1 uur in een phosphaatbuffer te brengen, die zoo nu en dan vernieuwd werd. Daarna werd de potentiaal t.o.z. van een bepaalde afleidingselectrode gemeten

Hierbij bleek, dat de potentiaal zich snel instelde en gedurende langen tijd constant bleef [38]). Ook gaven alle electroden volkomen identieke instellingen en lag in dezelfde bufferoplossing de reproduceerbaarheid bij 1—2 m.Volt. In de oplossing werd verder niet geroerd en er werd ook geen Sb_2O_3 toegevoegd, daar dit laatste geen invloed op de potentiaal bleek te hebben.

Deze electroden bleken gevoelig te zijn zoowel voor kleine stroomingen in de vloeistof als voor trillingen van de electrode zelf. De potentiaal veranderde daardoor enkele m.Volts; zoodat het aanbeveling verdiende om of voor volkomen rust of voor een constante bewegingssnelheid zorg te dragen.

Tusschen pH 7—8 werd door hem een liniaire functie gevonden tusschen de pH der gebruikte oplossing en den E.M.-kracht der gebruikte cel. Rekent men de door hem gegeven getallen [37]) om op een 1.0 N Calomel-electrode, dan wordt deze betrekking:

$$E = 0.0775 + 0.050\ pH \text{ bij } 18° \text{ en tusschen pH 7—8.}$$

SHUKOFF en AWSEJEWITSCH [12]) hebben goede resultaten verkregen met electroden, welke zij op de volgende wijze maakten: Een platinadraad (ingesmolten in glas) werd eerst uit een $HgCl_2$- of $HgNO_3$-oplossing door electrolyse, bij een stroomsterkte van 0.4 tot 1 m. Ampère en in de loop van 5 sec. tot 2 minuten, bedekt met een laagje kwik. Meer dan gedurende 2 minuten met kwik te bedekken bleek nadeelig te zijn, daar zich dan kwikdruppels vormden. De met een laagje kwik bedekte Pt-draad werd nu door zachtjes te verwarmen gedroogd en daarna uit een 25 % $SbCl_3$-oplossing in droge aceton door electrolyse met een stroom van 0.6 tot 2.2 m.A. en gedurende 20 min. to 4 uur (gem. 30 min.) met antimoon bedekt. Hierbij ontstond eerst antimoonamalgama, dat zich zeer vast op platina hechtte; daarna trad een afscheiding van fijne kristalletjes antimoon op, die het platina met een dichte laag bedekten. Om de eventueele vorming van antimoonchlorooxyde te niet te doen, werd de electrode na de electrolyse met droge aceton uitgewasschen en daarna behandeld met een verdunde heete soda-oplossing.

Met deze electroden werden bevredigende resultaten verkregen wat betreft constantheid en reproduceerbaarheid der potentiaal.

Gedurende de metingen werd verder niet geroerd en werd geen Sb_2O_3 toegevoegd, daar dit geen versnelling van de instelling van potentiaal tengevolge had. Opgepast moest worden, dat de electrode tegen plotselinge stooten of trillingen beschermd werd, daar dit een potentiaaldrift (omkeerbaar) van enkele m.Volts tengevolge had. Eenzelfde verschijnsel werd ook door BRINKMAN met zijn electroden verkregen [39]).

Een liniaire betrekking werd door hen gevonden tusschen de E.M.-kracht der cel en de pH der gebruikte bufferoplossingen (acetaat- en phosphaatbuffers).

Bij 14° werd door hen gevonden t.o.z. 1.0 N KCl Calomel-electrode:

$$E = 0.009 + 0.053\ pH \text{ (pH 2.75 tot 9.19).}$$

De geconstateerde afwijkingen van deze betrekking bedroegen ten hoogste 3 m.V. (= 0.06 pH), terwijl de electroden zich volkomen identiek gedroegen. De snelheid van instelling was zeer verschillend en varieerde van 4 tot 30

minuten. Is de potentiaal constant geworden, dan werd gedurende 5 uur geen verandering meer waargenomen.

Om een indruk te geven van de bestendigheid dezer electroden geven bovengenoemde proefnemers op, dat één electrode gedurende 6 dagen werd gebruikt, zonder dat eenige verandering optrad.

SHUKOFF en GORTIKOFF [35]) pasten de door de bovengenoemde onderzoekers gemaakte antimoonelectrode toe op de differentiaaltitratie van waterige en alcoholische oplossingen. Hierbij bleek, dat deze electrode zich voor bovengenoemd doel uitstekend liet gebruiken. De absolute waarde van de potentiaalsprong der electrode werd gewoonlijk niet bepaald of opgegeven. Zij merkten echter hierover nog op, dat soms kleine afwijkingen optraden en wel des te sterker naarmate de te titreeren vloeistof minder gebufferd was.

§ 4.

Overzicht.

Als algemeen resultaat van de onderzoekingen der verschillende proefnemers kan dus de mogelijkheid genoemd worden, deze electrode als een indicator voor de waterstofionen-concentratie te gebruiken, zoowel in neutralisatie-reactie's als voor de enkelvoudige en continue bepalingen van de pH in oplossingen en suspensie's.

Overziet men de overige verkregen resultaten, dan vallen echter sterk de onderlinge verschillen in uitkomsten op. Daar in het literuuroverzicht daarvan meer dan eens melding is gemaakt, kan met enkele typische voorbeelden worden volstaan. Zoo vonden b.v. SCHUMANN en ROBERTS en FENWICK de toevoeging van Sb_2O_3 aan de oplossingen (de laatsten zelfs van het stabiele-oxyde) noodzakelijk; KOLTHOFF constateerde, dat toevoeging niet noodig was, zij verbeterde echter wel de snelheid van instelling, terwijl de overige onderzoekers deze toevoeging niet noodig achtten en daarvan ook geen invloed op de instelling van de potentiaal bespeurd hadden. Sommige onderzoekers achtten het noodzakelijk in de oplossingen te roeren, daar anders geen reproduceerbare waarden verkregen konden worden; andere daarentegen kregen juist met stilstaande electroden en zonder roering der vloeistof de beste resultaten. Ofschoon de meeste onderzoekers een invloed aan de zuurstof der lucht toeschrijven, kan hier toch op enkele tegenstrijdige ervaringen in dat opzicht gewezen worden.

UHL en KESTRANEK kregen, wanneer met CO_2-vrije lucht werd geroerd de beste resultaten of bespeurden althans geen invloed van de zuurstof. FRANKE en WILLAMAN, die deze onderzoekingen onder dezelfde omstandigheden herhaalden, vonden, dat, wanneer met lucht geroerd werd, kleine potentiaaldriften optraden, terwijl, wanneer met zuivere O_2 geroerd werd, zeer sterke potentiaaldriften optraden. Zoo zouden nog op meer tegenstrijdigheden gewezen kunnen worden. Er schijnen dus bij de bereiding der electrode enz. nog invloeden te bestaan, die nog niet beheerscht kunnen worden. Een enkele invloed, die, voorzoover mij bekend, nog niet eerder onderzocht was, is b.v. de eigen invloed, die sommige bufferoplossingen onder bepaalde omstandigheden kunnen uitoefenen.

Niet het minst komen deze verschillen in bereikte resultaten tot uiting, wanneer de verschillende betrekkingen tusschen de E.M.-kracht der cel en de pH der oplossingen met elkaar vergeleken worden. Schrijft men deze resultaten in groepen, naar de soort der gebruikte electroden, dan krijgt men, omgerekend op een 1.0 N Calomelelectrode als afleidingselectrode, de volgende vergelijkingen:

Groep I. Staafelectroden.	pH 1— 5	$E = 0.0415 + 0.0485\ pH$	14° KOLTHOFF en HARTONG.
	pH 9—13	$E = 0.009 + 0.0536\ pH$	
	of:		
	pH 1—13	$E = 0.038 + 0.05085\ pH$	
	pH 1—13	$E = 0.0437 + 0.05714\ pH$ (max.)	24° VLES en VELLINGER.
		$E = 0.0094 + 0.05714\ pH$ (min.)	
	pH 1—13	$E = 0.050 + 0.054\ pH$	25° FRANKE en WILLAMAN.
	pH 8—11	$E = 0{,}4806 + 0.052\ (pH - 8.0)$	19°—20° Roteerend — eigen resultaten.
	pH 2— 8	$E = 0.0346 + 0.0557\ pH$	19°—20° Roteerend — eigen resultaten.
	pH 2— 9	$E = 0.0333 + 0.0559\ pH$	25° *) stilstaand — eigen resultaten.
	pH 2— 8	$E = 0.0257 + 0.0562\ pH$	19°—20° **) stilstaand — eigen resultaten.
Groep II. Geantimoneerd uit $SbFl_3$-opl.	pH 1—13	$E = 0.1400 + 0.05915\ pH$ (theor., stabiel oxyde)	25° ROBERT en FENWICK.
		$E = 0.1333 + 0.05835\ pH$ (niet stabiel oxyde, O_2)	
Groep III. Geantimoneerd; niet uit $SbFl_3$ bad.	pH 7— 8	$E = 0.0755 + 0.050\ pH$	20° BRINKMAN.
	pH 3— 9	$E = 0.009 + 0.053\ pH$	14° SHUKOFF en AWSEJEWITSCH 40).
	pH 1— 9	$E = 0.0333 + 0.0559\ pH$	25° eigen resultaten (sulfide bad).
	pH 7— 8	$E = 0.090 + 0.0483\ pH$	18° eigen resultaten (chloride bad).

In deze betrekkingen komen deze verschillen dus wel zeer sterk tot uiting. Deze zijn echter in de eerste en derde groep nog betrekkelijk klein (uitgezonderd misschien de electrode van BRINKMAN). Worden deze betrekkingen echter vergeleken met die van de tweede groep, dan zijn de verschillen zoo groot (vooral ook de E_0 waarde), dat deze niet meer verklaard kunnen worden door temperatuur-coëfficienten, onnauwkeurigheden, enz. Hier moeten oorzaken een rol spelen, die tot nu toe nog niet nader beschouwd zijn, wanneer althans wordt afgezien van de niet zeer waarschijnlijke veronderstelling, dat de potentiaal der electroden bij de proeven van ROBERTS en FENWICK zeer sterk verliep (een verloop van $\pm$. 100 m.Volt zou dan opgetreden moeten zijn).

Welke oorzaak dit zou kunnen zijn, wordt duidelijk, wanneer de vergelijkingen in de eerste en derde groep nader met elkaar vergeleken worden. Juist de vergelijking van de electrode van BRINKMAN, waarvan met zekerheid kan worden gezegd, dat zij uit explosief-antimoon bestaat, staat het verst

*) Constante eindpotentialen.
**) Aanvangspotentialen

van de gemiddelde vergelijking van deze groepen af, terwijl de modeficatie van het antimoon in de staafelectroden zeker een andere is. De electroden van BRINKMAN worden immers gemaakt door Pt-draad bij een temperatuur van 18° C. uit een 30—40 % $SbCl_3$-oplossing electrolytisch met antimoon te bedekken. Volgens COHEN en STRENGERS [41]) moet hier explosief-antimoon ontstaan. Dit is ook inderdaad het geval (bij verhitting in een gasvlam treedt explosie op). Tegen wrijving is deze electrode echter niet gevoelig. Het aldus gevormde neerslag gelijkt dus volkomen op het antimoon door BÖTTGER [42]) uit een met soda-oplossing bijna geneutraliseerde oplossing van $SbCl_3$ in zoutzuur verkregen. Ook het door den laatsten onderzoeker beschreven uiterlijk komt hiermede volkomen overeen. Beschouwt men nu echter de groote verschillen tusschen eerste en derde groep eenerzijds en de tweede groep anderzijds en neemt men de zeer uiteenloopende werkwijzen, voorzorgen, enz. [43]) in aanmerking, waarmede de onderzoekingen met de electroden van de eerste en derde groep zijn verricht, dan ligt de veronderstelling zeker voor de hand hier met verschillende antimoonmodeficatie's te doen te hebben.

Dit wordt nog versterkt door het feit, dat de onderzoekingen van ROBERTS en FENWICK wel is waar een invloed van de O_2 der lucht en van de aanwezigheid van instabiel oxyde hebben aangetoond, deze echter van een totaal ander grootte-orde zijn (10 m.Volt) dan die tusschen de E_0 waarden van de tweede groep met die van de beide anderen (100 m.V.). Dit groote verschil kan evenmin verklaard worden door het al of niet optreden der theoretische opklimming per 1 pH. De veronderstelling hier met verschillende vormen van het antimoon te doen te hebben, maakt het echter noodzakelijk aan te nemen, dat het door electrolyse uit een antimoon-trifluoride-oplossing verkregen antimoon (volgens COHEN, COLLENS en STRENGERS zeker de stabiele modeficatie) van een andere modeficatie is, dan het gewone metallische antimoon der gegoten staven. Hiervoor spreken de onderzoekingen van COHEN en VAN DEN BOSCH [44]), die hierover mededeelen, dat het metallische of β antimoon een metastabiel systeem is onder de gewone omstandigheden van temperatuur en druk. In dit systeem zouden in het algemeen gelijktijdig meer dan twee allotrope toestanden aanwezig zijn. Mocht dit juist zijn, dan zou dit meteen een verklaring kunnen geven van het dikwijls zich niet identiek gedragen van verschillende snel afgekoelde staaf-electroden (zie b.v. VLES en VELLINGER).

Naar het mij voorkomt, kan men, door soortgelijke cellen met verschillende antimoon-electroden op te bouwen als door ROBERTS en FENWICK zijn gebruikt — daarbij metende onder de meest gunstige omstandigheden — de mogelijkheid van deze hypothese nader toetsen (zie verder Experimenteel gedeelte).

Uit het voorgaande moge tevens het indeelen van de uit een $SbFl_3$-oplossing verkregen antimoon-electroden in een afzonderlijke groep gerechtvaardigd zijn geworden.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

§ 5.

Bereiding der gebruikte electroden, oplossingen, enz.

Onderzocht werden — zoowel t.o.z. van bufferoplossingen als grondsuspensie's — een drietal op verschillende wijze gemaakte antimoonelectroden.

Het antimoon, dat voor de electroden en de oplossingen gebruikt werd, was een preparaat (in staafvorm) van KAHLBAUM. Het gebruikte antimoontrioxyde (Brocades) werd als zoodanig niet gebruikt, maar gezuiverd op een wijze, zooals door ROBERTS en FENWICK [5]) werd aangegeven. Het aldus verkregen preparaat loste geheel in geconc. HCl op, maar gaf echter wel een geringe reactie op Sb^{V}. Het is niet gelukt antimoontrioxyde geheel vrij van het pentaoxyde op bovengenoemde wijze te bereiden. Dit geprecipiteerde oxyde is dus een mengsel van twee modeficatie's. Het werd bij de verschillende proeven als zoodanig gebruikt. Wel is geprobeerd op de door ROBERTS en FENWICK aangegeven methode zuiver kubisch-oxyde te maken. Dit is echter niet gelukt, daar niet over voldoende hulpmiddelen beschikt kon worden om dit oxyde in vacuum op de vereischte temperatuur en gedurende den vereischten tijd te verhitten. Altijd bleek een sterke vorming van pentaoxyde te zijn opgetreden, hetgeen geweten moet worden aan niet volkomen uitsluiting van de lucht. Toevoeging van fijn gewreven antimoonpoeder gaf geen verbetering

Het antimoontrichloride, eveneens een preparaat van BROCADES, werd door destillatie gezuiverd en dan als zoodanig gebruikt.

Het water, waarmede zoowel de bufferoplossingen als de grondsuspensie's werden gemaakt, was uitgekookt (dus nagenoeg CO_2-vrij) gedestilleerd water.

De bufferoplossingen werden — op een enkele uitzondering na — overeenkomstig de voorschriften van CLARK [3]) gemaakt. Onderzocht werden de volgende oplossingen: 0.01 N HCl + 0.09 N KCl, biphosphaat-opl., borax-opl., biphtalaat-opl., citroenzuur + Na_2HPO_4 (MC ILVAINE), Na_2HPO_4 + NaOH (RINGER en KOLTHOFF), biphtalaat + HCl, biphtalaat + KOH, KH_2PO_4 + NaOH en boorzuur + KCl + borax.

De hiervoor benoodigde zouten waren de beste in den handel voorkomende preparaten van KAHLBAUM en werden als zoodanig of na drogen bij de opgegeven temperatuur gebruikt, uitgezonderd het boorzuur en het citroenzuur, die enkele malen werden omgekristalliseerd. De gebruikte NaOH-oplossing werd zoo goed mogelijk koolzuurvrij gemaakt en gehouden evenals de andere bufferoplossingen.

De gebruikte antimoon-electroden werden nu als volgt gemaakt:

I. Door antimoon uit een Na_2S-bad electrolytisch op een platinadraad neer te slaan.

Het electrolyse bad werd op dezelfde wijze gemaakt als door TREADWELL [45]) voor quantitieve bepalingen van antimoon wordt aangegeven. De Na_2S-oplossing werd op de aangegeven dichtheid gebracht, terwijl hierin 1 à 2 % antimoontrichloride werd opgelost. Het antimoon werd neergeslagen op een platinadraad, die tot op een ½ c.M. in een glasbuis was ingesmolten. Daar TREADWELL uitdrukkelijk opgaf, dat het aldus neergeslagen antimoon zich slecht hechtte op blank platina, werd dit eerst gematteerd. Daarom werd het Pt-draadje eerst 3 × achter elkaar telkens gedurende 5 minuten geplatineerd (stroomsterkte 3 m.Amp.) met tusschentijds voorzichtig gloeien, waardoor zij gelijkmatig mat werd. De aldus gematteerde Pt-draad werd nu uit bovengenoemd bad electrolytisch bij 70° en gedurende 3 uur met een stroomsterkte van ½ m.Amp. met een laagje antimoon bedekt. Het antimoon zette zich daarbij lichtgrauw op de platinadraad af en hechtte zich daarop zeer vast. Ook bleek dit neerslag taaier te zijn dan dat uit andere oplossingen werd verkergen. De aldus gemaakte electroden werden zorgvuldig met water afgespoeld en waren daarna voor het gebruik gereed. Na afloop der metingen werd de electrode voorzichtig gedroogd en als zoodanig bewaard. Aan de lucht en in de oplossing bedekten deze electroden zich snel met een laagje oxyde, waardoor ze een zwarte kleur verkregen. In overeenstemming met de resultaten van FRANKE en WILLAMAN kon het laagje antimoon het daaronderliggend metaal niet meer voldoende beschermen, wanneer de oxydatie een evenwicht had bereikt. Na 2 à 3 weken moesten de electroden daarom opnieuw worden geantimoneerd.

II. Door een blanke platinadraad [46]) uit een geconcentreerde $SbCl_3$-oplossing met antimoon te bedekken.

Deze electrode werd gebruikt door BRINKMAN [34]) en de bereidingswijze werd van hem overgenomen of ook wel werden de door hem zelf gemaakte electroden gebruikt [47]). De oplossing werd gemaakt door 10 gr. $SbCl_3$ + 15 cc. H_2O + 6 cc. geconc. HCl (zoodat het gevormde basische zout juist weer oploste) bij elkaar te voegen. Het antimoon werd nu uit deze oplossing door electrolyse bij kamertemperatuur en bij een stroomsterkte van 0.1 m.Ampère gedurende 2—4 uur op een platinadraad neergeslagen. Het neerslag bedekte de Pt-draad met een glad glanzend laagje. In de oplossing bleef dit laagje glanzend; hoogstens kreeg de glans een meer bruine tint; uitgezonderd in later te noemen gevallen, waarbij het laagje een dof grijsachtig uiterlijk verkreeg.

In al deze gevallen diende een staaf antimoon als tweede electrode.

III. De staaf-electroden.

Voor deze electroden krijgt men uit de literatuur een meer duidelijk beeld, welke bereidingswijze als de meeste juiste moet worden erkend, ook

al zijn hiermede nog vele elkaar tegensprekende ervaringen verkregen, waarop in de voorgaande hoofdstukken reeds herhaaldelijk gewezen werd. Uit het onderzoek van BRINKMAN [25]) met een electrode, verkregen uit een staaf antimoon, zooals ze door KAHLBAUM wordt geleverd, bleek duidelijk, dat dit antimoon als zoodanig niet voor electroden-materiaal in aanmerking komt. Uit de onderzoekingen van COHEN en VAN DEN BOSCH [44]), die hebben aangetoond, dat gewoon gegoten antimoon uit een mengsel van twee modificatie's bestaat; uit de ervaringen, die zoowel BRINKMAN, VLES en VELLINGER als SHUKOFF en AWSEJEWITSCH met electroden uit snel afgekoelde antimoonstaven verkregen hebben; alsmede uit de opmerking door DE PAAUW [48]) in zijn dissertatie gemaakt, blijkt duidelijk, dat snel afgekoelde gegoten antimoon-staven eveneens ongeschikt mogen worden genoemd. Het is immers duidelijk, dat men de meest identieke gietsels kan verwachten, wanneer het gesmolten antimoon uiterst langzaam wordt afgekoeld, daar hierdoor een eventueel optredend evenwicht voldoenden tijd krijgt zich in te stellen. Ook bevordert dit in sterke mate het optreden van een homogeen kristallisatie-product.

Uit de ervaringen, verkregen met electroden, die gemaakt werden uit aan open lucht gesmolten antimoon, blijkt duidelijk, dat ook de invloed van de O_2 vermeden moet worden. De beste bereiding is dus door gezuiverd antimoon [49]) in vacuum te smelten en onder blijvend vacuum van het gesmolten metaal staafjes te gieten, welke uiterst langzaam (b.v. in een verloop van 2 dagen) moeten worden afgekoeld. Helaas kon op deze manier geen electrode vervaardigd worden, daar noch over kwartsbuizen kon worden beschikt (alle aanwezige Jena- of Pyrex-glasbuizen werden bij de smelttemperatuur van antimoon reeds zoo week, dat bij vacuum een sterke kuilvorming optrad), noch over een voldoend groote oven, die een behoorlijke regeling van de temperatuur toeliet. Over de wenschelijkheid de op de boven beschreven wijze gemaakte electrode — speciaal met het oog op de modeficatie's van het antimoon — nader te onderzoeken zal later worden gewezen.

De in dit onderzoek gebruikte electroden werden op een eenvoudiger wijze gemaakt. De afwezigheid van lucht werd hierbij prijs gegeven; voor een langzame afkoeling werd echter zoo goed mogelijk zorg gedragen.

De bereiding was nu als volgt:

Gewone antimoon-staven van KAHLBAUM werden in kleine stukjes geslagen en een glasbuis van Pyrex-glas (binnendoorsnede 7—10 mM.; lengte ± 15 c.M.) met deze stukjes tot op ruim een derde gevuld. Door de glasbuis met zijn gesloten uiteinde in een niet lichtende vlam van een Bunsenbrander te houden, werd het antimoon gesmolten. De verwarming werd nog een korten tijd doorgezet en de langzamerhand ontstane gas(?)-bellen werden door voorzichtig schudden of door met het uiteinde van de buis op een plaat te kloppen verwijderd, zoodat het gesmolten antimoon overal goed tegen den glaswand aansloot. De glasbuis werd met het nog in gesmolten toestand verkeerende antimoon in een zoo hoog mogelijk (liefst tot ruim 600° C.) verhitte diepe zandbad gestoken, zoodat de kolom antimoon geheel door het

sterk verhitte zand omgeven was. Het zandbad werd nu uiterst langzaam afgekoeld door de verhitting onder het zandbad langzaam te laten verminderen en tenslotte geheel weg te nemen. De geheele afkoelingsduur bedroeg ongeveer 24 uur. Was het zand afgekoeld, dan werden de buisjes er uitgenomen en voorzichtig stuk geslagen. Dit laatste moet met de noodige voorzichtigheid gebeuren, daar de antimoonstaven zeer bros zijn. Op de breuk (gewoonlijk een recht vlak, de indruk makende, dat men met een kristal te doen heeft) was een dergelijk staafje homogeen gekristalliseerd en zeer verschillend van die van snel afgekoelde staafjes, of van een staaf antimoon, zooals die in den handel voorkomt, terwijl deze laatsten ook lang zoo bros niet zijn. De antimoonstaafjes werden nu met een zoete vijl glad gevijld en daarna gepolijst. Hierbij werd vooral nagegaan, dat er geen kleine holten, scheuren, enz., in het oppervlak achterbleven. Een koperdraad werd nu met tin aan het antimoonstaafje gesoldeerd en de koperdraad, aanhechtingsplaats en een gedeelte van het antimoonstaafje zelf met rubberlak geïsoleerd. Na 24 uur drogen werd een glasbuis van dezelfde doorsnede als het antimoonstaafje over de koperdraad geschoven en met Dekhotensky-cement aan het antimoonstaafje vastgekit. Een gedeelte der glasbuis, het Dekhotensky-cement en een groot gedeelte van het antimoonstaafje werd opnieuw met rubberlak bestreken [50]). Na drogen was de electrode voor het gebruik gereed.

§ 6.

Meetmethode.

De potentiaal der antimoon-electroden werd bepaald t.o.z. van een 1.0 N Calomel-electrode of t.o.z. van een Veibel-electrode (0.01 N HCl 0.09 N KCl, chinhydron) als constante halfcel. Als geleidende verbinding tusschen de antimoonelectrode-vloeistof en de constante halfcel diende een verzadigde KCl 10 % agar, agarhevel en een tusschenvat gevuld met een verzadigde KCl-oplossing.

De totaal-cel bestond dus resp. uit:

Sb	bufferopl. of grondsuspensie	verz. KCl opl.	1.0 N KCl Calomelelectrode.

en

Sb	bufferopl. of grondsuspensie	verz. KCl opl.	Veibelelectrode.

De E.M.-krachten werden gemeten met een potentiometer (Land- und Seekabelwerke) met een totaal weerstand van 60 Ω, terwijl een capillair electrometer of een spiegel-galvanometer (geleverd door P. J. Kipp en Zonen, Delft, gevoeligheid 5×10^{-8} Amp.) als nul-instrument gebruikt werd.

Voor de diffusie-potentialen werden geen correcties aangebracht.

De proeven werden gedeeltelijk uitgevoerd in een thermostaat bij 25° C. en gedeeltelijk ook bij kamertemperatuur (18°—20°).

§ 7.

Resultaten met de verschillende electroden verkregen.

De resultaten met de verschillende electroden verkregen — zoowel t.o.z. van de bufferoplossingen als t.o.z. van de grondsuspensie's — zullen nu achtereenvolgens besproken worden en wel in de eerste plaats, die, welke verkregen werden met de:

I.

Antimoon-electrode, gemaakt door electrolytisch neerslaan van antimoon, uit een sulfide bad, op gematteerd platinadraad.

Om deze electrode te kunnen gebruiken voor de meting van den zuurgraad van oplossingen of suspensie's werd eerst de afhankelijkheid van de E.M.-kracht van de in § 6 genoemde cellen met de pH der oplossingen bepaald. Dit was dus mogelijk door gebruik te maken van bufferoplossingen van bekende pH. Deze electrode werd onderzocht met de volgende bufferoplossingen: n.l. 0.01 N HCl + 0.09 N KCl (pH 2.03); phosphaatmengsels; een biphtalaat- en een borax-oplossing.

In deze oplossingen werd gedurende de metingen niet geroerd, en er werd geen Sb_2O_3 aan toegevoegd, terwijl de electrode zelf ook geen beweging ondervond. De temperatuur werd op 25° C. constant gehouden. Als electroden-vaten deden kleine kolfjes van Jena-glas dienst. Geen bijzondere voorzorgen werden genomen het binnendringen der lucht te beletten. Als constante halfcel werd een 1.0 N Calomel-electrode gebruikt.

Het algemeen gedrag van deze electroden was aldus, dat de instellingen van de verschillende electroden bij het begin van het inzetten niet volkomen gelijk waren, maar gewoonlijk enkele m.Volts verschillend uitvielen (1—4 m.V.). De potentialen waren niet direct constant, maar veranderden in den loop van den tijd met enkele m.Volts (4—6). Een vrijwel constante instelling (potentiaaldrift althans zeer langzaam) werd na gemiddeld 5 minuten verkregen. In dezelfde bufferoplossing liep bij enkele electroden de potentiaal op, terwijl bij andere electroden deze juist daalde, zoodat vrijwel dezelfde eindpotentialen verkregen werden. Een regelmaat als door VLES en VELLINGER [11]) in dit opzicht werd geconstateerd, kon niet worden verkregen. Een afhankelijkheid van de mate en de manier van verloop van de — bij het begin van indompelen verkregen — spanning met de pH der gebruikte oplossing bestond in het geheel niet. Wat de evenwichtspotentialen betreft, gedragen deze electroden zich dus in elk geval identiek.

Werd de E.M.-kracht der cel in afhankelijkheid van de pH der bufferoplossing in een diagram voorgesteld, waarvan de abscis de pH en de ordinaat de E.M.-kracht aangeeft, dan kon door de verkregen punten een rechte lijn worden getrokken, uitgezonderd voor het punt, dat verkregen werd met de biphtalaat-oplossing. De afwijkingen tusschen de verschillende metingen onderling bedroegen niet meer dan 3 m.Volt. Een enkele electrode gaf wel eens een grootere afwijking; waarschijnlijk, doordat deze enkele scheurtjes bevatte.

Een dergelijke electrode werd dan opnieuw geantimoneerd.

De volgende gemiddelde waarden werden bij 25° C. t.o.z. 1.0 N KCl Calomel-electrode verkregen [51]).

TABEL I.

Bufferopl.	pH.	E.M. kracht in m.V.
Borax	9,16	545,5
Phosphaatmengels	8,02	479
"	7,17	435,5
"	5,29	329,5
Biphtalaat	3,97	251,5
KCl + HCl	2,03	147,5

De lineaire functie liet zich door de volgende vergelijking voorstellen:

E = 0.0333 + 0.0559 pH (bij 25° t.o.z. van een 1.0 N KCl Calomel-electrode.)

Alleen de potentiaal van de electrode in de biphtalaat-oplossing was hiervan verschillend (± 5 m.V.). Het vermoeden rees toen, dat bepaalde bufferoplossingen onder de omstandigheden van deze metingen een eigen invloed zouden kunnen uitoefenen.

Bij de proeven met de staaf-electrode werden meerdere metingen in dat opzicht gedaan en hier kon inderdaad worden aangetoond, dat er een invloed in deze richting was waar te nemen; waarschijnlijk door oplossing van antimoon onder invloed van de zuurstof der lucht (zie Lit. Overzicht).

Bij de toepassing van deze electroden voor de zuurgraads-bepaling in grondsuspensie's, werd eerst geprobeerd de zuurgraad van den grond te bepalen in haar natuurlijke toestand. Dit werd aldus geprobeerd, dat in een kluitje verschen grond — indien noodig eenigszins samengeperst — een dergelijke electrode werd gestoken met daarnaast de fijn uitgetrokken snavel van de KCl agarhevel. Het bleek, dat de vochtigheidstoestand van den grond voldoende was om aflezingen te veroorloven. De potentiaal der electrode was echter niet constant, maar veranderde zeer sterk en bleek bovendien *niet reproduceerbaar*. Op dezelfde plaats opnieuw ingestoken kon de pH 0.5 tot 1.0 verschillen.

Vervolgens werd geprobeerd met deze electrode de pH te bepalen in een met water tot een dikke brij aangemengde grondsuspensie. Ook dit bleek om dezelfde, als bovengenoemde, redenen niet doorgevoerd te kunnen worden. Zelfs in een verdunning van 10 gr. grond op 25 cc. water konden geen reproduceerbare waarden worden verkregen, wanneer de electrode omgeven was door afgezette gronddeeltjes. Alleen boven in de suspensie en dan ook nog slechts voor een bepaald aantal grondsoorten (in het algemeen geen klei- of leemgronden) kon met deze electrode meer bevredigende waarden worden verkregen. In tabel 2 zijn enkele van deze metingen met deze electrode (electrode a) in humus-zandgronden (± 20 % humus) bij 25° medegedeeld, tegelijk met metingen met een staafelectrode (electrode b) in dikkere suspensie's uitgevoerd, waarop later zal worden teruggekomen.

TABEL 2.

Grond nummer.	pH, Sb elec. *a*.	pH, Sb elec. *b*.	pH, chinhydron electrode (52).
A_1	4.88	4.83	4.84
A_2	4.57	4.67	4.65
A_3	5.32	5.45	5.47
A_4	5.25	5.34	5.30
B_1	4.54	4.77	4.63
B_2	4.31	4.42	4.47
B_3	5.13	5.36	5.33
B_4	4.85	5.13	5.00
C_1	4.21	4.62	4.43
C_2	3.90	4.06	4.04
C_3	5.13	5.29	5.27
C_4	4.47	4.66	4.58
D_1	4.97	5.22	5.04
D_2	4.79	4.91	4.77
D_3	5.55	5.71	5.58
D_4	5.32	5.42	5.38
Druivenkas I	6.17	6.46	6.34
Druivenkas II	5.88	6.18	6.06
Kweekkas	5.67	5.82	5.83
Tomatenkas	5.17	5.46	5.36

Voor electrode *a* was de verhouding grond : water = 1 : 2½ evenals voor de chinhydron-electrode. Voor electrode *b* was deze verhouding = 5 : 1.

De verkregen waarden kloppen behoorlijk met die met de chinhydron-electrode bepaald (gem. afwijking 0.1 pH, grootste afwijking 0.22 pH; de 2de decimaal in de pH-waarden wordt alleen ter vergelijking opgegeven). De potentiaal der electrode was niet onmiddellijk na inzetten der electrode constant, maar verliep een weinig. Na gemiddeld 5 minuten was deze drift opgehouden of althans zeer langzaam geworden. De duplo's klopten onderling goed (afwijking $<$ 0.1 pH).

Uit het voorgaande volgt dus, dat de antimoon-electrode in dezen vorm in het algemeen niet geschikt is voor het meten van den zuurgraad van grondsuspensie's. Hierbij komt, behalve het reeds eerder genoemde, ook nog het volgende bezwaar, dat deze electrode slecht houdbaar en erg onsterk is. De antimoonlaag op de electrode is n.l. te dun om het platina voldoende te bedekken, wanneer de oxydatie van het antimoonlaagje tot een evenwicht is gekomen. Na $\pm$ 14—21 dagen moeten deze electroden dan ook opnieuw worden geantimoneerd.

II.

Resultaten verkregen met electroden, gemaakt, door antimoon electrolytisch uit een $SbCl_3$-oplossing op een platinadraad neer te slaan.

Enkele van deze electroden werden gemaakt volgens het voorschrift van BRINKMAN, terwijl eveneens enkele — welwillend door hem ter onzer beschikking gestelde — electroden werden onderzocht.

De gebruikte bufferoplossingen waren KCl + HCl, biphtalaat, Na_2HPO_4 + KH_2PO_4 en borax-oplossingen. Als electroden-vaten werden weer kleine kolfjes van Jena-glas gebruikt, terwijl in de oplossing niet werd geroerd en aan de electrode geen beweging werd gegeven. Ook werd geen Sb_2O_3 aan de oplossingen toegevoegd. Bij het onderzoek naar het gedrag van deze electroden, bleek al spoedig, dat deze electroden alleen goede instellingen gaven in bufferoplossingen met een pH grooter dan ± 7. In deze oplossingen stelde deze electrode zich tamelijk snel in. Zij vertoonde in alle oplossingen een kleine potentiaaldrift [1]) (± 3—4 m.V.) naar een lageren E.M.-kracht (zure kant). De potentiaal werd na ± 5 minuten constant. De reproduceerbaarheid (boven pH 7) was over het algemeen zeer goed; de onderlinge afwijkingen bedroegen over het algemeen niet meer dan 1 m.V., terwijl verschillende electroden dezelfde potentialen gaven. Ook deze electroden gedroegen zich dus onderling volkomen identiek. Werd echter een dergelijke electrode in een bufferoplossing van een lage pH gedompeld, dan kon geen goede aflezing door de optredende potentiaaldriften verkregen worden. Ook trad daarbij vaak een snelle oxydatie van het glad glanzende oppervlak op, waardoor dit zich bedekte met een samenhangend laagje oxyde, waardoor de weerstand van de cel zoo sterk vergroot werd, dat met de spiegel-galvanometer geen aflezingen meer te doen waren (gevoeligheid nu 10—20 m.V.). Het metaal-oppervlak bleef daarbij niet gladglanzend als in de andere bufferoplossingen, maar kreeg een dof grijsachtig uiterlijk [1]). Werd nu een dergelijke electrode in een bufferoplossing met een pH grooter dan 7 gedompeld, dan werd de oorspronkelijke potentiaal niet weer bereikt, terwijl bovendien sterkere potentiaaldrift optrad.

Boven een pH van ± 7 kon een lineair verloop tusschen de pH en de E.M.-kracht worden verkregen.

Bij 19° laat de vergelijking voor deze electrode (a) zich voorstellen door:

pH 7—9 $E = 0.099 + 0.0483$ pH (57) (t.o.z. van een 1.0 N KCl Calomel-electrode.)

Een direct vergelijk met de potentialen van een stilstaande staafelectrode (b) en met de door BRINKMAN zelf met zijn electrode (c) gemeten potentialen, geeft tabel 3.

Alle gegevens werden omgerekend op de 1.0 N KCl Calomel-electrode en de potentialen werden uitgedrukt in m.Volts.

---

1) Volgens Dr. BRINKMAN kunnen deze potentiaaldriften worden vermeden door de electrode een dag in een phosphaatbuffer of een korten tijd in een oxydeerend medium als bloed te plaatsen. De potentiaalinstelling heeft dan binnen 1/5 seconde plaats. De door mij gevonden constante potentialen komen overigens uitmuntend met die door Dr. BRINKMAN bepaald overeen (tabel 8).

1) Geheel verschillend van dat in een oxydeerend medium als bloed verkregen. De electrode behoudt dan zijn glanzend uiterlijk. Hoogstens wordt de kleur iets bruinachtig.

TABEL III.

Temperatuur.	pH bufferopl.	E.M. kr. electr. a.	E.M. kr. electr. b.	E.M. kr. electr. c.
19°	7,17	435	429	434 (20°)
19°	7,36	444	439	443,5 (20°)
19°	8,02	476	475	476,5 (20°)

Uit deze tabel blijkt, dat de potentiaal van deze electrode te veel en te systematisch van die van een staafelectrode afwijkt (onder precies dezelfde omstandigheden gemeten) om de optredende verschillen aan toevallige fouten toe te schrijven. De overeenkomst met de potentialen door BRINKMAN verkregen (electrode c) is bevredigend te noemen.

Ook een dergelijke electrode is niet geschikt voor de zuurgraadsbepaling in grondsuspensie's. Niet alleen geeft zij dezelfde moeilijkheden als de eerstgenoemde electrode, maar bovendien is zij juist onbruikbaar in het meest belangrijke gedeelte van het pH-gebied voor grondsuspensie's.

Deze electrode is veel bestendiger tegen oxydatie, door de O_2 van de lucht, dan de geantimoneerde Pt-draad-electrode uit een Na_2S-bad. Het neerslag is echter veel brosser, zoodat afsplijting en scheuring van het antimoonlaagje veel gemakkelijker optreedt (vooral in grondsuspensie's).

Tenslotte kan over dit soort van electroden nog vermeld worden, dat tezamen met Dr. BRINKMAN geprobeerd werd electroden te maken, die verkregen waren door antimoon uit een $SbFl_3$-oplossing op een Pt-draad neer te slaan. De gebruikte oplossing werd aldus gemaakt, dat in gezuiverd fluorwaterstofzuur geprecipiteerd antimoontrioxyde werd opgelost, waarbij altijd de oplossing nog iets zuur bleef. Bij kamertemperatuur en bij $\pm$ 0.5 m.Amp. werd nu gedurende 1 à 2 uur het antimoon op de Pt-draad neergeslagen. Was de Pt-draad in glas ingesmolten en verder niet tegen de inwerking van het vrije fluorwaterstofzuur beschermd, dan bleek het glas altijd zoo sterk te zijn aangetast, dat geen verdere metingen mogelijk waren, terwijl, wanneer het glasbuisje en noodzakelijker wijze ook een zeer klein gedeelte van de vrij uitstekende Pt-draad met paraffine beschermd waren, het uiterst moeilijk bleek de draad volkomen met een laagje antimoon te bedekken. Het neerslag had overigens een ander uiterlijk dan dat uit een chloride-bad verkregen, in zooverre het niet glad glanzend en grover kristallijn was. Door gebrek aan tijd zijn deze proeven niet verder doorgezet.

De bedoeling was overigens de op deze wijze gemaakte electrode onder dezelfde omstandigheden te vergelijken met de andere onderzochte electroden en wel voornamelijk met de staafelectrode. Uit de gemeten potentialen was dan in elk geval een aanwijzing verkregen in hoeverre de hypothese, met verschillende modeficaties van het antimoon te doen te hebben, juist was geweest. De eenige juiste methode is, zooals overigens ook duidelijk zal zijn, de op de beste methode gemaakte staafelectrode te onderzoeken onder dezelfde omstandigheden, waaronder ROBERTS en FENWICK de uit een fluoride-oplossing verkregen electroden hebben onderzocht, daar zij er

immers in geslaagd zijn voor hun electroden een theoretische opklimming te verkrijgen. Bij een dergelijk onderzoek, dat niet op onzen weg ligt, zou het overigens van belang zijn, bij het optreden van potentiaaldriften, na te gaan of deze veroorzaakt worden door veranderingen in de oplossingen, dan wel door veranderingen van de electrode zelf (zie ook onder III staafelectroden).

III.

Resultaten verkregen met staafelectroden.

Met deze electroden zijn verreweg de meeste bepalingen gedaan, daar het mogelijk bleek de omstandigheden bij deze electrode zoo te kiezen, dat reproduceerbare en voldoend nauwkeurige metingen in grondsuspensie's konden worden verkregen. Bovendien werden met deze electroden zoo systematisch mogelijk enkele invloeden onderzocht, die de potentiaalinstellingen beïnvloeden.

A.

Stilstaande electroden. In de oplossing wordt niet geroerd.

In de eerste plaats werd onderzocht, hoe het gedrag van deze electroden was, wanneer zij in buferoplossingen en grondsuspensie's werden geplaatst, terwijl noch in de oplossing werd geroerd, noch aan de electrode zelf een beweging werd gegeven. Voor de uitmeting van deze electroden werden weer bufferoplossingen gebruikt, terwijl of kleine kolfjes van Jena-glas of Bilmann-buisjes als electroden-vaten werden gebruikt. De temperatuur, waarbij de metingen onder deze omstandigheden werden verricht, was 25° C., tenzij uitdrukkelijk anders is vermeld. Als bufferoplossingen werden een KCl + HCl-mengsel, een biphtalaat-opl., phosphaat-mengsels en een borax-oplossing gebruikt. De potentialen, in deze oplossingen verkregen, bleken dezelfde te zijn als van een geantimoneerde platinadraad-electrode uit een sulfide bad. Voor deze electroden geldt dus onder deze omstandigheden dezelfde betrekking, n.l.:

$$E_i = 0.0333 + 0.0559 \text{ (pH bij 25° t.o.z. van een 1.0 KCl Calomel-electrode.)}$$

Ook bij deze electrode werd de zelfde afwijkende waarde voor de biphtalaat-buffer gevonden, zoodat ook hier de specifique invloed van deze bufferoplossing opnieuw naar voren kwam. Al deze electroden, die toch afzonderlijk gemaakt werden en waarbij gedurende de bereiding wel eenige oxydatie en opname op het ontstane oxyde door het gesmolten metaal mogelijk was, gedroegen zich volkomen identiek. Zij gaven in dezelfde oplossing dezelfde potentiaalinstelling en gedroegen zich in alle oplossingen volkomen gelijk. Blijkbaar heeft de zeer langzame afkoeling — in tegenstelling met snelle afkoeling — een zeer grooten invloed op het gedrag van deze electrode. Gewoonlijk bleven de potentialen na het inzetten in de bufferoplossingen niet constant, maar vertoonden een kleine potentiaaldrift (enkele m.Volts) naar den alcalischen kant (grootere E.M.-kracht). Een daling van de potentiaal werd niet waargenomen. Zooals later zal blijken, gedroegen stilstaande

electroden zich, onder overigens gelijke omstandigheden, dus juist omgekeerd als roteerende electroden. De gemiddelde potentialen in deze bufferoplossingen, bij 25° C. en t.o.z. van een 1.0 N KCl Calomel-electrode, zijn in tabel 4 medegedeeld. De afwijkingen bedroegen niet meer dan 3 m.V.

TABEL IV.

Bufferoplossingen.	pH.	E.M. kracht in m.V.
Borax	9,16	544
$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	8,03	481
id.	7,16	434
id.	6,24	381,5
id.	5,32	331,5
Biphtalaat	3,97	252,5
KCl + HCl	2,03	149

Bij de toepassing van deze electrode voor de zuurgraadsbepaling in grondsuspensie's bleken soortgelijke moeilijkheden op te treden als reeds eerder bij de bespreking van de geantimoneerde Pt-draad-electroden werden opgegeven. Ook nu bleken slechts metingen in bepaalde grondsoorten mogelijk. In klei- en leemgronden en ook in enkele veengronden (HARKSTEDE) konden geen reproduceerbare waarden verkregen worden, terwijl daarin bovendien groote potentiaaldriften optraden. Bij enkele grondsoorten bleek het echter mogelijk behoorlijke bepalingen te doen, n.l. in dezelfde humus-zandgronden waarin ook de metingen met de geantimoneerde Pt-draad-electroden mogelijk bleken. In dit geval was het echter niet noodig de electrode boven in de suspensie te plaatsen. In tabel I zijn de bepalingen opgenomen, die in dikke grondsuspensie gedaan werden (50 gr. grond + 10 cc. H_2O). De overeenstemming met de door de chinhydron-electrode [54]) bepaalde pH's bleek behoorlijk te zijn, terwijl de waarden met de geantimoneerde Pt-draad-electrode verkregen — op één uitzondering na — alle iets zuurder waren; waarschijnlijk doordat in het eene geval boven in de grondsuspensie werd gemeten, daarentegen in het ander geval de electrode omgeven was door bezonken gronddeeltjes.

Bij deze metingen werd gewacht, totdat de potentiaal constant geworden was (± na 5 minuten) of althans slechts weinig meer veranderde.

B.

Stilstaande electrode; in de oplossing wordt geroerd.

Daar in vele grondsuspensie's met stilstaande electroden en zonder roering moeilijkheden optraden, werd geprobeerd dit te verbeteren door in de oplossingen te roeren en de electrode zelf stil te laten staan. In de eerste plaats werd natuurlijk de invloed daarvan op de potentiaal der electrode met bufferoplossingen nagegaan. Hierbij werd gebruik gemaakt van een cylin-

drisch vat (inhoud 125 cc.), hetwelk gesloten werd met een caoutchouc stop, waarin zich 3 boringen bevonden, n.l. één voor de glazen roerder, één voor de antimoon-electrode en één voor de KCl-agarhevel. Het vat werd voor $\frac{2}{3}$ met bufferoplossingen gevuld. In alle bufferoplossingen vertoonde de potentiaal der antimoon-electrode een snelle drift naar den zuren kant (lagere E.M.-kracht). Gewoonlijk beliep de potentiaalverandering in 60 minuten ± 100 m.Volt. Een dergelijk belangrijke potentiaaldrift, eveneens naar een lagere E.M.-kracht, werd ook reeds door FRANKE en WILLAMAN opgemerkt, wanneer zuurstof door de oplossing werd geleid. Deze potentiaaldrift heeft dus waarschijnlijk zijn oorzaak in den invloed, welke de zuurstof uit de lucht uitoefent. Totale uitsluiting van de lucht — zie ook bij SNIJDER — kan misschien verbetering brengen; dit beteekent echter ook een meer gecompliceerde apperatuur en daarmede samenhangende minder snelle aflezingen. Daarbij komen nog de betrekkelijk groote hoeveelheden bufferoplossingen en grondsuspensie's, die voor één bepaling noodig zijn. Van dit onderzoek werd daarom dan ook afgezien. Ook deze meetmethode kan dus minder geschikt worden geacht.

C.

Roteerende electroden; in de oplossing wordt verder niet geroerd.

Bovengenoemde bezwaren vervielen, wanneer de antimoon-electrode in de grondsuspensie langzaam roteerde. Een groote rotatiesnelheid bleek niet noodig of zelfs verkeerd te zijn (potentiaaldrift). Ongeveer 60—100 toeren per minuut waren voldoende. Het aandrijven van de electrode geschiedde met een electromotortje (N. V. Emi, Utrecht), voorzien van een op de as gekoppelde worm- en wormwielvertraging, terwijl op de spil een dubbele snarenschijf was gemonteerd, zoodat tegelijkertijd met 2 electroden metingen konden worden gedaan.

Om de electrode te laten roteeren, werd van eenzelfde inrichting gebruik gemaakt, als ook voor roerders in thermostaten gebruikelijk is.

Als electrodenvat deden oorspronkelijk kleine weegglaasjes dienst; later werden deze echter vervangen door Biilmann-buisjes (inhoud 50 cc., doorsnede $2\frac{1}{2}$ c.M.), waardoor de grondsuspensie's in deze buisjes zelf gemaakt konden worden, terwijl na afloop van de metingen met de antimoon-electrode, dezelfde suspensie's gemakkelijk met de chinhydron-electrode konden worden nagemeten [55]). De Biilmann-buisjes werden geplaatst in passende boringen in een houtblok, zoodat deze buisjes gemakkelijk onder de antimoon-electroden geschoven konden worden.

Ook nu werden de eigenschappen van deze electrode onder bovengenoemde omstandigheden met bufferoplossingen bestudeerd. De temperatuur, waarbij deze metingen plaats vonden was 18°—20°. Als afleidingselectrode werd van een Veibel-electrode gebruik gemaakt.

In alle onderzochte bufferoplossingen (behalve de citroenzuur-buffer, zie later) trad een potentiaaldrift naar den zuren kant (kleinere E.M.-kracht) op, zoowel, wanneer de opeenvolgende bufferoplossingen steeds zuurder (resp. steeds alcalischer) werden, als, wanneer de voorgaande bufferoplossing sterk zuur, de volgende sterk alcalisch was (resp. sterk alcalisch en sterk zuur).

Hieruit kon in de eerste plaats worden afgeleid, dat het metaaloppervlak niet als een absorptie-medium dienst deed. In dat geval was b.v. een drift naar den alcalischen kant (grootere E.M.-kracht) te verwachten, wanneer de voorgaande bufferoplossing veel zuurder was dan de volgende (in tegenstelling dus met wat FRANKE en WILLAMAN (1. c) dachten).

Deze potentiaaldrift is ook geen eigenschap van de antimoon-electrode zelf, maar berust waarschijnlijk op de inwerking van zuurstof van de lucht op de oplossing. Om dit na te gaan en meteen de invloed van glad geschuurde — tegenover, door oxydatie, mat geworden — electroden te bestudeeren, werden enkele proeven op de volgende wijze gedaan:

Een met fijn zand glad geschuurde electrode werd roteerend in een bufferoplossing geplaatst en de aanvangspotentiaal bepaald (binnen 30 seconden). De potentiaaldrift werd nu in een verloop van 10—15 minuten nagegaan (deze bleek ± 5 m.V. te zijn, vaak ook minder). Na afloop van deze 15 minuten werd de dof geworden electrode — na afspoeling met gedestilleerd water en voorzichtig drogen — in een versche bufferoplossing gezet en ook nu de aanvangspotentiaal bepaald. Daarna werd de electrode met zand opnieuw glad geschuurd en eerst in een versche bufferoplossing, daarna in de oude bufferoplossing geplaatst en weer de aanvangspotentialen bepaald. Het algemeen resultaat was, dat de oorspronkelijk gemeten potentiaal in verloop van de 15 minuten enkele m.Volts daalde; werd nu deze electrode in de versche bufferoplossing geplaatst, dan werd dezelfde aanvangspotentiaal waargenomen. De opnieuw glad geschuurde electrode had in de versche bufferoplossing dezelfde potentiaal als de geoxydeerde electrode, terwijl in de oude bufferoplossing dezelfde of een iets lagere potentiaal werd waargenomen als die 15 minuten in deze oplossing was bepaald. Het geheel moge door een voorbeeld (tabel 5) nader worden toegelicht (E.M.-kracht t.o.z. van een Veibel-electrode).

TABEL V.

Phosphaatbuffer pH = 6.24.

Tijd waarop gemeten werd na indompeling der electrode.	E.M. kr. in m. Volts.	Opmerkingen.
1 m.	683	gladgeschuurde electrode; versche bufferopl.
15 „	678	
1 „	683	geoxydeerde electrode; versche bufferopl.
1 „	683	glad geschuurde electr.; versche bufferopl.
1 „	678	glad geschuurde electr.; oude bufferopl.

Van een ,,desactivication'', als VLES en VELLINGER [11]) bij hun electrode hadden waargenomen, is dus in deze gevallen geen sprake. In enkele gevallen werden wel eens onregelmatigheden waargenomen, wanneer de electrode

in langen tijd niet gebruikt was. Om dit te ontgaan werden de electroden iederen dag voor het begin der metingen met zand glad geschuurd.

Uit deze metingen volgt tevens, dat de aanvangspotentialen de juiste zijn. Wordt dan ook binnen 2 minuten na indompeling der electroden gemeten, dan zijn de fouten niet erg groot. Dit is dus in volkomen overeenstemming met de resultaten van FRANKE en WILLAMAN [13]).

De invloed van het roteeren op de potentiaal der electrode werd aldus bepaald, dat in verschillende bufferoplossingen de potentiaal bepaald werd, wanneer de electrode roteerde; daarna werd de electrode stil gehouden en opnieuw de potentiaal bepaald, terwijl daarna nogmaals de electrode in rotatie werd gebracht, om na te gaan of de eerst bepaalde potentiaal terug werd verkregen, dan wel of een potentiaaldrift was opgetreden. Ook werden de metingen wel in omgekeerde volgorde uitgevoerd, n.l. stilstaand, roteerend, stilstaand, hetgeen overigens dezelfde uitkomsten leverde.

Het bleek, dat ook in dit opzicht de electroden zich volkomen identiek gedroegen. Bij roteerende electroden was in alle gevallen de potentiaal 5—6 m.V. hooger (grootere E.M.-kracht), dan wanneer de electrode stilstond, terwijl bij opnieuw roteeren de oorspronkelijke potentiaal werd teruggekregen. Rotatie verhoogde dus de potentiaal, terwijl grootere rotatiesnelheden dan 60—100 toeren per minuut, geen invloed meer op de aanvangspotentiaal uitoefenden (gedurende 2 minuten trad geen of hoogstens een zeer kleine potentiaaldrift op). Het resultaat van deze metingen is samengesteld in tabel 6, waarbij alle potentialen (in m.Volts) aangegeven werden t.o.v. een Veibel-electrode.

TABEL VI.

Temp. 19°—20°.

Buffel-opl.	pH.	E. M. K. Roteerend.	E. M. K. Stilstaand.	E. M. K. opnieuw Roteerend.
KCl + HCl	2.03	445	440	445
KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 . . .	5.32	630	625	630
„	6.24	683	678	683
„	7.17	734	729	734
„	8.02	781	775	781

Voor de stilstaande electrode laat zich uit deze gegevens afleiden:

$E = 0.0257 + 0.0562$ pH (t.o.z. van een 1.0 N KCl Calomel-electrode).

Bij 25° werd vroeger voor de stilstaande electrode bepaald:

$$E = 0.0333 + 0.0559 \text{ pH}.$$

Merkwaardig genoeg bleek, dat de opklimming per 1 pH bij 19.5° en 25° nagenoeg dezelfde was en dat de E_0-waarde bij 19° daarentegen ± 6 m.Volt

lager uitviel. Hierbij moet echter niet worden vergeten, dat bij 25° niet de aanvangspotentialen maar de eindwaarden bepaald werden en de potentiaal in deze proeven in verloop van tijd enkele m.Volts opliep [58]). Het werkelijke verschil tusschen de verschillende E_0-waarden is dus nog enkele m.Volts kleiner.

Vervolgens werd *de invloed van de toevoeging van zuiver* Sb_2O_3 aan de bufferoplossing nagegaan. Dit werd aldus gedaan, dat de bufferoplossing even voor de meting met een mengsel van Sb_2O_3 + Sb-poeder geschud werd. De potentiaal der electrode veranderde hierdoor echter niet. Ook bij de grondsuspensie's gaf toevoeging van dit mengsel geen verandering (tabel 12); waarop later nog zal worden teruggekomen.

Daarna werd nog nagegaan, welken *invloed een dubbele cel* — zooals door VLES [11]) was gebruikt — op het constant worden der potentiaal uitoefende. Reeds in het literatuuroverzicht werd, waarschijnlijk gemaakt, dat de oorzaak van het snelle constant worden van de potentiaal der electroden bij de metingen van VLES niet zoo zeer te zoeken was in de bouw van de cel, dan wel in het dof worden van de glad gepolijste electroden. De door mij gebruikte electroden leenden zich uitstekend voor een herhaling van dit onderzoek, daar alle electroden volkomen identiek waren. De bouw der cel was dus als volgt:

Veibel-electrode	verz. KCl-opl.	bufferopl. pH = 2.03	Sb — Sb	bufferopl. pH = x	verz. KCl-opl.	Veibel-electrode

De twee roteerende electroden werden door een metaaldraad metallisch verbonden. Behalve de totale E.M.-kracht der cel — dus de spanning tusschen de twee Veibel-electroden — werd ook de spanning van ieder antimoon-electrode t.o.z. van zijn Veibel-electrode bepaald. Op deze wijze was na te gaan of mogelijke potentiaal-driften elkaar ophieven en of iedere afzonderlijke electrode zich normaal gedroeg. Voor de eene bufferoplossing werd steeds een KCl-, HCl-mengsel van pH 2.03 genomen, terwijl de tweede bufferoplossing telkens door een andere werd vervangen.

Was dus de andere bufferoplossing ook dit mengsel, dan moest de totale E.M.-kracht der cel nul zijn, hetgeen ook inderdaad geconstateerd werd.

Het is duidelijk, dat de totale E.M.-kracht der cel op analoge wijze van de pH der vloeistof moet afhangen, als dat voor cellen met de chinhydron-electrode en een Veibel-electrode als afleidings-electrode het geval is. De waargenomen betrekking moest, indien alles normaal verliep en geen bijzondere invloeden een rol speelden, ook berekend kunnen worden uit die van een enkelvoudige cel, hetgeen ook inderdaad het geval bleek te zijn.

Bij het begin der metingen werden de electroden glad geschuurd en gelijktijdig in de bufferoplossingen geplaatst. Daarna werd de aanvangspotentiaal en het verloop daarvan gedurende eenigen tijd nagegaan. Hierbij bleek, dat de electroden zich altijd precies zoo gedroegen als dat bij enkelvoudige cellen het geval was; d.w.z. dat de potentialen der antimoon-electroden in alle gevallen evenveel naar den zuren kant verliepen (kleinere E.M.-krachten) als dat bij enkelvoudige cellen het geval was. Een sneller constant worden der electrode werd dus niet waargenomen, hetgeen ook niet te verwachten was (zie literatuuroverzicht). Verliepen de potentialen der

beide electroden in de verschillende bufferoplossingen in denzelfden tijd even sterk, dan bleef de totaal E.M.-kracht der cel constant, hetgeen echter niet dikwijls het geval was. Bovendien zal duidelijk zijn, dat een dergelijke dubbele cel alleen dan goede metingen kan geven, wanneer de potentiaal der electrode in de bufferoplossing van pH 2.03 constant blijft. In dit geval is deze electrode immers te vergelijken met de Veibel-electrode bij cellen van de volgende samenstelling:

$$\underbrace{\text{Pt} \mid \begin{matrix}\text{KCl} + \text{HCl mengsel, pH} = 2.03 \\ + \text{chinhydron}\end{matrix}}_{\text{Veibel-electrode.}} \mid \text{verz. KCl-opl.} \mid \begin{matrix}\text{bufferopl., pH} = \text{x} \\ \text{chinhydron}\end{matrix} \mid \text{Pt}$$

De potentiaal van de antimoon-electrode in deze oplossing was echter niet constant, maar vertoonde eveneens een potentiaaldrift naar een lageren E.M.-kracht. Goede resultaten werden dan ook alleen verkregen, wanneer ook deze oplossing telkens werd vernieuwd, zoodat de potentiaal van de antimoon-electrode in deze oplossing dezelfde bleef.

Uit deze metingen kon dan de volgende betrekking worden afgeleid:

$$\text{pH} = 2.03 + \frac{\text{E}}{0.0577} \text{ (t.o.z. van een 1.0 N Calomel-electrode bij 19°—20°).}$$

Als voorbeeld mogen de resultaten dienen, welke met de bufferoplossingen van pH 2.03 en pH 5.32 werden verkregen en die in tabel 7 zijn weergegeven (temp. 19°—20°; de E.M.-krachten worden opgegeven in m.Volts).

TABEL VII.

Tijd van aflezing.	E. M.kracht totaal.	E (pH 2.03).	E (pH 5.32).	E(5.32)—E(2.03).
1 min. . . .	184	445	629	184
5 „	185	442	627	185
20 „	182	442	624	182

Uit de getallen van tabel 7 volgt ook, dat de potentiaal-verschillen tusschen de twee antimoon-electroden (E 5.32 — E 2.03) gelijk zijn aan den totalen E.M.-kracht der cel, hetgeen ook inderdaad het geval moet zijn.

Voordeelen heeft de methode dus niet, wel vele nadeelen.

Tenslotte werd nog *de invloed van den zuurgraad der voorgaande bufferoplossing op de potentiaal der electrode in de volgende oplossing* nagegaan. Roberts en Fenwick hadden in dit opzicht een invloed geconstateerd. Zij geven op, dat het evenwicht steeds van den alcalischen kant benaderd moest worden en namen dus de voorgaande oplossing steeds alcalischer dan de volgende. Om deze invloed op de roteerende electroden na te gaan, werden een reeks buffercplossingen in opvolgenden zuurgraad onderzocht.

Dit geschiedde aldus, dat — uitgaande van een bufferoplossing van pH 2.03, de volgende bufferoplossingen steeds alcalischer genomen werden, totdat tenslotte de potentiaal der electrode in een bufferoplossing van pH 11 bepaald was. Daarna werd dezelfde reeks in omgekeerde volgorde gemeten. Tenslotte werd van een zeer zure bufferoplossing ineens overgegaan tot een zeer alcalische en omgekeerd. Tabel 8 geeft een serie van deze metingen bij een temperatuur van 19°—20° weer, die tegelijkertijd met twee verschillende electroden werden uitgevoerd (E_1 en E_2). De oplossingen zijn in deze tabel geschreven in de volgorde, waarin ze werden gemeten. De potentialen zijn in m.Volts t.o.z. van een Veibel-electrode aangegeven, terwijl alle bufferoplossingen met de H_2- en, of met de chinhydron-electrode werden gecontroleerd.

TABEL 8.

Bufferoplossing.	pH.	E_1.	E_2.	Gemiddeld.
KCl + HCl	2.03	445	444 5	445
Biphtalaat	3.97	551.5	550	551
KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 . . .	5.32	632	631	631.5
„ . . .	6.24	680	679	679.5
„ . . .	7.17	733	732.5	733
„ . . .	8.02	778	779	778.5
Borax	9.17	838	837	837.5
Na_2HPO_4 + NaOH	10.87	930	930	930
Borax	9.17	831.5	831	831
KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 . . .	8.02	779	778	778.5
„ . . .	7.17	736	736	736
„ . . .	6.24	683	683	683
„ . . .	5.32	633.5	633	633
Biphtalaat	3.97	552	552	552
KCl + HCl	2.03	447	447	447
Na_2HPO_4 + NaOH	10.87	939	939	939

Deze metingen werden op verschillende dagen herhaald. Hierbij werden dezelfde of slechts weinig daarvan verschillende potentialen bepaald. In de eerste plaats kan uit deze metingen worden afgeleid, dat twee verschillende electroden in dezelfde bufferoplossing practisch dezelfde potentialen geven. Het verschil is niet grooter dan 1—2 m.Volt. Bij een herhaling van de geheele serie konden de nu gevonden waarden iets meer van elkaar afwijken; de onderlinge verschillen bedroegen echter gewoonlijk niet meer dan 3 m.Volt. De identiciteit van 2 electroden ligt dus blijkbaar binnen 2 m.Volt; de reprdouceerbaarheid binnen iets wijder grenzen (3 m.Volt).

In tabel 9 zijn de potentialen der electroden naast elkaar opgeteekend, wanneer in het eene geval de voorgaande oplossing steeds zuurder (E_{z_1}) in het andere geval steeds alcalischer was.

TABEL 9.

pH Bufferoplossing.	E_z	E_a	E_z	E_a	Gemiddeld.
2.03	445	447	444	444	445
3.97	551	552	551	548.5	550.5
5.32	631.5	633	630.5	631	631.5
6.24	679	683	682	682.5	681.5
7.17	733	736	732.5	732.5	733
8.02	778.5	778.5	779.5	778	778.5
9.17	837.5	831	836	829	—
10.87	930	—	929	—	929.5

Bij regelmatige opklimming resp. daling van den zuurgraad der bufferoplossingen, is tusschen pH 2—8 en binnen de fouten van waarneming (3 m.Volt) geen verschil in potentiaal waar te nemen. Alleen, wanneer de voorgaande oplossing veel zuurder was, b.v. resp. 2.03 tot 8.02, bleek de potentiaal in de laatste oplossing steeds aan den hoogen kant te zijn. Bij de borax-oplossing bleek de potentiaal, wanneer het evenwicht van den zuren (ook sterk zuren) kant benaderd werd, steeds $\pm$ 7 m.Volt hooger te zijn, dan wanneer dit evenwicht van den alcalischen kant werd benaderd. Hierbij moet echter worden opgemerkt, dat in borax-oplossingen vaak onregelmatigheden optreden en deze oplossing onder de gegeven omstandigheden een specifieken invloed schijnt uit te oefenen. Bij het Na_2HPO_4 + NaOH-mengsel werd steeds, wanneer de bufferoplossingen in opklimmenden zuurgraad werden gemeten een potentiaal van 930 m.Volt gevonden. Alleen, wanneer de voorgaande oplossing zeer veel zuurder was (b.v. pH 2.03), werd steeds een potentiaal van 939 m.Volt gevonden. Deze laatste waarde behoort bij de lineaire functie van pH 2—8. Bij deze oplossing en ook bij de borax-oplossing is het dus niet onverschillig, hoe de metingen verricht worden.

Bij nauwkeurige metingen aan grondsuspensie's is het dus noodzakelijk de suspensie's te meten in een bepaalde richting, b.v. door de voorgaande steeds iets zuurder te nemen. In dit geval kan voor de potentiaal der electrode in een oplossing van pH 10.87 929 m.Volt worden aangenomen. De E.M.-kracht der cel is dan echter geen lineaire functie meer van de pH der oplossing, maar vertoont bij pH 8 een lichte knik. Wel liggen echter dan weer de waarden, verkregen met de bufferoplossing van pH 8.02, 9.17 (borax; hoogste waarde) en 10.87 (929 m.V.) op een rechte lijn.

De 2 functie's waardoor deze betrekkingen dan worden voorgesteld, zijn (omgerekend op 1.0 N KCl Calomel-electrode):

pH (2—8) $E = 0.0346 + 0.0557$ pH [57]) (temperatuur 19°—20°),

pH (8—11) $E = 0.4806 + 0.052$ (pH — 8.0) (temperatuur 19°—20°).

De afwijkingen van deze functie's zijn zeer gering, uitgezonderd de potentiaal der electrode in de biphtalaat- en in de borax-oplossing, wanneer het evenwicht van den alcalischen kant werd bereikt. Om na te gaan of onder de gegven omstandigheden deze stoffen een specifieken invloed uit-

oefenden, werd een serie biphtalaat- en boorzuur-oplossingen onderzocht. Ook werd nog een serie bufferoplossingen van mengsels van KH_2PO_4 + NaOH onderzocht. Oefenden dus de eerstgenoemde bufferoplossingen een specifieken invloed uit, dan moesten alle in deze bufferoplossingen bepaalde E.M.-krachten van de gegeven functie's afwijken (lagere E.M.-kracht), terwijl die in de KH_2PO_4 + NaOH-oplossingen bepaald geen afwijkingen (grooter dan de fout van waarneming) mochten vertoonen. Dit bleek ook inderdaad het geval te zijn; alleen bij de meest alcalische biphtalaat-oplossingen waren deze afwijkingen geringer.

De bepaalde gemiddelde E.M.-krachten (temperatuur 19°—20°; t.o.z. van Veibel-electrode) zijn in tabel 10 medegedeeld, evenals de afwijkingen van de bovengenoemde functie's.

Ook werden nog citroenzuur- Na_2HPO_4 -buffers volgens Mc Ilvaine onderzocht. In deze oplossingen traden echter zeer sterke potentiaal-driften naar den alcalischen kant op (grootere E.M.-kracht), zoodat deze oplossingen niet gebruikt konden worden. Werden deze oplossingen na afloop der metingen op antimoon-gehalte onderzocht (H_2S doorleiden), dan kon steeds een belangrijk neerslag van antimoonsulfide worden aangetoond. Bij de biphtalaat- en borax-boorzuur-mengsels was dit — ofschoon in veel mindere mate — ook het geval, uitgezonderd in een zuivere borax-oplossing, waarin evenals in de phosphaat- en KCl + HCl-buffers geen neerslag kon worden verkregen (wel een verkleuring der oplossing).

TABEL 10.

Bufferoplossing.	pH.	Gemeten E.M.K.	Berekende E.M.K.	Afwijking.
KCl + HCl	2.03	446	447	— 1
KH_2PO_4 + Na_2HPO_4	5.32	632	630	+ 2
„ „	6.24	683	681	+ 2
„ „	7.17	734	733	+ 1
„	8.02	780	781	— 1
KH_2PO_4 + NaOH	5.98	668	667	+ 1
„ „	6.97	724	722	+ 2
„ „	7.93	773	776	— 3
Na_2HPO_4 + NaOH	10.87	929	928	0
Biphtalaat + HCl	2.20	451	456	— 5
„ „	3.02	491.5	502	—10.5
Biphtalaat	3.97	551	555	— 4
Biphtalaat + NaOH	4.01	551	557	— 6
Biphtalaat + NaOH	4.98	609	612	— 3
„ + „	5.90	660	663	— 3
borax, boorzuur + KCl . . .	7.92	759	775	—16
„ „ „ . . .	8.96	811	830	—19
„ „ „ . . .	9.96	865	881	—16
borax (hoogste)	9.16	839	840	— 1
borax (laagste)	9.16	830	840	—10

Uit het boven medegedeelde volgt, dat bij de toepassing van de antimoonelectrode voor het meten van den zuurgraad van grondsuspensie's de noodige voorzichtigheid geboden was. Een eerste eisch was dus de met de antimoonelectrode bepaalde waarden met de chinhydron- en met de waterstofelectrode te controleeren.

Uit dit onderzoek, dat in totaal met een 50-tal zeer verschillende grondmonsters werd uitgevoerd, bleek echter, dat de met de antimoon-electrode bepaalde waarden weinig van die met de chinhydron- of met de waterstofelectrode bepaalde pH's verschilden. Het zal echter uit het bovenmedegedeelde eveneens duidelijk zijn geworden, dat de antimoon-electrode evenmin als de chinhydron- of waterstof-electrode een universeele electrode zal blijken te zijn. Van alle onderzochte grondmonsters bleken echter slechts twee directe moeilijkheden *) op te leveren, waarbij de afwijkingen nog klein bleven. Een groot voordeel van de antimoon-electrode is bovendien nog de mogelijkheid om de met deze electrode onderzochte grondsuspensie's nog eens te gebruiken voor de chinhydron-electrode, zoodat daardoor een wederzijdsche gemakkelijke contrôle kan worden verkregen.

Alle grondsuspensie's worden aldus gemaakt (tenzij anders wordt opgegeven), dat 10 gram luchtdroge grond met 25 c.c. CO_2-vrij water in een Biilman-buisje gedurende 1 minuut krachtig werd geschud om daarna onmiddellijk met de antimoon-, H_2- of chinhydron-electrode te worden gemeten. Bij het gebruik van de antimoon-electroden werden de Biilmanbuisjes in de gaten van het houtblok gezet en de reeds roteerende antimoonelectroden in de suspensie's gedompeld; onmiddellijk daarna werd de KCl-agarhevel in de suspensie gebracht en de potentiaal der electroden binnen 2 minuten bepaald. Gewoonlijk verliep de potentiaal een weinig (in de suspensie's komt door het schudden veel lucht); in alle gevallen werd echter de eerst bepaalde potentiaal als de juiste aangenomen. Bij de bepalingen met de chinhydron-electrode werden de metingen binnen 15 seconden na toevoeging der chinhydron verricht; dit met het oog op het feit, dat in sommige grondsuspensie's (MnO_2 bevattende) de potentiaal der electrode een snelle drift vertoonde, terwijl de waarde binnen 15 seconden bepaald steeds met die, op andere wijzen verkregen, overeenkwamen (zie ook tabel 12 en 13). Bij de bepalingen met de H_2-electrode werd de eenigszins gewijzigde methode van DE BRAY (58) gevolgd. Deze methode verloorloofde bepalingen binnen 2 minuten na aanzetten der waterstofstroom. Na aanzetten van de H_2-stroom, werd eerst 1 à 2 minuten gewacht, alvorens de agar-KCl-hevel in de suspensie geplaatst werd, terwijl daarna binnen 15 seconden de potentiaal der electrode werd bepaald. Het plaatsen van de agar-KCl-hevel in de suspensie onmiddellijk na het aanzetten der H_2-stroom bleek geheel overbodig te zijn. Er had dan slechts diffusie van de kaliumchloride uit de hevel in de suspensie plaats, hetgeen soms een belangrijke verschuiving van de pH (steeds naar den zuren kant) kon veroorzaken. Dit

*) Latere onderzoekingen hebben nog geleerd, dat grootere potentiaaldriften (0,2—0,3 pH) in slecht gebufferde zandgronden kunnen optreden. Wordt echter direct na indompelen der electrode (30 sec.) afgelezen, dan is de fout klein. Ook is nog gebleken, dat wanneer aan grondsuspensie's veel $Ca(OH)_2$ is toegevoegd de antimoon-electrode vergeleken met de H_2- en de chinhydron-electrode te lage pH-waarden geeft. In het laatste geval moet het gebruik van de antimoon-electrode worden ontraden.

werd vermeden door eerst het evenwicht tusschen de geplatineerde Pt-electrode, de vloeistof en het H_2-gas te laten intreden, en daarna de potentiaal der electrode onmiddellijk na inzetten der KCl-agar-hevel te bepalen.

In tabel 11 zijn de resultaten van het onderzoek van den invloed van de toevoeging van een mengsel van antimoontrioxyde- en antimoonpoeder op de potentiaal der electrode (resp. pH) weergegeven. De suspensie's werden even voor de metingen met dit mengsel geschud.

TABEL XI.

Grond N°.	Type.	Verhouding grond : water.	$Sb + Sb_2O_3$ toegevoegd.		Zonder toevoeging.	
			Electrode I; pH.	Electrode II; pH.	Electrode I; pH.	Electrode II; pH.
B 2145 . . .	veen	1 : 1	4.35	4.28	4.33	4.39
B 2146 . . .	veen	1 : 1	4.32	4.30	4.30	4.33
B 1718 . . .	veen	1 : 1	5.37	5.37	5.35	5.35
B 1724[a] . . .	veen	1 : 1	4.27	4.25	4.28	4.28
B 1691[a] . . .	zand + humus	2 : 1	3.97	3.97	3.97	4.01
B 1690[a] . . .	zand + humus	2 : 1	4.86	4.86	4.93	4.90
B 2337 . . .	zware leem	1 : 1	4.97	4.95	4.95	4.95
B 2011 . . .	klei	1 : 1	7.38	7.47	7.44	7.51
B 1939 . . .	klei	1 : 1	6.13	6.11	6.11	6.15
2677 . . .	keileem	1 : 1	9.43	9.50	9.43	9.45
B 2540 . . .	klei	1 : 1	6.87	6.87	6.78	6.80
B 2529 . . .	klei	1 : 1	7.89	8.00	7.92	7.92
B 2526 . . .	klei	1 : 1	7.97	8.00	7.99	7.99

Uit dit onderzoek volgt, dat toevoeging van Sb_2O_3 aan de suspensie geen invloed heeft op de potentiaal der antimoon-electrode in grondsuspensie's. Van verdere toevoeging van deze stof werd dan ook afgezien.

In tabel 12 en 13 zijn de resultaten van de metingen met de antimoonelectrode, resp. in tabel 12 van een 28-tal Nederlandsche grondmonsters en in tabel 13 van 6 Nederlandsche- en 23 buitenlandsche grondmonsters, medegedeeld. Zooals reeds eerder werd opgemerkt kon de potentiaal der electrode eenigszins afhangen van de wijze, waarop het evenwicht bereikt werd, zoodat de nauwkeurigste metingen werden verkregen door de suspensie's in opvolgenden zuurgraad te meten. Dit werd gedaan door van iedere grondsoort minstens 2 suspensie's te maken en deze in twee reeksen te verdeelen. De eene reeks werd nu in een willekeurige volgorde gemeten en de pH's uit bovengenoemde vergelijkingen berekend, terwijl de andere reeks in opvolgenden zuurgraad werd onderzocht (zuuralcalisch). Tusschen de laatste metingen in, werden dan ook enkele bufferoplossingen van

bekende pH gemeten. De eerst gevonden waarden werden nu zoo noodig gecorrigeerd. De metingen namen daardoor wel iets meer tijd in beslag; een 100-tal grondmonsters konden dan echter nog wel per dag onderzocht worden. De reproduceerbaarheid lag in het laatste geval binnen 0.1—0.15 pH (gewoonlijk binnen 0.1 pH), terwijl wanneer in willekeurige volgorde werd gemeten deze iets kleiner (binnen 0.2 pH) was. De overeenstemming tusschen twee duplo's, die op eenzelfde oogenblik door 2 verschillende electroden gemeten werden, was gewoonlijk kleiner dan 0.05 pH. Dezelfde grondsoort, op verschillende dagen gemeten, kon echter pH's geven, die meer van elkaar afweken, waarom de grenzen van de reproduceerbaarheid dan ook iets wijder werden genomen.

TABEL 12.

Grond N°.	Soort.	$CaCO_3$.	Humus.	Klei.	pH. ant.	pH. chin.	pH. waterstof.
2335	leem	0	1.5	86.3	6.96	6.53	6.67
2337	„	0	1.7	78.3	5.21	5.22	5.25
2675	keileem	7.1	0	23.3	8.83	8.58	8.79
2676	„	0	0	31.3	8.89	8.56	8.96
2960	zeeklei	0	4.1	71.0	7.73	7.90	—
2962	„	3.4	2.4	63.4	7.86	7.91	—
2887	„	0	5.2	68.1	5.93	5.98	—
2892	„	0	3.4	77.4	6.43	6.35	—
2053	rivierklei	0	1.3	59.4	6.97	6.95	—
2295	klei + humus	0.5	17.5	31.4	5.34	5.21	—
2296	„ „	1.2	44.1	32.4	3.16	3.19	—
2297	„ „	0.4	13.4	55.5	2.53	2.78	—
1692	„ „	0	11.8	62.1	6.15	6.09	—
1693	„ „	0	11.9	61.7	5.84	5.79	—
1810	„ „	0	40.1	53.7	4.59	4.53	—
1812	„ „	0	40.7	52.2	5.17	5.03	—
1665	humus + zand	0	23.9	6.7	3.74	3.84	—
1669	„ „	0	17.3	10.0	5.29	5.24	—
2454	„ „	0	18.7	7.6	5.68	5.42	—
2497	„ „	0	7.7	5.1	6.13	6.08	—
2499	„ „	0	7.0	4.3	5.64	5.47	—
2169	roodoorn	0	13.7	36.3	6.10	6.03	—
2170	„	0	13.0	38.8	6.41	6.38	—
1025	„	1.1	5.8	60.2	8.09	7.96	—
1029	„	1.4	4.1	58.1	8.01	8.06	—
1728	„	0	35.4	27.8	5.17	5.15	—
1736	„	20.6	48.3	27.2	6.91	6.95	—
2146	„	0	49.2	20.2	4.22	4.25	—

TABEL 13.

Grond No.	pH Chinhydron.	pH Antimoon.	pH Waterstof.
Groningen A	5.93	5.92	5.90
„ B	7.20	7.16	7.32
„ C	7.01	7.07	7.10
„ D	4.95	4.94	4.90
„ E	4.00	3.96	3.93
„ F	5.57	5.57	5.52
Rothamsted R I	6.04	5.83	5.98
„ R II	5.13	5.10	5.04
„ R III	7.71	7.47	7.65
„ R IV	6.14	6.06	6.01
„ R V	5.24	5.20	5.11
Berlijn G.L.A. I	4.40	4.34	4.34
„ „ „ II	3.95	3.86	3.80
„ „ „ III	4.29	4.25	4.20
Budapest Sigmond A	4.00	4.04	3.87
„ „ B	5.88	5.78	5.82
„ „ C	5.28	5.23	5.28
„ „ D	8.06	8.00	8 07
„ „ E	(9.63)	10.21	10.23
Lyngby A	4.92	4.74	4.86
„ B	6.31	6.33	6.22
„ C	7.44	7.35	7.50
„ D	7.29	7.15	7.20
„ E	4.76	4.74	4.80
Budapest K S A	7.45	7.68	7.65
„ K S B	8.26	8.11	8.38
„ K S C	7.67	7.30	7.83
„ K S D	5.99	6.08	5.98
„ K S E	4.48	4.48	4.44

Uit de tabellen 12 en 13 blijkt, dat de overeenkomst met de H_2- en de chinhydron-electrode over 't algemeen zeer goed is. De leemgrond N°. 2335 (tabel 12) gaf een afwijking van 0.4 pH met de chinhydron-electrode en van 0.3 pH met de H_2-electrode. Vermoedelijk is de pH met de antimoon-electrode bepaald iets aan den hoogen kant en die met de chinhydron-electrode aan den lagen kant. De keileemen 2675 en 2676 (tabel 12) zijn te alcalisch om met de chinhydron-electrode goede waarden te geven; de overeenkomst met de H_2-electrode is echter zeer goed. Hetzelfde is het geval met de grondsoort Budapest Sigmond E. Alleen de grondmonsters K S B en K S C (tabel 13) gaven moeilijkheden met de antimoon-electrode. Dit uitte zich hierdoor, dat de duplo's gelijktijdig met 2 verschillende electroden bepaald, grootere verschillen gaven; zoo werden bij het grondmonster K S B resp. 8.0 en 8.22 bepaald; terwijl bij het grondmonster K S C de overeenkomst tusschen de waarden, bepaald met de antimoon-, chinhydron- en waterstof-electrode, niet erg mooi was (grootste verschil 0.5 pH) (zie ook blz. 200).

Worden de resultaten van de antimoon-electrode in het kort samengevat, dan kan dus worden gezegd, dat de antimoon-electrode gebruikt kan worden voor de zuurgraads-bepaling in grondsuspensie's en dat zij een gemakkelijke contrôle van de met de chinhydron-electrode bepaalde waarden mogelijk maakt. De nauwkeurigheid van deze methode is echter niet zoo groot als die van de chinhydron-electrode.

Aan het slot veroorloof ik mij, den Directeur van het Bodemkundig Instituut, Dr. D. J. Hissink, mijn dank voor de ondervonden voorlichting te betuigen.

Zusammenfassung.

Die in der neueren Literatur häufig besprochenen Schwierigkeiten mit der Chinhydron-Elektrode haben Veranlassung zur Prüfung der Möglichkeit gegeben, die Antimonelektrode als Indikator für die Wasserstoffionenkonzentration zu benutzen. Soll die Elektrode brauchbar sein, so ist es weiter unbedingt notwendig, dasz diese Methode auch für schnelle Bestimmungen einer gröszen Anzahl von Suspensionen anwendbar ist.

Im Anfang des ersten Teiles vorliegender Arbeit wird die Theorie der Antimonelektrode entwickelt, wie sie teilweise auch schon früher von Roberts und Fenwick [5]) gegeben worden ist. Dabei wird besonders hervorgehoben, dasz nur dann eine lineare Funktion — mit dem theoretischen Anwachsen — zwischen dem pH der Puffergemische und dem Potentiale der Elektrode besteht, wenn die Löslichkeit von stabielen Trioxyde sich nicht mit dem pH der Lösung ändert. Nur im letzten Falle ist $E = E_0 + \frac{RT}{nF} pH$.

Darauf wird die Literatur eingehend besprochen. Diese Literaturbesprechung ist unterteilt in drei Teile je nach der Art der gebrauchten Antimonelektrode (Stabelektrode (I); elektrolyisch aus einer Trifluorid (II) oder aus einer andere Antimonsalzlösung (III)).

Dabei wird häufig auf die einander sehr oft widersprechenden Erfahrungen der verschiedenen Forscher aufmerksam gemacht. So zum Beispiel haben ROBERTS und FENWICK die Ansicht, dasz es unbedingt notwendig sei, die Lösungen mit stabielen Antimontrioxyde zu sättigen. Andere Forscher (FRANKE und WILLAMAN, u.s.w.) dagegen haben keinen Einflusz von Hinzufügung des Oxydes bemerkt oder (UHL und KESTRANEK) halten dieselbe sogar für unrichtig. Damit zusammenhängend kann auch der Einflusz von Sauerstoff genannt werden. Auch hier herrschen Uuklarheiten und viele widersprechende Erfahrungen. Auch wurde noch aufmerksam gemacht auf einen — möglicherweise — spezifischen Einflusz einiger Puffergemische.

In der Zusammenfassung der ersten Teiles wurden die Gleichungen, welche die verschiedenen Forscher bestimmt haben, mit einander verglichen. Dabei wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dasz das aus trifluoride Lösungen gefällte Antimon eine andere Modifikation bildet als geschmolzenes und wieder abgekültes Antimon. Das Antimon der „BRINKMAN"-Elektroden hat gewisz eine ganz andere Modifikation (Explosieve Antimon) als das Antimon der Antimonstäbchen.

Im experimentellen Teile wurden einige auf sehr verschiedene Weise hergestellte Antimonelektroden in Puffergemischen oder Bodensuspensionen untersucht. Eine aus einer Sulfidlösung gefällte Antimonelektrode gab eine lineare Funktion zwischen dem pH der Lösung und dem Potentiale der Elektrode, welche annäherend übereinstimmt mit einer nicht roteerenden Antimonstabelektrode (zei 25° C. und pH 2—9 : $E = 0.0333 + 0.0558$ pH).

In Bodensuspensionen kann eine derartige Elektrode aber nicht gebraucht werden, da keine reporduzierbaren Werte zu erhalten sind und auch eine starke Potentialsänderung auftritt. Dasselbe gilt auch für eine nicht rotierende Antimonstab, oder für eine aus einer Antimonchlorid-Lösung auf Pt-Draht gefällte Elektrode. Auszerdem kann die letzte Elektrode nur in alkalischere Lösungen wie ungefähr pH 7 gebraucht werden, da in saueren Lösungen starke Potentialsänderungen und zudem Oxydbildung auftreten.

Die Stabelektrode wurde aus sehr langsam abgekültes Antimon hergestellt. Die erhaltenen Elektroden waren alle identisch und hatten alle dieselben Potentiale. Auch bei dieser Elektrode (rotierend) wurde eine Lineare Funktion bis pH 8 erhalten.

19°—20°; pH 2—8: $E = 0.0346 + 0.0557$ pH	Rotierende
19°—20°; pH 8—11: $E = 0.4806 + 0.052$ (pH — 8.0)	Elektrode.

Bei einem pH höher wie 8 tritt ein deutliche Knick der Kurve auf.

Bei einer nicht-rotierenden Elektrode wurde immer nur eine lineare Funktion erhalten.

19°—20°; pH 1—8: $E = 0.0257 + 0.562$ pH	nicht rotierende
25° ; pH 1—9: $E = 0.0333 + 0.0558$ pH	Elektroden.

Verschiedene Einflüsze wurden mit dieser Elektrode näher untersucht. Dabei wurde erhalten:

a. Hinzufügung von Sb_2O_3 an Puffergemischen oder Bodensuspensionen hat keinen Einflusz, weder auf die Geschwindigkeit der Potentialeinstelung noch auf das Potential selbst.

b. Einige Puffergemische haben unter den untersuchten Umständen einen spezifischen Einflusz; so zum Beispiel Borsäure- und Biphtalat-Puffergemische. Wahrscheinlich wird etwas Antimon gelöst.

c. Eine Potentialänderung nach der sauren Seite hin kann erklärt werden durch die Einwirkung von Sauerstoff aus der Luft.

d. Es gab keiner oder höchstens ein kleiner Unterschied (1—2 m.V.) im Potentiale zwischen einer polierten und einer oxydierten Elektrode.

e. Die Differential-Methode von VLES und VELLINGER hat keine wesentlichen Vorteile. Jedenfalls hat sie keinen Einflusz auf die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung.

f. Das Rotieren der Elektrode gibt eine kleine Potentialänderung. Das Potential wurde um 5—6 m.Volt negativer.

g. Bei rotierenden Stabelektroden hängt nur bei einen pH grösser als 8 das Potential von der Weise des Erreichen des Gleichgewichts ab.

h. Ist das Potential nicht sogleich konstant, so ist die Ursache in *Aenderungen der Lösung* zu suchen. Darum sollten die Bestimmungen innerhalb 1—2 Minuten nach einsetzen der Elektrode stattfinden. Es gibt Böden, welche schon innerhalb 2 Minuten merkbare Potentialsänderungen (niemals mehr als 10 m.V. (0.2 pH)) geben; derartige Böden sollen so rasch wie möglich gemessen werden.

Nur die rotierende Stabelektroden können für die Bestimmung des pH's in Bodensuspensionen benutzt werden. Die Reproduzierbarkeit ist mindestens innerhalb 0.2 pH (gewöhnlich innerhalb 0.1 pH) und die Uebereinstimmung zwischen, den mit der H_2- und mit der Chinhydron-Elektrode bestimmten Werten ist fast immer vorzüglich (sehe aber s. 200).

---

1) Zie o.a. S. G. HEINTZE en E. M. CROWTHER; C. R. de la deuxième commission de l'Association internationale de la Science du Sol, Budapest, Volume A, **102**, (1929).
STEPHAN KÜHN; ibid., blz. 125.

2) E. F. SNIJDER, Soil Science **26**, 107, 1928.

3) The Determination of Hydrogen Ions, blz. 424—425, (1928).

4) A. UHL en W. KESTRANEK, Monatshefte **44**, 29, (1823).

5) E. J. ROBERTS en F. FENWICK, The Journal of the American Chemical Society **50**, 2143, (1928).

6) ROBERTS en FENWICK l.c., blz. 2127.

7) Nl. de specifique invloed van enkele bufferoplossingen en de modeficatie van het antimoon. Zie mede het Experimenteel gedeelte.

8) Particuliere mededeelingen. Zie ook Ned. Tijdschrift voor Geneeskunde **73**, 5000, (1929).

9) KURT W. FRANKE en J. J. WILLAMAN, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. **20**, 86, (1928).

10) I. M. KOLTHOFF en B. D. HARTONG, Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas **44**, 113, (1923).

11) F. VLES en E. VELLINGER, Arch. de phys. biol. **6**, 38 en 92, (1928).

12) J. J. SHUKOFF en G. P. AWSEJEWITCH, Zeitschrift für Elektrochemie **35**, 349, (1929).

13) FRANKE en WILLAMAN; l.c., blz. 91 en 92.

14) Chem. Listy **20**, 392, (1926).

15) Vergelijk ook hun eigen resultaten met wijnsteenzure oplossingen. Hierin traden onregelmatigheden op, zoodat de juiste potentialen niet verkregen werden (antimonyltartaat).

16) Uit particuliere mededeelingen van Dr. BRINKMAN bleek mij, dat onderzoekingen (niet gepubliceerd), welke door hem met op soortgelijke wijze verkregen electroden werden uitgevoerd, de door VLES en VELLINGER in dat opzicht verkregen resultaten bevestigden.

17) De factor 0.0175 kan onmogelijk sterk met de temperatuur varieeren.

18) Het potentiaal-verschil tusschen een 1.0 N- en een verzadigde KCl-Calomel-electrode werd bij 24° C. op 38 m.Volt gesteld.

19) VLES; l.c., blz. 92.

20) Deze oplossing was steeds een 0.1 N HCl-oplossing. Als pH werd bij 24° 1.18 aangenomen. ROBERTS en FENWICK (zie later) nemen bij 25° C. hiervoor 1.018 aan.

21) Blijkbaar trad een verandering in de vloeistof op.

22) Blijkbaar werden de cast-electroden niet meer glad gevijld en gepolijst.

23) Uit eigen onderzoekingen (zie Experimenteel gedeelte) bleek, dat de oorzaken van deze veranderingen niet lagen bij de electroden, maar bij de vloeistof.

24) Deze electroden gaven echter moeilijkheden — in tegenstelling met de cast-electroden — in vloeistoffen, zooals die bij de papierfabricatie voorkomen, zoodat ze in deze oplossingen niet gebruikt konden worden.

25) Hoogst opmerkelijk is het, dat juist met de stick-electroden de beste resultaten verkregen werden. Breekt men namelijk een antimoonstaaf, zooals die door KAHLBAUM geleverd wordt en waaruit de stick-electroden gemaakt werden, midden door, dan vertoonen deze op den breuk een zeer heterogene kristalstructuur, welke overeenkomst met dien van gegoten snel afgekoelde antimoon-staafjes. Volgens hun eigen opmerkingen zou men met deze electroden dus juist minder goede resultaten verwachten. In verband hiermede mogen ook nog de onderzoekingen (particuliere mededeelingen, niet gepubliceerd) van Dr. BRINKMAN genoemd worden. Deze onderzoeker heeft eveneens een antimoon-staaf, zooals deze door KAHLBAUM in den handel werden gebracht, als electrodenmateriaal gebruikt. Door vijlen en polijsten werd hieraan een glad glanzend oppervlak gegeven. Op dit oppervlak werd nu een systeem van zeer fijne lijntjes aangebracht met de bedoeling het oppervlak te verdeelen in kleine ruitjes, die afzonderlijk weer te herkennen zouden zijn. Een nauwe glasbuis van een doorsnede gelijk aan het oppervlak van één zoo'n ruitje werd gevuld met een buffer-oplossing van een bepaalde pH en tegen een bepaald vlakje van de electrode gedrukt en de spanning t. o. z. van een bepaalde constante halfcel gemeten. De spanningen, die op deze manier verkregen werden, wisselden sterk met het vlakje, waartegen de glasbuis gedrukt werd: terwijl hetzelfde vlakje ook weer dezelfde spanning gaf. Door deze proef is de heterogeniteit van een dergelijke electrode duidelijk aangetoond.

Om nu een homogene electrode te verkrijgen, werd een dergelijke staaf zeer fijn gemalen en het zeer fijne poeder onder druk in een glasbuisje geperst. Op het vrije uiteinde kon op deze wijze weer een glanzend oppervlak verkregen worden. Inderdaad werden met deze electrode betere resultaten verkregen, ofschoon door sterke oxydatie, die niet tot een evenwicht kwam, maar steeds verder in het samengeperste poeder doordrong, deze electrode minder geschikt bleek te zijn voor de bepaling van de pH's in oplossingen van onbekenden zuurgraad.

26) In dit verband wordt nogmaals gewezen op de onderzoekingen van MILBAUER en SLEMR; l.c.

27) Dit is dus in volkomen overeenstemming met onze ervaringen.

28) Uit het artikel van SNIJDER blijkt niet, dat deze betrekking door hem met zijn electroden en buffer-oplossingen werd gecontroleerd. Gezien de verschillende uitkomsten van de verschillende onderzoekers — juist ook met betrekking tot deze vergelijking — is de overname daarvan, zonder verdere contrôle, uiterst gevaarlijk.

29) Dit is dus in tegenstelling met de ervaringen van FRANKE en WILLAMAN.

30) K. SCHUHMANN. The Journal of the American Chemical Society, **46**, 52, (1924).

31) Jammer genoeg werden noch door hen, noch door SCHUHMANN de beginwaarden der potentialen opgegeven. Het is dus niet mogelijk om na te gaan of hun electroden groote potentiaal-driften vertoonden. Dit zou namelijk een verklaring kunnen geven van de groote verschillen tusschen de door hen met deze electroden verkregen potentialen (omgerekend op dezelfde afleidingselectrode) en de door de andere onderzoekers met hun electroden bepaalde waarden. Mochten echter toch zulke sterke potentiaal-driften zijn opgetreden — hetgeen niet erg waarschijnlijk is — zoo zijn deze niet te verklaren door veranderingen in de vloeistof zelf. (O_2-vrij en verzadigd met Sb_2O_3) maar moeten deze in veranderingen van de electroden zelf gezocht worden.

32) Als bufferoplossingen werden gebruikt mengsels van KCl + HCl; biphtalaat + HCl, resp. + NaOH; KH_2PO_4 + NaOH; H_3PO_4 + KCl + NaOH en Na_2HPO_4 + NaOH. Een specifique invloed van biphtalaat- en boorzuur-buffers werd onder deze omstandigheden niet waargenomen.

3) Door SCHUHMANN (l.c.) werd voor E_0 0.1524 V. gevonden. Het verschil liet zich uitstekend verklaren door het feit, dat SCHUHMANN geprecipiteerd oxyde heeft gebruikt. Onder dezelfde omstandigheden als

SCHUHMANN, vonden ROBERTS en FENWICK — eveneens dus met geprecipiteerd oxyde — 0.1512 V. Het verschil (1.2 m.V.) lag binnen de foutengrenzen.

34) R. BRINKMAN en F. J. J. BUYTENDIJK. Biochem. Zeitschrift **199**, 367, (1928) en R. BRINKMAN. Ned. Tijdschrift voor Geneeskunde **73**, 5000, (1929).

35) I. I. SHUKOFF en V. M. GORTIKOFF. Zeitschrift für Elektrochemie **35**, 853, (1929).

36) Dit is ongetwijfeld de explosieve modificatie, zooals zich trouwens door verhitting van het neerslag in een gasvlam, ook onmiddellijk liet bewijzen; zie ook Experimenteel Gedeelte.

37) BRINKMAN gebruikte als afleidingselectrode een chinydron-electrode met als bufferoplossing een 1/20N biphtalaat oplossing.

38) Bij langer verblijf in oplossingen — vooral in oxydeerende media (bloed) — liep de spanning door oppervlakte oxydatie 4 m.V. terug en bleef daarna constant. Het uiterlijk veranderde alleen, doordat de glans iets donkerder werd.

39) Misschien is de verklaring te zoeken in een slechts partieel optredend evenwicht tusschen electrode en vloeistoflaag om de electrode, die bij trilling kan worden verstoord.

40) Een invloed van het kwik in het antimoonamalgama op de potentiaal der electrode is niet onmogelijk.

41) COHEN en STRENGERS, Z. f. phys. chem. **52**, 131, (1905). Zie ook P. F. M. DE PAAUW, Acad. Proefschrift, blz. 10, (1922), Utrecht.

42) BÖTTGER, Pogg. Ann. **97**, 334, (1856) en **104**, 292, (1858).

43) B.v. niet of wel toevoeging van Sb_2O_3; het gebruik van al of niet gesloten electroden-vaten; geen roering resp. mechanische roering of roering met H_2- en N_2-gas; glad gepolijste en mat geworden electroden, enz.

44) COHEN en VAN DEN BOSCH, Versl. Koninkl. Acad. van Wetenschappen, 17 Oct. 1914.

45) Dr. F. P. TREADWELL. Lehrbuch der Analytische Chemie, blz. 185—189, (1927). Zie ook Dr. W. D. TREADWELL. Elektroanalytische Methoden, blz. 107—111 (1917).

46) Licht gematteerde electroden kunnen ook wel gebruikt worden. Het matteeren had echter geen waarneembaren invloed op het vasthechten van het antimoonlaagje.

47) Deze werden daartoe welwillend ter onzer beschikking gesteld.

48) DE PAAUW l.c. Op blz. 23 van dit proefschrift wordt opgemerkt, dat uit de bepaling van het spec. volume van langzaam afgekoeld antimoon volgt, dat al deze preparaten volkomen identiek zijn.

49) B.v. door snelle electrolyse uit een SbF_3-oplossing (SCHUHMANN; l.c.).

50) Het cement werd n.l. door sommige bufferoplossingen (borax) aangetast.

51) Alle bufferoplossingen werden met de chinhydron- en of met de H_2-electrode gecontroleerd. Indien noodig werd een kleine correctie aangebracht.

52) De chinhydron-electrode gaf bij deze grondsuspensie's geen of zeer weinig potentiaal-drift.

53) Gezien het geringe pH-gebied, waarover gemeten werd, is de extrapolatie tot pH0 eenigszins willekeurig. Daar de fout in de opklimming zeker niet meer als 2m.Volt bedraagt, kan de fout in de E_0-waarde hoogstens 15 m.Volt bedragen, d. w. z. minimaal 0.075 m.Volt.

54) Rekening moet gehouden worden met het feit, dat deze grondsuspensie's veel dikker waren dan die, welke bij de metingen met de chinhydron- en de andere electrode werden gebruikt.

55) Het bleek n.l., dat de pH's, met de chinhydron-electrode in deze suspensie's bepaald, overeen kwamen met die in versche grondsuspensie's waargenomen, uitgezonderd in enkele zeer slecht gebufferde zondgronden (zie blz. 200).

56) Het verschil in temperatuurcoëfficient van een 1.0 N KCl-Calomel- en een Veibel-electrode werd niet in rekening gebracht.

57) De afwijking van deze functie's bij een pH 9.0 bedroeg hoogstens 3 m.Volt. Meet men dus oplossingen of grondsuspensie's, die geen hoogere pH dan pH 9.0 hebben in een willekeurige volgorde, dan zijn de fouten zeer gering. Indien deze suspensie's echter alcalischer zijn, moeten ze in een bepaalde volgorde worden gemeten.

58) Industrial and Eng. Chem. **20**, 241, (1928).