



Onderzoekingen over glaselectroden

<https://hdl.handle.net/1874/364194>

A. qu. 192, 1943

ONDERZOEKINGEN
OVER
GLASELECTRODEN

A. J. ZWART VOORSPUIJ

ONDERZOEKINGEN OVER GLASELECTRODEN

2251

Diss Utrecht 1943

ONDERZOEKINGEN OVER GLASELECTRODEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS L. VAN VUUREN,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT IN HET OPENBAAR
TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 21 JUNI 1943
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

ARIE JACOBUS ZWART VOORSPUIJ
GEBOREN TE GROOT-AMMERS



UNIVERSITEIT UTRECHT
BIBLIOTHEEK

VERBODEN TOEGANG
TOEGANG VERBODEN

UNIVERSITEIT UTRECHT
BIBLIOTHEEK



Aan mijn Ouders

Aan mijn Vrouw

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid U, Hoogleraren, Oud-Hoogleraren en Docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn hartelijken dank te betuigen voor hetgeen Gij tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

In het bijzonder gaat mijn dank uit ook naar U, Hooggeleerde Tendeloo, niet alleen voor de wijze, waarop Gij aan dit onderzoek Uw voortdurende aandacht en belangstelling hebt geschonken, doch evenzeer voor Uw medeleven in mijn persoonlijke omstandigheden. Uw veelzijdige wetenschappelijke belangstelling heeft mij, als Uw assistent, met zóo talrijke problemen in aanraking gebracht, dat ik de jaren, die ik op Uw laboratorium mocht doorbrengen, als een uitstekende leerschool beschouw. Niet in het minst wil ik U mijn erkentelijkheid betuigen voor het vertrouwen, dat Gij in mij hebt gesteld, toen moeilijke omstandigheden mij een groote verantwoordelijkheid op de schouders legden.

Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, U wil ik dank zeggen voor het vele, dat ik in mijn studietijd en daarna van U heb mogen leeren. Aan Uw boeiende colleges en zinvolle practica, alsmede aan de prettige sfeer op Uw laboratorium zal ik steeds de meest aangename herinneringen behouden.

Ook naar mijn vrienden en collega's, zoowel in Utrecht als in Wageningen, gaat mijn dank uit voor hun belangstelling en voor menige goede raadgeving, die ik van hen ontvangen mocht.

Tenslotte is ook een woord van dank op zijn plaats aan het personeel van het Laboratorium voor Physische- en Kolloïdchemie, dat mij steeds hulpvaardig ter zijde stond.

I N L E I D I N G

Reeds gedurende tal van jaren is de glaselectrode het onderwerp geweest van vele onderzoekingen, waarbij echter de meeste onderzoekers zich hebben bezig gehouden met de vraag, in hoeverre de glaselectrode voor de meting van de pH van vloeistoffen geschikt te maken is. Het eerste systematische onderzoek hierover is van Haber en Klemensiewicz (1)¹⁾, dat in 1909 werd gepubliceerd, doch de moeilijkheden aan de meettechniek verbonden, waren voornamelijk de oorzaak ervan, dat een uitgebreide toepassing nog op zich liet wachten. Sinds de jaren omstreeks 1930, toen eenerzijds de meettechniek door de toepassing van electrometerlampen aanzienlijk verbeterd kon worden, anderzijds door een belangrijk onderzoek van MacInnes en Dole (2) een bij uitstek geschikte glassoort was gevonden, kon de glaselectrode als meetinstrument voor de pH van vloeistoffen algemeen toepassing vinden. Naarmate men meer met haar ideale eigenschappen op de hoogte geraakte, heeft men de glaselectrode in steeds toenemende mate boven andere waterstofelectroden verkozen. Het blijkt, dat noch oxydeerende- of reduceerende stoffen, noch ook de aanwezigheid van zouten of organische verbindingen de pH-meting met de glaselectrode in de meest voorkomende pH-gebieden beïnvloeden. Geen enkele andere methode kan hiermee concurreren.

Dit alles geldt evenwel slechts voor glaselectroden, die uit een bepaald, zacht soort glas vervaardigd zijn en voorts in een beperkt — zij het zeer belangrijk — pH-gebied. Hoewel er thans ook glaselectroden van andere samenstelling in den handel zijn, zoo is toch de samenstelling, zooals die door MacInnes en Dole is aangegeven, op dit oogenblik nog de beste en meest onderzochte. Zij vonden, dat van alle door hen bestudeerde glazen het Corningglas 015, bestaande uit 72% SiO_2 , 22% Na_2O en 6% CaO , de beste resultaten opleverde. Met glaselectroden van deze samenstelling zijn zeer nauwkeurige metingen in het pH-gebied van 2 tot 9 te verrichten.

Wat betreft de eigenschappen van glaselectroden, die vervaardigd

¹⁾ De in den text geplaatste cijfers verwijzen naar de literatuurlijst op pag. 88.

zijn uit andere glassoorten, hebben reeds Horovitz en zijn medewerkers (3) erop gewezen, dat hierbij belangrijke afwijkingen van de waterstoffunctie kunnen optreden. Zij hebben in het bijzonder de invloed onderzocht, die de aanwezigheid van zouten op de potentiaal uitoefent en vonden, dat bij „schwer angreifbaren Gläser" deze invloed zeer belangrijk kan zijn. Zij concludeerden uit hun onderzoekingen, dat vele glassoorten zich gedragen als mengelectroden, d.w.z. dat de potentiaal, die tenslotte gemeten wordt, zoowel afhankelijk is van de pH als van de concentratie van andere in de oplossing aanwezige kationen. Speciaal die ionen, welke ook oorspronkelijk in het glas aanwezig waren, b.v. Na, zouden volgens hen een potentiaalbepalende factor van betekenis zijn, waarbij het glas zich dus zou gedragen als een vast electrolyt. Doch ook andere ionen kunnen door het glasoppervlak worden geadsorbeerd en zodoende evenzeer aan de totstandkoming van de uiteindelijke potentiaal deelnemen. Er is op de zienswijze van Horovitz veel critiek uitgeoefend en wellicht is deze critiek juist voor zoover zij de theorie van het vaste electrolyt betreft — ook ons eigen onderzoek levert hiervoor geen enkel aanknooppingspunt — doch uit het werk van Horovitz c.s. komt ook zeer duidelijk de adsorptieidee naar voren, die voornamelijk in geen enkel opzicht met de waargenomen feiten in tegenspraak is. Er dient voorts op gewezen te worden, dat de tegenstrijdige resultaten, die men vooral in de oudere litteratuur over de glaselectrode aantreft, waarschijnlijk in hoofdzaak daaraan geweten moeten worden, dat de experimenten met verschillende soorten glas werden uitgevoerd. Ook Horovitz geeft de samenstelling van de door hem onderzochte glazen slechts bij benadering op. Daarbij komt nog, dat in het bijzonder bij de moeilijk aantastbare glassoorten, waarbij de door Horovitz beschreven verschijnselen in geprononceerde mate optreden, naar onze eigen ervaringen, de individueele eigenschappen van de elektroden, uit hetzelfde glas vervaardigd, aanmerkelijk kunnen verschillen.

Latere onderzoekers hebben — zooals wij reeds opmerkten — speciaal de bruikbaarheid van de glaselectrode als waterstofelectrode nader bestudeerd en de hierbij verkregen resultaten waren bij een goede keuze van de glassoort zoo gunstig, dat de onderzoekingen van Horovitz c.s. werden genegeerd of alleen terloops, en dan vaak onvolledig, werden gememoreerd. Men heeft dan ook om een beter inzicht te verkrijgen in het wezenlijke mechanisme der

glaselectrode niet het onderzoek in de door Horovitz aangegeven richting uitgebreid, doch daarvoor in het algemeen de glaselectrode uit Corningglas 015 onderzocht en daarbij aan de afwijkingen van de waterstoffunctie, die deze elektrode zowel in het hoge als in het lage pH-gebied vertoont, speciale aandacht geschonken. In het bijzonder die, welke optreden in alkalisch gebied (bij pH's boven ± 9), zijn met dit doel nader onderzocht, doch er dient daarbij in de eerste plaats te worden opgemerkt, dat deze afwijkingen betrekkelijk gering zijn, terwijl voorts de reproduceerbaarheid ervan betwist wordt. Hoewel het vooral Dole (4) en ook Gross en Halpern (5) gelukt is zelfs quantitatief zeer behoorlijke overeenstemming tusschen hun theoretische beschouwingen en de experimenteel gevonden waarden te verkrijgen, zal toch voor de oplossing van het vraagstuk betreffende de potentiaalsprong glas/oplossing, in zijn algemeenheid gesteld, naar nieuwe experimenteele grondslagen moeten worden gezocht.

Lengyel en Blum (6) waren de eersten, die een systematisch onderzoek ingesteld hebben naar de relatie, die er bestaan moet tusschen de chemische samenstelling van het glas en de elektrodefunctie van de glaselectrode. Uit hun onderzoek is gebleken, dat vervanging van b.v. Na_2O door b.v. K_2O , Li_2O of CaO geen principieele wijzigingen brengt in de elektrode-eigenschappen van het glas; de waterstoffunctie blijft in belangrijke mate behouden. Geheel andere eigenschappen treden evenwel op bij elektroden, die vervaardigd zijn uit glassoorten, welke bovendien Al_2O_3 , B_2O_3 en soortgelijke componenten bevatten. De waterstoffunctie blijkt voor een goed deel verloren te zijn, terwijl andere kationen een potentiaalbepalende rol van betekenis gaan vervullen, in het bijzonder in neutraal en alkalisch gebied.

Wij hebben om twee redenen gemeend, dat een uitbreiding en voortzetting van dit onderzoek van belang kon zijn. In de eerste plaats is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat op deze wijze misschien een glaselectrode zou zijn te vervaardigen, die werkt als Ca-electrode, waaraan voor het onderzoek van physiologische vloeistoffen en in den landbouw voor het onderzoek van den bodem zulk een dringende behoefte bestaat, terwijl in de tweede plaats wellicht een beter inzicht te verkrijgen zou zijn in de werking van de glaselectrode, het probleem in meer algemeen zinnig gezien. De afwijkingen van het gedrag als waterstofelectrode zijn bij dit soort glazen be-

langrijk groter dan bij het Corningglas 015, evenals de invloed van andere kationen, waardoor men niet bij extreem hoge pH's hoeft te werken om groote afwijkingen te vinden. Dit moet het verkrijgen van reproduceerbare waarden ten zeerste in de hand werken, omdat men een chemische aantasting van het glas buiten beschouwing kan laten.

Het in deze dissertatie te beschrijven onderzoek valt in twee deelen uiteen. Het eerste deel behandelt oriënteerende metingen over den invloed van kationen — in het bijzonder andere dan H-ionen — op de glaselectrodepotentiaal bij constante pH, terwijl in het tweede deel met een andere experimenteele techniek deze invloed over een groot pH-gebied wordt nagegaan. In het tweede hoofdstuk worden bovendien de resultaten medegedeeld van onderzoekingen over uitwisselingsverschijnselen aan glassuspensies.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

HOOFDSTUK I

VOORLOOPIGE METINGEN

De eerste vraag, die zich bij het onderzoek voordeed was die van de keuze der samenstelling van het glas. Uit de veelheid van mogelijkheden, die zich daarbij voordoen, kozen wij glassoorten, die de volgende componenten in wisselende verhoudingen bevatten: Li_2O , CaO , Al_2O_3 en SiO_2 . Om de verschijnselen, die wij in het bijzonder wenschten te bestudeeren in geprononceerde mate te doen optreden was de aanwezigheid van Al_2O_3 of B_2O_3 , naar uit het in de inleiding geciteerde onderzoek van Lengyel en Blum was gebleken, een eerste vereischte. Wij hebben verder Li_2O in plaats van het meer gebruikelijke Na_2O gekozen, omdat, zooals bekend, Li-ionen gemakkelijker worden uitgewisseld dan Na-ionen en uitwisselingsverschijnselen geacht moeten worden bij de glaselectrode een belangrijke rol te spelen. Van het nadeel, dat aan lithiumglazen in het algemeen zou zijn verbonden, dat zij nl. gemakkelijk zouden devitrificeren is ons in den loop van het onderzoek niets gebleken. De uit deze glazen vervaardigde elektroden gedragen zich in dit opzicht geheel gelijk aan die welke uit andere glassoorten, b.v. het bekende Corningglas 015, zijn vervaardigd.

In tabel 1 is de samenstelling van de glassoorten, die wij wilden onderzoeken weergegeven.

TABEL 1 *Samenstelling der onderzochte glassoorten (in gewichts %)*

| Nr | CaO | Li_2O | Al_2O_3 | SiO_2 |
|------|-----|-----------------------|-------------------------|----------------|
| I | 6 | 19 | 5 | 70 |
| II | 6 | 14 | 10 | 70 |
| III | 6 | 9 | 15 | 70 |
| IV | 6 | 19 | 10 | 65 |
| V | 6 | 19 | 15 | 60 |
| VI | 6 | 19 | 20 | 55 |
| VII | 6 | 19 | 25 | 50 |
| VIII | 6 | 14 | 15 | 65 |
| IX | 6 | 14 | 20 | 60 |
| X | 6 | 14 | 25 | 55 |
| XI | 6 | 9 | 20 | 65 |
| XII | 6 | 9 | 25 | 60 |

Niet alle combinaties bleken evenwel geschikt te zijn om tot een glas te worden verwerkt. Zelfs in de zuurstofvlam gelukte het niet de samenstellingen IX en hooger tot glas te smelten. Ook de samenstellingen III en VIII gaven in dit opzicht moeilijkheden, hoewel het ons soms gelukt is glasvliesjes hiervan te verkrijgen waarmee een electrode gemaakt kon worden. Het onderzoek heeft zich echter in hoofdzaak beperkt tot de combinaties I, II, IV, V, VI en VII. Tenslotte (zie hiervoor Hoofdstuk III) hebben wij in het bijzonder de samenstelling II uitvoerig onderzocht.

Zooals uit de tabel naar voren komt is het gehalte aan CaO in alle gevallen constant gehouden. In de combinaties I tot en met III is het SiO_2 -gehalte constant, terwijl het Al_2O_3 toeneemt ten koste van het Li_2O . Bij de samenstellingen IV tot en met VII blijft het gehalte Li_2O constant, doch neemt het Al_2O_3 toe ten koste van het SiO_2 . Dit is evenzeer het geval bij de samenstellingen VIII tot en met X, waarbij het percentage Li_2O echter van 19 op 14 is teruggebracht. Bij de combinaties XI en XII wordt dit nog verder verminderd tot 9.

Het is nu blijkbaar met de mogelijkheid om een glas te verkrijgen aldus gesteld, dat men wel het Al_2O_3 -gehalte kan verhooogen, doch niet tegelijkertijd het Li_2O -gehalte kan verminderen, m.a.w. een glas met hoog Al_2O_3 -gehalte is wel realiseerbaar als tegelijkertijd veel Li_2O aanwezig is. Bij de door ons, als ongeschikt zijnde, terzijde gelegde samenstellingen is blijkbaar aan deze voorwaarde niet voldaan.

Ook hebben wij nog getracht een glas te vervaardigen, dat de samenstelling II bezat, doch waarin het CaO was vervangen door een evengroot aantal moleculen BeO, maar zelfs in de knalgasvlam bleek dit niet tot een glas te zijn samen te smelten.

Nadat vele pogingen om op andere wijze gemakkelijk tot het gewenschte resultaat te komen geheel of ten deele waren mislukt, hebben wij steeds de volgende eenvoudige methode toegepast om onze verschillende glassoorten te bereiden. De oxyden — Li_2O werd in den vorm van LiOH gebruikt — werden in de gewenschte verhouding afgewogen en in een kogelmolen innig vermengd. Van dit mengsel kon na bevochtiging met een paar druppels alcohol in een slagmortier gemakkelijk een pastille worden geslagen. De pastille werd, nadat zij was gedroogd, in de zuurstofvlam aan het uiteinde van een kwartsbuisje gehecht. Bij verdere verhitting ver-

vloeide de pastille tot een glasdruppel, die aan hetzelfde buisje tot een dun vliesje kon worden uitgeblazen.

Het is van veel belang, dat dit vliesje uiterst dun is en naar onze ervaringen is het eerst als electrodemateriaal geschikt als interferentiekleuren beginnen op te treden.

Als electroden hebben wij steeds den door MacInnes en Dole (7) aangegeven vorm gebruikt, waarbij een dun glasvliesje direct aan het uiteinde van een glazen buis gesmolten wordt. Het voordeel van dezen vorm is, dat het glasmembraan uiterst dun gemaakt kan worden, wat een geringen electrischen weerstand ten gevolge heeft, terwijl ook de asymmetriepotentiaal gering is. Een nadeel t.o.v. den thans ook veel gebruikten bolletjesvorm van Haber en Klemensiewicz is evenwel haar groote breekbaarheid, welk nadeel echter stellig wordt gecompenseerd door den geringeren electrischen weerstand. De door ons onderzochte glazen hebben nl. een belangrijk hooger en weerstand dan de glassoorten, waaruit de electroden voor pH-meting worden gemaakt en het is, zooals bekend, in verband met de optredende isolatie-moeilijkheden van de meetapparatuur van belang, dat bij potentiaalmetingen de inwendige weerstand van de keten zoo klein mogelijk gehouden wordt.

Wij hebben onze electroden vervaardigd op de door Elema (8) beschreven wijze. Het glasvliesje wordt gelegd op een koperen huls, die een inwendigen diameter heeft iets grooter dan den uitwendigen diameter van de glasbuis waaraan het membraan moet worden gesmolten. Het glasbuisje wordt nu verhit, op het vlies gedrukt en daarna eenige mm in de huls. Het vliesje wordt daardoor aan de buis gesmolten en ook aan de buitenzijde om den rand ervan gestulpt. Bij deze manipulatie is een juiste voorverwarming van de glasbuis noodig. Is de temperatuur hiervan te laag dan is de hechting onvoldoende, is zij te hoog dan schrompelt het glasvliesje samen en wordt onbruikbaar.

Gezien het feit, dat onze glasmembranen, ondanks de geringe dikte, toch een belangrijken electrischen weerstand bezaten, was het niet onverschillig uit welke glassoort het buisje, waaraan zij moesten worden gesmolten, bestond. De totale weerstand van dat gedeelte van het buisje, dat in de meetvloeistof dompelt, moet namelijk zeer groot zijn t.o.v. den weerstand van het membraan. Aan dezen eisch zijn wij tegemoet gekomen door een vrij dikwandige buis te gebruiken van een niet te zachte glassoort.

Door alle electroden gedurende tenminste 24 uur met de open zijde in een bekglas met water te plaatsen konden ze op lekken worden gecontroleerd, die door het opstijgen van water in het buisje gemakkelijk konden worden opgemerkt. Vóór het gebruik werden de electroden gedurende 24 uur of langer in een oplossing van omstreeks $\frac{1}{2}$ N HCl geplaatst, terwijl zij van binnen werden gevuld met 0.1 N KCl of 0.1 N HCl + chinhydron, al naar gelang als binnenelectrode Ag-AgCl of Pt dienst deed. Aanvankelijk gebruikten wij een Ag-AgCl-electrode (vervaardigd zooals is beschreven door Cysouw (9)) doch wij hadden den indruk, dat een binnenvulling van chinhydron-HCl met een Pt-electrode meer constante waarden opleverde, waarom wij later steeds deze combinatie hebben toegepast. In fig. 1 is de opstelling schematisch weergegeven.

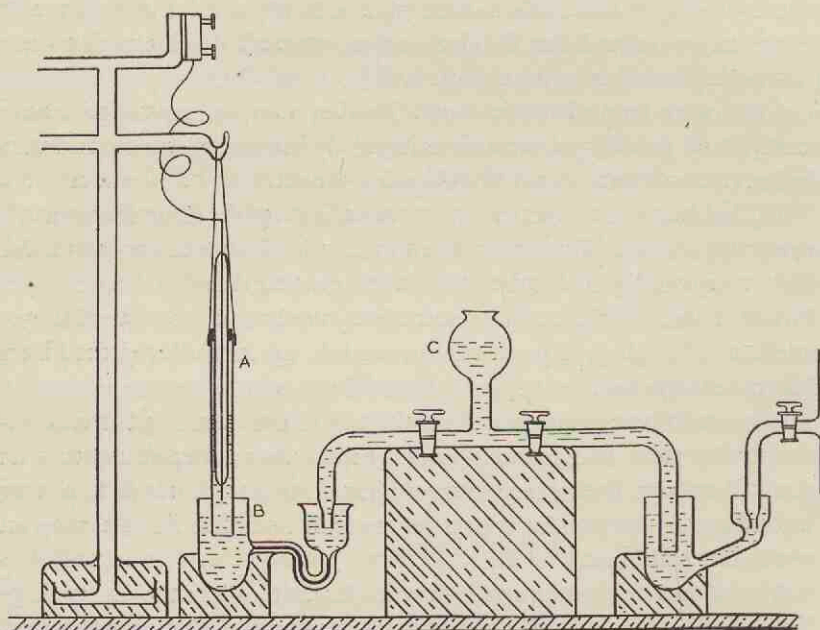


Fig. 1

De glaselectrode A is opgehangen aan een zijden draad, die met een rubber ringetje aan de bovenzijde van de electrode bevestigd is en opgehangen wordt aan een glazen statief. De Ag-AgCl- of Pt-binnenelectrode is in een dun glazen buisje gesmolten, dat aan de

buitenzijde, evenals het boven de vloeistof uitstekende deel van de glaselectrode zelf, met polystyrol is bestreken om eventueele lekstroomen langs het oppervlak zooveel mogelijk te reduceeren (vgl. (10)). Aan de bovenzijde wordt het buisje van de binnenelectrode door een gummiring, eveneens met polystyrol bestreken, verbreed, waardoor het op den bovenkant van de glaselectrode komt te rusten, terwijl een dun en soepel koperdraad het contact bewerkstelligt met een koperen busje dat met een isoleerende kit op het glazen statief is gemonteerd. Het meetvat B bestaat uit een wijd gedeelte, ongeveer 3 cm diameter, waaraan een capillaire buis is gesmolten, die aan de andere zijde eindigt in een verwijding. In deze verwijding wordt het ééne uiteinde van den KCl-hevel C geplaatst. Omdat het onze bedoeling was den invloed van zouten op de potentiaal van de glaselectrode na te gaan moest ervoor worden zorggedragen, dat er geen KCl uit den hevel in het electrodevat kan geraken, waarom wij de capillair hebben aangebracht, die bovendien door een zwanenhalsachtige bocht verlengd was.

Als KCl-hevel gebruikten wij aanvankelijk een eenvoudig model, dat met KCl-agar was gevuld, doch later zijn wij tot den in de figuur weergegeven vorm overgegaan. Het voordeel bestond daarin, dat bij elke nieuwe meting een versch KCl-oppervlak met de meetoplossing in contact kon worden gebracht door van te voren een paar druppels oplossing uit den hevel te doen vloeien.

Het andere uiteinde van den hevel mondt uit in een met verzadigde KCl-oplossing gevuld vaatje, waarin tevens een verzadigde calomelelectrode is geplaatst.

De geheele apparatuur is op een plaat paraffine opgesteld; het electrodevat, benevens het KCl-vaatje, zijn bovendien in een blok paraffine gemonteerd, het electrodevat zoodanig, dat het, hoewel het daarin vasten steun ondervindt, toch gemakkelijk daaruit kan worden genomen als men de oplossing wenschte te vernieuwen. Het glazen statiefje, waaraan de glaselectrode is opgehangen, is in de teekening links van het electrodevat, in werkelijkheid echter daarachter geplaatst en 90° gedraaid t.o.v. het vlak van teekening. Aan hetzelfde statiefje is nl. een tweede glaselectrode opgehangen, die zich in eenzelfde electrodevat bevindt in een parafinblok, dat op dezelfde paraffineplaat is geplaatst. In totaal zijn op deze wijze 12 electrodevaten opgesteld op den omtrek van een cirkel met een diameter van omstreeks 70 cm. Een glazen statiefje bevindt zich

steeds tusschen twee electrodevaten en draagt aan elken arm een electrode en aan twee kortere armen de busjes, die in contact met de binnenelectroden kunnen worden gebracht. Zooals de electrodevaten, in het bijzonder de verwijdingen aan de capillairen, op den omtrek van een cirkel zijn geplaatst, in het middelpunt waarvan zich het wijde gedeelte van het KCl-vat bevindt, zoo zijn de glazen statiefjes zoodanig opgesteld, dat de koperen busjes nauwkeurig op den omtrek van een cirkel liggen in welks middelpunt zich een centraal koperen contact bevindt, dat verbonden kan worden met den potentiometer. Deze verbinding wordt gevormd door een koperdraad, die evenals de verbinding van den potentiometer met de verzadigde kalomelelectrode door een met paraffine gevulde glazen buis loopt. Een eveneens door een glazen buis loopende koperdraad kan nu het contact teweeg brengen tusschen elk op de glazen statiefjes zich bevindend koperen busje en de centrale afleidingsknop van den potentiometer. De hevel, gemonteerd op een los blok paraffine, kan elk meetvat in contact brengen met het centrale KCl-vat. Door deze montage is bereikt, dat met behulp van enkele eenvoudige verplaatsingen achter elkaar 12 verschillende elektroden gemeten kunnen worden. Als meetinstrument gebruikten wij een Cambridge-electrometer met lampversterking (British Patent no 396817). In fig. 2 vindt men de geheele apparatuur fotografisch weergegeven.

Wij willen thans eenige resultaten bespreken, die wij op de boven beschreven wijze hebben verkregen. De potentiaalmetingen werden verricht in oplossingen van LiCl, NaCl, KCl, BaCl₂, CaCl₂ en HCl in concentraties van 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 en 0.1 N. De pH van de zoutoplossingen bedroeg omstreeks 6.5. Het is soms niet onverschillig in welke volgorde de verschillende zoutoplossingen worden gemeten en wij hebben daarom steeds die der lyotrope reeks gevolgd, dus eerst LiCl, daarna NaCl enz., terwijl voorts eerst de kleinste concentraties, daarna de hoogere aan meting werden onderworpen.

De instelling van de potentiaal is zeer snel; in verreweg de meeste gevallen geven de metingen direct en na 5 minuten dezelfde waarden, doch soms komen ook, speciaal bij BaCl₂, onbepaalde potentialen voor, die niet voor interpretatie vatbaar zijn. Ook kunnen er, zooals dit bij de gewone glaselectrode evenzeer het geval is, na langen tijd, b.v. na 24 uur, veranderingen optreden, doch hieraan hebben wij verder geen aandacht geschonken. Is het glasmembraan te dik, dan kan er in de beschreven apparatuur geen compensatie verkregen worden;

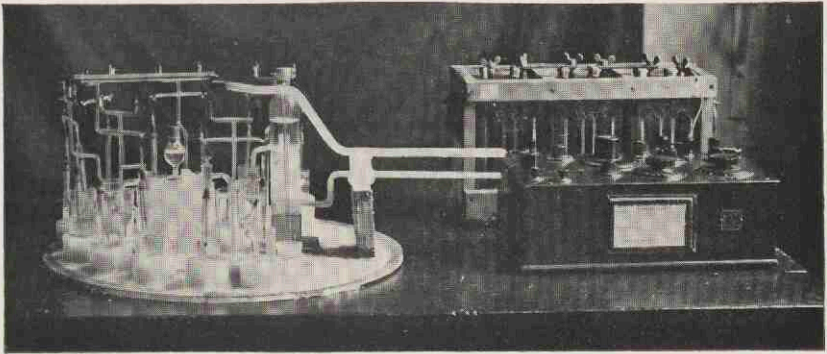


Fig. 2

deze elektroden moesten zonder meer ter zijde worden gelegd.

In tabel 2 is een greep gedaan uit de cijfers, die wij hebben verkregen. In verband met de reeds vermelde breekbaarheid van de elektroden konden aan elke elektrode vaak niet meer dan één of slechts enkele reeksen van zouten worden gemeten.

Allereerst dient in verband met de verkregen resultaten te worden opgemerkt, dat de individueele eigenschappen van elektroden met dezelfde samenstelling belangrijk kunnen verschillen. Men vergelijkte hiertoe b.v. de elektroden 1 en 15. Bij alle samenstellingen komen trouwens elektroden voor, waarbij de zoutconcentratie een zeer geringen invloed op de potentiaal heeft en andere waarbij deze belangrijk grooter is. De potentiaalafhankelijkheid van de zoutconcentratie kan variëren van eenige mV per 10-voudige verdunning¹⁾ tot omstreeks 58 mV, wat, zooals bekend, bij gewone temperatuur de waarde is die voor een omkeerbare elektrode, in overeenstemming met de formule van Nernst, gevonden wordt voor een éénwaardig ion. Ook alle tusschengelegen waarden komen voor en er blijkt voor zoover wij op grond van onze experimenten kunnen nagaan geen principieel verschil te bestaan in de elektrode-eigenschappen van de verschillende glassoorten.

Het belangrijkste resultaat van al deze voorloopige proeven is, dat indien een bepaalde elektrode op een bepaalde wijze reageert op de concentratieverandering van een bepaald kation in de oplossing, zij dit, globaal genomen, voor alle andere kationen — het H-ion niet uitgezonderd — op dezelfde wijze en in dezelfde mate doet. De domineerende invloed van het H-ion als potentiaal bepalend ion — met uitzondering van alle andere ionen — bij de glas-elektroden uit Corningglas 015 is hier dus verdwenen. Alle kationen blijken in dezelfde mate aan de totstandkoming van de potentiaal mede te werken. Dit resultaat is in volkomen overeenstemming met dat van Lengyel en Blum. Alleen schijnt bij onze glazen de invloed van de zoutconcentratie nog grooter te zijn dan bij deze onderzoekers het geval was, die zich met Na- in plaats van Li-glazen hebben bezig gehouden. Er dient hierbij nog te worden opgemerkt, dat Li-glas, waarin Al_2O_3 of B_2O_3 ontbreekt, naar uit een onderzoek van Ssokolov en Passinsky (11) is gebleken, uitstekend als waterstofelektrode te gebruiken is.

¹⁾ Wij hebben ervan afgezien activiteiten in rekening te brengen. De activiteitscoëfficiënten van de ionen in de oplossingen zijn dus gelijk aan 1 gesteld.

TABEL 2

Potentiaalverandering van de glaselectrode in electrolyt oplossingen van verschillende concentraties¹⁾

| Electr. nr | samenstelling | conc. | LiCl | NaCl | KCl | CaCl ₂ | BaCl ₂ | HCl |
|------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|
| 1 | I | 0.001 | | | + 43 | | + 34 | + 38 |
| | | 0.005 | | | - | | - | + 40 |
| | | 0.01 | | | + 49 | | + 38 | + 43 |
| | | 0.05 | | | - | | - | + 54 |
| | | 0.1 | | | + 52 | | + 40 | + 59 |
| 2 | VIII | 0.001 | + 35 | | + 31 | | + 37 | + 35 |
| | | 0.005 | + 36 | | - | | - | + 39 |
| | | 0.01 | + 37 | | + 39 | | + 37 | + 40 |
| | | 0.05 | + 40 | | - | | - | + 52 |
| | | 0.1 | + 43 | | + 43 | | + 40 | + 61 |
| 3 | VII | 0.001 | - | | + 173 | | | |
| | | 0.005 | + 171 | | - | | | |
| | | 0.01 | + 173 | | + 174 | | | |
| | | 0.05 | + 179 | | + 175 | | | |
| | | 0.1 | + 181 | | - | | | |
| 4 | VI | 0.001 | + 195 | + 191 | | | | |
| | | 0.005 | + 196 | + 198 | | | | |
| | | 0.01 | + 201 | + 199 | | | | |
| | | 0.05 | + 210 | + 207 | | | | |
| | | 0.1 | - | - | | | | |
| 5 | I | 0.001 | | | + 90 | | | |
| | | 0.005 | | | + 93 | | | |
| | | 0.01 | | | + 95 | | | |
| | | 0.05 | | | + 100 | | | |
| | | 0.1 | | | + 104 | | | |
| 6 | I | 0.001 | + 186 | | + 192 | | + 183 | + 204 |
| | | 0.005 | + 188 | | + 194 | | + 189 | + 207 |
| | | 0.01 | + 192 | | + 195 | | + 194 | + 210 |
| | | 0.05 | + 200 | | + 196 | | + 206 | + 217 |
| | | 0.1 | + 204 | | - | | + 208 | - |
| 7 | VI | 0.001 | + 200 | + 207 | - | + 171 | | |
| | | 0.005 | + 204 | + 207 | + 260 | + 177 | | |
| | | 0.01 | + 211 | + 208 | - | + 179 | | |
| | | 0.05 | + 219 | + 213 | + 263 | - | | |
| | | 0.1 | + 225 | - | + 264 | - | | |
| 8 | VI | 0.001 | + 192 | | | | | |
| | | 0.005 | + 195 | | | | | |
| | | 0.01 | + 204 | | | | | |
| | | 0.05 | + 215 | | | | | |
| | | 0.1 | - | | | | | |
| 9 | II | 0.001 | | | - | | | |
| | | 0.005 | | | + 71 | | | |
| | | 0.01 | | | + 81 | | | |
| | | 0.05 | | | + 87 | | | |
| | | 0.1 | | | + 95 | | | |
| 10 | II | 0.001 | + 171 | + 159 | + 216 | + 140 | | |
| | | 0.005 | + 181 | + 169 | + 222 | + 145 | | |
| | | 0.01 | + 188 | + 175 | + 226 | + 147 | | |
| | | 0.05 | + 205 | + 191 | + 235 | + 148 | | |
| | | 0.1 | + 197 | - | + 240 | + 144 | | |

¹⁾ Het teeken geeft aan of de glaselectrode de + of - pool van de cel was.

TABEL 2

(vervolg)

| Electr. nr | saamenstelling | conc. | LiCl | NaCl | KCl | CaCl ₂ | BaCl ₂ | HCl |
|------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------|
| 11 | II | 0.001 | | | + 33 | | | |
| | | 0.005 | | | + 45 | | | |
| | | 0.01 | | | + 51 | | | |
| | | 0.05 | | | + 67 | | | |
| | | 0.1 | | | + 76 | | | |
| 12 | II | 0.001 | | | + 70 | | | |
| | | 0.005 | | | + 79 | | | |
| | | 0.01 | | | + 80 | | | |
| | | 0.05 | | | + 94 | | | |
| | | 0.1 | | | + 101 | | | |
| 13 | II | 0.001 | + 114 | | + 124 | + 146 | + 144 | + 164 |
| | | 0.005 | + 132 | | + 155 | + 166 | + 162 | + 198 |
| | | 0.01 | + 143 | | + 169 | + 174 | + 173 | + 214 |
| | | 0.05 | + 179 | | - | + 196 | - | + 238 |
| | | 0.1 | + 198 | | + 210 | + 210 | + 203 | - |
| 14 | II | 0.001 | | | + 12 | + 38 | | |
| | | 0.005 | | | + 40 | + 52 | | |
| | | 0.01 | | | + 51 | - | | |
| | | 0.05 | | | + 76 | - | | |
| | | 0.1 | | | + 90 | - | | |
| 15 | I | 0.001 | | + 13 | + 38 | + 28 | | |
| | | 0.005 | | + 36 | + 55 | + 46 | | |
| | | 0.01 | | + 48 | + 67 | + 52 | | |
| | | 0.05 | | + 77 | + 93 | + 73 | | |
| | | 0.1 | | + 91 | + 105 | + 82 | | |
| 16 | II | 0.001 | | | + 21 | | | |
| | | 0.005 | | | + 28 | | | |
| | | 0.01 | | | + 37 | | | |
| | | 0.05 | | | + 63 | | | |
| | | 0.1 | | | + 74 | | | |
| 17 | V | 0.001 | + 120 | | + 123 | | + 139 | + 167 |
| | | 0.005 | + 133 | | + 156 | | + 164 | + 194 |
| | | 0.01 | + 148 | | + 170 | | + 176 | + 206 |
| | | 0.05 | + 180 | | + 197 | | + 200 | + 228 |
| | | 0.1 | + 189 | | + 209 | | - | - |
| 18 | II | 0.001 | + 84 | + 82 | + 124 | + 104 | | |
| | | 0.005 | + 102 | + 105 | + 156 | + 105 | | |
| | | 0.01 | + 110 | + 116 | + 170 | + 108 | | |
| | | 0.05 | + 135 | + 152 | + 204 | + 123 | | |
| | | 0.1 | + 145 | - | + 218 | - | | |
| 19 | V | 0.001 | + 120 | | + 120 | + 93 | + 116 | + 254 |
| | | 0.005 | - | | - | - | + 122 | + 298 |
| | | 0.01 | + 145 | | + 148 | + 100 | + 130 | + 315 |
| | | 0.05 | + 181 | | - | - | + 143 | + 329 |
| | | 0.1 | + 195 | | + 174 | + 116 | - | - |
| 20 | VI | 0.001 | - 95 | | | | | |
| | | 0.005 | - 60 | | | | | |
| | | 0.01 | - 44 | | | | | |
| | | 0.05 | - 7 | | | | | |
| | | 0.1 | + 7 | | | | | |

In de tabel vindt men onder de nummers 1 tot en met 6 die electroden, die een zeer geringe beïnvloeding van hun potentiaal bij verandering van de zoutconcentratie te zien geven. Ook de H-ionen blijken een geringen invloed te vertoonen, die toch nog iets grooter is dan bij de andere onderzochte ionen. De volgende nummers geven een steeds grootere potentiaalafhankelijkheid van de electrolytconcentratie te zien. Bij electrode 10 treedt er in de hogere concentraties van LiCl en CaCl₂ een maximum op. Wij hebben dit, speciaal bij deze beide zouten, meermalen gevonden doch kunnen daarvan vooralsnog geen afdoende verklaring geven. Tenslotte vinden we in de electroden 13 en 20 exemplaren, die voor alle onderzochte kationen vrijwel de theoretische waarden 58 mV voor de één- en 29 mV voor de tweewaardige ionen bij 10-voudige verandering van de concentratie opleveren. In fig. 3 zijn de gevonden waarden voor electrode 13 grafisch uitgezet tegen de negatieve logaritmen van de betreffende ionenconcentraties.

Wat de gemeten getalwaarden van de potentiaal betreft, deze is van geen bijzonder belang en zij varieert ook met den tijd. Hiervoor geeft tabel 3 eenige cijfers.

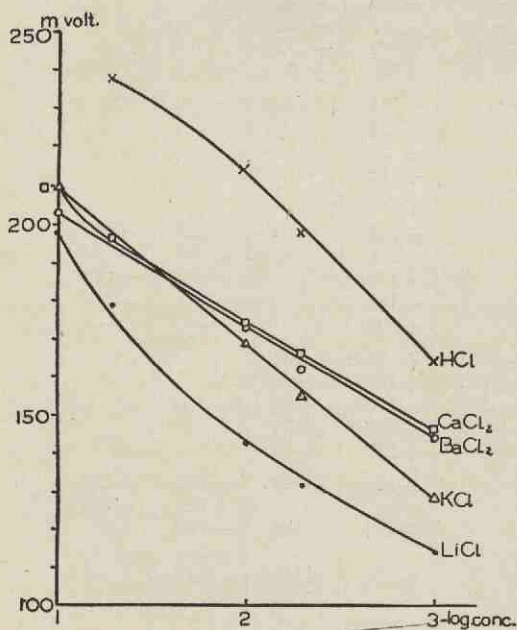


Fig. 3

Hoewel de getalwaarde van de gemeten potentiaal aanmerkelijk veranderen kan, blijft het verloop van de concentratie-afhankelijkheid vrijwel dezelfde. De curven zijn evenwijdig aan zichzelf verschoven.

Het komt voor, dat een electrode gemeten met b.v. KCl en daarna met CaCl₂, bij een herhaling van de meting met KCl een geheel ander beeld te zien geeft, zoo b.v. electrode 13. Een meting met KCl, uitgevoerd nadat die met CaCl₂ had plaats gehad, leverde de volgende resultaten op: 0.001 N +34 mV, 0.005 N

TABEL 3

Electrode 21 met KCl op verschillende tijdstippen

| conc. | direct | na 5 dagen | na 14 dagen |
|-------|--------|------------|-------------|
| 0.001 | + 56 | +23 | +29 |
| 0.005 | + 71 | +41 | +45 |
| 0.01 | + 78 | +48 | +52 |
| 0.05 | + 93 | +69 | +73 |
| 0.1 | +108 | +74 | +82 |

+35 mV, 0.01 N +41 mV, 0.05 N +45 mV, 0.1 N +46 mV. Aanvankelijk (12) meenden wij, dat dit een algemeen voorkomend verschijnsel was, doch het is ons bij de voortzetting van onze metingen gebleken, dat dit geenszins het geval is. Bij andere elektroden vindt men vóór en na de behandeling met CaCl_2 voor KCl vrijwel dezelfde waarden (vergelijk pag. 33).

Het geheel van deze voorloopige experimenten kan wel moeilijk anders verklaard worden dan met behulp van adsorptieverschijnselen. Wij komen in hoofdstuk V uitvoerig hierop terug, doch wij willen voorloopig het volgende beeld van de werking der glaselectrode ontwerpen.

Beschouwen we eerst de elektrode uit Corningglas 015.

De structuur van glas is naar Zachariassen (13) te beschrijven als een netwerk van SiO_4 -tetraeders, die met de punten aan elkaar zijn gelegd zoodanig dat gesloten ketens ontstaan van wisselend aantal Si-atomen. De holten in dit, ruimtelijk te denken, netwerk bieden plaats voor de metaalionen b.v. voor Na en Ca. Wordt het glasoppervlak in aanraking met water of beter nog met zuur gebracht dan lossen Na en Ca in het water of het zuur op en treedt er H voor in de plaats. Elk H-ion brengt tenminste één H_2O -molecuul met zich mee, waardoor er aan het oppervlak een gezwollen, waterhoudende laag ontstaat, die vrij of tenminste voor het grootste gedeelte vrij is van andere kationen en uitsluitend bestaat uit kiezelzuur. Deze laag moet in het geval van Corningglas 015 betrekkelijk dik zijn (zie pag. 17 en hoofdstuk II) en er ontstaat dus een reservoir van constante H-ionenconcentratie. De elektrode moet nu volgens de formule van Nernst

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_o}{c_w} + \text{const.},$$

waarin c_w de concentratie van een ion in den electrodewand, c_o die in de oplossing voorstelt, als een waterstofelectrode werken, zoolang

c_w werkelijk constant is. Een verandering in deze grootheid kan optreden, wanneer H-ionen uit de actieve laag door b.v. Na-ionen uit de oplossing worden vervangen. Dit zal bij stijgende pH in steeds toenemende mate het geval zijn, waardoor de electrode het karakter van een menselectrode verkrijgt. Bij nog hogere pH, wanneer alle of bijna alle H-ionen vervangen zijn door Na-ionen en dus een reservoir van constante Na-ionenconcentratie is ontstaan, zal de electrode zijn overgegaan in een Na-electrode. Naarmate de binding van de H-ionen aan het glasoppervlak steviger is zal de waterstoffunctie tot hoger pH behouden blijven. Blijkbaar is bij Corningglas 015 deze binding zeer sterk — kiezelzuur is ook een zeer zwak zuur — want de electrode gedraagt zich tot hoge pH's vrijwel als ideale waterstofelectrode. Het is ook duidelijk, dat een wijziging in de verhouding Na, K, of Ca in het oorspronkelijke glas geen principiële verandering brengt in de electrode-eigenschappen. Hoe deze verhouding ook is, na de voorbehandeling met water of zuur zal een kiezelzuuroppervlak ontstaan van ongeveer gelijke structuur, waaraan H-ionen stevig gebonden worden. Dit geeft aan de electrode, zooals wij hebben gezien, de eigenschappen van een waterstof-electrode.

In dit opzicht is het met de glaselectroden, die wij hebben onderzocht anders gesteld. Componenten als Al_2O_3 en B_2O_3 worden in het kiezelskelet zelf opgenomen en vormen aldaar meer positieve plekken temidden van de negatieve Si. Men krijgt op deze wijze op het oppervlak een schaakbordachtige verdeling van negatieve en meer positieve plekken, waardoor er een bemoeilijking van de uitwisseling met H-ionen, die thans slechts oppervlakkig kan plaats hebben, optreedt. Er zal in dit geval dus een belangrijk minder dikke laag voor uitwisseling worden gebruikt, waardoor minder water binnentreedt en ook slechts betrekkelijk weinig H-ionen zich op het actieve oppervlak zullen bevinden. Daarenboven zullen deze weinige H-ionen — en dit is voor de electrode-eigenschappen bepalend — veel minder stevig gebonden zijn, kunnen aan dit schaakbordoppervlak veel minder dicht naderen dan aan een uitsluitend uit negatieve Si-plekken bestaanden wand. De H-ionen worden dus gemakkelijker door andere in de oplossing aanwezige kationen vervangen, waardoor deze reeds bij lagere pH's aanleiding geven tot het optreden van meng- resp. Na-electrodefuncties.

Hoewel het aantal H-ionen, dat aan het glasoppervlak wordt

gebonden, niet bepalend is voor de electrodefunctie — ook de kwartselectrode, waarbij zeker weinig H-ionen in het spel zijn, gedraagt zich tot hooge pH als H-electrode (14) — toch zal de stabiliteit van de potential door een groot aantal ionen, door een goed gevuld reservoir dus, begunstigd worden. Het is wellicht hierin, dat het Corningglas 015 zich voor de vervaardiging van waterstofelectroden in gunstigen zin van andere glassoorten onderscheidt.

Indien de hierboven gegeven onderstellingen juist zijn, dan zullen onze glazen zich in drie opzichten van Corningglas 015 moeten onderscheiden.

1. De hydratatie zal geringer moeten zijn.
2. De uitwisselingscapaciteit zal geringer moeten zijn.
3. De binding van de H-ionen aan het glasoppervlak zal minder sterk moeten zijn, m.a.w. de „dissociatieconstante” van het „glaszuur” zal grooter moeten zijn.

Met behulp van een eenvoudige proef hebben wij de juistheid van de onder 1 genoemde conclusie bewezen.

Glas van samenstelling II werd gepoederd en daaruit door middel van geschikte zeven de fractie van 100–200 μ afgezonderd. Hetzelfde vond plaats met Corningglas 015. Van elk der beide glassoorten werd nu 1 g afgewogen in weegfleschjes van omstreeks gelijke diameter, 2 cm³ water toegevoegd en de beide fleschjes open geplaatst in een exsiccator gevuld met CaCl₂. Van tijd tot tijd werden de fleschjes gewogen met het in tabel 4 weergegeven resultaat.

TABEL 4 *Hydratatie bepaald door uitdroging*

| | Samenstelling II | Corningglas 015 |
|-----------------------------------|------------------|-----------------|
| Gew. fl. + glas + water | 44.1261 g | 59.2220 g |
| Gew. fl. + glas | 42.1531 „ | 57.2722 „ |
| Gew. fl. leeg | 41.1531 „ | 56.2722 „ |
| Na 4 dagen | 42.1531 „ | 57.2767 „ |
| Na 5 dagen | 42.1531 „ | 57.2767 „ |

Er is hieruit duidelijk te zien, dat Corningglas 015 het water in belangrijke mate steviger bindt dan het glas van samenstelling II.

In hoofdstuk II zullen wij ons nader bezighouden met de onder 2 genoemde conclusie, terwijl in het derde en vijfde hoofdstuk van dit boekje uitvoerig de derde conclusie zal worden besproken.

HOOFDSTUK II

ONDERZOEKINGEN AAN GLASSUSPENSIES ¹⁾

In het eerste hoofdstuk hebben wij de veronderstelling geuit, dat het aantal uitwisselbare H-ionen in Corningglas 015, nadat dit met water of met zuur is behandeld, aanzienlijk grooter zou zijn dan bij de door ons onderzochte Al_2O_3 -houdende glassoorten. Door een eenvoudig onderzoek betreffende de hydratatie hebben wij dit waarschijnlijk kunnen maken, doch een nadere bevestiging en wel op meer directe wijze moet nog worden gevonden. Wij hebben gemeend dit door onderzoekingen over de ionenuitwisseling aan glassuspensies te kunnen bereiken.

Indien wij ons op het standpunt stellen, dat de H-ionen, die aanvankelijk in de gehydrateerde laag van de glasdeeltjes zijn opgeborgen — we beschouwen eerst Corningglas 015 —, aan de pH van de glassuspensie niet of slechts in zeer beperkte mate aandeel hebben, dan zal door toevoeging van een neutraal zout, b.v. KCl, een verlaging van de pH moeten optreden. De K-ionen zullen immers voor een deel de plaatsen gaan innemen waar aanvankelijk de H-ionen zich bevonden, welke laatste dus in de oplossing worden gedreven en daar aanleiding geven tot een pH-verlaging.

Het effect zal in het alkalische gebied het duidelijkst optreden. Daar zal immers door de geringe H-ionenconcentratie van de buitenoplossing voor de H-ionen aan den wand de neiging om te dissociëren het sterkst zijn. Verwacht kan worden, dat het effect in het zure gebied niet merkbaar zal zijn.

Daarentegen zullen de door ons onderzochte glazen het verschijnsel in het geheel niet of in veel mindere mate moeten vertoonen omdat het aantal aan het proces deelnemende ionen zooveel kleiner is.

De suspensies, waarmee deze experimenten zijn uitgevoerd, hebben we als volgt bereid. Het glas werd gepoederd ²⁾ — eerst in een

¹⁾ De in dit hoofdstuk beschreven experimenten zijn op ons laboratorium ten deele door den Heer P. Tiersma cand. l.i. uitgevoerd.

²⁾ Prof. Dr C. J. van Nieuwenburg te Delft was zoo vriendelijk voor dit doel een grootere hoeveelheid glas te smelten, waarvoor wij hem gaarne ook op deze plaats onze erkentelijkheid willen betuigen.

slagmortier, daarna in een kogelmolen en gedurende een nacht in 0.05 N HCl weggezet. Den volgenden dag werd afgefiltreerd over een cyclostylpapiertje, wat naar de ervaringen op ons laboratorium een uitstekende manier van ultrafiltreren is (15) en met gedestilleerd water uitgewassen tot de chloorreactie verdwenen was. Door toepassing van een slibanalyse in het toestel van Atterberg kon een suspensie, bevattende de fractie $< 2 \mu$, worden afgezonderd van de grovere bestanddeelen. Tenslotte werd na bezinking, de vaste stof overgespoeld in een maatkolf van 250 cm^3 , die tot de merkstreep werd gevuld.

Met suspensies, die grotere deeltjes bevatten ($2\text{--}25 \mu$), is het moeilijk reproduceerbare resultaten te verkrijgen, waarom wij voor ons onderzoek later steeds de fractie $< 2 \mu$ hebben gebruikt.

De pH van de suspensie werd met behulp van een waterstofelectrode gemeten, terwijl dit tevens geschiedde na toevoeging van stijgende hoeveelheden NaOH of HCl. Men kan aldus een curve verkrijgen, die het verband aangeeft tusschen het aantal toegevoegde cm^3 NaOH resp. HCl en de pH. Dezelfde proef kan men herhalen, nadat men van te voren aan de suspensie een neutraal electrolyt b.v. KCl heeft toegevoegd. Op deze wijze krijgt men een overzicht van de optredende ionenuitwisseling over een groot pH-traject.

Het toestel, waarmede de metingen werden uitgevoerd, bestond uit een op de gewone wijze opgebouwde cel. Een bekersglas van 100 cm^3 , waarin de suspensie gebracht werd, kon worden gesloten door middel van een rubberstop met drie boringen. De eerste boring diende voor de waterstofelectrode, de tweede voor de NaOH of HCl bevattende microburet en de derde voor den KCl-agarhevel. Deze laatste werd alleen voor het uitvoeren van de meting met de suspensie in contact gebracht om zooveel mogelijk te verhinderen, dat KCl uit den hevel in de te meten oplossing geraakte. Het andere uiteinde van den hevel werd geplaatst in een vat, waarin zich een verzadigde KCl-oplossing bevond en waarin tevens een verzadigde kalomelelectrode was gezet. De waterstof, die werd ingeleid, diende ook voor het homogeen houden van de suspensie, hoewel de bezinkingssnelheid door de kleine afmetingen van de deeltjes toch al gering was. Voor de potentiaalmetingen hebben we een Lautenschläger Ionometer gebruikt. In de tabellen 5 tot en met 8 zijn eenige van de resultaten, die wij op deze wijze hebben verkregen, weergegeven.

TABEL 5

Corningglas 015

Concentr. van de suspensie 29.3 mg/ 25 cm³

| cm ³ NaOH 0.01 N | pH | cm ³ HCl 0.01 N | pH |
|--|-------|----------------------------|------|
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ water | | | |
| 0.00 | 7.25 | 0.00 | 7.65 |
| 0.51 | 8.52 | 0.50 | 5.45 |
| 1.00 | 9.18 | 1.00 | 3.98 |
| 2.20 | 9.77 | 2.00 | 3.52 |
| 3.00 | 10.07 | 3.00 | 3.30 |
| 3.97 | 10.30 | 4.00 | 3.16 |
| 5.00 | 10.47 | 5.00 | 3.06 |
| 6.00 | 10.62 | 6.00 | 2.97 |
| 8.01 | 10.82 | 8.00 | 2.85 |
| 10.03 | 10.94 | 10.00 | 2.75 |
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ KCl 1 N | | | |
| 0.00 | 6.10 | 0.00 | 6.10 |
| 0.50 | 6.81 | 0.50 | 5.70 |
| 1.00 | 7.93 | 1.00 | 4.40 |
| 2.00 | 9.03 | 2.00 | 3.70 |
| 3.00 | 9.49 | 3.00 | 3.43 |
| 4.00 | 9.83 | 4.00 | 3.25 |
| 5.00 | 10.09 | 5.00 | 3.14 |
| 6.00 | 10.30 | 6.00 | 3.03 |
| 8.00 | 10.60 | 8.00 | 2.90 |
| 10.00 | 10.80 | 10.00 | 2.80 |
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ K ₂ SO ₄ 1 N | | | |
| 0.00 | 6.39 | 0.00 | 6.20 |
| 0.51 | 7.10 | 0.50 | 5.80 |
| 1.00 | 8.20 | 1.00 | 4.88 |
| 2.00 | 9.12 | 2.00 | 4.25 |
| 3.00 | 9.61 | 3.00 | 4.02 |
| 4.00 | 9.92 | 4.00 | 3.84 |
| 5.00 | 10.17 | 5.00 | 3.71 |
| 6.00 | 10.36 | 6.00 | 3.62 |
| 8.00 | 10.65 | 8.00 | 3.48 |
| 10.00 | 10.85 | 10.00 | 3.37 |

De in de tabellen 5 en 7 gegeven cijfers zijn in fig. 4 en 5 (zie blz. 24 en 25) grafisch uitgezet.

Er is ten aanzien van deze resultaten het volgende op te merken. Het blijkt, dat inderdaad bij het Corningglas 015 in het alkalische gebied een duidelijke verlaging van de pH optreedt door de toevoeging van KCl. Bij suspensies met glas van samenstelling II wordt deze verlaging niet gevonden. In fig. 5 ziet men nog wel een kleine

TABEL 6

Corningglas 015

Concentr. van de suspensie 68.9 mg/25 cm³

| cm ³ NaOH 0.01 N | pH | cm ³ HCl 0.01 N | pH |
|---|-------|----------------------------|------|
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ water | | | |
| 0.00 | 6.11 | 0.00 | 5.90 |
| 1.00 | 8.07 | 1.00 | 3.77 |
| 2.00 | 8.91 | 2.00 | 3.27 |
| 3.00 | 9.42 | 3.00 | 3.11 |
| 4.00 | 9.70 | 4.00 | 3.04 |
| 5.00 | 9.94 | 5.00 | 2.86 |
| 6.00 | 10.13 | 6.00 | 2.80 |
| 7.00 | 10.23 | 7.00 | 2.73 |
| 8.00 | 10.43 | 8.00 | 2.69 |
| 9.00 | 10.53 | | |
| 11.00 | 10.71 | | |
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ KCl 1 N | | | |
| 0.00 | 5.48 | 0.00 | 4.17 |
| 1.00 | 6.28 | 1.00 | 3.60 |
| 2.00 | 6.75 | 2.00 | 3.33 |
| 3.00 | 7.28 | 3.00 | 3.28 |
| 4.00 | 8.05 | 4.00 | 3.17 |
| 5.00 | 8.46 | 5.00 | 2.96 |
| 6.00 | 8.72 | 6.00 | 2.89 |
| 7.00 | 9.01 | 7.00 | 2.83 |
| 8.00 | 9.27 | 8.00 | 2.78 |
| 10.00 | 9.50 | | |
| 12.00 | 9.81 | | |
| 15.00 | 10.10 | | |
| 20.00 | 10.56 | | |

verlaging, doch deze valt zeker binnen de proeffout, zooals trouwens ook uit tabel 8 blijkt, waar zelfs een kleine pH-verhooging gemeten werd. De conclusie is dus gerechtvaardigd, dat hier niet van een pH-beïnvloeding gesproken kan worden. Men dient voorts bij vergelijking van de fig. 5 en 7 in aanmerking te nemen, dat de concentratie van de suspensie in het eerste geval slechts 29.3 mg, in het tweede daarentegen 90.9 mg/25 cm³ bedroeg. Zooals uit een vergelijking van de tabellen 5 en 6 blijkt, versterkt een verhoging van de concentratie van de suspensie in hooge mate den pH-verlagenden invloed van het toegevoegde electrolyt.

Aan de pH waarden, zooals die gemeten werden in de suspensie, zonder dat zuur of base was toegevoegd, kan niet veel beteekenis worden gehecht. Zooals bekend levert de waterstofelectrode in

TABEL 7

Glassamenstelling II

Concentr. van de suspensie 90.9 mg/25 cm³

| cm ³ NaOH 0.01 N | pH | cm ³ HCl 0.01 N | pH |
|--|-------|----------------------------|------|
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ water | | | |
| 0.00 | 6.07 | 0.00 | 6.52 |
| 0.60 | 7.48 | 0.50 | 4.42 |
| 1.00 | 8.53 | 1.00 | 3.80 |
| 1.50 | 9.26 | 1.50 | 3.59 |
| 2.00 | 9.65 | 2.00 | 3.43 |
| 3.00 | 10.03 | 4.00 | 3.13 |
| 4.00 | 10.25 | 6.00 | 2.97 |
| 6.00 | 10.53 | 8.00 | 2.80 |
| 8.00 | 10.82 | 10.00 | 2.68 |
| 10.00 | 10.94 | | |
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ KCl 1 N | | | |
| 0.00 | 5.84 | 0.00 | 5.85 |
| 0.50 | 7.51 | 0.50 | 4.24 |
| 1.00 | 8.56 | 1.00 | 3.76 |
| 1.50 | 9.06 | 1.50 | 3.53 |
| 2.00 | 9.34 | 2.00 | 3.41 |
| 3.00 | 9.77 | 3.00 | 3.22 |
| 4.00 | 10.05 | 4.00 | 3.10 |
| 6.00 | 10.49 | 6.00 | 2.92 |
| 8.00 | 10.75 | 8.00 | 2.78 |
| 10.00 | 10.91 | 10.00 | 2.67 |
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ K ₂ SO ₄ 1 N | | | |
| 0.00 | 6.45 | 0.00 | 6.15 |
| 0.50 | 7.74 | 0.50 | 5.10 |
| 1.00 | 8.69 | 1.00 | 4.51 |
| 1.50 | 9.18 | 1.50 | 4.25 |
| 2.00 | 9.46 | 2.00 | 4.11 |
| 3.00 | 9.83 | 3.00 | 3.91 |
| 4.00 | 10.15 | 4.00 | 3.77 |
| 6.00 | 10.57 | 6.00 | 3.59 |
| 8.00 | 10.81 | 8.00 | 3.46 |
| 10.00 | 10.96 | 10.00 | 3.36 |

niet of zeer zwak gebufferde oplossingen geen betrouwbare resultaten.

Wat de resultaten met K₂SO₄ betreft, deze kunnen, voorzover men het alkalische gebied beschouwt, vergeleken worden met die van KCl. Er is in het algemeen de neiging een iets minder groote daling van de pH teweeg te brengen, wat waarschijnlijk aan de geringere activiteit van de K-ionen moet worden toegeschreven.

TABEL 8

Glassamenstelling II

Concentr. van de suspensie 68.1 mg/25 cm³

| cm ³ NaOH 0.01 N | pH | cm ³ HCl 0.01 N | pH |
|--|-------|----------------------------|------|
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ water | | | |
| 0.00 | 7.28 | 0.00 | 7.52 |
| 0.50 | 8.45 | 0.50 | 6.64 |
| 1.00 | 9.01 | 1.00 | 4.58 |
| 1.50 | 9.30 | 1.50 | 3.83 |
| 2.00 | 9.52 | 2.00 | 3.57 |
| 3.00 | 9.82 | 3.00 | 3.29 |
| 4.00 | 10.06 | 4.00 | 3.10 |
| 6.00 | 10.40 | 6.00 | 2.91 |
| 7.00 | 10.54 | 8.00 | 2.78 |
| 8.00 | 10.63 | 10.00 | 2.66 |
| 10.00 | 10.78 | | |
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ KCl 1 N | | | |
| 0.00 | 7.02 | 0.00 | 7.10 |
| 0.50 | 8.55 | 0.50 | 6.12 |
| 1.00 | 8.99 | 1.00 | 4.45 |
| 1.50 | 9.28 | 1.50 | 3.80 |
| 2.00 | 9.53 | 2.00 | 3.60 |
| 3.00 | 9.88 | 3.00 | 3.30 |
| 4.00 | 10.14 | 4.00 | 3.15 |
| 6.00 | 10.56 | 6.00 | 2.95 |
| 8.00 | 10.81 | 8.00 | 2.80 |
| 10.00 | 10.95 | 10.00 | 2.71 |
| 25 cm ³ suspensie + 25 cm ³ K ₂ SO ₄ 1 N | | | |
| 0.00 | 7.12 | 0.00 | 6.98 |
| 0.50 | 8.42 | 0.50 | 6.21 |
| 1.00 | 8.96 | 1.00 | 5.41 |
| 1.50 | 9.38 | 1.50 | 4.55 |
| 2.00 | 9.62 | 2.00 | 4.31 |
| 4.00 | 10.21 | 3.00 | 4.01 |
| 6.00 | 10.61 | 4.00 | 3.85 |
| 8.00 | 10.84 | 6.00 | 3.60 |
| 10.00 | 11.00 | 8.00 | 3.47 |
| | | 10.00 | 3.36 |

In het zure gebied ligt de zaak evenwel anders. Hier wordt in alle onderzochte gevallen een pH-verhoging waargenomen en het ligt voor de hand hierbij te denken aan een uitreding van OH-ionen, die door het tweewaardige SO₄-ion in meerdere mate zouden kunnen worden uitgewisseld dan door het éénwaardige Cl-ion. Ook bij KCl is in dit gebied in de meeste gevallen een kleine pH-stijging te constateeren. De verklaring van het verschijnsel moet echter in geheel

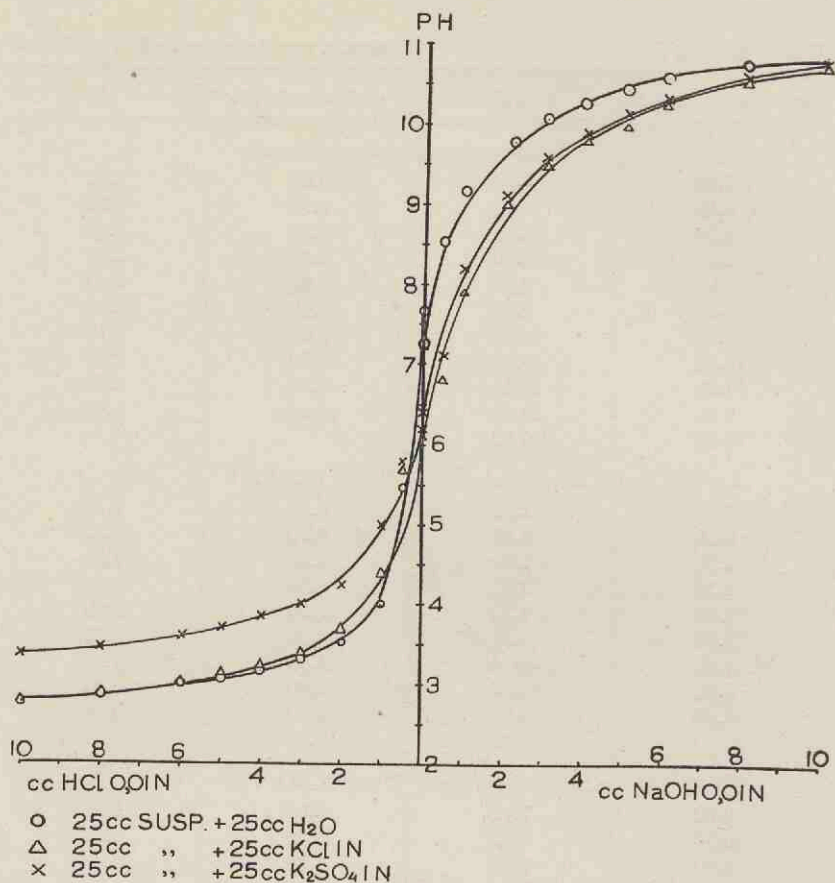


Fig. 4

andere richting worden gezocht. Het blijkt nl. dat de optredende pH-verhoging niet aan de aanwezigheid van suspensiemateriaal gebonden is, doch dat zij ook in de gewone waterige oplossing waargenomen wordt.

In tabel 9 vindt men de resultaten van eenige metingen vermeld.¹⁾

Men mag blijkbaar het HSO₄ niet als geheel gedissocieerd beschouwen, waardoor er in samenwerking met toegevoegd sulfaat bufferwerking optreedt. Ook bij KCl + HCl is dit blijkbaar, zij het in veel mindere mate, het geval. *and met CaCl₂*

¹⁾ Deze metingen werden op ons laboratorium uitgevoerd door de heeren D. W. Stolp en D. v. d. Woerdt.

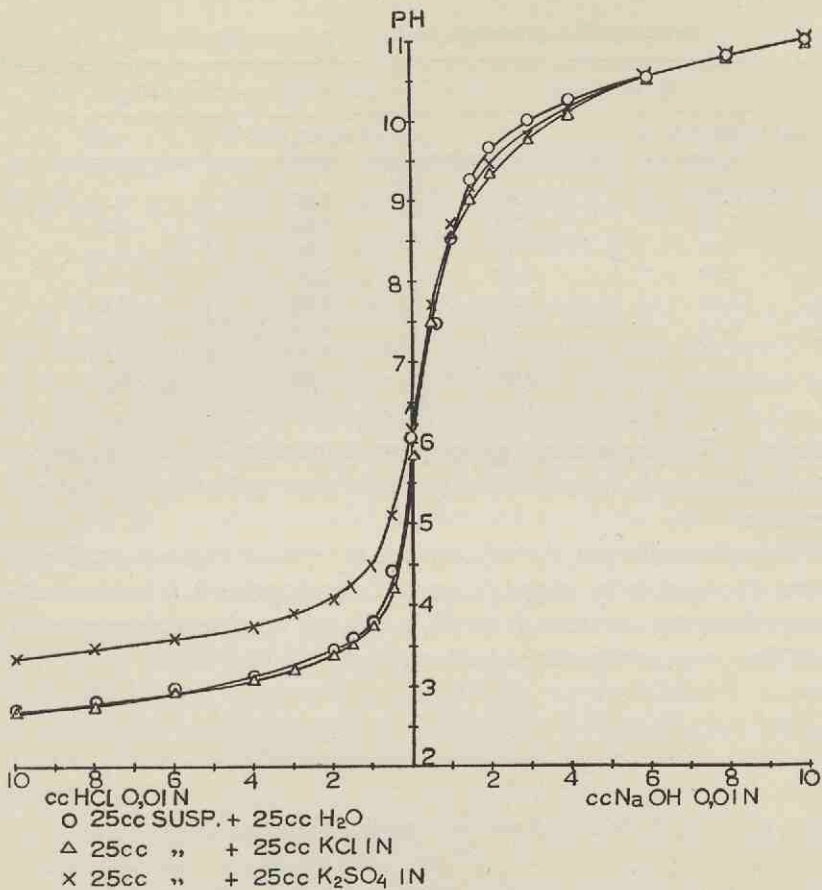


Fig. 5

Bij het Corningglas 015 heeft dus in het alkalische gebied een omwisseling plaats van H^+ - en K^+ -ionen en de vrijkomende H-ionen veroorzaken een duidelijke pH-verlaging. Zonder eenigen twijfel heeft ergens op de curve van de suspensie van samenstelling II ook zulk een uitwisseling plaats, maar het aantal aan dit proces deelnemende ionen is zoo klein, dat het op deze manier niet merkbaar is. Het groote aantal H-ionen, dat bij Corningglas 015 uit de grenslaag verdwijnt, is toch maar een klein deel van het totaal, want de afwijkingen van de H-electrodefunctie zijn nog zeer gering. Bij samenstelling II is het op deze wijze niet waarneembare kleine aantal H-ionen, dat in neutraal en alkalisch gebied uit den wand ver-

TABEL 9

Invloed van electrolyttoevoeging op de pH van een waterige oplossing

| 50 cm ³ water | | 25 cm ³ H ₂ O + 25 cm ³ Na ₂ SO ₄ 1 M | |
|---|------|--|------|
| cm ³ H ₂ SO ₄ 0.01 N | pH | cm ³ H ₂ SO ₄ 0.01 N | pH |
| 0.00 | 4.00 | 0.00 | 4.37 |
| 0.50 | 3.79 | 0.50 | 4.25 |
| 1.00 | 3.60 | 1.00 | 4.14 |
| 1.50 | 3.49 | 1.50 | 4.05 |
| 2.50 | 3.28 | 2.50 | 3.89 |
| 3.50 | 3.15 | 3.50 | 3.81 |
| 4.50 | 3.05 | 4.50 | 3.71 |
| 5.50 | 2.98 | 5.50 | 3.63 |

dwijnt, blijkbaar een zoo groot percentage van het totaal, dat de waterstoffunctie, zooals wij nog zullen zien, geheel wordt te niet gedaan.

De onderstellingen, die wij omtrent de uitwisselingscapaciteit van onze glassoorten in vergelijking met Corningglas 015 hebben uitgesproken, worden door de in dit hoofdstuk beschreven experimenten dus op overtuigende wijze bevestigd.

HOOFDSTUK III

DE INVLOED VAN ZOUTEN OP DE POTENTIAAL VAN DE GLASELECTRODE BIJ VERSCHILLENDE pH

In de beide voorafgaande hoofdstukken hebben wij, voorloopig kwalitatief, een beeld ontworpen van de werking van de glaselectrode. Hierbij zijn wij uitgegaan van de gedachte, dat zowel H-ionen als ook andere in de oplossing aanwezige kationen aan de totstandkoming van de potentiaal meewerken. Terwijl in hoofdstuk I potentiaalmetingen beschreven zijn, waarbij slechts één dezer beide factoren, nl. de zoutconcentratie, gevarieerd werd, zal het voor het verkrijgen van een beter — vooral kwantitatief beter gefundeerd — inzicht noodig zijn de beschikking te hebben over gegevens, die betrekking hebben op den invloed van de electrolytconcentratie over een groot pH-gebied. Wij zijn er dan ook toe overgegaan potentiaalmetingen uit te voeren in oplossingen van verschillende zoutconcentraties, waarbij de pH van omstreeks 1–11 werd gevarieerd. Voor dit onderzoek hebben wij ons beperkt tot elektroden van samenstelling II.

In fig. 6 is de opstelling weergegeven, waarmee deze proeven zijn uitgevoerd.

In een Woulff'sche flesch van 2 liter inhoud wordt 1 liter van de te meten oplossing gebracht, b.v. 0.01 N NaCl. De tube A dient voor de glaselectrode, die met een laag paraffine gehecht wordt in de, op zich zelf te groote boring van een rubberstop, die op de opening van de flesch past. In de middelste tube, B, wordt een Pt-waterstof-electrode geplaatst, waarvoor wij het geteekende model hebben ontworpen, die de functies van electrode, inleidbuis en uitlaatbuis voor de gebruikte waterstof in zich vereenigt. Bovendien is een inrichting aangebracht, die het mogelijk maakt, dat de waterstofontsnappen kan, zonder dat de ruimte boven de vloeistof in contact met de buitenlucht staat. Dit is zeer bevordelijk voor een snelle potentiaalinstelling als de pH van de meetvloeistof wordt gevarieerd. De hier geteekende electrode heeft ons in elk opzicht uitstekend voldaan.

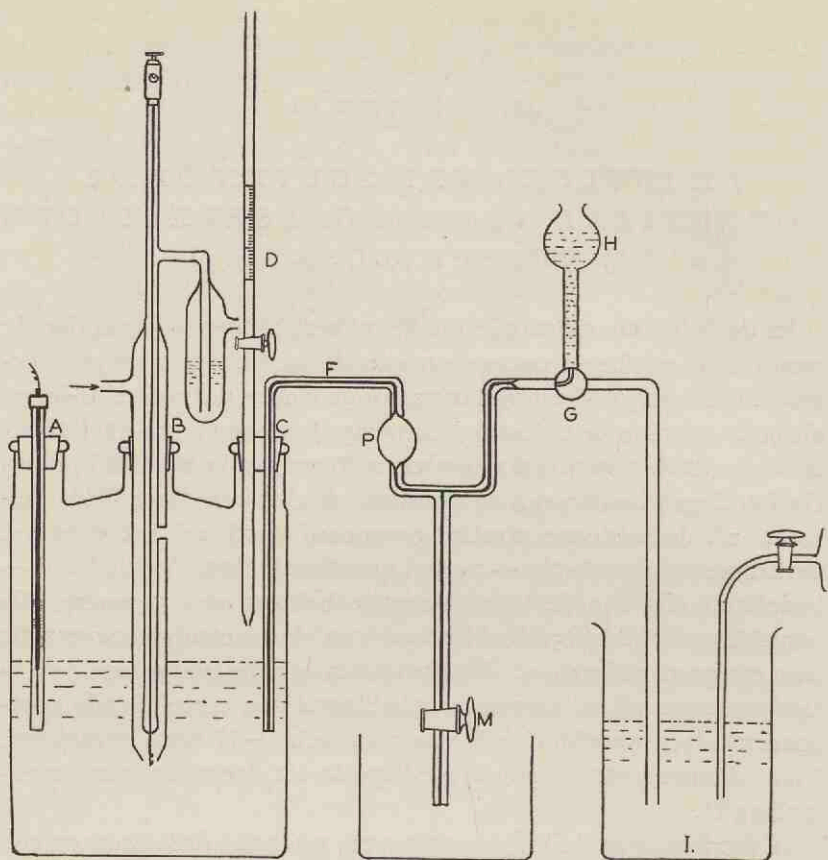


Fig. 6

De derde opening, C, wordt gebruikt voor de microburet D en den KCl-hevel, F. Deze laatste is van een speciale constructie. Er moet nl. bij deze metingen voldaan worden aan den eisch, dat geen KCl uit den hevel in de meetvloeistof kan komen, terwijl het voor een vlot verloop van de metingen gewenscht is, dat het toestel gesloten blijft. Wij hebben deze moeilijkheden met behulp van dezen hevel op alleszins bevredigende wijze opgelost.

Van de drie beenen bevindt er zich één in de meetvloeistof, de tweede in het met verzadigde KCl-oplossing gevulde vat I, waarin tevens de verzadigde kalomelelectrode is geplaatst, terwijl het derde been als afloopbuis dienst doet en met de kraan M gesloten kan

worden. Door middel van de kraan G kan het vat H zoowel met het rechter als met het linker deel van den hevel in verbinding worden gebracht. Voor het begin van de meting is de geheele hevel met gedestilleerd water gevuld, met uitzondering van het rechterbeen en het vat H. Nadat de hevel in het toestel is geplaatst, wordt G in zoodanige positie gedraaid, dat door zuigen bij H het rechterbeen en het vat H zelf met verzadigde KCl-oplossing worden gevuld. Nu wordt M geopend, terwijl tegelijkertijd ook G voorzichtig naar links wordt opengezet. De verzadigde KCl-oplossing vloeit nu door M en zoodra alle water tusschen G en M door KCl-oplossing is vervangen wordt G gesloten, terwijl M geopend blijft. De meetvloeistof uit A vult nu het rechter en middelste been van den hevel, waarna M gesloten wordt. Tenslotte wordt G nu nogmaals voorzichtig naar links geopend, waardoor de KCl-oplossing eveneens naar links vloeit tot halfweg de verwijding P. Als het grensvlak — dit is gemakkelijk waar te nemen, omdat aan de KCl-oplossing wat Ponceaurood is toegevoegd — dit punt bereikt heeft wordt G gesloten.

Bij elke pH-verandering van de meetvloeistof wordt M geopend, totdat het middelste- en linkerbeen van den hevel geheel met de nieuwe oplossing zijn gevuld, waarna met behulp van de kraan G het grensvlak weer tot halfweg de verwijding wordt gebracht. Steeds kan dus de nieuwe oplossing met een versch KCl-oppervlak in verbinding worden gebracht, zonder dat het toestel behoeft te worden geopend, KCl in de oplossing wordt gebracht of de concentratie van de meetoplossing op andere wijze verandering ondergaat.

De uitvoering van de meting geschiedt nu als volgt. Aan de meetvloeistof worden 1 of 2 cm³ van een 1 N-oplossing van de overeenkomstige base toegevoegd — aan b.v. een NaCl-oplossing dus NaOH — en zoolang waterstof ingeleid tot de waterstofelectrode een constante potentiaal oplevert. Nu wordt ook de potentiaal bepaald van de glaselectrode en deze metingen worden herhaald telkens nadat uit de microburet een zekere hoeveelheid 3 N-azijnzuur aan de meetvloeistof is toegevoegd. Uit de gevonden waarden voor de waterstofelectrode is de pH na elke zuurtoevoeging opnieuw te bepalen en men krijgt aldus het verband tusschen de pH en de potentiaal van de glaselectrode bij een bepaalde electrolytconcentratie. Door deze laatste te veranderen en de metingen met de nieuwe oplossing te herhalen kan men tenslotte over een groot pH-gebied en bij verschillende zoutconcentraties de potentiaal van de glaselectrode bepalen.

Als toe te voegen zuur hebben wij het azijnzuur gekozen, omdat hier bij het aequivalentiepunt de titratiecurve minder steil loopt en in dit gebied dus zoo noodig één of meer punten konden worden gemeten. Voor het bereiken van de lagere pH's hebben wij echter 3 N HCl gebruikt.

Om de concentratie aan kationen — andere dan H-ionen — tijdens een geheele reeks van metingen constant te houden hebben wij de meest alkalische oplossing het eerst gemeten en voor de verandering van de pH dus zuur toegevoegd. Den omgekeerden gang — uitgaande van de zure oplossing — hebben wij om deze reden niet toegepast.

In de tabellen 10-23 (pag. 34-40) zijn eenige resultaten, die wij hebben verkregen, samengevat.

De resultaten van electrode 22 met NaCl zijn in figuur 7 grafisch weergegeven.

Wat de reproduceerbaarheid van de beschreven proeven betreft kan worden opgemerkt, dat deze in het algemeen goed is te noemen, vooral in het neutrale en zure gebied. In het alkalische gebied komen vooral bij de lage zoutconcentraties grotere afwijkingen

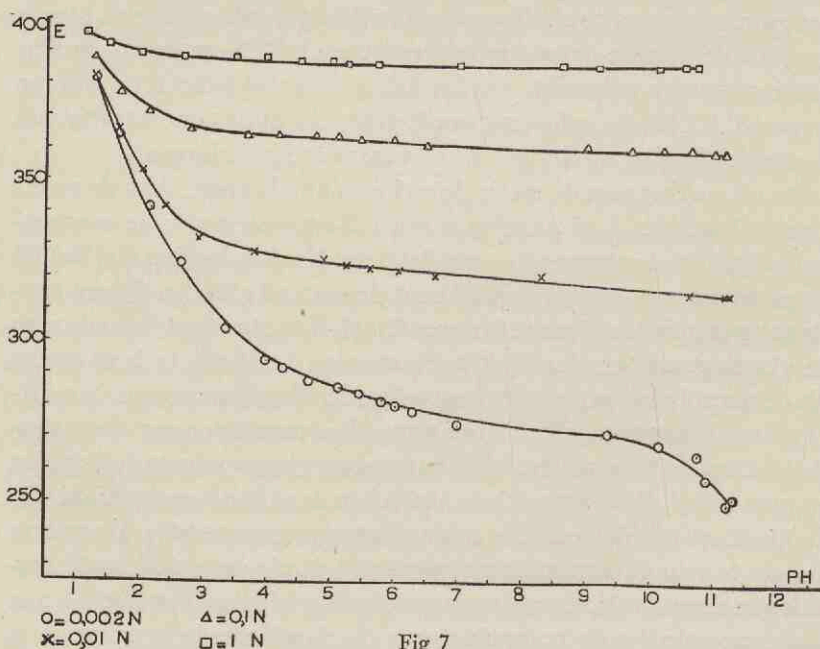


Fig 7

voor. Dit is in het bijzonder het geval in oplossingen die tweewaardige ionen bevatten, dus bij Ca en Ba. De potentiaalinstelling is hierbij vaak ook niet scherp. Wij hebben hierbij het oog op metingen aan eenzelfde electrode, want evenals bij het in het eerste hoofdstuk besproken onderzoek bleken ook nu elektroden voor te komen, die slechts een geringen invloed van de electrolytconcentratie te zien gaven. We hebben deze niet nader onderzocht en dus uitsluitend elektroden gebruikt, die een duidelijken invloed vertoonden.

Het algemeene verloop van de gevonden curven is voor alle onderzochte gevallen hetzelfde; in het lage pH-gebied treedt de waterstof-functie op, die bij stijgende pH geheel verdwijnt. De curve loopt hier vrijwel vlak. De andere kationen oefenen juist in dit gebied hun grooten invloed uit, die tot omstreeks 58 mV per 10-voudige verdunning voor een éénwaardig ion stijgen kan. Bij lage pH gaan de curven voor de verschillende zoutconcentraties in elkaar over.

Bijna steeds treedt er bij hooge pH een plotselinge daling op in de curve, die het meest tot uitdrukking komt bij de lage zoutconcentraties en minder wordt bij de hoogere. Deze daling kan veel sterker zijn dan 58 mV per pH-eenheid. Wij meenen dit verschijnsel te moeten toeschrijven aan den invloed van het anion in casu het acetaat-ion. Bij toevoeging van de eerste druppels azijnzuur zal immers de pH slechts zeer weinig veranderen, terwijl b.v. de Nacionenconcentratie constant is. De eenige verandering, die in de oplossing optreedt, is dus de relatief zeer groote verandering van de acetaationenconcentratie. Deze invloed zal in het anionenarm milieu van de geringe zoutconcentraties het duidelijkst tot uitdrukking moeten komen om bij de hoogere concentraties geheel te verdwijnen.

Deze feiten zijn te merkwaardiger, omdat vrijwel alle onderzoekers van meening zijn, dat de anionen zonder eenigen invloed op de potentiaal van de glaselectrode zouden zijn en het is blijkbaar alleen, doordat de proefcondities zoo extreem zijn gekozen, dat in ons geval deze invloed merkbaar is geworden. Het is trouwens in verband met het feit, dat onze glazen Al_2O_3 bevatten, dus positievere centra, niet onwaarschijnlijk, dat anionen aan de totstandkoming van de potentiaal meewerken, al zal deze invloed in het algemeen klein zijn. De uitwisselingscapaciteit voor anionen van Al_2O_3 -houdende mineralen is immers ook zeer klein t.o.v. die voor kationen.

Het is niet uitgesloten, dat de te groote, meer dan 58 mV bedragende potentiaalverandering bij 10-voudige concentratiever-

andering, die soms, speciaal bij K, te zien is, aan denzelfden invloed moet worden toegeschreven. De oplossing van dit soort vragen vereischt echter een systematisch onderzoek, dat wij hopen spoedig ter hand te kunnen nemen.

De bespreking van eenige nadere bijzonderheden van de gegeven resultaten willen we tot hoofdstuk V uitstellen, doch wel willen wij op deze plaats nog eenige uitkomsten vermelden, die wij aan electrolytmengsels hebben verkregen. Het betreft een reeks oriënteerende metingen, die wij aan een mengsel van K- en Ca-ionen met behulp van electrode 26 hebben uitgevoerd. (Tabel 24, pag. 40).

In fig. 8 zijn deze resultaten grafisch weergegeven. De curve voor 0.01 N CaCl_2 is getrokken door de punten vermeld in tabel 22 en tabel 24 (blz. 40).

Men kan nu bij verschillende pH een binair diagram opstellen, dat tot uitdrukking brengt in welke mate elk der beide componenten aan de potentiaal deelneemt. Voor $\text{pH} = 5$ is dit in fig. 9 weergegeven. Ook bij andere pH vindt men soortgelijke lijnen, waaruit blijkt, dat bij deze electrode de potentiaal in hoofdzaak wordt bepaald door de K-ionen. Van het op pag. 15 vermeldde verschijnsel,

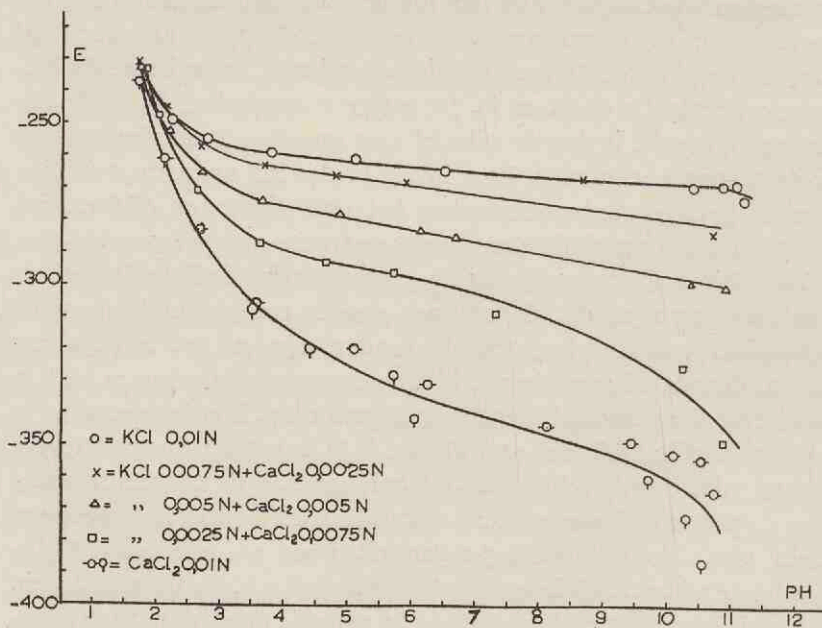


Fig. 8

dat Ca-ionen de toegankelijkheid van het electrodenoppervlak voor K-ionen bederven, is bij deze electrode niets te bemerken. Integendeel de Ca-ionen komen aan de potentiaal niet te pas, zoolang de K-ionen nog in voldoende hoeveelheid aanwezig zijn. Het Ca-ion is weliswaar tweewaardig, doch het is in gehydrateerden toestand ook

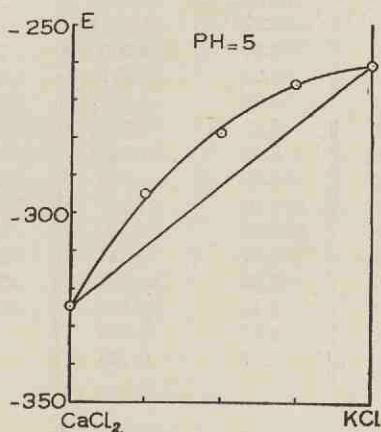


Fig. 9

grooter dan het K-ion en kan dus uit dien hoofde niet zoo dicht naderen aan een actieve plek van het oppervlak. Welke van deze beide factoren het winnen zal, de hoogere lading of de grootere omvang, zal van de gesteldheid van het oppervlak der electrode afhangen, waaruit naar onze meening het verschillend gedrag der afzonderlijke electroden moet worden verklaard. Doch ook over den invloed van electrolytmengsels zal eerst een nader en meer systematisch onderzoek opheldering kunnen geven.

TABEL 10

Electrode 22 met LiCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.20 | +259 | 10.85 | +296 | 10.24 | +334 |
| 11.09 | +261½ | 10.64 | +295 | 9.32 | +333 |
| 10.82 | +264½ | 10.27 | +297½ | 8.57 | +334 |
| 9.86 | +276 | 9.52 | +300 | 7.60 | +334 |
| 6.30 | +287 | 9.05 | +301 | 6.30 | +335 |
| 6.15 | +289 | 6.99 | +303½ | 5.69 | +337½ |
| 5.28 | +291 | 6.40 | +304½ | 5.18 | +338 |
| 4.76 | +295½ | 5.42 | +306½ | 4.76 | +339 |
| 4.39 | +297 | 4.98 | +308 | 4.43 | +339 |
| 4.00 | +299 | 4.60 | +310 | 4.06 | +340 |
| 2.95 | +312 | 4.27 | +310 | 3.61 | +341 |
| 2.23 | +339 | 3.77 | +311 | 2.76 | +345½ |
| 1.75 | +359 | 2.85 | +322 | 2.10 | +354 |
| 1.30 | +379 | 2.14 | +343 | 1.67 | +367 |
| | | 1.67 | +363 | 1.27 | +383 |
| | | 1.27 | +381 | | |

TABEL 11

Electrode 22 met NaCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | | 1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.31 | +252 | 11.25 | +315 | 11.17 | +359 | 10.72 | +386 |
| 11.22 | +250 | 11.17 | +315 | 11.02 | +359 | 10.54 | +386 |
| 10.89 | +258 | 10.60 | +315 | 10.63 | +360 | 10.12 | +385½ |
| 10.75 | +265 | 8.30 | +321 | 10.20 | +360 | 9.16 | +385½ |
| 10.17 | +268 | 6.65 | +321 | 9.70 | +360 | 8.62 | +386 |
| 9.37 | +272 | 6.08 | +322½ | 9.00 | +361 | 7.00 | +386 |
| 7.03 | +274 | 5.63 | +323 | 6.50 | +361 | 5.73 | +386 |
| 6.30 | +278½ | 5.25 | +324 | 5.98 | +363 | 5.25 | +386 |
| 6.09 | +280 | 4.90 | +326 | 5.46 | +363 | 5.02 | +387 |
| 5.84 | +282 | 3.81 | +328 | 5.10 | +363½ | 4.52 | +387 |
| 5.45 | +284 | 2.94 | +332 | 4.75 | +363½ | 3.97 | +388 |
| 5.13 | +286 | 2.40 | +342 | 4.17 | +364 | 3.50 | +388 |
| 4.67 | +288 | 2.05 | +353 | 3.68 | +364 | 2.67 | +388½ |
| 4.25 | +292 | 1.68 | +366 | 2.78 | +366 | 2.00 | +389½ |
| 3.99 | +294 | 1.29 | +382 | 2.11 | +371 | 1.50 | +392 |
| 3.38 | +304 | | | 1.67 | +377 | 1.12 | +395½ |
| 2.65 | +324½ | | | 1.28 | +387 | | |
| 2.15 | +342 | | | | | | |
| 1.67 | +364 | | | | | | |
| 1.29 | +381 | | | | | | |

TABEL 12

Electrode 22 met KCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.91 | +194 | 11.30 | +335 | 10.98 | +366 |
| 11.84 | +228 | 10.92 | +336 | 10.62 | +366 |
| 11.13 | +246 | 10.66 | +336½ | 9.26 | +365 |
| 7.49 | +250 | 9.80 | +336½ | 6.06 | +365 |
| 7.11 | +251 | 6.77 | +337 | 5.33 | +365 |
| 6.21 | +251 | 6.30 | +337 | 4.61 | +365 |
| 5.94 | +251½ | 5.52 | +337 | 4.07 | +365 |
| 5.58 | +253 | 5.12 | +337 | 3.61 | +365 |
| 4.62 | +259 | 4.68 | +338 | 2.74 | +365½ |
| 4.30 | +267 | 4.30 | +338 | 2.10 | +367 |
| 3.03 | +299 | 3.83 | +339 | 1.66 | +373 |
| 2.28 | +328 | 2.82 | +341 | 1.27 | +381 |
| 1.71 | +355 | 2.35 | +347 | | |
| 1.29 | +376 | 1.67 | +366 | | |
| | | 1.28 | +383 | | |

TABEL 13

Electrode 23 met NaCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.26 | +173 | 11.50 | +257 | 11.08 | +319 |
| 11.23 | +179 | 11.22 | +260 | 11.05 | +319 |
| 11.14 | +185 | 11.12 | +262 | 10.52 | +320 |
| 10.72 | +196 | 10.93 | +262½ | 6.12 | +320 |
| 10.54 | +200 | 10.67 | +264 | 5.03 | +320 |
| 10.04 | +206 | 10.14 | +265 | 4.10 | +320 |
| 7.55 | +210 | 9.58 | +265 | 3.64 | +320 |
| 6.80 | +211 | 8.68 | +265 | 2.82 | +322 |
| 6.30 | +214½ | 7.38 | +265 | 2.08 | +327½ |
| 5.43 | +216½ | 6.12 | +265 | 1.61 | +340 |
| 4.73 | +220 | 5.18 | +265 | 1.25 | +354 |
| 4.30 | +224 | 4.68 | +266 | | |
| 3.86 | +236 | 4.25 | +266 | | |
| 2.93 | +268 | 3.75 | +268 | | |
| 2.16 | +306 | 2.82 | +282 | | |
| 1.68 | +333 | 2.14 | +306 | | |
| 1.29 | +352 | 1.61 | +331 | | |
| | | 1.27 | +350 | | |

TABEL 14

Electrode 23 met KCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.50 | +165 | 11.13 | +259 | 10.98 | +339 |
| 11.36 | +169 | 11.05 | +260 | 10.66 | +339 |
| 11.34 | +176 | 10.87 | +261 | 8.73 | +339 |
| 11.02 | +188 | 10.55 | +262 | 6.05 | +339 |
| 8.87 | +196 | 9.67 | +263 | 4.50 | +339 |
| 6.68 | +200 | 9.24 | +263 | 4.05 | +340 |
| 6.13 | +202½ | 7.45 | +263 | 3.61 | +338 |
| 5.13 | +207 | 5.77 | +264 | 2.73 | +338 |
| 4.61 | +213 | 4.64 | +264 | 2.09 | +342 |
| 4.05 | +221 | 4.13 | +264½ | 1.66 | +347 |
| 2.93 | +253 | 3.75 | +266 | 1.27 | +353 |
| 2.18 | +290 | 3.11 | +278 | | |
| 1.70 | +314 | 2.55 | +300 | | |
| 1.29 | +336 | 1.65 | +322½ | | |
| | | 1.27 | +340 | | |

TABEL 15

Electrode 24 met NaCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.37 | +134 | 11.27 | +185 | 11.06 | +225 |
| 11.33 | +136½ | 11.07 | +188 | 10.89 | +229½ |
| 11.24 | +114½ | 10.72 | +190½ | 10.33 | +226 |
| 11.08 | +121½ | 10.19 | +192 | 9.66 | +226 |
| 10.92 | +126 | 9.72 | +192 | 7.72 | +216 |
| 10.56 | +131 | 9.32 | +199 | 6.73 | +230 |
| 9.92 | +136 | 7.46 | +199 | 5.78 | +218 |
| 7.43 | +143½ | 6.52 | +198 | 4.78 | +218 |
| 6.73 | +147 | 5.48 | +198 | 4.22 | +218 |
| 6.04 | +148 | 4.84 | +201 | 3.90 | +222½ |
| 5.65 | +148 | 4.31 | +199 | 2.86 | +225 |
| 5.02 | +167 | 3.83 | +199 | 2.18 | +231 |
| 4.43 | +172 | 3.23 | +207 | 1.65 | +241 |
| 3.96 | +179 | 2.19 | +226 | 1.28 | +257 |
| 2.93 | +203 | 1.73 | +252 | | |
| 2.22 | +229 | 1.29 | +268 | | |
| 1.70 | +255 | | | | |
| 1.29 | +273 | | | | |

TABEL 16

Electrode 24 met CaCl₂

| 0.001 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|------|-------|------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 10.79 | +111 | 10.94 | +142 | 10.58 | +160 |
| 10.73 | +103 | 10.75 | +142 | 10.30 | +155 |
| 10.38 | +105 | 10.40 | +146 | 9.81 | +160 |
| 10.20 | +110 | 10.16 | +140 | 8.58 | +156 |
| 9.72 | +114 | 9.96 | +143 | 7.80 | +155 |
| 9.02 | +115 | 9.66 | +141 | 7.06 | +160 |
| 6.57 | +117 | 9.08 | +148 | 6.32 | +157 |
| 5.78 | +117 | 6.99 | +139 | 5.21 | +162 |
| 5.00 | +113 | 6.05 | +145 | 4.60 | +161 |
| 4.32 | +105½ | 5.30 | +145 | 4.07 | +164 |
| 3.61 | +127 | 4.70 | +146 | 3.43 | +164 |
| 2.74 | +149 | 4.22 | +146 | 2.67 | +179 |
| 2.17 | +177 | 3.54 | +152 | 2.11 | +189 |
| 1.71 | +197½ | 2.70 | +168 | 1.66 | +213 |
| 1.29 | +218 | 2.16 | +189 | 1.27 | +232 |
| | | 1.65 | +216 | | |
| | | 1.28 | +237 | | |

TABEL 17

Electrode 24 met BaCl₂

| 0.001 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.01 | + 52 | 10.86 | + 96 | 10.55 | +146 |
| 10.89 | + 54 | 10.68 | + 99 | 10.47 | +142½ |
| 10.63 | + 60 | 10.18 | + 98 | 10.02 | +136 |
| 10.35 | + 60 | 8.20 | +106 | 9.55 | +137 |
| 9.97 | + 67½ | 6.83 | +105 | 8.83 | +140 |
| 9.65 | + 63 | 6.12 | +105 | 6.43 | +135 |
| 7.07 | + 72 | 5.25 | +104 | 5.35 | +143 |
| 6.26 | + 70½ | 4.65 | +111 | 4.57 | +143 |
| 5.45 | + 76½ | 4.22 | +107 | 4.06 | +147 |
| 4.82 | + 72 | 3.57 | +115 | 3.45 | +148 |
| 4.33 | + 78½ | 2.65 | +128 | 2.60 | +159 |
| 3.65 | + 81 | 2.10 | +157 | 2.08 | +174 |
| 2.69 | +112 | 1.85 | +175 | 1.66 | +193 |
| 2.26 | +130 | 1.28 | +199 | 1.28 | +209 |
| 1.80 | +157 | | | | |
| 1.30 | +171 | | | | |

TABEL 18

Electrode 25 met NaCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.19 | -385 | 11.35 | -381 | 11.22 | -321 |
| 10.92 | -376 | 11.20 | -285½ | 11.16 | -272 |
| 10.66 | -373 | 10.89 | -284 | 11.08 | -269 |
| 10.14 | -322 | 10.47 | -282 | 10.72 | -269 |
| 6.39 | -305 | 10.00 | -281½ | 10.01 | -267 |
| 6.13 | -305 | 9.70 | -281½ | 9.45 | -267 |
| 5.64 | -305 | 8.65 | -280 | 8.32 | -267 |
| 5.25 | -303 | 6.77 | -278 | 6.83 | -266 |
| 4.65 | -299 | 5.98 | -275½ | 5.56 | -264½ |
| 3.86 | -293½ | 5.31 | -275½ | 5.13 | -264 |
| 2.92 | -286 | 4.72 | -274½ | 4.58 | -263½ |
| 2.25 | -274 | 3.83 | -273 | 3.72 | -263½ |
| 1.71 | -258 | 2.86 | -272 | 2.65 | -261 |
| 1.29 | -244½ | 2.18 | -265 | 2.06 | -258 |
| | | 1.70 | -255 | 1.65 | -252½ |
| | | 1.28 | -243½ | 1.28 | -244½ |

TABEL 19

Electrode 25 met CaCl₂

| 0.001 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|--------|--------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.13 | (-313) | 10.98 | -286 | 11.08 | -271 |
| 10.94 | -318 | 10.75 | -285½ | 10.54 | -271 |
| 10.68 | -312 | 10.45 | -285½ | 10.18 | -269 |
| 5.38 | -299 | 9.98 | -289 | 9.85 | -269 |
| 4.68 | -298½ | 9.27 | -275 | 9.29 | -266 |
| 4.32 | -299½ | 7.23 | -286 | 8.75 | -265½ |
| 3.70 | -297 | 6.14 | -279 | 7.63 | -265 |
| 2.67 | -278 | 5.36 | -278 | 5.43 | -262 |
| 2.13 | -263 | 4.78 | -277 | 4.74 | -261 |
| 1.66 | -249½ | 4.23 | -276 | 4.10 | -260 |
| 1.29 | -237 | 3.55 | -269 | 3.46 | -259 |
| | | 2.56 | -265 | 2.67 | -257 |
| | | 2.08 | -258 | 2.08 | -253½ |
| | | 1.65 | -248 | 1.61 | -245½ |
| | | 1.29 | -238 | 1.27 | -237½ |

TABEL 20

Electrode 25 met BaCl₂

| 0.001 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.09 | -293 | 11.09 | -281 | 10.61 | -275 |
| 10.96 | -285 | 10.94 | -285 | 10.21 | -271 |
| 10.85 | -279 | 10.76 | -279 | 7.70 | -267 |
| 10.68 | -277 | 10.33 | -271 | 6.72 | -266 |
| 10.35 | -271½ | 9.94 | -267 | 5.63 | -266 |
| 9.50 | -268 | 9.51 | -265 | 4.57 | -264 |
| 6.47 | -264 | 7.05 | -263½ | 4.00 | -263 |
| 5.68 | -261½ | 5.74 | -262 | 3.38 | -262 |
| 4.98 | -260 | 5.20 | -261 | 2.66 | -261 |
| 4.38 | -260 | 4.40 | -262 | 2.09 | -256 |
| 3.65 | -264 | 3.63 | -261 | 1.65 | -249 |
| 2.73 | -264 | 2.64 | -260 | 1.28 | -239½ |
| 2.06 | -254 | 2.09 | -254½ | | |
| 1.65 | -245 | 1.65 | -245 | | |
| 1.28 | -224 | 1.28 | -234 | | |

TABEL 21

Electrode 26 met NaCl

| 0.002 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|------|--------|-------|-------|------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.32 | -381 | 11.32 | -289 | 11.01 | -254 |
| 11.28 | -379 | 11.05 | -295 | 10.50 | -251 |
| 11.17 | -373 | 10.71 | -288 | 8.94 | -251 |
| 11.03 | -358 | 9.95 | -287 | 7.57 | -249 |
| 10.62 | -346 | 6.28 | -285 | 4.90 | -242 |
| 10.33 | -338 | 5.62 | -289 | 3.71 | -242 |
| 9.92 | -331 | 4.94 | -287 | 2.75 | -240 |
| 7.63 | -315 | 3.86 | -284½ | 1.71 | -227 |
| 6.75 | -307 | 2.91 | -278 | | |
| 6.06 | -302 | 2.15 | -266 | | |
| 5.62 | -298 | 1.85 | -238 | | |
| 4.90 | -293 | | | | |
| 3.89 | -277 | | | | |
| 2.87 | -248 | | | | |
| 2.23 | -221 | | | | |
| 1.71 | -195 | | | | |

TABEL 22

Electrode 26 met CaCl₂

| 0.001 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|------|--------|------|-------|------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 10.98 | -417 | 10.80 | -387 | 10.58 | -349 |
| 10.67 | -401 | 10.30 | -373 | 10.02 | -332 |
| 9.99 | -375 | 9.70 | -361 | 9.42 | -324 |
| 6.80 | -362 | 6.06 | -342 | 6.55 | -311 |
| 6.02 | -354 | 5.21 | -328 | 5.02 | -300 |
| 3.68 | -324 | 4.41 | -320 | 3.43 | -288 |
| 2.73 | -290 | 3.51 | -308 | 2.58 | -270 |
| 2.19 | -267 | 2.65 | -283 | 2.07 | -250 |
| 1.68 | -243 | 2.10 | -260 | 1.61 | -226 |
| | | 1.67 | -237 | | |

TABEL 23

Electrode 26 met BaCl₂

| 0.001 N | | 0.01 N | | 0.1 N | |
|---------|--------|--------|-------|-------|------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 10.84 | -382 | 10.82 | -363 | 10.70 | -332 |
| 10.57 | -371 | 10.47 | -357 | 10.35 | -323 |
| 9.61 | (-363) | 8.63 | -327 | 8.47 | -300 |
| 6.38 | -332 | 5.23 | -305 | 5.98 | -286 |
| 5.29 | -325 | 4.38 | -296 | 4.56 | -278 |
| 4.61 | -317 | 3.46 | -284½ | 3.45 | -269 |
| 3.62 | -301 | 2.58 | -260 | 2.55 | -253 |
| 2.59 | -265 | 2.05 | -234 | 2.05 | -235 |
| 2.09 | -239 | 1.66 | -213 | 1.61 | -213 |
| 1.66 | -216 | | | | |

TABEL 24¹⁾*Electrode 26 met mengsels van KCl en CaCl₂*

| KCl 0.01 N | | KCl 0.0075 N + CaCl ₂ 0.0025 N | | KCl 0.005 N + CaCl ₂ 0.005 N | | KCl 0.0025 N + CaCl ₂ 0.0075 N | | CaCl ₂ 0.01 N | |
|------------|-------|---|------|---|-------|---|------|--------------------------|------|
| pH | mV | pH | mV | pH | mV | pH | mV | pH | mV |
| 11.16 | -274 | 10.71 | -284 | 10.92 | -301 | 10.86 | -349 | 10.73 | -365 |
| 11.05 | -269 | 8.67 | -267 | 10.36 | -300 | 10.23 | -326 | 10.52 | -355 |
| 10.85 | -269 | 5.90 | -268 | 6.66 | -285 | 7.31 | -309 | 10.10 | -353 |
| 10.38 | -270 | 4.80 | -266 | 6.11 | -283 | 5.72 | -296 | 9.44 | -349 |
| 6.51 | -265½ | 3.68 | -263 | 4.82 | -278 | 4.65 | -293 | 8.13 | -344 |
| 5.10 | -261 | 2.67 | -257 | 3.65 | -274 | 3.60 | -287 | 6.25 | -331 |
| 3.77 | -259 | 2.15 | -245 | 2.67 | -265 | 2.63 | -271 | 5.10 | -320 |
| 2.77 | -255 | 1.68 | -231 | 2.16 | -252½ | 2.09 | -248 | 3.55 | -306 |
| 2.22 | -249 | | | 1.68 | -233 | 1.66 | -233 | 2.70 | -284 |
| 1.68 | -230 | | | | | | | 2.12 | -261 |
| | | | | | | | | 1.68 | -237 |

¹⁾ De oplossing werd alkalisch gemaakt met KOH en Ca(OH)₂ in de verhouding waarin K en Ca ook in de oplossing voorkwamen.

THEORETISCH GEDEELTE

HOOFDSTUK IV

LITTERATUUROVERZICHT

Ondanks het groote aantal onderzoekingen, dat er over de glaselectrode is gepubliceerd en ondanks de vele suggesties, die ook in theoretisch opzicht zijn gedaan, is het op dit oogenblik nog niet mogelijk voor alle verschijnselen, die zich bij de glaselectrode voordoen een bevredigende verklaring te geven. In de inleiding hebben wij de hoofdmomenten uit de historische ontwikkeling kort weergegeven en wij willen thans de verschillende voorgestelde theorieën en inzichten wat nader bezien en met elkaar vergelijken, om daarna deze theoretische beschouwingen aan het door ons in de vorige hoofdstukken gegeven experimenteele materiaal te toetsen.

De eerste onderzoekers, die een quantitative theorie over de glaselectrode publiceerden, waren Haber en Klemensiewicz (1).¹⁾ Zij hadden gevonden, dat een glaselectrode zich als waterstofelectrode gedraagt bij verandering van de pH van de oplossing, waarin zij wordt geplaatst en zij geven een op thermodynamische overwegingen gebaseerde verklaring voor dit verschijnsel. Op grond nl. van de veronderstelling, dat het oppervlak van het glas in contact met een waterige oplossing gehydrateerd wordt en in deze gehydrateerde laag der H⁺-ionenconcentratie constant is, toonen zij aan, dat de glaselectrode als H-electrode moet fungeren.

Is in de gehydrateerde laag niet de H⁺-ionenconcentratie zelf constant, doch uitsluitend het product [H⁺] [OH⁻], dan blijkt een kleinere waarde van de $\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$ te moeten optreden.

Het is dus bij deze theorie het door het glasoppervlak opgenomen water, dat voor het electromotorisch gedrag aansprakelijk wordt gesteld.

In het licht van latere onderzoekingen gezien kan deze theorie bezwaarlijk als juist worden aanvaard, niet omdat zij thermodynamisch niet is verantwoord, doch omdat zij van vele, ten tijde van Haber en

¹⁾ Het oudste onderzoek is echter van M. Cremer (Z. f. Biologie 47, 562 (1906)).

Klemensiewicz nog onbekende verschijnselen geen voldoende verklaring vermag te geven. Het is duidelijk, dat de theorie in haar oorspronkelijken vorm niet in staat is rekenschap te geven van den invloed, die naar later is gebleken, ander kationen dan H^+ -ionen op de potentiaal van de glaselectrode uitoefenen. Het is ons niet bekend, dat pogingen zijn gedaan de oude theorie op breder basis te brengen, waardoor deze verschijnselen mede zouden kunnen worden verklaard, al zou men misschien in de theorie van Gross en Halpern, die wij nog zullen bespreken, zulk een poging kunnen zien. Deze kan dan echter niet als zeer geslaagd worden beschouwd.

Er kan voorts op grond van de theorie van Haber en Klemensiewicz moeilijk aannemelijk worden gemaakt, waarom een kwartselectrode, die, zooals bekend, weinig door water en chemicaliën wordt aangetast, in zulk een belangrijke mate, naar uit onderzoekingen van Lengyel (14) is gebleken, op de pH-verandering van de oplossing, waarin zij zich bevindt, reageert. Men zou integendeel, in tegenstelling tot de gemakkelijk aantastbare glassoorten, verwachten, dat de potentiaal van een kwartselectrode niet of zeer weinig door de pH-verandering van de oplossing zou worden beïnvloed.

In het jaar 1923 verschijnt de eerste publicatie van Horovitz (3a) gevolgd door verscheidene andere van hem en zijn medewerkers. In deze stukken worden experimenten beschreven met glaselectroden van verschillende samenstelling, die den belangrijken invloed doen zien van kationen als K, Na enz., die in het bijzonder bij moeilijk aantastbare glassoorten blijkt te kunnen optreden.

Horovitz meent uit zijn experimenten drie conclusies te kunnen trekken en wel:

- 1e Zachte, gemakkelijk aantastbare glassoorten vertoonen de waterstoffunctie.
- 2e Bij de moeilijk aantastbare glassoorten gedraagt het glas zich als een vast electrolyt, d.w.z. het reageert als omkeerbare electrode voor die ionen, die ook in het glas voorkomen, b.v. Na.
- 3e Dit glas kan ook als reversibele electrode werken voor ionen, die door het glasoppervlak kunnen worden geadsorbeerd (uitgewisseld), b.v. Ag.

In tusschengelegen gevallen zal een mengeselectrodefunctie kunnen ontstaan.

Tot een mathematische formulering van zijn experimenten komt Horovitz in zijn eerste reeks artikelen niet. Eerst in 1931 verschijnen twee publicaties (3f, 3g), waarin een mathematische uitdrukking wordt gegeven, die in staat zou zijn de waargenomen feiten te beschrijven.

Deze uitdrukking luidt:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{aK_H \frac{u_{Na}}{u_H}}{c_H + \frac{K_H u_{Na}}{K_{Na} u_H} c_{Na}} \quad (\text{IV, 1})$$

In deze formule, die opgeschreven is voor het geval H^+ - en Na^+ -ionen aan de totstandkoming van de potentiaal meewerken, stelt a voor het „aantal” beschikbare, voor uitwisseling vatbare plekken op het glasoppervlak, u_H en u_{Na} de bewegelijkheden van de H^+ - resp. de Na^+ -ionen in de vaste phase, terwijl K_H en K_{Na} integratieconstanten zijn, die de beteekenis van een Lösungstension hebben. Horovitz vermeldt uitdrukkelijk, dat zijn formule slechts geldt, indien de ionen in de vaste phase als onafhankelijk van elkaar kunnen worden beschouwd. Een afleiding voor de gevonden uitdrukking wordt niet gegeven, zoodat wij niet nader daarop zullen ingaan.

De onder 1 genoemde conclusie wordt door talloze latere onderzoekingen bevestigd en het is duidelijk, dat de derde conclusie in volledige overeenstemming is met de resultaten, die wij in het voorafgaande hebben medegedeeld. De tweede conclusie is echter naar onze meening onhoudbaar gebleken. Latere onderzoekingen hebben deze zienswijze niet kunnen bevestigen en ook ons eigen onderzoek levert geen enkel aanknoopingspunt voor deze opvatting op. Onze lithiumglazen zouden immers een uitgesproken Li-functie moeten vertoonen. Waar wij dit, zooals uit het op pag. 34 medegedeelde blijkt, hebben onderzocht, is zeker niet een bevoorrechte werking van Li-ionen gebleken, eerder het tegendeel.

Uit deze en andere (16) experimenteele gegevens blijkt, dat voor de verklaring van de verschijnselen, die bij de glaselectrode optreden, in elk geval slechts een klein, oppervlakkig deel van de electrode aan de totstandkoming van de potentiaal deelneemt. Het inwendige van de glasmasa reageert niet op concentratieveranderingen in de oplossing en een echte thermodynamische evenwichtstoestand tusschen de geheele glasphase en de vloeistofphase wordt

niet bereikt. Dit is ook, gezien de groote elektrische weerstand van glas, niet waarschijnlijk.

Eerst bij hogere temperaturen, waarbij de weerstand van het glas sterk afneemt (17), zal men van de instelling van een phasen-evenwicht kunnen gaan spreken. Inderdaad is dit door onderzoekingen van Lengyel en Sammt (18), die op grond van bovengaande beschouwingen werden ondernomen en die het electromotorisch gedrag van glaselectroden in een PbCl_2 -smelt, waaraan wisselende hoeveelheden van b.v. NaCl werden toegevoegd, hebben bestudeerd, zoo niet in elk opzicht bevestigd, dan toch in hooge mate waarschijnlijk gemaakt.

Uit het werk van Horovitz willen we dan ook alleen de conclusies 1 en 3 aanvaarden.

Hughes publiceert een reeks onderzoekingen (19), waarin hij als zijn meening te kennen geeft, dat de werking van de glaselectrode berust op het feit, dat er in de grenslaag van het glas bufferwerking optreedt. Elke glaselectrode wordt voor het gebruik geruimen tijd in aanraking gebracht met een zuuroplossing, waardoor een gedeelte van het Na- en Ca-silicaat in kiezelzuur wordt omgezet. In de grenslaag ontstaat er dus een mengsel van een zwak zuur en zouten van dat zuur, tezamen een buffermengsel vormend, dat een electrode doet ontstaan met een constante „Lösungstension” voor H. De afwijkingen, die Hughes in alkalisch gebied had geconstateerd en die bij een pH van omstreeks 9 beginnen op te treden, zouden samenhangen met het feit, dat de eerste dissociatie-constante van kiezelzuur bij omstreeks 10^{-9} ligt.

Het grootste bezwaar tegen deze opvatting bestaat wel daarin, dat het moeilijk is in te zien, waarom een buffermengsel juist in het gebied van zijn grootste bufferend vermogen als zoodanig zou falen en in zuur gebied, bij b.v. een pH van 2, in staat zou zijn een constante H-ionenconcentratie te handhaven.

Men dient voorts te overwegen, dat een bufferoplossing van constante H-ionenconcentratie eerst dan t.o.v. een aangrenzende oplossing van wisselende pH als waterstofelectrode met constante „Lösungstension” zal kunnen optreden en de potentiaal daarvan onafhankelijk kan zijn van andere in die oplossing zich bevindende ionen, als het grensvlak tusschen buffer en oplossing alleen kan worden overschreden door H^+ -ionen. Het antwoord op het waarom hiervan geeft Hughes niet en het feitelijke mechanisme van de

werking van de glaselectrode blijft dus buiten beschouwing. Tot een mathematische formuleering van zijn denkbeelden is hij dan ook niet gekomen.

Gross en Halpern (20) keeren tot op zekere hoogte terug tot de beschouwingwijze van Haber en Klemensiewicz. Zij beschouwen het glas van de electrode als een moeilijk oplosbaar uni-valent electrolyt MeS' , dat in de vloeistof, waarin zij geplaatst wordt, een verzadigde oplossing vormt. Omgekeerd vormt ook het water een verzadigde oplossing in het glas. Bij toevoeging van een zout, dat hetzelfde kation (Me) bevat (alleen dit vereenvoudigde geval wordt beschouwd), zal er een verdeling optreden van het toegevoegde zout over de beide fasen. Er wordt aangenomen, dat de verschillende evenwichten in de beide fasen beschreven kunnen worden met behulp van dissociatieconstanten en dat, voor wat betreft de verdeling van de ongesplitste componenten, de betrekking geldt:

$$c_g = Mc_o$$

c_g is de concentratie in de glasfase, c_o die in de oplossing, terwijl M een verdeelingsconstante voorstelt.

Gebruikmakende van de voorwaarde van electro-neutraliteit in de beide fasen kan een potentiaalformule worden afgeleid, die uiteindelijk in den volgenden vorm kan worden gebracht:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + b \frac{c_{Na}}{c_H} \right) c_H^2 + \text{const.} \quad (\text{IV, 2})$$

De constante b wordt bepaald door zekere dissociatieconstanten en verdeelingscoëfficiënten. Karakteristiek is de factor 2 in deze uitdrukking, die voor het overige identiek is met de formule van Horovitz en de nog te bespreken uitdrukkingen van Dole, met dien verstande, dat de constanten een verschillende physische beteekenis hebben.

De theorie heeft later weinig bijval gevonden, hoewel zij ook niet direct op haar theoretische gronden is bestreden. Zooals wij nog zullen zien, zijn door Dole experimenteele uitkomsten verkregen, die het mogelijk maken een keuze te doen tusschen de formule met en zonder de factor 2. Deze uitkomsten zijn niet bepaald ten gunste van de formule van Gross en Halpern uitgevallen al moet wellicht t.a.v. de resultaten van het onderzoek van Dole eenig voorbehoud worden gemaakt. Wij zullen nog aantoonen (pag. 63), dat

ook onze metingen ten gunste van de formule zonder 2 pleiten.

Door Quittner (21) is het geleidingsvermogen van glas nader onderzocht en hij is daarbij tot de conclusie gekomen, dat de elektrische geleiding in het glas van electrolytische natuur is en dus plaats vindt door ionen. Wanneer nu door een glaswand, die aan beide zijden met een electrolytoplossing in aanraking is, een spannings-verschil wordt aangelegd, zullen er aan de eene zijde ionen in het glas dringen en aan de andere zijde ionen vanuit het glas in de oplossing treden.

Vooraf uit de onderzoekingen, die in de tweede publicatie worden medegedeeld, blijkt, dat er een diepgaand parallellisme bestaat tusschen de mate, waarin de verschillende ionen in het glas kunnen „einwandern” en de electrodefunctie van het glas voor het betreffende ion. Quittner onderzocht nl. ook eenige glassoorten, die door Horovitz reeds op hun electromotorisch gedrag waren getoetst.

Er blijkt uit deze onderzoekingen duidelijk (hoewel het wensche-lijk ware geweest, dat de proeven over de geleiding gedaan zouden zijn aan dezelfde electrode, die ook electromotorisch was onderzocht), dat er een correlatie bestaat tusschen de bewegelijkheid van de ionen door het grensvlak en de electrode-eigenschappen (vgl. de formule van Horovitz).

Dole (4a) heeft aanvankelijk ook op grond van deze overwegingen zijn theorie voor de glaselectrode opgesteld. Hij neemt daarbij aan, dat de potentiaalsprong glas-oplossing met de „liquid junction”-potentiaalformule van Henderson-Planck is te beschrijven en hij komt daarbij tot de uitdrukking:

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_H + \frac{u_{Na}}{u_H} a'_{Na}}{a''_H} \quad (IV, 3)$$

u_{Na} en u_H stellen voor de bewegelijkheden van de Na^+ - resp. H^+ -ionen door het grensvlak, a'_{Na} en a'_H de activiteiten van de betreffende ionen in de oplossing en a''_H de activiteit van de H-ionen in de binnenvloeistof.

Dole verricht nauwkeurige metingen over de afwijkingen — door hem „errors” genoemd — die glaselectroden uit Corningglas 015 in alkalisch gebied vertoonen. Hij vergelijkt daartoe de potentiaal van de glaselectrode direct met die van de waterstofelectrode.

Zou het glas als ideale waterstofelectrode fungeren, dan zou daarvoor de formule

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H'}{a_H''} \quad (\text{IV, 4})$$

gelden en de afwijking wordt dus gegeven door:

$$\Delta E = E_g - E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H' + \frac{u_{Na}}{u_H} a_{Na}'}{a_H'} \quad (\text{IV, 5})$$

Deze uitdrukking kan worden omgewerkt tot den vorm

$$\log \left(e^{\frac{F\Delta E}{RT}} - 1 \right) = \log \frac{u_{Na}}{u_H} a_{Na}' - \log a_H' = \log B + \text{pH} \quad (\text{IV, 6})$$

waarbij B een constante is bij constante Na^+ -ionenconcentratie. Een rechte lijn met de helling 1 moet dus ontstaan, als de uit de meting te bepalen linkerzijde van de vergelijking wordt afgezet tegen de pH. De uitkomsten komen echter slechts in zooverre met de theorie overeen, dat weliswaar een rechte lijn ontstaat, doch dat de helling daarvan niet gelijk is aan 1.

De moeilijkheden, die uit de beschouwing vanuit het „bewegelijkheids“-standpunt aan den dag treden, zijn van dien aard, dat Dole er later de voorkeur aan heeft gegeven een andere beschouwingswijze toe te passen. In dit latere artikel (4c) werpt Dole zelf nog eenige bezwaren op tegen de „liquid junction“-theorie. De bewegelijkheid van het H^+ -ion zou 10^{11} maal zoo groot moeten zijn als die van alle andere ionen, terwijl bij een contact vloeistof-vloeistof moeilijk zou zijn in te zien, waarom negatieve ionen een bewegelijkheid 0 zouden moeten bezitten. Dit laatste bezwaar geldt ook voor de theorie van Gross en Halpern in zooverre deze niet in staat is rekenschap te geven van het feit, dat negatieve ionen de potentiaal van de glaselectrode, blijkens de experimenteele ervaring, niet beïnvloeden.

Met behulp van zijn nieuwe, op statistisch mechanischen grondslag gebaseerde en op de denkwijze van Gurney geïnspireerde beschouwing, verkrijgt Dole de volgende uitkomst:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{c_{Na}}{c_H} \frac{K_1}{K_2} \right) c_H + \frac{RT}{F} \ln K_2 \quad (\text{IV, 7})$$

Hierin stellen voor:

$$K_1 = \beta_{Na} e^{\frac{Q_{Na}}{kT}} \quad K_2 = \beta_H e^{\frac{Q_H}{kT}}$$

$$Q_H = U_H^{os} - U_H^{og} \quad Q_{Na} = U_{Na}^{os} - U_{Na}^{og}$$

U_H^{og} beteekent de energie van het laagste quantumniveau van het H^+ -ion op het glasoppervlak en U_H^{os} die in de oplossing; U_{Na}^{og} en U_{Na}^{os} zijn de overeenkomstige waarden voor het Na^+ -ion. β_{Na} en β_H zijn waarschijnlijkheidsfactoren, die gelijk aan 1 kunnen worden gesteld. De gegeven uitdrukking wordt afgeleid op grond van de veronderstelling, dat de verdeling van de oppervlakte-ionen over hun verschillende trillingsniveaux wordt gegeven door de Boltzmann-verdeling. Voor het overige verwijzen wij naar het origineel.

Het valt op, dat de nieuwe betrekking identiek is met de aanvankelijk door Dole gevonden formule (IV, 3), alleen hebben de in de vergelijking voorkomende constanten in beide gevallen een verschillende fysische beteekenis.

Ook uit (IV, 7) is een uitdrukking voor ΔE af te leiden, die er als volgt uitziet:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\beta_{Na}}{\beta_H} c_{Na} e^{\frac{Q_{Na} - Q_H}{kT}} + c_H \right) / c_H \quad (IV, 8)$$

Dole maakt aannemelijk, dat $Q_{Na} - Q_H$ niet constant is, doch afhankelijk van de pH zal zijn en hij stelt daarom

$$Q_{Na} - Q_H = -b\text{pH} \quad (IV, 8a)$$

Hij verkrijgt dan tenslotte:

$$\log \left(e^{\frac{F\Delta E}{RT}} - 1 \right) = \log c_{Na} + \left(1 - \frac{0,4343b}{RT} \right) \text{pH} \quad (IV, 9)$$

Het linkerlid van de vergelijking, afgezet tegen de pH, moet dus een rechte lijn opleveren met een helling, die kleiner is dan 1. Deze helling moet toenemen met toenemende temperatuur. Door Dole en Wiener (4d) zijn metingen gedaan over de temperatuurafhankelijkheid van de afwijkingen in alkalisch gebied en de uitkomsten bevestigen in zeer behoorlijke mate de geldigheid van de betrekking (IV, 9), zooals uit Tabel 25 moge blijken.

TABEL 25

Vergelijking van de berekende en waargenomen waarden van ΔE in mV bij 50°C (naar Dole en Wiener)

| pH | Oplossing 1 N Li^+ | | | Oplossing 1 N Na^+ | | |
|------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | $\Delta E_{\text{waarg.}}$ | $\Delta E_{\text{ber. (Dole)}}$ | $\Delta E_{\text{ber. (G\&H)}}$ | $\Delta E_{\text{waarg.}}$ | $\Delta E_{\text{ber. (Dole)}}$ | $\Delta E_{\text{ber. (G\&H)}}$ |
| 9.0 | — | — | — | 7.1 | 14.9 | 3.2 |
| 9.5 | 8.0 | 6.8 | 1.1 | 12.9 | 23.3 | 5.4 |
| 10.0 | 17.2 | 13.7 | 1.6 | 25.4 | 36.6 | 10.0 |
| 10.5 | 30.1 | 23.4 | 4.6 | 39.0 | 50.5 | 16.0 |
| 11.0 | 46.0 | 39.8 | 9.8 | 58.5 | 65.2 | 23.9 |
| 11.5 | 67.5 | 59.3 | 18.6 | 75.5 | 81.0 | 34.2 |
| 12.0 | 97.5 | 80.0 | 31.4 | 104.4 | 101.5 | 48,7 |
| 12.5 | 125.0 | 102.4 | 53.6 | | | |

In de vierde en zevende kolom zijn hierin ook de waarden opgegeven zooals die berekend worden uit de theorie van Gross en Halpern. De superioriteit van de formule van Dole is hier evident.

Ook door Gardiner en Sanders (22) zijn metingen verricht over de temperatuurafhankelijkheid van ΔE en wel tot 100°C toe. (De hoogste temperatuur, waarbij door Dole en Wiener werd onderzocht, bedroeg 50°C). Zij constateerden eveneens, dat de afwijkingen des te grooter waren — dat wil ook zeggen bij lagere pH beginnen op te treden — naarmate de temperatuur hooger en de Na-ionenconcentratie in de oplossing grooter is. Qualitatief is dit in overeenstemming met de theorie van Dole, doch quantitatief blijken theorie en experiment niet volledig met elkaar overeen te stemmen. Er moet hierbij wellicht niet uit het oog worden verloren, dat bij hogere temperaturen en vooral in alkalisch gebied irreversibele processen zich kunnen gaan afspelen, waarmee de theorie geen rekening heeft kunnen houden. MacInnes en Belcher (23) doen ook directe vergelijkende metingen in alkalisch gebied. Zij aanvaarden de uitwisselingshypothese, doch verklaren de afwijkingen voor niet reproduceerbaar, zelfs bij gewone temperatuur. Het valt niet te ontkennen, dat Corningglas 015, waarmee al deze experimenten zijn uitgevoerd, door zijn gemakkelijke aantastbaarheid voor dit soort proeven bij uitstek ongeschikt moet worden geacht. Voor de practische pH-meting met de glaselectrode zijn deze resultaten natuurlijk wel van beteekenis.

Ook Ssokoloff en Passynsky (11) hebben vergelijkende metingen met de waterstofelectrode in alkalisch gebied uitgevoerd en wel met glaselectroden, die naast CaO en SiO_2 resp. K_2O , Na_2O en Li_2O

bevatten. Het blijkt, dat in de gegeven volgorde de afwijkingen bij hooger pH beginnen op te treden en dat in de oplossing het grootste ion (K) de kleinste afwijkingen, het kleinste ion (Li) de grootste afwijkingen veroorzaakt. De verkregen uitkomsten kunnen echter door Gabbard en Dole (4e), voor zoover die het Li-glas betreffen, niet bevestigd worden.

Haugaard (16) meent eveneens de resultaten van zijn vergelijkende metingen kwalitatief door de ruimtelijke verhoudingen (ionenradii) te kunnen interpreteren.

Dit waren de belangrijkste onderzoeken aan elektroden uit zacht glas over de afwijkingen van het gedrag als waterstofelektrode in alkalisch gebied. We willen ervan afzien de afwijkingen te bespreken, die bij deze elektroden in zeer zuur gebied optreden (24), in de eerste plaats omdat deze betrekkelijk weinig zijn onderzocht en verder omdat zij voor de theorie niet van groot belang zijn.

Hoewel veel minder dan zacht glas zijn ook andere glassoorten op hun electromotorische eigenschappen onderzocht. Wij hebben daarvan de onderzoeken van Horovitz reeds vermeld, doch deze werden uitgevoerd aan glassoorten uit den handel, waarvan de samenstelling slechts bij benadering bekend was.

Als eersten hebben de russische onderzoekers Evstropjew en Sujkovskaja (25) verschillende glassoorten van eenvoudige samenstelling bestudeerd. Zij gebruikten bij hun onderzoek de electrometrische titreermethode, een experimenteele methodiek, die ook vooral door Haber en Klemensiewicz en door Horovitz is toegepast. Hierbij gaat men na, hoe de potentiaal van de glaselektrode verandert bij titreeren van een zuur met een alkali-oplossing, beide van bekende sterkte. Het potentiaalverschil tusschen begin en eindpunt van deze titratie heeft voor de waterstofelektrode een bepaalde waarde en de curve, die hierbij verkregen wordt, een bepaalde bilogarithmischen vorm. Vindt men bij een glaselektrode, een ander (steeds een kleiner) potentiaalverschil en/of een anderen vorm van de curve, dan wijst dit erop, dat de betreffende elektrode niet of slechts in beperkte mate als waterstofelektrode fungeert.

Uit het onderzoek van Evstropjew en Sujkovskaja blijkt nu, dat glazen, die Na_2O en/of K_2O naast SiO_2 bevatten, benevens zulke waarin hiernaast hetzij BaO , MgO of PbO aanwezig is, zich als waterstofelektrode gedragen of daarvan slechts onbetekenend afwijken. Die glazen echter, die bovendien ZnO , Al_2O_3 of B_2O_3 be-

vatten, geven een veel geringer potentiaalverandering te zien dan met die van de waterstofelectrode overeenkomt.

De beide auteurs interpreteren hun uitkomsten als volgt.

Aangenomen mag worden, dat de potentiaal van de glaselectrode bepaald wordt door de formule:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_w}{c_o} + K \quad (\text{IV, 10})$$

waarbij c_w de concentratie van de H^+ -ionen in de grenslaag c_o , die in de oplossing voorstelt. K is een constante, die van de hoedanigheid van de electrode afhangt.

Bij zachte glassoorten is c_o blijkbaar constant of nagenoeg constant, terwijl bij de afwijkende glassoorten deze grootte verandert met de H^+ -ionenconcentratie in de oplossing.

Er wordt nu ondersteld dat het verband tusschen c_w en de H^+ -ionenconcentratie in de oplossing bepaald wordt door de adsorptieisotherm van Freundlich.

$$c_w = kc_o^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV, 11})$$

waaruit voor het potentiaalverschil van de glaselectrode in twee verschillende oplossingen met een H -ionenconcentratie van resp. c_1 en c_2 volgt.

$$E_1 - E_2 = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{IV, 12})$$

Dit beteekent dus een kleiner potentiaalverschil dan met de waterstofelectrode overeenkomt. Het artikel van de russische onderzoekers geeft slechts een beschouwing over de door hen verkregen resultaten. Deze resultaten zelf worden niet of zeer summier medegedeeld, zoodat wij daarop ook niet nader kunnen ingaan. Het feit echter, dat eenzelfde glas, naar uit ons onderzoek is gebleken, in zuur gebied als een waterstofelectrode werkt en in alkalisch gebied als zoodanig faalt, is onmogelijk met de adsorptieisotherm van Freundlich te verklaren.

Veel systematischer van opzet en uitwerking is een onderzoek van Lengyel en Blum, dat in 1934 werd gepubliceerd (6).

Deze auteurs geven een volledige beschrijving van de resultaten, die zij bij hun onderzoek aan verschillende glassoorten hebben verkregen.

Ook zij komen tot de conclusie, dat naast SiO_2 , het Na_2O -, K_2O -

en CaO-gehalte binnen wijde grenzen gevarieerd kan worden, zonder dat dit op de waterstoffunctie van de electrode in belangrijke mate van invloed is. Het toevoegen van Al_2O_3 of B_2O_3 doet echter electrode-eigenschappen van geheel anderen aard ontstaan, eigenschappen, die in elk opzicht kunnen worden vergeleken met die welke wij bij onze elektroden hebben waargenomen. Zonder hierop dieper in te gaan spreken zij als hun meening uit, dat dit verschillend gedrag moet samenhangen met de fijnere structuur van het glas. Zij aanvaarden het structuurbeeld zooals dat door Zachariasen is beschreven (13), waarbij Al_2O_3 en B_2O_3 als bouwstenen van het kiezelskelet worden opgevat — als glasvormers dienst doen — terwijl ionen als Na, K, Ca enz. een plaats vinden in de toevallige holten van dit ruimtelijke netwerk.

Nicolisky en Tolmatschewa hebben eveneens metingen aan elektroden van verschillende samenstelling verricht, doch deze zijn in een voor ons ontoegankelijk tijdschrift gepubliceerd. Voor zoover uit de betreffende referaten is na te gaan zijn ook deze experimenten een bevestiging van die van Lengyel en Blum en dus ook in overeenstemming met onze waarnemingen. De theoretische beschouwingen van Nicolisky zijn echter wel toegankelijk (26) en, omdat onze eigen inzichten over de glaselectrode nauw met die van Nicolisky samenhangen, willen wij hierop tenslotte nog wat nader ingaan.

We voeren de volgende benamingen in voor verschillende grootheden van het kation van type i in de oplossing.

$\bar{\mu}_i$ = electrochemische potentiaal.

μ_i = chemische potentiaal.

μ_i^0 = chemische potentiaal van het betreffende ion in een bepaalden standaardtoestand.

a_i = activiteit.

f_i = activiteits-coëfficiënt.

φ = elektrische potentiaal van de oplossing.

Dezelfde symbolen, doch met een accent betreffen de overeenkomstige grootheden in de grenslaag.

Verder is F Faraday, z_i de valentie van het ion van type i en $\psi = \varphi' - \varphi$ het electrisch potentiaalverschil tusschen glasphase en oplossing.

N_0 is de totale concentratie van de H^+ - en Na^+ -ionen in de actieve

glaslaag. N_{H^+} en N_{Na^+} de afzonderlijke concentraties (mol. fracties) van de ionen in deze laag.

Volgens Guggenheim mag men opschrijven

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (\text{IV, 13})$$

en
$$\bar{\mu}'_i = \mu'_i + z_i F \varphi'$$

Er is voor beide ionen (Na^+ en H^+) slechts dan thermodynamisch evenwicht, wanneer hun beider electrochemische potentialen in de beide fasen gelijk zijn.

Dus
$$\bar{\mu}'_{H^+} = \bar{\mu}_{H^+} \quad (\text{IV, 14})$$

en
$$\bar{\mu}'_{Na^+} = \bar{\mu}_{Na^+} \quad (\text{IV, 15})$$

Uit (IV, 13), (IV, 14) en (IV, 15) volgt

$$F\varphi = F(\varphi' - \varphi) = \mu_{H^+} - \mu'_{H^+} = \mu_{Na^+} - \mu'_{Na^+} \quad (\text{IV, 16})$$

Nu is echter
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{IV, 17})$$

en
$$\mu'_i = \mu'_i{}^0 + RT \ln a'_i \quad (\text{IV, 18})$$

Uit (IV, 16), (IV, 17) en (IV, 18) leidt men af

$$RT \ln \frac{a_{H^+} \cdot a'_{Na^+}}{a'_{H^+} \cdot a_{Na^+}} = \mu_{H^+}{}^0 - \mu'_{H^+}{}^0 + \mu_{Na^+}{}^0 - \mu'_{Na^+}{}^0 = RT \ln K$$

waarin

$$K = e^{\frac{\mu_{H^+}{}^0 - \mu'_{H^+}{}^0 + \mu_{Na^+}{}^0 - \mu'_{Na^+}{}^0}{RT}} = \text{const.} \quad (\text{IV, 19})$$

(bij constante temperatuur en druk).

De uitdrukking

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a'_{Na^+}}{a'_{H^+} \cdot a_{Na^+}} \quad (\text{IV, 20})$$

betekent niet anders dan de toepassing van de wet van de massa-werking op de heterogene evenwichtsreactie:



Uit (IV, 16) en (IV, 17) kan worden afgeleid:

$$\varphi = \frac{\mu_{H^+}{}^0 - \mu'_{H^+}{}^0}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a'_{H^+}} \quad (\text{IV, 21})$$

Nicol'sky elimineert nu op de volgende wijze a'_{H+}

$$N_0 = N_{H+} + N_{Na+} \quad (IV, 22)$$

Uit (IV, 20) en (IV, 22) wordt verkregen

$$\frac{a'_{Na+}}{a'_{H+}} = \frac{N_0 - N_{H+}}{a'_{H+}} f'_{Na+} = \frac{N_0 f'_{Na+}}{a'_{H+}} - \frac{f'_{Na+}}{f'_{H+}} = K \frac{a_{Na+}}{a_{H+}}$$

of

$$\frac{a_{H+}}{a'_{H+}} = \frac{K a_{Na+} + \frac{f'_{Na+}}{f'_{H+}} a_{H+}}{N_0 f'_{Na+}} \quad (IV, 23)$$

Vergelijking (IV, 21) kan nu geschreven worden

$$\psi = \frac{\mu_{H+}^0 - \mu_{H+}^0}{F} - \frac{RT}{F} \ln N_0 + \frac{RT}{F} \ln (K a_{Na+} + a_{H+})$$

of

$$\psi = \psi_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(1 + K \frac{a_{Na+}}{a_{H+}} \right) a_H \quad (IV, 24)$$

indien de activiteitscoëfficiënten gelijk aan 1 worden gesteld. Wij komen in hoofdstuk V nog nader op deze beschouwing terug.

Schrijven we de vergelijkingen, die de verschillende auteurs voor de potentiaal van de glaselectrode hebben verkregen, nog eenmaal te samen op.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{K_H \mu_{Na} c_{Na}}{K_{Na} \mu_H c_H} \right) c_H + \text{const. (Horovitz)}$$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + b \frac{c_{Na}}{c_H} \right) c_H^2 + \text{const. (Gross en Halpern)}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{\mu_{Na} c_{Na}}{\mu_H c_H} \right) c_H + \text{const. (Dole I)}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{K_1 c_{Na}}{K_2 c_H} \right) c_H + \text{const. (Dole II)}$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + K \frac{c_{Na}}{c_H} \right) c_H + \text{const. (Nicol'sky)}$$

Wij zien hieruit, dat behalve de factor 2 bij Gross en Halpern alle uitkomsten aan elkaar gelijk zijn met dien verstande, dat de constanten een verschillende physische beteekenis hebben.

Voor wat betreft de afwijkingen van het gedrag als waterstof-electrode wordt in alle gevallen — wederom met uitzondering van

Gross en Halpern — gevonden, dat $\log (e^{\frac{F\Delta E}{RT}} - 1)$ afgezet tegen de pH een rechte lijn moet opleveren met een helling van 1. Wij zagen reeds, dat deze helling bij de glaselectrode uit Corningglas 015 niet wordt gevonden. Bij Gross en Halpern moet een lijn van dezelfde eigenschappen worden verkregen als $\log (e^{\frac{2F\Delta E}{RT}} - 1)$ tegen de pH wordt afgezet.

Wij zullen in hoofdstuk V aantonen, dat de formules zonder de factor 2 uitstekend in staat zijn onze resultaten te beschrijven. Er ontstaan rechte lijnen met een helling van 1. In het gebied van de lagere pH treden echter afwijkingen van het rechtlijnig verband op.

Het valt niet te ontkennen, dat de formule van Nicolsky is afgeleid op grond van het allereenvoudigste beginsel, nl. het algemeen aanvaarde principe van de wet van de massawerking en de constante in zijn betrekking heeft dan ook de meest doorzichtige beteekenis. Wij zullen in het volgende hoofdstuk eveneens de wet van de massawerking als uitgangspunt van onze beschouwingen kiezen, doch door een eenigszins gewijzigde toepassing ervan, laten

zien, dat de lijn, die verkregen wordt door $\log (e^{\frac{F\Delta E}{RT}} - 1)$ af te zetten tegen de pH, in het zure gebied een afwijking moet krijgen. Het zal dan tevens blijken, dat de gewone glaselectrode uit Corningglas 015 zeer ongeschikt is voor het toetsen van dit soort beschouwingen. De theoretische helling van 1 is daarbij eerst te verwachten bij extreem hoge — niet realiseerbare — pH-waarden.

HOOFDSTUK V

INTERPRETATIE VAN DE EXPERIMENTELE RESULTATEN

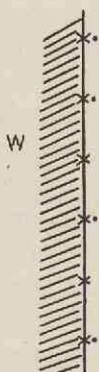


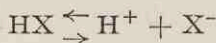
Fig. 10

Beschouwen we (fig. 10) een vaste wand W , bestaande uit een zwak zuur HX , die geplaatst is in een waterige oplossing, waarvan de H -ionenconcentratie gelijk is aan $[H^+]$. In deze oplossing bevinden zich geen andere kationen. Op het oppervlak zijn per cm^2 een aantal roosterpunten aanwezig, waaraan H^+ -ionen kunnen worden gebonden. Naarmate het zuur zwakker of sterker is zullen er gemiddeld meer of minder van deze punten met H verzadigd zijn. Laten er per eenheid van oppervlak zooveel punten aanwezig zijn, dat er bij maximale bezetting A gr. ionen H kunnen worden gebonden. In een gegeven toestand zij dit aantal $[HX]$, terwijl de onbezette plaatsen door $[X^-]$ worden aangegeven.

Wij kunnen nu opschrijven

$$A = [X^-] + [HX] \quad (V, 1)$$

Bij verandering van de H^+ -ionenconcentratie zal de dissociatie van het zuur veranderen en wij passen nu op het systeem



de wet van de massawerking toe.

$$K_1 = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad (V, 2)$$

of

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[X^-]}{[HX]}$$

of

$$\frac{K_1 + [H^+]}{[X^-] + [HX]} = \frac{[H^+]}{[HX]} \quad (V, 3)$$

Uit (V, 1) en (V, 3) volgt:

$$[\text{HX}] = \frac{\frac{A}{K_1} [\text{H}^+]}{1 + \frac{1}{K_1} [\text{H}^+]}$$

Noemen wij verder

$$K'_1 = \frac{1}{K_1} \quad (\text{V, 4})$$

dan vinden we:

$$[\text{HX}] = \frac{K'_1 A [\text{H}^+]}{1 + K'_1 [\text{H}^+]} \quad (\text{V, 5})$$

Wij beschouwen nu $[\text{HX}]$ als de hoeveelheid door den wand ge-adsorbeerde H-ionen; wij hebben feitelijk niet anders gedaan dan de adsorptieisotherm van Langmuir afgeleid.

Passen wij op den potentiaalsprong tusschen de — nu als electrode gedachten — wand en de oplossing de formule van Nernst toe

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{C} \quad (\text{V, 6})$$

en vullen wij voor C — d.i. de concentratie van de H^+ -ionen aan de electrode — de waarde in, die wij in (V, 5) voor $[\text{HX}]$ hebben verkregen, dan vinden wij:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{K'_1 A [\text{H}^+]} (1 + K'_1 [\text{H}^+])$$

of

$$E = \frac{RT}{F} \ln (1 + K'_1 [\text{H}^+]) - \frac{RT}{F} \ln K'_1 A \quad (\text{V, 7})$$

Omdat, zooals wij hebben gezien, het actieve deel van een glaselectrode door de voorbehandeling met water of zuur overgaat in een kiezelzuurlaag, zal bovenstaande vergelijking (V, 7) ook van toepassing zijn op de potentiaal van de glaselectrode.

Het valt op, dat volgens deze formule de glaselectrode strikt genomen nimmer als waterstofelectrode zal werken. Alleen bij die pH-waarden, waarbij 1 te verwaarlozen is t.o.v. $K'_1 [\text{H}^+]$, zal zulks het geval zijn. De formule gaat dan immers over in

$$E = \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}} + \text{const.}$$

De waterstoffunctie zal bij des te hooger pH behouden blijven naarmate K_1' grooter d.w.z. het zuur zwakker zal zijn. Indien voor K_1' een bedrag van omstreeks 10^9 of 10^{10} wordt aangenomen — een waarde, die overeenkomt met die, welke voor de eerste dissociatieconstante van kiezelzuur wordt aangenomen — dan moeten bij de glaselectrode uit Corningglas 015 afwijkingen van de waterstoffunctie beginnen op te treden bij een pH van $\pm 8-9$. Dit is, zooals wij hebben gezien, inderdaad het geval en er bestaat dus wel degelijk een samenhang tusschen de waarde van de eerste dissociatieconstante van kiezelzuur en de pH, waarbij afwijkingen van de waterstoffunctie merkbaar worden, al is deze samenhang van geheel anderen aard dan door Hughes (zie pag. 44) werd vermoed.

De glaselectrode uit Corningglas 015 toch is niet geschikt om de juistheid van formule (V, 7) te toetsen. Bij de afleiding ervan hebben wij immers verondersteld, dat er behalve H^+ -ionen geen andere kationen in de oplossing tegenwoordig zouden zijn en, zou de dissociatieconstante van kiezelzuur, zooals wij die hier hebben opgevat, inderdaad 10^{-9} of nog kleiner zijn, dan kan men de voor de toetsing van vergelijking (V, 7) benodigde hooge pH-waarden alleen bereiken door tevens andere kationen in de oplossing te brengen. Wij hebben daarom geprobeerd ook stearine- en laurinezuurmembranen te onderzoeken, doch deze proeven moeten als mislukt worden beschouwd. De weerstand van deze, noodzakelijkerwijze vrij dikke membranen, bleek voor de door ons gebruikte apparatuur te groot te zijn. Nadat de elektroden eenigen tijd (b.v. 24 uur) in de oplossing hadden gestaan, konden wel metingen worden gedaan, doch de gemeten potentiaal bleek nu het karakter van een diffusiepotentiaal te hebben. Blijkbaar hadden binnen- en buitenvloeistof van de elektrode door de poriën van de vaste massa contact met elkaar verkregen. Wij willen op deze voor ons doel mislukte experimenten hier niet verder ingaan en de gegeven betrekking ook zonder experimenteele toetsing aanvaarden.

Men kan deze „zuur“-electrode ook van uit een ander gezichtspunt bezien en zeggen, dat zij zich gedraagt als waterstofelectrode van niet constante „Lösungstension“. Dat deze „Lösungstension“ bij toenemende pH steeds minder constant zal zijn, is begrijpelijk, indien men bedenkt, dat daarbij steeds meer H^+ -ionen van het oppervlak zullen afdissocieeren en de voorraad dus steeds meer zal afnemen. De physische beteekenis van de l in de formule is op deze

wijze ook gemakkelijk te doorzien. Toch vindt men dezen gedachten-gang in de litteratuur niet nader geformuleerd. Bij alle op pag. 54 vermelde uitdrukkingen voor de potentiaal van de glaselectrode ontstaat er bij $c_{\text{Na}} = 0$ zonder meer de zuivere waterstoffunctie.

Wij willen nu laten zien hoe, voortbouwende op de gegeven beschouwingswijze, een uitdrukking is af te leiden voor de potentiaal van de glaselectrode in het geval twee of meer ionen in de oplossing aanwezig zijn.

Wij zullen onze beschouwingen aan de op pag. 53 gegeven formule (IV, 21) aanknoopen, die door Nicolsky zeer algemeen is afgeleid en die, voorzoover de glaselectrode met de oplossing, waarin zij zich bevindt, als een in thermodynamisch evenwicht verkeerend systeem kan worden opgevat — wij lieten op pag. 44 zien, dat dit slechts tot op zekere hoogte het geval is — van algemeene geldigheid is.

Deze formule luidde:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}} + \text{const.} \quad (\text{V, 9})$$

Wanneer als tweede ion het Na-ion optreedt kan men natuurlijk ook afleiden

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a'_{\text{Na}^+}} + \text{const.}^1 \quad (\text{V 10}),$$

en het heeft geen zin te twisten over de vraag, welk ion bij aanwezigheid van 2 kationen de potentiaal van de glaselectrode bepaalt. (zie hiervoor ook L. W. Janssen, Diss. Utrecht 1933, pag. 142).

Het gaat er dus om de verhouding $\frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}}$ d.i. in de door ons gebruikte symbolen de verhouding $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{HX}]}$ te berekenen.

Er heerschen thans 2 evenwichtsvoorwaarden:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \quad (\text{V, 11})$$

$$K_2 = \frac{[\text{Na}^+][\text{X}^-]}{[\text{NaX}]} \quad (\text{V, 12})^1$$

Wij willen er in dit verband op wijzen, dat de verhoudingen bij de oppervlakte-dissociatie blijkbaar eenigszins anders zijn — gunstiger voor de hier gegeven beschouwingswijze — dan bij de dissociatie in ware oplossing, in het bijzonder wat die van het NaX betreft. Men neemt in ware oplossing in zulk een geval volledige dissociatie aan. Dit kan echter in ons geval blijkens het feit, dat de potentiaal van de elektrode zoozeer door de Na^+ -ionenconcentratie in de oplossing wordt beheerscht en er dus een zeer belangrijke Na^+ -ionenadsorptie aan het glasoppervlak moet plaats hebben, geenszins juist zijn. Wij moeten derhalvo een betrekkelijk geringe dissociatie, ook van het NaX, aannemen.

Verder is nu

$$A = [X^-] + [NaX] + [HX] \quad (V, 13)$$

Noemen we

$$K'_1 = \frac{1}{K_1} \quad (V, 14)$$

$$K'_2 = \frac{1}{K_2} \quad (V, 15)$$

dan volgt uit (V, 11)

$$[X^-] = \frac{[HX]}{K'_1 [H^+]} \quad (V, 16)$$

uit (V, 12)

$$[NaX] = [Na^+] [X^-] K'_2 \quad (V, 17)$$

of gezien (V, 16)

$$[NaX] = \frac{[Na^+] [HX] K'_2}{K'_1 [H^+]} \quad (V, 18)$$

(V, 16) en (V, 18) ingevuld in (V, 13) levert op:

$$A = \frac{[HX]}{K'_1 [H^+]} + \frac{[Na^+] [HX] K'_2}{K'_1 [H^+]} + [HX]$$

of

$$[HX] = \frac{K'_1 [H^+] A}{1 + K'_1 [H^+] + K'_2 [Na^+]} \quad (V, 19)$$

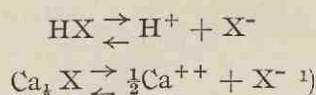
Dit, ingevuld in (V, 9), geeft:

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln (1 + K'_1 [H^+] + K'_2 [Na^+]) + \text{const.}^{II} \quad (V, 20)$$

waarbij de constante afhangt van de hoedanigheid van het electrodeoppervlak en het electrodemateriaal.

Vergelijken wij deze formule met die van Nicolsky ((IV, 24, pag. 54), dan blijkt, dat zij daarmee niet identiek is. Dit vindt zijn oorzaak daarin, dat Nicolsky aanneemt, dat een bepaalde actieve plek op het glasoppervlak ook altijd verzadigd is, hetzij met Na, hetzij met H, terwijl wij ook het bestaan van een gemiddeld aantal niet verzadigde plekken voor waarschijnlijk houden. Wij zien ook, dat bij $[Na^+] = 0$ de vergelijking (V, 20) overgaat in (V, 7), terwijl de formule van Nicolsky in dat geval een electrode met de zuivere waterstoffunctie doet ontstaan.

Voor tweewaardige ionen hebben we te rekenen met de evenwichten



Bij inachtneming van de voorwaarden:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{1}{K'_1} \quad (\text{V}, 21)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Ca}^{++}]_2[\text{X}^-]}{[\text{Ca}_2\text{X}]} = \frac{1}{K'_3} \quad (\text{V}, 22)$$

leiden we op volkomen analoge wijze af:

$$[\text{HX}] = \frac{K'_1 A [\text{H}^+]}{1 + K'_1 [\text{H}^+] + K'_3 \sqrt{[\text{Ca}^{++}]}}$$

en voor de potentiaal:

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln (1 + K'_1 [\text{H}^+] + K'_3 \sqrt{[\text{Ca}^{++}]}) + \text{const.}^{\text{III}} \quad (\text{V}, 24)$$

Voor het geval 3 ionen in de oplossing aanwezig zijn, b.v. H-, Na- en Ca-ionen, vinden wij

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln (1 + K'_1 [\text{H}^+] + K'_2 [\text{Na}^+] + K'_3 \sqrt{[\text{Ca}^{++}]}) + \text{const.}^{\text{IV}} \quad (\text{V}, 24a)$$

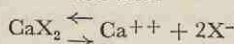
of in het algemeen wanneer verschillende ionen A, B, C enz. resp. a-, b-, c-waardig zich in de oplossing bevinden wordt de potentiaal van de glaselectrode voorgesteld door

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln (1 + K'_1 \sqrt{[\text{A}]} + K'_2 \sqrt{[\text{B}]} + K'_3 \sqrt{[\text{C}]} + \dots) + \text{const.}^{\text{V}} \quad (\text{V}, 24b)$$

Beschouwen wij thans de afwijkingen die de glaselectrode vertoont van het gedrag als ideale waterstofelectrode. Voor deze laatste geldt:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \text{const.}^{\text{VI}} \quad (\text{V}, 25)$$

¹⁾ Het evenwicht opgeschreven in den vorm



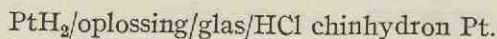
leidt tot complicaties in de berekening tengevolge van het feit, dat $[\text{X}^-]$ in de formule voor K_3 in het kwadraat voorkomt.

Met den gegeven vorm zijn deze moeilijkheden te vermijden.

Uit (V, 20) en (V, 25) volgt:

$$E_g - E_H = \Delta E' = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{1}{K'_1 [H^+]} + \frac{K'_2 [Na^+]}{K'_1 [H^+]} \right) + \text{const. VII} \quad (\text{V, 26})$$

Deze formule geeft dus de E.M.K. weer van de cel:



in afhankelijkheid van de pH en de Na-ionenconcentratie van de oplossing. Zoolang de glaselectrode zich als een ideale waterstofelectrode gedraagt, zal de E.M.K. van deze cel een constante waarde bezitten (const. VII uit (V, 26)). ¹⁾ De curve, die ontstaat door $\Delta E'$ af te zetten tegen de pH, zal echter van het rechtlijnig verloop, evenwijdig aan de pH-as, gaan afwijken, zoo-

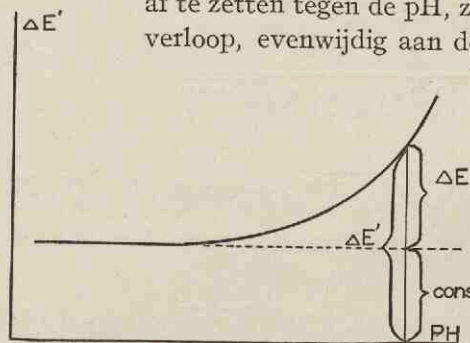


Fig. 11

dra dit niet meer het geval is. ΔE , de grootte die door Dole „error” wordt genoemd en die een maat is voor de afwijking van het gedrag als ideale waterstofelectrode, wordt voor de betreffende pH gegeven door het verschil van de bij die pH gemeten

E.M.K. van bovengenoemde cel met die, welke deze bezit als de glaselectrode eveneens als waterstofelectrode werkt (fig. 11). Wordt ΔE op deze wijze gedefinieerd, dan valt uit (V, 26) de constante weg en we vinden:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{1}{K'_1 [H^+]} + \frac{K'_2 [Na^+]}{K'_1 [H^+]} \right) \quad (\text{V, 27})$$

of

$$e^{\frac{F\Delta E}{RT}} - 1 = \frac{1 + K'_2 [Na^+]}{K'_1} \frac{1}{[H^+]}$$

¹⁾ Dit is als volgt in te zien:

$$\Delta E' = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + K'_1 [H^+] + K'_2 [Na^+] \right) \frac{1}{K'_1 [H^+]} + \text{const. VII}$$

In het geval de glaselectrode als waterstofelectrode werkt is $1 + K'_2 [Na^+]$ te verwaarlozen t.o.v. $K'_1 [H^+]$. Men krijgt dan:

$$\Delta E' = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_1 [H^+]}{K'_1 [H^+]} + \text{const. VII} = \text{const. VII.}$$

waaruit volgt:

$$\log \left(e^{\frac{F\Delta E}{RT}} - 1 \right) = D = \log B + \text{pH} \quad (\text{V, 28})$$

waarin

$$B = \frac{1 + K'_2 [\text{Na}^+]}{K'_1} \quad (\text{V, 29})$$

een constante bij constante Na-ionenconcentratie.

Voor het tweewaardige Ca-ion vinden we op analoge wijze eveneens vergelijking (V, 28) doch in plaats van (V, 29) komt nu:

$$B = \frac{1 + K'_3 \sqrt{[\text{Ca}^{++}]}}{K'_1} \quad (\text{V, 30})$$

In de tabellen 26–36 (pag. 70–80) zijn de bovenbeschreven berekeningen uitgevoerd voor de resultaten, die wij met eenige elektroden hebben verkregen. De figuren 12 en 13 geven voor twee gevallen de uitkomsten dezer berekeningen gratisch weer.

Het dient te worden vermeld, dat onze glaselectroden in het onderzochte pH-gebied zelden de zuivere waterstoffunctie bereikten. Daartoe zouden we bij nog lagere pH hebben moeten meten, wat echter bezwaarlijk is in verband met de diffusiepotentiaal. Weliswaar wordt deze als geheel genomen geëlimineerd, doordat zij zowel bij de glaselectrode als bij de waterstofelectrode in de meting begrepen is, doch bij de bepaling van de pH, waarbij alleen de waterstofelectrode wordt beschouwd, speelt zij een rol. Wij hebben dus moeten extrapoleren (zie tabellen 26–36) en dit brengt vanzelfsprekend onzekerheden met zich mee, doch de algemeene zin van de verkregen uitkomsten zal daardoor — mede omdat de extrapolaties slechts eenige mV bedragen — niet in belangrijke mate worden beïnvloed.

Uit de fig. 12 en 13 blijkt, dat met groote benadering de theoretisch te verwachten curven ontstaan, rechte lijnen met een helling, die vrijwel gelijk is aan 1. De stippellijn in fig. 12 geeft het verband

aan tusschen $\log \left(e^{\frac{2F\Delta E}{RT}} - 1 \right)$ en de pH. Deze lijn moet volgens de theorie van Gross en Halpern een rechte zijn, eveneens met een helling van 1. Ten duidelijkste blijkt hieruit, dat de volgens onze theorie berekende curven veel beter aan de gestelde eischen voldoen dan die volgens de theorie van Gross en Halpern.

Bij lage pH treden afwijkingen van het rechtlijnig verloop op

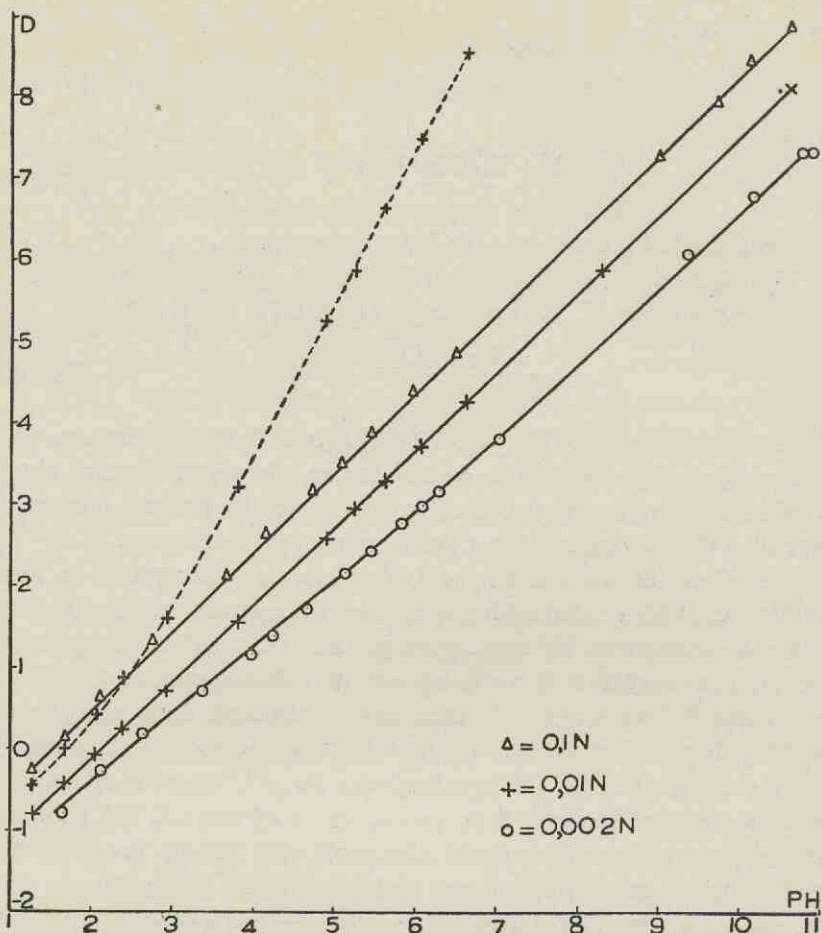


Fig. 12 Electrode 22 met NaCl

(in de figuren 12 en 13 toevallig niet zeer uitgesproken). De helling van de lijn wordt minder en, zou men hier alleen een klein pH-gebied met groote nauwkeurigheid onderzoeken, dan zou men gemakkelijk curven kunnen krijgen, rechte lijnen voorstellend met een helling kleiner dan 1. Bij de gewone glaselectrode, waar de „error” bij hooge pH begint, heeft men om practische redenen slechts zulk een klein pH-gebied beschikbaar en men kan hier dus op grond van bovengenoemde overwegingen verwachten, dat

in het onderzochte gebied de curven, die ontstaan door $\log \left(e^{\frac{F}{RT}E} - 1 \right)$

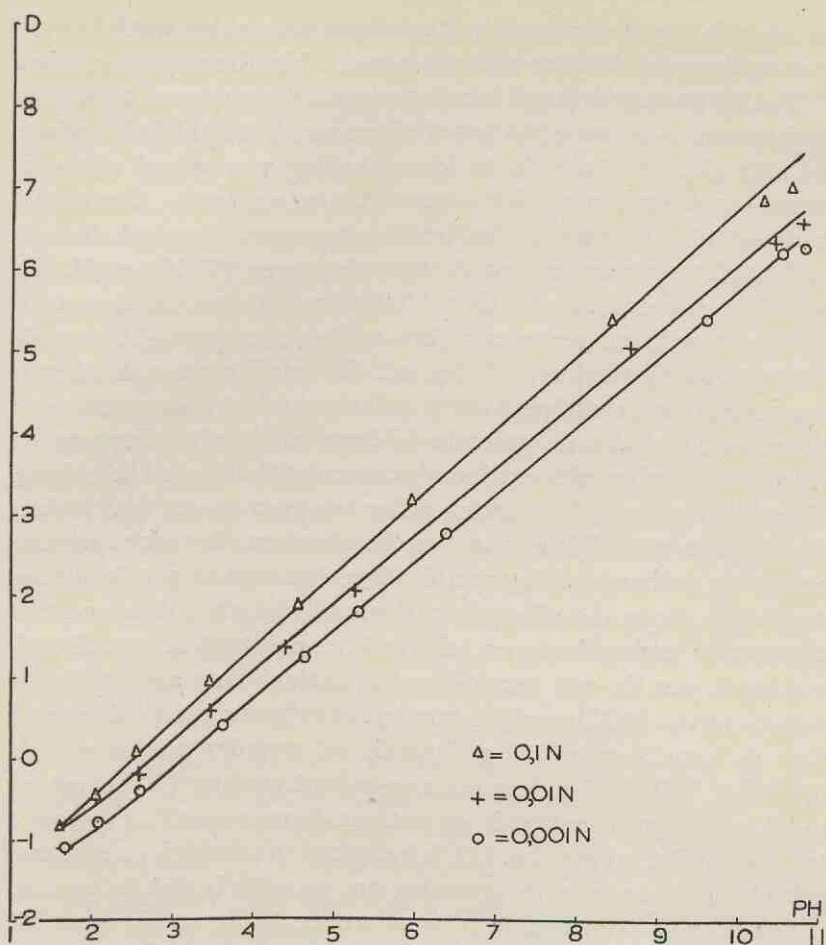


Fig. 13 Electrode 26 met BaCl_2

af te zetten tegen de pH, vrijwel rechte lijnen zullen voorstellen met een helling kleiner dan 1. Wij hebben gezien, dat dit uit de proeven van Dole inderdaad te voorschijn komt; hij onderzocht a.h.w. slechts het uiterste linkergedeelte van onze curven. Om de resultaten van zijn proeven in overeenstemming met de theorie te brengen moet Dole geheel willekeurige onderstellingen maken (zie (IV, 8a,) pag. 48). In 1939, nadat de theorie van Nicolsky was verschenen, is Dole tot het inzicht gekomen (27), dat zijn eigen statistische theorie naar vorm en inhoud direct te vergelijken is met die van Nicolsky en dat zijn (Dole's) theorie feitelijk ook neer-

komt op de toepassing van de wet van de massawerking, wat bij de vrij gecompliceerde afleiding niet zoo gemakkelijk direct is te doorzien.

Het ligt nu voor de hand het niet overeenstemmen van theorie en experiment — in ons geval het afwijken van het rechtlijnig verloop bij lage pH, bij Dole de te kleine helling van geheel zijn curven — te zoeken in het feit, dat wij ten onrechte de „dissociatieconstanten” als constant hebben aangenomen. Speciaal de veronderstelling, vastgelegd in de formuleeringen (V, 12) en (V, 22), waarbij ook voor de zouten de geldigheid van de wet van de massawerking wordt aangenomen, lijken op het eerste gezicht, met de overeenkomstige bekende feiten uit de driedimensionale chemie voor oogen, aan ernstigen twijfel onderhevig. Het is dan ook zeker te verwachten, dat de grootste bijdrage in de afwijking van de theorie zal worden geleverd door de concentratieafhankelijkheid van K_2 en K_3 ; in eerste benadering zullen we geen groote fout maken door K_1 als werkelijk constant te beschouwen. Beperken wij ons echter tot de beschouwing van één lijn, dan zijn de proefcondities daarbij zoodanig, dat alleen de pH verandert, terwijl de concentraties van de andere kationen, als Na b.v., constant blijven. De afwijkingen van de wet van de massawerking, voor zoover die de dissociatie van NaX betreffen, worden dus vrijwel uitsluitend bepaald door de variatie van $[X^-]$ gedurende het zuurder worden van de oplossing. ¹⁾ Wij willen hiermee zeggen, dat zoolang $[X^-]$ constant of bij benadering constant is, de wet van de massawerking ook voor het zout strikt zal opgaan. Dit is het geval in alkalisch en neutraal gebied. Eerst wanneer de oplossing nog zuurder begint te worden, zullen door de toenemende H^+ -ionenconcentratie steeds meer X^- plekken door H worden bezet, waardoor er voor de Na^+ -ionen steeds minder beschikbaar zijn. Eerst hier zal men mogen verwachten, dat afwijkingen van het theoretisch verloop merkbaar zullen worden.

Beschouwen we nogmaals vergelijking (V, 28). Het blijkt dat bij afnemende pH $\log(e^{\frac{F}{RT}} - 1)$ positiever (groter) wordt dan volgens de theorie wordt verlangd. Dit is alleen mogelijk als bij kleiner wordende pH B niet langer constant is, doch toeneemt. Dit betekent echter volgens (V, 29), dat K_2' moet toenemen d.w.z. K_2 moet afnemen, omdat we aannemen dat K_1' constant blijft. Zal ook

¹⁾ Wij zien af van eventueele activiteitsbeïnvloeding van de Na^+ -ionen in de oplossing door de pH-verandering.

K'_1 bij afnemende pH toenemen, dan kunnen we de geheele afwijking van het theoretisch verloop zien als de combinatie van de afwijking van de wet van de massawerking van NaX en HX, waarbij die van het NaX, zooals te verwachten was, blijkt te overheerschen.

Zoolang wij niet in staat zijn voor de componenten van de „oppervlaktedissociatie” activiteitscoëfficiënten in te voeren, zal het niet mogelijk zijn de afwijkingen van theorie en experiment quantitatief te interpreteren. ¹⁾ Omgekeerd is het niet uitgesloten, dat door nauwkeurige metingen, iets naders hieromtrent experimenteel kan worden afgeleid. Wij willen er in verband hiermede nog op wijzen, dat eenerzijds de groote mathematische gevoeligheid van de curve in dit gebied daarbij een voordeel is, anderzijds de door ons uitgeoefende extrapolaties juist in dit gebied voor dit doel onzekerheden met zich meebrengen. Het is daarom ons plan ook glaselectroden van samenstelling I, waarbij door het geringere Al_2O_3 -gehalte verwacht mag worden, dat bij hoogere pH de zuivere waterstof-functie zal worden bereikt, nauwkeurig te onderzoeken. Hierbij zal het, naar wij verwachten, mogelijk zijn op volkomen exacte wijze de theorie aan het experiment te toetsen.

Uit vergelijking (V, 28) volgt, dat bij $\log(e^{\frac{F\Delta E}{RT}} - 1) = 0 \log B = -pH$. In Tabel 37 (pag. 81) zijn voor eenige ionen de waarden van B, die grafisch uit de curven zijn bepaald, weergegeven.

Nemen we wederom in eerste instantie aan dat K'_1 werkelijk constant is, dan is volgens (V, 29) bij vergelijking van verschillende zoutoplossingen van gelijke concentratie de waarde van B een maat voor K'_2 bij de éénwaardige en voor K'_3 bij de tweewaardige ionen. Uit de gegevens van Tabel 37 kunnen we afleiden, dat $K'_{2Li} < K'_{2Na} < K'_{2K}$ of $K_{2Li} > K_{2Na} > K_{2K}$. Dat wil zeggen, dat K-ionen gemakkelijker aan het glasoppervlak worden geadsorbeerd dan Na-ionen en deze weer gemakkelijker dan Li-ionen (wij zien af van de onbeteekenende binnen de proeffout vallende afwijking bij Li in 0.01 N-oplossing). De lyotrope reeks komt op fraaie wijze voor den dag, zooals men dat ook met de bekende resultaten van uit- en inwisselingsproeven aan verschillende permutieten voor oogen, zou

¹⁾ Bij het Corningglas 015 waar de ionenbezetting in de grenslaag zooveel dichter is, mag men om deze reden een veel grootere afwijking van theorie en experiment verwachten. Ditis, zooals wij hebben gezien, uit de proeven van Dole inderdaad gebleken.

verwachten. Ook hierbij wisselt het Li-ion het gemakkelijkst uit en het moeilijkst in.

Op geheel dezelfde wijze komt bij de tweewaardige ionen de lyotrope reeks voor den dag. Het Ba-ion wordt sterker gebonden dan het Ca-ion. De dissociatieconstanten voor de één- en tweewaardige ionen kunnen evenwel niet zonder meer met elkaar vergeleken worden.

Het feit, dat de waarde van B voor de bivalente ionen zooveel kleiner is dan voor de monovalente, beteekent echter niet, dat de eerste minder sterk gebonden zouden worden dan de laatste. Dit zou trouwens in strijd zijn met alle ervaringen betreffende de adsorptie van één- en tweewaardige ionen. Uit de volgende redeneering moge blijken, dat, hoewel B voor tweewaardige ionen kleiner is dan voor eenwaardige, toch de binding van de eerste aan het glasoppervlak sterker is. Een vergelijkbare maat voor deze binding vindt men in den dissociatiegraad van het „oppervlakte“-zout (MeX), waaronder we willen verstaan de verhouding van het aantal plekken, die in een gegeven toestand vrij zijn, tot het totale aantal voor dat ion in aanmerking komende plaatsen.

In het geval, dat we de dissociatie van NaX beschouwen, dus:

$$\alpha_1 = \frac{[X^-]}{[X^-] + [NaX]}$$

Lossen wij hieruit NaX op, dan vinden wij:

$$NaX = \frac{(1 - \alpha_1) [X^-]}{\alpha_1}$$

Dit ingevuld in de formule

$$K_2 = \frac{[Na^+] [X^-]}{[NaX]}$$

geeft

$$K_2 = \frac{[Na^+] \alpha_1}{(1 - \alpha_1)} \quad (V, 31)$$

Dezelfde bewerking voor het Ca₄X uitgevoerd levert op:

$$\alpha_2 = \frac{[X^-]}{[X^-] + [Ca_4X]} \quad \text{of} \quad [Ca_4X] = \frac{(1 - \alpha_2) [X^-]}{\alpha_2}$$

Dit ingevuld in de vergelijking

$$K_3 = \frac{\sqrt{[Ca^{++}] [X^-]}}{[Ca_4X]}$$

geeft

$$K_3 = \frac{\sqrt{[Ca^{++}] \alpha_2}}{1 - \alpha_2} \quad (V, 32)$$

Uit de in Tabel 37 gegeven waarden voor B is met behulp van (V, 29) en (V, 30) K'₂ en K'₃, dus ook K₂ en K₃ te berekenen, indien K'₁ bekend is. Zooals wij nog zullen zien is daarvoor een waarde van omstreeks 10⁺³ aan te nemen.

Vergelijken wij nu voor b.v. Electrode 24 de waarden van B voor 0.01 N NaCl met die van 0.01 N CaCl₂, dan vinden wij voor K'₂ en K'₃ resp. 400 en 140 of voor K₂ en K₃ resp. 0.0025 en 0.007.

Deze bedragen ingevuld in (V, 31) en (V, 32) geven voor $\alpha_1 = 0.20$ en voor $\alpha_2 = 0.09$. De dissociatiegraad van het Ca_4X blijkt dus kleiner te zijn dan van het NaX en dit ondanks het feit, dat de Ca^{++} -ionenconcentratie slechts de helft is van de Na^+ -ionenconcentratie in de overeenkomstige oplossing. Wij hebben de concentraties immers in normaliteiten uitgedrukt.

Wij willen erop wijzen, dat deze gegevens verkregen werden door telkens slechts één lijn te beschouwen en zooals wij hebben aangetoond zijn de afwijkingen van de wet van de massawerking dus op deze gegevens niet of vrijwel niet van invloed.

Anders is het gesteld, wanneer we K_1 en K_2 willen berekenen uit de waarden, die wij voor B bij b.v. NaCl 0.01 N en 0.1 N hebben verkregen. Verlijking (V, 29) levert ons daarvoor de mogelijkheid, doch er is daarbij te bedenken, dat wij, alzo doende, ook de wet van de massawerking van toepassing verklaren op de dissociatie van NaX als de Na^+ -ionenconcentratie in de buitenoplossing verandert. Dit is, in analogie met wat thans bekend is over het dissociatie-evenwicht van zouten in oplossing, zeker niet gerechtvaardigd. Wij mogen dan ook deze berekeningen uitvoerende niet verwachten, dat de waarden, die we voor K_1 vinden uit de waarnemingen in verschillende zoutoplossingen aan dezelfde electrode, aan elkaar gelijk zijn, omdat voor elk zout K_2 op specifieke wijze van de concentratie afhankelijk is. Wij hebben toch, om althans een denkbeeld te krijgen van de grootte orde van K_1 , voor eenige gevallen deze berekeningen uitgevoerd. Voor de éénwaardige ionen vinden we voor K_1' -waarden van 263 tot 583, voor de tweewaardige, waarbij K_3 natuurlijk op geheel andere wijze specifiek met de concentratie van het betreffende ion verandert, waarden van 867 tot 5938. Wij mogen dus zeggen, dat K_1 voor dit speciale glas een waarde heeft van omstreeks 10^{-3} . Voor Corningglas 015 zal deze K_1 omstreeks 10^{-9} zijn.

De vraag op welke wijze de invoering van Al_2O_3 in het kiezel-skelet van het glas in zulk een belangrijke mate de dissociatieconstante van het „glaszuur” beïnvloedt, is vooralsnog niet op afdoende wijze te beantwoorden. Wij willen ons daarom voorloopig houden aan de kwalitatieve beschouwing, die wij op pag. 16 gaven en niet het gebied der zuivere speculatie betreden. Zonder eenigen twijfel zal een onderzoek aan Al_2O_3 -electroden, dat wij spoedig hopen ter hand te kunnen nemen, hieromtrent nadere opheldering kunnen verschaffen.

TABEL 26

Electrode 22 met LiCl

| pH | Glaselectr. | H ₂ -electr. | E. M. K. | ΔE | D |
|----------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------|
| <i>0.002 N</i> | | | | | |
| 11.20 | +259 | -897 | 1156 | 456 | 7.714 |
| 11.09 | +261 $\frac{1}{2}$ | -891 | 1152 $\frac{1}{2}$ | 452 $\frac{1}{2}$ | 7.655 |
| 10.82 | +264 $\frac{1}{2}$ | -875 | 1139 $\frac{1}{2}$ | 439 $\frac{1}{2}$ | 7.435 |
| 9.86 | +267 | -820 | 1096 | 396 | 6.699 |
| 6.30 | +287 | -614 | 901 | 201 | 3.400 |
| 6.15 | +289 | -606 | 895 | 195 | 3.298 |
| 5.28 | +291 | -556 | 847 | 147 | 2.485 |
| 4.76 | +295 $\frac{1}{2}$ | -526 | 821 $\frac{1}{2}$ | 121 $\frac{1}{2}$ | 2.052 |
| 4.39 | +297 | -503 | 800 | 100 | 1.683 |
| 4.00 | +299 | -482 | 781 | 81 | 1.351 |
| 2.95 | +312 | -421 | 733 | 33 | 0.418 |
| 2.23 | +339 | -379 | 718 | 18 | 0.007 |
| 1.75 | +359 | -352 | 711 | 11 | -0.272 |
| 1.30 | +379 | -328 | 707 | 7 | -0.504 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 10.85 | +296 | -877 | 1173 | 476 | 8.052 |
| 10.64 | +295 | -865 | 1160 | 463 | 7.832 |
| 10.27 | +297 $\frac{1}{2}$ | -843 | 1140 $\frac{1}{2}$ | 443 $\frac{1}{2}$ | 7.502 |
| 9.52 | +300 | -800 | 1100 | 403 | 6.817 |
| 9.05 | +301 | -772 | 1073 | 376 | 6.360 |
| 6.99 | +303 $\frac{1}{2}$ | -653 | 956 $\frac{1}{2}$ | 259 $\frac{1}{2}$ | 4.390 |
| 6.40 | +304 $\frac{1}{2}$ | -620 | 924 $\frac{1}{2}$ | 227 $\frac{1}{2}$ | 3.848 |
| 5.42 | +306 $\frac{1}{2}$ | -564 | 870 $\frac{1}{2}$ | 173 $\frac{1}{2}$ | 2.934 |
| 4.98 | +308 | -538 | 846 | 149 | 2.519 |
| 4.60 | +310 | -516 | 826 | 129 | 2.179 |
| 4.27 | +310 | -497 | 807 | 110 | 1.855 |
| 3.77 | +311 | -468 | 774 | 82 | 1.369 |
| 2.85 | +322 | -415 | 737 | 40 | 0.574 |
| 2.14 | +343 | -373 | 716 | 19 | 0.040 |
| 1.67 | +363 | -345 | 708 | 11 | -0.272 |
| 1.27 | +381 | -323 | 704 | 7 | -0.504 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 10.24 | +334 | -870 | 1204 | 508 | 8.593 |
| 9.32 | +333 | -847 | 1180 | 484 | 8.187 |
| 8.57 | +334 | -746 | 1080 | 384 | 6.496 |
| 7.60 | +334 | -688 | 1022 | 326 | 5.515 |
| 6.30 | +335 | -614 | 949 | 253 | 4.280 |
| 5.69 | +337 $\frac{1}{2}$ | -579 | 916 $\frac{1}{2}$ | 220 $\frac{1}{2}$ | 3.730 |
| 5.18 | +338 | -550 | 888 | 192 | 3.248 |
| 4.76 | +339 | -526 | 865 | 169 | 2.858 |
| 4.43 | +339 | -507 | 846 | 150 | 2.536 |
| 4.06 | +340 | -485 | 825 | 129 | 2.179 |
| 3.61 | +341 | -459 | 800 | 104 | 1.752 |
| 2.76 | +345 $\frac{1}{2}$ | -410 | 755 $\frac{1}{2}$ | 59 $\frac{1}{2}$ | 0.961 |
| 2.10 | +354 | -372 | 726 | 30 | 0.346 |
| 1.67 | +367 | -345 | 712 | 16 | -0.063 |
| 1.27 | +383 | -323 | 706 | 10 | -0.322 |

TABEL 27

Electrode 22 met NaCl

| pH | Glaslectr. | H ₂ -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|--------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|--------|
| <i>0.002 N</i> | | | | | |
| 11.31 | +252 | -903 | 1155 | 450 | 7.612 |
| 11.22 | +250 | -898 | 1148 | 443 | 7.494 |
| 10.89 | +258 | -879 | 1137 | 432 | 7.308 |
| 10.75 | +265 | -872 | 1137 | 432 | 7.308 |
| 10.17 | +268 | -838 | 1106 | 401 | 6.783 |
| 9.37 | +272 | -792 | 1064 | 359 | 6.073 |
| 7.03 | +274 | -656 | 930 | 225 | 3.806 |
| 6.30 | +278 $\frac{1}{2}$ | -614 | 892 $\frac{1}{2}$ | 187 $\frac{1}{2}$ | 3.172 |
| 6.09 | +280 | -602 | 882 | 177 | 2.994 |
| 5.84 | +282 | -587 | 869 | 164 | 2.773 |
| 5.45 | +284 | -565 | 849 | 144 | 2.434 |
| 5.13 | +286 | -547 | 833 | 128 | 2.162 |
| 4.67 | +288 | -520 | 808 | 103 | 1.734 |
| 4.25 | +292 | -496 | 788 | 83 | 1.387 |
| 3.99 | +294 | -481 | 775 | 70 | 1.155 |
| 3.38 | +304 | -447 | 751 | 46 | 0.699 |
| 2.65 | +324 $\frac{1}{2}$ | -404 | 728 $\frac{1}{2}$ | 23 $\frac{1}{2}$ | 0.176 |
| 2.15 | +342 | -374 | 716 | 11 | -0.272 |
| 1.67 | +364 | -345 | 709 | 4 | -0.772 |
| 1.29 | +381 | -326 | 707 | 2 | -1.092 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 11.25 | +315 | -900 | 1215 | 511 | 8.644 |
| 11.17 | +315 | -893 | 1208 | 504 | 8.526 |
| 10.60 | +315 | -867 | 1182 | 478 | 8.086 |
| 8.30 | +321 | -730 | 1050 | 346 | 5.853 |
| 6.65 | +321 | -635 | 956 | 252 | 4.263 |
| 6.08 | +322 $\frac{1}{2}$ | -602 | 924 $\frac{1}{2}$ | 220 $\frac{1}{2}$ | 3.730 |
| 5.63 | +323 | -576 | 899 | 195 | 3.299 |
| 5.25 | +324 | -553 | 877 | 173 | 2.926 |
| 4.90 | +326 | -533 | 859 | 155 | 2.621 |
| 3.81 | +328 | -471 | 799 | 95 | 1.596 |
| 2.94 | +332 | -420 | 752 | 48 | 0.742 |
| 2.40 | +342 | -389 | 731 | 27 | 0.270 |
| 2.05 | +353 | -368 | 721 | 17 | -0.027 |
| 1.68 | +366 | -347 | 713 | 9 | -0.377 |
| 1.29 | +382 | -326 | 708 | 4 | -0.772 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 11.17 | +359 | -893 | 1252 | 551 | 9.321 |
| 11.02 | +359 | -886 | 1245 | 545 | 9.219 |
| 10.63 | +360 | -864 | 1224 | 524 | 8.864 |
| 10.20 | +360 | -839 | 1199 | 499 | 8.441 |
| 9.70 | +360 | -810 | 1170 | 470 | 7.951 |
| 9.00 | +361 | -769 | 1130 | 430 | 7.274 |
| 6.50 | +361 | -626 | 987 | 287 | 4.855 |
| 5.98 | +363 | -596 | 959 | 259 | 4.381 |
| 5.46 | +363 | -566 | 929 | 229 $\frac{1}{2}$ | 3.882 |
| 5.10 | +363 $\frac{1}{2}$ | -545 | 908 $\frac{1}{2}$ | 208 $\frac{1}{2}$ | 3.527 |
| 4.75 | +363 $\frac{1}{2}$ | -524 | 887 $\frac{1}{2}$ | 187 $\frac{1}{2}$ | 3.172 |
| 4.17 | +364 | -492 | 856 | 156 | 2.638 |
| 3.68 | +364 | -463 | 827 | 127 | 2.145 |
| 2.78 | +366 | -414 | 780 | 80 | 1.334 |
| 2.11 | +371 | -373 | 744 | 44 | 0.658 |
| 1.67 | +377 | -346 | 723 | 23 | 0.161 |
| 1.28 | +387 | -324 | 711 | 11 | -0.272 |

TABEL 28

Electrode 22 met KCl

| pH | Glaselectr. | H ₂ -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|-------------|-------------------------|--------|------------|--------|
| <i>0.002 N</i> | | | | | |
| 11.91 | +194 | -939 | 1133 | 432 | 7.308 |
| 11.84 | +228 | -935 | 1163 | 462 | 7.815 |
| 11.13 | +246 | -893 | 1139 | 438 | 7.409 |
| 7.49 | +250 | -682 | 932 | 231 | 3.908 |
| 7.11 | +251 | -660 | 911 | 210 | 3.552 |
| 6.21 | +251 | -608 | 859 | 158 | 2.672 |
| 5.94 | +251½ | -593 | 844½ | 143½ | 2.426 |
| 5.58 | +253 | -573 | 826 | 125 | 2.111 |
| 4.62 | +259 | -517 | 776 | 75 | 1.245 |
| 4.30 | +267 | -498 | 765 | 64 | 1.045 |
| 3.03 | +299 | -425 | 724 | 23 | 0.161 |
| 2.28 | +328 | -382 | 710 | 9 | -0.377 |
| 1.71 | +355 | -349 | 704 | 3 | -0.907 |
| 1.29 | +376 | -327 | 703 | 2 | -1.092 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 11.30 | +335 | -903 | 1238 | 537 | 9.084 |
| 10.92 | +336 | -880 | 1216 | 515 | 8.712 |
| 10.66 | +336½ | -866 | 1202½ | 501½ | 8.483 |
| 9.80 | +336½ | -816 | 1152½ | 451½ | 7.638 |
| 6.77 | +337 | -642 | 979 | 278 | 4.703 |
| 6.30 | +337 | -614 | 951 | 250 | 4.229 |
| 5.52 | +337 | -569 | 906 | 205 | 3.468 |
| 5.12 | +337 | -547 | 884 | 183 | 3.095 |
| 4.68 | +338 | -521 | 859 | 158 | 2.672 |
| 4.30 | +338 | -498 | 836 | 135 | 2.282 |
| 3.83 | +339 | -472 | 811 | 110 | 1.855 |
| 2.82 | +341 | -413 | 754 | 53 | 0.838 |
| 2.35 | +347 | -386 | 733 | 32 | 0.396 |
| 1.67 | +366 | -346 | 712 | 11 | -0.272 |
| 1.28 | +383 | -324 | 707 | 6 | -0.580 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 10.98 | +366 | -884 | 1250 | 567 | 9.591 |
| 10.62 | +366 | -863 | 1229 | 546 | 9.236 |
| 9.26 | +365 | -779 | 1144 | 461 | 7.798 |
| 6.06 | +365 | -600 | 965 | 282 | 4.770 |
| 5.33 | +365 | -558 | 923 | 240 | 4.060 |
| 4.61 | +365 | -517 | 882 | 199 | 3.366 |
| 4.07 | +365 | -486 | 851 | 168 | 2.841 |
| 3.61 | +365 | -459 | 824 | 141 | 2.383 |
| 2.74 | +365½ | -409 | 774½ | 91½ | 1.535 |
| 2.10 | +367 | -372 | 739 | 56 | 0.976 |
| 1.66 | +373 | -344 | 717 | 34 | 0.441 |
| 1.27 | +381 | -323 | 704 | 21 | 0.102 |

TABEL 29

Electrode 23 met NaCl

| pH | Glaselectr. | H _g -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------|
| <i>0.002 N</i> | | | | | |
| 11.26 | +173 | -901 | 1074 | 398 | 6.733 |
| 11.23 | +179 | -899 | 1088 | 412 | 6.969 |
| 11.14 | +185 | -894 | 1079 | 403 | 6.817 |
| 10.72 | +196 | -869 | 1065 | 389 | 6.580 |
| 10.54 | +200 | -859 | 1059 | 383 | 6.479 |
| 10.04 | +206 | -830 | 1036 | 360 | 6.090 |
| 7.55 | +210 | -685 | 895 | 219 | 3.705 |
| 6.80 | +211 | -643 | 854 | 178 | 3.011 |
| 6.30 | +214 $\frac{1}{2}$ | -613 | 827 $\frac{1}{2}$ | 151 $\frac{1}{2}$ | 2.562 |
| 5.43 | +216 $\frac{1}{2}$ | -564 | 780 $\frac{1}{2}$ | 104 $\frac{1}{2}$ | 1.760 |
| 4.73 | +220 | -523 | 743 | 67 | 1.100 |
| 4.30 | +224 | -498 | 722 | 46 | 0.699 |
| 3.86 | +236 | -473 | 709 | 33 | 0.418 |
| 2.93 | +268 | -420 | 688 | 12 | 0.225 |
| 2.16 | +306 | -375 | 681 | 5 | 0.668 |
| 1.68 | +333 | -347 | 680 | 4 | 0.772 |
| 1.29 | +352 | -326 | 678 | 2 | 1.092 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 11.50 | +257 | -915 | 1172 | 505 | 8.543 |
| 11.22 | +260 | -898 | 1158 | 491 | 8.306 |
| 11.12 | +262 | -892 $\frac{1}{2}$ | 1154 $\frac{1}{2}$ | 487 $\frac{1}{2}$ | 8.247 |
| 10.93 | +262 $\frac{1}{2}$ | -882 | 1144 $\frac{1}{2}$ | 477 $\frac{1}{2}$ | 8.077 |
| 10.67 | +264 | -867 | 1131 | 464 | 7.849 |
| 10.14 | +265 | -836 | 1101 | 434 | 7.341 |
| 9.58 | +265 | -803 | 1068 | 401 | 6.783 |
| 8.68 | +265 | -752 | 1017 | 350 | 5.921 |
| 7.38 | +265 | -670 | 935 | 268 | 4.534 |
| 6.12 | +265 | -604 | 869 | 202 | 3.417 |
| 5.18 | +265 | -550 | 815 | 148 | 2.502 |
| 4.68 | +266 | -521 | 787 | 120 | 2.026 |
| 4.25 | +266 | -496 | 762 | 95 | 1.596 |
| 3.75 | +268 | -467 | 735 | 68 | 1.119 |
| 2.82 | +282 | -413 | 695 | 28 | 0.296 |
| 2.14 | +306 | -373 | 679 | 12 | -0.225 |
| 1.61 | +331 | -343 | 674 | 7 | -0.504 |
| 1.27 | +350 | -322 | 672 | 5 | -0.668 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 11.08 | +319 | -890 | 1209 | 555 | 9.388 |
| 11.05 | +319 | -888 | 1207 | 553 | 9.366 |
| 10.52 | +320 | -858 | 1178 | 524 | 8.864 |
| 6.12 | +320 | -603 | 923 | 269 | 4.550 |
| 5.03 | +320 | -541 | 861 | 207 | 3.502 |
| 4.10 | +320 | -487 | 807 | 153 | 2.598 |
| 3.64 | +320 | -461 | 781 | 127 | 2.145 |
| 2.82 | +322 | -413 | 735 | 81 | 1.351 |
| 2.08 | +327 $\frac{1}{2}$ | -370 | 697 $\frac{1}{2}$ | 43 $\frac{1}{2}$ | 0.661 |
| 1.61 | +340 | -342 | 682 | 28 | 0.296 |
| 1.25 | +354 | -320 | 674 | 20 | 0.072 |

TABEL 30

Electrode 23 met KCl

| pH | Glaselectr. | H ₂ -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|-------------|-------------------------|--------|------|--------|
| <i>0.002 N</i> | | | | | |
| 11.50 | +165 | -915 | 1080 | 420 | 7.105 |
| 11.36 | +169 | -907 | 1076 | 416 | 7.037 |
| 11.34 | +176 | -905½ | 1081½ | 421½ | 7.130 |
| 11.02 | +188 | -887 | 1075 | 415 | 7.020 |
| 8.87 | +196 | -704 | 900 | 240 | 4.060 |
| 6.68 | +200 | -636 | 836 | 176 | 2.977 |
| 6.13 | +202½ | -604 | 806½ | 146½ | 2.477 |
| 5.13 | +207 | -547 | 754 | 94 | 1.579 |
| 4.61 | +213 | -517 | 730 | 70 | 1.155 |
| 4.05 | +221 | -484 | 705 | 45 | 0.679 |
| 2.93 | +253 | -420 | 673 | 13 | -0.181 |
| 2.18 | +290 | -376 | 666 | 6 | -0.580 |
| 1.70 | +314 | -348 | 662 | 2 | -1.092 |
| 1.29 | +336 | -325 | 661 | 1 | -1.398 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 11.13 | +259 | -893 | 1152 | 503 | 8.509 |
| 11.05 | +260 | -888 | 1140 | 491 | 6.306 |
| 10.87 | +261 | -878 | 1139 | 490 | 8.289 |
| 10.55 | +262 | -860 | 1122 | 473 | 8.001 |
| 9.67 | +263 | -808 | 1071 | 422 | 7.139 |
| 9.24 | +263 | -783 | 1046 | 397 | 6.716 |
| 7.45 | +263 | -679 | 942 | 293 | 4.956 |
| 5.77 | +264 | -583 | 847 | 198 | 3.349 |
| 4.64 | +264 | -518 | 782 | 133 | 2.246 |
| 4.13 | +264½ | -489 | 753½ | 104½ | 1.760 |
| 3.75 | +266 | -467 | 733 | 84 | 1.405 |
| 3.11 | +278 | -430 | 708 | 59 | 0.952 |
| 2.55 | +300 | -398 | 698 | 49 | 0.759 |
| 1.65 | +322½ | -345½ | 668 | 19 | 0.040 |
| 1.27 | +340 | -322 | 662 | 13 | -0.181 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 10.98 | +339 | -884 | 1223 | 578 | 9.777 |
| 10.66 | +339 | -866 | 1205 | 560 | 9.473 |
| 8.73 | +339 | -754 | 1093 | 448 | 7.578 |
| 6.05 | +339 | -600 | 939 | 294 | 4.973 |
| 4.50 | +339 | -510 | 849 | 204 | 3.451 |
| 4.05 | +340 | -484 | 824 | 179 | 3.028 |
| 3.61 | +338 | -459 | 797 | 152 | 2.570 |
| 2.73 | +338 | -408 | 746 | 101 | 1.700 |
| 2.09 | +342 | -371 | 713 | 68 | 1.119 |
| 1.66 | +347 | -344 | 691 | 46 | 0.699 |
| 1.27 | +353 | -322 | 675 | 30 | 3.346 |

TABEL 31

Electrode 24 met NaCl

| pH | Glaselectr. | H ₂ -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------|
| <i>0.002 N</i> | | | | | |
| 11.37 | +134 | -907 | 1041 | 444 | 7.511 |
| 11.33 | +136 $\frac{1}{2}$ | -905 $\frac{1}{2}$ | 1042 | 445 | 7.528 |
| 11.24 | +114 $\frac{1}{2}$ | -900 | 1014 $\frac{1}{2}$ | 417 $\frac{1}{2}$ | 7.062 |
| 11.08 | +121 $\frac{1}{2}$ | -890 $\frac{1}{2}$ | 1012 | 415 | 7.020 |
| 10.92 | +126 | -881 | 1007 | 410 | 6.936 |
| 10.56 | +131 | -860 | 991 | 394 | 6.665 |
| 9.92 | +136 | -823 | 959 | 362 | 6.124 |
| 7.43 | +143 $\frac{1}{2}$ | -679 | 822 $\frac{1}{2}$ | 225 $\frac{1}{2}$ | 3.815 |
| 6.73 | +147 | -639 | 786 | 189 | 3.197 |
| 6.04 | +148 | -599 | 747 | 150 | 2.536 |
| 5.65 | +148 | -567 | 715 | 118 | 1.992 |
| 5.02 | +167 | -541 | 708 | 111 | 1.872 |
| 4.43 | +172 | -506 | 678 | 81 | 1.351 |
| 3.96 | +179 | -479 | 658 | 61 | 0.989 |
| 2.93 | +203 | -420 | 623 | 26 | 0.244 |
| 2.22 | +229 | -379 | 608 | 11 | -0.272 |
| 1.70 | +255 | -349 | 604 | 7 | -0.504 |
| 1.29 | +273 | -326 | 599 | 2 | -1.092 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 11.27 | +185 | -901 | 1086 | 495 | 8.373 |
| 11.07 | +188 | -889 $\frac{1}{2}$ | 1077 $\frac{1}{2}$ | 486 $\frac{1}{2}$ | 8.230 |
| 10.72 | +190 $\frac{1}{2}$ | -869 | 1059 $\frac{1}{2}$ | 486 $\frac{1}{2}$ | 7.925 |
| 10.19 | +192 | -838 | 1030 | 439 | 7.426 |
| 9.72 | +192 | -811 | 1003 | 412 | 6.969 |
| 9.32 | +199 | -788 | 987 | 396 | 6.699 |
| 7.46 | +199 | -680 | 879 | 288 | 4.872 |
| 6.52 | +198 | -627 | 825 | 234 | 3.958 |
| 5.48 | +198 | -567 | 765 | 174 | 2.943 |
| 4.84 | +201 | -530 | 713 | 140 | 2.366 |
| 4.31 | +199 | -499 | 698 | 107 | 1.804 |
| 3.83 | +199 | -472 | 671 | 80 | 1.336 |
| 3.23 | +207 | -437 | 644 | 53 | 0.838 |
| 2.19 | +226 | -376 | 602 | 11 | -0.272 |
| 1.73 | +252 | -350 | 602 | 11 | -0.272 |
| 1.29 | +268 | -326 | 594 | 3 | -0.907 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 11.06 | +225 | -889 | 1114 | 537 | 9.084 |
| 10.89 | +229 $\frac{1}{2}$ | -879 | 1108 $\frac{1}{2}$ | 531 $\frac{1}{2}$ | 8.991 |
| 10.33 | +226 | -847 | 1073 | 496 | 8.390 |
| 9.66 | +226 | -807 | 1033 | 456 | 7.714 |
| 7.72 | +216 | -680 | 896 | 319 | 5.396 |
| 6.73 | +230 | -639 | 869 | 292 | 4.940 |
| 5.78 | +218 | -584 | 802 | 225 | 3.806 |
| 4.78 | +218 | -527 | 745 | 168 | 2.841 |
| 4.22 | +218 | -439 | 711 | 134 | 2.264 |
| 3.90 | +222 $\frac{1}{2}$ | -466 | 688 $\frac{1}{2}$ | 111 | 1.872 |
| 2.86 | +225 | -416 | 641 | 64 | 1.049 |
| 2.18 | +231 | -376 | 607 | 30 | 0.346 |
| 1.65 | +241 | -345 $\frac{1}{2}$ | 586 $\frac{1}{2}$ | 9 $\frac{1}{2}$ | -0.349 |
| 1.28 | +257 | -324 | 581 | 4 | -0.772 |

TABEL 32

Electrode 24 met CaCl_2

| pH | Glaselectr. | H_2 -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|-------------|-----------------------|--------|------------|--------|
| <i>0.001 N</i> | | | | | |
| 10.74 | +111 | -873 | 984 | 441 | 7.460 |
| 10.73 | +103 | -870 | 973 | 430 | 7.274 |
| 10.38 | +105 | -850 | 955 | 412 | 6.969 |
| 10.20 | +110 | -839 | 949 | 406 | 6.868 |
| 9.72 | +114 | -812 | 926 | 383 | 6.479 |
| 9.02 | +115 | -770 | 885 | 342 | 5.785 |
| 6.57 | +117 | -630 | 747 | 204 | 3.451 |
| 5.78 | +117 | -584 | 701 | 158 | 2.672 |
| 5.00 | +113 | -534 | 652 | 109 | 1.838 |
| 4.32 | +105½ | -499 | 604½ | 61½ | 0.999 |
| 3.61 | +127 | -459 | 586 | 43 | 0.637 |
| 2.74 | +149 | -408 | 557 | 14 | -0.140 |
| 2.17 | +177 | -375 | 552 | 9 | -0.377 |
| 1.71 | +197½ | -349 | 546½ | 3½ | -0.836 |
| 1.29 | +218 | -326½ | 544 | 1½ | -1.222 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 10.94 | +142 | -882 | 1024 | 465 | 7.866 |
| 10.75 | +142 | -871 | 1013 | 454 | 7.680 |
| 10.40 | +146 | -852 | 998 | 439 | 7.426 |
| 10.16 | +140 | -837 | 977 | 418 | 7.071 |
| 9.96 | +143 | -825 | 968 | 409 | 6.919 |
| 9.66 | +141 | -808 | 949 | 390 | 6.597 |
| 9.08 | +148 | -774 | 922 | 363 | 6.141 |
| 6.99 | +139 | -653 | 792 | 233 | 3.941 |
| 6.05 | +145 | -600 | 745 | 186 | 3.146 |
| 5.30 | +145 | -557 | 702 | 143 | 2.417 |
| 4.70 | +146 | -522 | 668 | 109 | 1.838 |
| 4.22 | +146 | -494 | 640 | 81 | 1.351 |
| 3.54 | +152 | -455 | 607 | 48 | 0.737 |
| 2.70 | +168 | -407 | 575 | 16 | -0.063 |
| 2.16 | +189 | -375 | 564 | 5 | -0.668 |
| 1.65 | +216 | -345 | 561 | 2 | -1.092 |
| 1.28 | +237 | -323 | 560 | 1 | -1.398 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 10.58 | +160 | -862 | 1022 | 474 | 8.018 |
| 10.30 | +155 | -845 | 1000 | 452 | 7.646 |
| 9.81 | +160 | -817 | 977 | 429 | 7.257 |
| 8.58 | +156 | -747 | 903 | 355 | 6.005 |
| 7.80 | +155 | -700 | 855 | 307 | 5.193 |
| 7.06 | +160 | -657½ | 817½ | 269½ | 4.559 |
| 6.32 | +157 | -615 | 772 | 224 | 3.789 |
| 5.21 | +162 | -552 | 714 | 166 | 2.807 |
| 4.60 | +161 | -516 | 677 | 129 | 2.179 |
| 4.07 | +164 | -486 | 650 | 102 | 1.717 |
| 3.43 | +164 | -449 | 613 | 65 | 1.063 |
| 2.67 | +179 | -405 | 584 | 36 | 0.486 |
| 2.11 | +189 | -372 | 561 | 13 | -0.181 |
| 1.66 | +213 | -346 | 559 | 11 | -0.272 |
| 1.27 | +232 | -322 | 554 | 6 | -0.580 |

TABEL 33

Electrode 24 met $BaCl_2$

| pH | Glasclectr. | H ₂ -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|-------------|-------------------------|--------|------------|---------|
| <i>0.001 N</i> | | | | | |
| 11.01 | + 52 | - 886 | 938 | 435 | 7.358 |
| 10.89 | + 54 | - 879 | 933 | 430 | 7.274 |
| 10.63 | + 60 | - 864 | 924 | 421 | 7.122 |
| 10.35 | + 60 | - 848 | 908 | 405 | 7.612 |
| 9.97 | + 67½ | - 826 | 893½ | 390½ | 6.606 |
| 9.65 | + 63 | - 807 | 870 | 367 | 6.208 |
| 7.07 | + 72 | - 658 | 730 | 227 | 3.840 |
| 6.26 | + 70½ | - 612 | 682½ | 179½ | 3.036 |
| 5.45 | + 76½ | - 565 | 641½ | 138½ | 2.331 |
| 4.82 | + 72 | - 529 | 599 | 96 | 1.614 |
| 4.33 | + 78½ | - 500 | 578½ | 75½ | 1.254 |
| 3.65 | + 81 | - 460 | 541 | 38 | 0.531 |
| 2.69 | + 112 | - 406 | 518 | 15 | - 0.100 |
| 2.26 | + 130 | - 381 | 511 | 8 | - 0.437 |
| 1.80 | + 157 | - 353 | 510 | 7 | - 0.504 |
| 1.30 | + 171 | - 328 | 499 | 4 | - 0.772 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 10.86 | + 96 | - 877½ | 973½ | 453½ | 7.671 |
| 10.68 | + 99 | - 867 | 966 | 446 | 7.545 |
| 10.18 | + 98 | - 838 | 936 | 416 | 7.030 |
| 8.20 | + 106 | - 724 | 830 | 310 | 5.244 |
| 6.83 | + 105 | - 645 | 750 | 230 | 3.891 |
| 6.12 | + 105 | - 604 | 709 | 189 | 3.197 |
| 5.25 | + 104 | - 553 | 657 | 137 | 2.315 |
| 4.65 | + 111 | - 518 | 629 | 109 | 1.838 |
| 4.22 | + 107 | - 494 | 601 | 81 | 1.351 |
| 3.57 | + 115 | - 457 | 572 | 50 | 0.779 |
| 2.65 | + 128 | - 404 | 532 | 12 | - 0.225 |
| 2.10 | + 157 | - 371 | 528 | 8 | - 0.437 |
| 1.85 | + 175 | - 347 | 522 | 2 | - 1.092 |
| 1.28 | + 199 | - 323 | 522 | 2 | - 1.092 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 10.55 | + 146 | - 860 | 1006 | 476 | 8.052 |
| 10.47 | + 142½ | - 855 | 997½ | 467½ | 7.908 |
| 10.02 | + 136 | - 829 | 965 | 435 | 7.359 |
| 9.55 | + 137 | - 801 | 938 | 408 | 6.902 |
| 8.83 | + 140 | - 760 | 900 | 370 | 6.259 |
| 6.43 | + 135 | - 622 | 757 | 227 | 3.840 |
| 5.35 | + 143 | - 559 | 702 | 172 | 2.909 |
| 4.57 | + 143 | - 515 | 658 | 128 | 2.162 |
| 4.06 | + 147 | - 485 | 632 | 102 | 1.717 |
| 3.45 | + 148 | - 450 | 598 | 68 | 1.119 |
| 2.60 | + 159 | - 401 | 560 | 30 | 0.346 |
| 2.08 | + 174 | - 370 | 544 | 14 | - 0.140 |
| 1.66 | + 193 | - 344 | 537 | 7 | - 0.504 |
| 1.28 | + 209 | - 324 | 533 | 3 | - 0.907 |

TABEL 34

Electrode 26 met NaCl

| pH | Glaselectr. | H ₂ -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|-------------|-------------------------|--------|------------|--------|
| <i>0.002 N</i> | | | | | |
| 11.32 | -381 | -905 | 524 | 373 | 6.310 |
| 11.28 | -374 | -902 | 523 | 372 | 6.293 |
| 11.17 | -373 | -896 | 523 | 372 | 6.293 |
| 11.03 | -358 | -882½ | 524½ | 373½ | 6.318 |
| 10.62 | -346 | -864 | 518 | 367 | 6.208 |
| 10.33 | -338 | -847 | 509 | 358 | 6.056 |
| 9.92 | -331 | -823 | 492 | 341 | 5.768 |
| 7.63 | -315 | -690 | 375 | 224 | 3.789 |
| 6.75 | -307 | -640 | 333 | 182 | 3.079 |
| 6.06 | -302 | -600 | 298 | 147 | 2.486 |
| 5.62 | -298 | -575 | 277 | 126 | 2.128 |
| 4.90 | -293 | -534 | 241 | 90 | 1.509 |
| 3.89 | -277 | -475 | 198 | 47 | 0.719 |
| 2.87 | -248 | -417 | 169 | 18 | 0.007 |
| 2.23 | -221 | -379 | 158 | 7 | -0.504 |
| 1.71 | -195 | -349 | 154 | 3 | -0.907 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 11.35 | -340 | -906 | 566 | 451 | 7.629 |
| 11.25 | -338 | -901 | 563 | 448 | 7.578 |
| 11.05 | -325 | -888 | 563 | 448 | 7.578 |
| 10.64 | -309 | -865 | 556 | 441 | 7.460 |
| 9.94 | -306 | -825 | 518 | 403 | 6.817 |
| 8.13 | -298 | -720 | 422 | 307 | 5.193 |
| 6.25 | -291 | -611 | 320 | 205 | 3.468 |
| 4.84 | -284 | -530 | 246 | 131 | 2.213 |
| 3.83 | -277 | -472 | 195 | 80 | 1.336 |
| 2.78 | -262 | -411 | 149 | 34 | 0.441 |
| 2.13 | -242 | -372 | 130 | 15 | -0.100 |
| 1.66 | -222 | -345 | 123 | 8 | -0.437 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 11.01 | -254 | -886 | 632 | 532 | 8.999 |
| 10.50 | -251 | -857 | 606 | 506 | 8.560 |
| 8.94 | -251 | -766 | 515 | 415 | 7.020 |
| 7.57 | -249 | -687 | 438 | 338 | 5.718 |
| 4.90 | -242 | -534 | 292 | 192 | 3.348 |
| 3.71 | -242 | -465 | 223 | 123 | 2.077 |
| 2.75 | -240 | -409 | 169 | 69 | 1.137 |
| 1.71 | -227 | -349 | 122 | 22 | 0.132 |

TABEL 35

Electrode 26 met CaCl_2

| pH | Glaselectr. | H_2 -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|-------------|-----------------------|--------|------------|--------|
| <i>0.001 N</i> | | | | | |
| 10.98 | -417 | -884 | 467 | 372 | 6.293 |
| 10.67 | -401 | -867 | 466 | 371 | 6.276 |
| 9.99 | -375 | -827 | 452 | 357 | 6.039 |
| 6.80 | -362 | -643 | 281 | 186 | 3.146 |
| 6.02 | -354 | -598 | 244 | 149 | 2.519 |
| 3.68 | -324 | -463 | 139 | 44 | 0.658 |
| 2.73 | -290 | -408 | 118 | 23 | 0.161 |
| 2.19 | -267 | -377 | 110 | 15 | -0.100 |
| 1.68 | -243 | -347 | 104 | 9 | -0.377 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 10.80 | -387 | -874 | 487 | 382 | 6.462 |
| 10.30 | -373 | -845 | 472 | 367 | 6.208 |
| 9.70 | -361 | -810 | 449 | 344 | 5.819 |
| 6.06 | -342 | -600 | 258 | 153 | 2.587 |
| 5.21 | -328 | -552 | 224 | 119 | 2.009 |
| 4.41 | -320 | -505 | 185 | 80 | 1.334 |
| 3.51 | -308 | -453 | 145 | 40 | 0.574 |
| 2.65 | -283 | -404 | 121 | 16 | -0.063 |
| 2.10 | -260 | -372 | 112 | 7 | -0.504 |
| 1.67 | -237 | -346 | 109 | 4 | -0.772 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 10.58 | -349 | -862 | 513 | 399 | 6.750 |
| 10.02 | -332 | -829 | 497 | 383 | 6.479 |
| 9.42 | -324 | -794 | 470 | 356 | 6.022 |
| 6.55 | -311 | -629 | 288 | 174 | 2.943 |
| 5.02 | -300 | -541 | 241 | 127 | 2.145 |
| 3.43 | -288 | -449 | 161 | 47 | 0.719 |
| 2.58 | -270 | -400 | 130 | 12 | -0.225 |
| 2.07 | -250 | -370 | 120 | 6 | -0.580 |
| 1.61 | -226 | -343 | 117 | 3 | -0.907 |

TABEL 36

Electrode 26 met BaCl₂

| pH | Glaselectr. | H ₂ -electr. | E.M.K. | ΔE | D |
|----------------|--------------------|-------------------------|-------------------|------------------|--------|
| <i>0.001 N</i> | | | | | |
| 10.84 | -382 | -876 | 494 | 367 | 6.208 |
| 10.57 | -371 | -861 | 490 | 363 | 6.141 |
| 9.61 | -363 | -805 | 442 | 315 | 5.329 |
| 6.38 | -332 | -619 | 287 | 160 | 2.706 |
| 5.29 | -325 | -556 | 231 | 104 | 1.752 |
| 4.61 | -317 | -517 | 200 | 73 | 1.209 |
| 3.62 | -301 | -460 | 159 | 32 | 0.394 |
| 2.59 | -265 | -401 | 136 | 9 | -0.377 |
| 2.09 | -239 | -370 | 131 | 4 | -0.772 |
| 1.66 | -216 | -345 | 129 | 2 | -1.092 |
| <i>0.01 N</i> | | | | | |
| 10.82 | -363 | -875 | 512 | 385 | 6.513 |
| 10.47 | -357 | -855 | 498 | 371 | 6.276 |
| 8.63 | -327 | -749 | 422 | 295 | 4.990 |
| 5.23 | -305 | -553 | 248 | 121 | 2.043 |
| 4.38 | -296 | -503 | 207 | 80 | 1.334 |
| 3.46 | -284 $\frac{1}{2}$ | -451 | 166 $\frac{1}{2}$ | 39 $\frac{1}{2}$ | 0.563 |
| 2.58 | -260 | -400 | 140 | 13 | -0.181 |
| 2.05 | -234 | -368 | 134 | 7 | -0.504 |
| 1.66 | -213 | -344 | 131 | 2 | -1.092 |
| <i>0.1 N</i> | | | | | |
| 10.70 | -332 | -868 | 536 | 411 | 6.953 |
| 10.35 | -323 | -848 | 525 | 400 | 6.766 |
| 8.47 | -300 | -740 | 440 | 315 | 5.329 |
| 5.98 | -286 | -596 | 310 | 185 | 3.130 |
| 4.56 | -278 | -513 | 235 | 110 | 1.855 |
| 3.45 | -269 | -450 | 181 | 56 | 0.895 |
| 2.55 | -253 | -398 | 145 | 20 | 0.072 |
| 2.05 | -235 | -368 | 133 | 8 | -0.437 |
| 1.61 | -213 | -342 | 129 | 4 | -0.772 |

TABEL 37

| Electrode | Ion | Conc. | log B | B |
|-----------|-----|--------|-------|--------|
| 22 | Li | 0,01 N | -2.30 | 0.0050 |
| | Li | 0.1 " | -1.80 | 0.0158 |
| | Na | 0.01 " | -2.38 | 0.0042 |
| | Na | 0.1 " | -1.58 | 0.0263 |
| | K | 0.01 " | -1.95 | 0.0112 |
| | K | 0.1 " | -1.20 | 0.0631 |
| 23 | Na | 0.01 N | -2.57 | 0.0027 |
| | Na | 0.1 " | -1.45 | 0.0355 |
| | K | 0.01 " | -2.27 | 0.0054 |
| | K | 0.1 " | -0.95 | 0.1122 |
| 24 | Na | 0.01 N | -2.30 | 0.0050 |
| | Na | 0.1 " | -1.80 | 0.0158 |
| | Ca | 0.01 " | -2.76 | 0.0017 |
| | Ca | 0.1 " | -2.29 | 0.0051 |
| | Ba | 0.01 " | -2.67 | 0.0021 |
| | Ba | 0.1 " | -2.24 | 0.0058 |
| 26 | Na | 0.01 N | -2.25 | 0.0056 |
| | Na | 0.1 " | -1.54 | 0.0288 |
| | Ca | 0.01 " | -2.83 | 0.0015 |
| | Ca | 0.1 " | -2.66 | 0.0022 |
| | Ba | 0.01 " | -2.83 | 0.0015 |
| | Ba | 0.1 " | -2.47 | 0.0034 |

HOOFDSTUK VI

SLOTBESCHOUWING EN MOGELIJKHEDEN TOT UITBREIDING VAN HET ONDERZOEK

In het voorafgaande hebben wij een beschrijving gegeven van de werking van de glaselectrode op grond van beschouwingen ontleend aan de wet van de massawerking. De formule, die wij hebben afgeleid vertoont groote overeenkomst met die, welke door andere auteurs werden voorgesteld, doch wij hebben aan de in de formule voorkomende constanten een eenvoudige beteekenis kunnen geven. Wij zijn er ons van bewust — dit zij hier nogmaals met nadruk vermeld — dat aan de formule op grond van de bij de afleiding ingevoerde veronderstellingen slechts een beperkte geldigheid kan worden toegekend. Dezelfde onderstellingen zijn echter ook in de afleiding van alle andere in de litteratuur voorkomende formules ingevoerd, zij het vaak op een minder klaarblijkelijke wijze. De duidelijke formuleering, die wij aan onze onderstellingen hebben gegeven, maakt het thans principieel mogelijk de afwijkingen, die er nog tusschen theorie en experiment bestaan, nader te onderzoeken en te interpreteren. Een voortzetting van het onderzoek in deze richting zal zeker een meer gedetailleerd inzicht kunnen verschaffen in de uitwisselingsverschijnselen, die aan het glasoppervlak plaats vinden, terwijl een uitbreiding van het onderzoek tot elektroden uit plaatjes van mineralen nadere gegevens verschaffen kan over de uitwisselingsprocessen, die in de bodemchemie zoozeer van belang zijn.

Vele vragen, die zich voordeden, hebben wij nog onbeantwoord moeten laten. In de eerste plaats is wel gewenscht een nader onderzoek naar den invloed van de anionen, terwijl ook de potentiaalmetingen, die wij aan electrolytmengsels hebben verricht, slechts van oriënteerenden aard waren.

Van groot belang is het ook, zooals wij vroeger al hebben opgemerkt, dat het onderzoek wordt uitgebreid met metingen aan zuivere SiO_2 - en Al_2O_3 -elektroden, waarvoor b.v. kwarts- en korundplaatjes in aanmerking komen. De hiermee verkregen resultaten zullen

stellig in staat zijn licht te werpen op de vraag, waarom juist Al_2O_3 op de electrodefunctie en dus ook op de uitwisselingsprocessen zulk een domineerenden invloed heeft.

Wanneer men bedenkt dat de K 's in onze formules de beteekenis hebben van dissociatieconstanten dan volgt daaruit dat door potentiaalmetingen bij verschillende temperaturen de mogelijkheid geschapen wordt iets te weten te komen over het calorisch effect dat bij de ionenuitwisseling optreedt. Wij mogen immers opschrijven:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

De vraag, of het mogelijk is met behulp van de glaselectrode onbekende ionenconcentraties te bepalen, kan ten deele bevestigend worden beantwoord. Het is uit hetgeen in de voorafgaande hoofdstukken besproken is duidelijk, dat in enkelvoudige oplossingen na voorafgaande ijking onbekende ionenconcentraties kunnen worden bepaald met glaselectroden van de samenstelling, zooals wij die hebben onderzocht. Het is evenwel niet gelukt een electrode te construeeren, die specifiek op concentratieveranderingen van een bepaald ion (het H^+ -ion vanzelfsprekend uitgezonderd) reageert. Of het mogelijk zal zijn zulk een electrode te vinden zal eerst een nader onderzoek aan electrolytmengsels kunnen leeren, doch waarschijnlijk lijkt ons dat niet.

Tenslotte willen wij nog wijzen op de evidente overeenkomst, die er bestaat tusschen de transversale potentiaal, zooals wij die hebben gemeten, en de elektrokinetische potentiaal, die door Rutgers en zijn medewerkers uitvoerig is onderzocht. Uit electro-endosmotische metingen van De Smet (28) is fig. 14 samengesteld, die het verband aangeeft tusschen de ζ potentiaal en de pH. Wij moeten hierbij opmerken, dat de pH-waarden niet gemeten zijn doch door ons berekend werden. De proeven zijn nl. uitgevoerd door aan zuiver water eenerzijds toenemende hoeveelheden HNO_3 , anderzijds toenemende hoeveelheden KOH toe te voegen. De pH hebben wij uit deze toegevoegde hoeveelheden berekend, aannemende dat volledige dissociatie optreedt, terwijl de pH van het oorspronkelijke water op 7 werd aangenomen. Dit is waarschijnlijk wat te hoog zodat dit punt wat buiten de curve komt te liggen.

Het algemeene verloop van de lijn is echter volkomen analoog aan dat van onze curven. Men moet natuurlijk in aanmerking

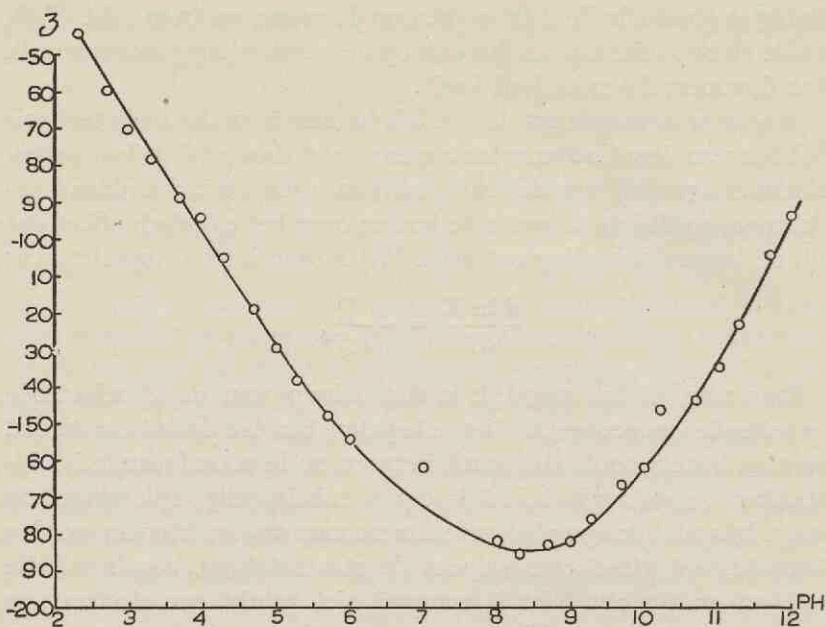


Fig. 14

nemen, dat in het alkalische gebied bij toenemende pH ook de K^+ -ionenconcentratie toeneemt en de lijn daar dus niet, zooals bij onze curven, horizontaal gaat loopen, doch tengevolge daarvan een stijging vertoont.

Het feit, dat de lijn noch in het uiterste zure gebied, noch in het uiterste alkalische gebied een helling van 58 mV per 10-voudige verandering van de resp. H^+ -ionen- en de K^+ -ionenconcentratie vertoont, moet waarschijnlijk aan het volgende worden toegeschreven.

De ζ -potentiaal stelt het potentiaalverschil voor tusschen een punt op eenigen afstand van den wand en het midden van de vloeistof. Eerst als in de geheele vloeistoflaag, die aan den glaswand blijft vastzitten, de H^+ -ionenconcentratie constant blijft bij toenemende H^+ -ionenconcentratie van de buitenoplossing, kan men verwachten, dat een potentiaalverandering van 58 mV per eenheid van pH-verandering zal optreden. De vlak aan den wand zich bevindende laag kan al met H^+ -ionen verzadigd zijn — de transversale meting levert in dat geval reeds een volledige H-functie op —, terwijl in de geheele vastzittende laag deze verzadiging nog niet bereikt is. De potentiaal vertoont dus een verandering kleiner dan

58 mV per eenheid van pH-verandering. Hetzelfde geldt voor het K^+ -ion in het alkalische gebied.

Bovendien wordt de interpretatie van de ζ -potentiaalmetingen nog gecompliceerd door het feit, dat op eenigen afstand van den wand in veel sterkere mate dan in de onmiddellijke nabijheid daarvan, de invloed van de in de oplossing aanwezige anionen merkbaar moet zijn. Deze invloed is ook duidelijk experimenteel te constateren, doch het blijkt evenzeer, dat ook nog bij de ζ -potentiaal de kationeninvloed verreweg het belangrijkste is.

S A M E N V A T T I N G

Het beschreven onderzoek behandelt de eigenschappen van glaselectroden vervaardigd uit glas van verschillende chemische samenstelling. Alle glassoorten bevatten echter Li_2O en tenminste 5% Al_2O_3 .

1. Met deze elektroden worden potentiaalmetingen verricht in oplossingen van LiCl , NaCl , KCl , BaCl_2 , CaCl_2 en HCl in verschillende concentraties. Het blijkt, hoewel er belangrijke verschillen in eigenschappen kunnen voorkomen ook bij elektroden van dezelfde chemische samenstelling, dat alle onderzochte kationen in belangrijke mate aan de potentiaal kunnen bijdragen. In gunstige gevallen kan deze invloed omstreeks 58 mV per 10-voudige concentratieverandering bedragen voor een éénwaardig en 29 mV voor een tweewaardig kation. Andere elektroden van dezelfde samenstelling geven echter een veel geringer of zelfs in het geheel geen beïnvloeding te zien, terwijl alle tusschengelegen gevallen eveneens voorkomen.

Als echter bij een bepaalde elektrode de potentiaal door de concentratieverandering van een bepaald kation beïnvloed wordt, dan blijken de andere kationen — het H^+ -ion niet uitgezonderd — de potentiaal in dezelfde mate te beïnvloeden.

2. Vergelijkende proeven over de ionenuitwisseling aan glassuspensies toonen aan, dat de uitwisselingscapaciteit van Corningglas 015 veel grooter is dan die van de Al_2O_3 -houdende lithiumglazen.

3. Uitvoeriger potentiaalmetingen in oplossingen van verschillende zoutconcentraties over een groot pH-traject laten zien dat eenzelfde elektrode bij lage pH de waterstoffunctie vertoont, terwijl de potentiaal in neutraal en alkalisch gebied vrijwel onafhankelijk van de H^+ -ionenconcentratie is. In dit gebied oefenen juist de andere ionen (Na, Ca, e.d.) hun grooten invloed op de potentiaal uit.

4. De door verschillende auteurs gegeven theoretische beschouwingen over de glaselektrode worden kritisch besproken.

5. De potentiaal van de glaselektrode wordt beheerscht door de ionenadsorptie aan het glasoppervlak. Deze adsorptie wordt opge-

vat als een dissociatieverschijnsel, waarvoor de wet van de massawerking geldt. Op grond van deze onderstelling worden potentiaalformules afgeleid, die uitstekend de waargenomen verschijnselen blijken te kunnen beschrijven. De nog bestaande afwijkingen van theorie en experiment worden toegeschreven aan afwijkingen van de wet van de massawerking.

6. Mogelijkheden tot voortzetting en uitbreiding van het onderzoek worden besproken, waarbij speciaal op het belang voor de bodemchemie wordt gewezen.

LIJST VAN GECITEERDE EN GERAADPLEEGDE LITTERATUUR

1. F. Haber und Z. Klemensiewicz, Über Elektrische Phasengrenzkkräfte, Z. f. Phys. Chem. 67, 385 (1909).
2. Duncau A. MacInnes and Malcolm Dole, The Behavior of Glass Electrodes of different Compositions, J. Am. Chem. Soc. 52, 29 (1930).
3. a. K. Horovitz, Die Ionenaustausch am Dielektrikum I, Die Elektrodenfunktion der Gläser, Z. f. Physik 15, 369 (1923).
 b. K. Horovitz, Über die Ausbildung von Mischelektroden an Phasengrenzen, Z. f. Phys. Chem. A 115, 424 (1925).
 c. K. Horovitz, Die Charakterisierung der Gläser durch ihren Elektromotorischen Eigenschaften, Sitz. ber. Akad. d. Wiss. zu Wien Abt. 2A, 134, 335 (1925).
 d. K. Horovitz u. J. Zimmermann, Untersuchungen über Ionenaustausch an Gläsern, Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. zu Wien Abt. 2A, 134, 357 (1925).
 e. H. Schiller, Über die Elektromotorischen Eigenschaften der Gläser, Ann. d. Physik, 4^o Folge, 74, 105 (1924).
 f. K. Lark Horovitz, Die Charakterisierung der Gläser durch ihren Elektromotorischen Eigenschaften, Nature 127, 440 (1931).
 g. K. Lark Horovitz, Die Phasengrenzkkräfte an der Grenze Dielektrikum wässrige Lösung, Naturwissenschaften 19, 397 (1931).
4. a. Malcolm Dole, The Theory of the Glass Electrode, Journ. Am. Chem. Soc. 53, 4260 (1931).
 b. Malcolm Dole, The Behavior of the Glass Electrode in aqueous Solutions of Sodium- and Barium-acetate, J. Phys. Chem. 36, 1570 (1932).
 c. Malcolm Dole, The Theory of the Glass Electrode, III, Statistical Explanation of the Alkaline Solution Behavior, J. Chem. Physics 2, 863 (1934).
 d. Malcolm Dole and B. Z. Wiener, The Theory of the Glass Electrode. Temperature Studies of the Glass Electrode Error, Trans. Electrochem. Soc. 72, 107 (1937).
 e. J. L. Gabbard and Malcolm Dole, Additional Notes on the Glass Electrode. Trans. Electrochem. Soc. 72, 129 (1937).
5. Ph. Gross and O. Halpern, On the Theory of the Glass Electrode, J. Chem. Physics 2, 136 (1934).
6. B. Lengyel and E. Blum, The Behavior of the Glass Electrode in Connection with its Chemical Composition, Trans. Faraday Soc. 30, 461 (1934).
7. Duncan A. MacInnes and Malcolm Dole, Tests of a New Type of Glass Electrode, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. I, 57 (1929).
8. B. Elema, Verbeterde Methode ter Bepaling van de Waterstofionenconcentratie met voorbeelden van toepassing, Chem. Weekblad 29, 638 (1932).
9. H. A. Cysouw, Peptisatie en Isomorphie, pag. 52, Diss. Utrecht (1934).
10. H. Kahler and Floyd DeEds, The Glass Electrode, The Study of various Characteristics, J. Am. Chem. Soc. 53, 2998 (1931).
11. S. I. Ssokoloff u. H. A. Passynsky, Über Glaselektroden, Z. f. Phys. Chemie A 160, 366 (1932).
12. H. J. C. Tendeloo and A. J. Zwart Voorspuij, Researches on Adsorption Electrodes, IV, Glass Electrodes, Rec. Trav. Chim. 61, 531 (1942).
13. W. H. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glass, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841 (1932).

14. a. B. von Lengyel, Über das Phasengrenzpotential. Quarz-Elektrolytlösungen Z. f. Phys. Chem. A 153, 425 (1931).
- b. B. von Lengyel, Beiträge zum Verhalten der Quarzelektroden I, Z. f. Phys. Chem. A 159, 145 (1932).
- c. B. von Lengyel und Tibor Matrai, Beiträge zum Verhalten der Quarzelektrode II, Z. f. Phys. Chem. A 159, 393 (1932).
15. H. J. C. Tendeloo, Laboratorium mededeeling, Chem. Weekblad 33, 294 (1936).
16. G. Hangaard, Studien über die Glaselektrode, Z. f. Phys. Chem. A 160, 279 (1932).
17. W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate 2. Aufl. Leipzig 1941. Pag. 114 ff.
18. B. von Lengyel und Anna Sammt, Über elektromotorische Kräfte zwischen Glas und Salzen im Schmelzfluss, Z. f. Phys. Chem. A 181, 55 (1937).
18. a. W. S. Hughes, The Potential Difference between Glass and Electrolytes in Contact with the Glass, J. Am. Chem. Soc. 44, 2860 (1922).
- b. W. S. Hughes, On Haber's Glass Cell, Journ. Chem. Soc. 130, 491 (1928).
19. a. Ph. Gross und Otto Halpern, Über Mischelektroden zweiter Art, Z. f. Phys. Chem. A. 115, 54 (1925).
- b. Ph. Gross und Otto Halpern, Über Mischelektroden zweiter Art, Z. f. Phys. Chem. A. 118, 255 (1925).
- c. Ph. Gross und Otto Halpern, On the Theory of the Glass Electrode, J. Chem. Physics 2, 136 (1934).
21. a. F. Quittner, Die Elektrolytische Leitfähigkeit des Glases bei hohen Feldstärken, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. der Wiss. 2A. 136, 151 (1927).
- b. F. Quittner, Einwanderung von Ionen aus wässriger Lösung in Glas Ann. d. Physik 4^o Folge 85, 745 (1928).
22. W. C. Gardiner and H. L. Sanders, Errors of the Glass Electrode, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 9, 274 (1937).
23. D. A. MacInnes and D. Belcher, Further Studies on the Glass Electrode, J. Am. Chem. Soc. 53, 3315 (1931).
24. a. Malcolm Dole, The Relation between the Activity of the Water and the Potential of the Glass Electrode, Journ. Am. Chem. Soc. 54, 2120 (1932).
- b. Malcolm Dole, The Theory of the Glass Electrode II, The Glass as a Water Electrode, Journ. Am. Chem. Soc. 54, 3045 (1932).
25. K. Evstropjew und N. Sujkowskaja, Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Grösse des Phasengrenzpotentials Glas-wässrige Lösung von Elektrolyten. Compt. Rend. Acad. Science U.S.S.R 1934, IV, 421.
26. B. P. Nicol'sky, Theory of the Glass Electrode I, Acta Physicochemica U.S.S.R. 7, 547, (1937).
27. Malcolm Dole, The Relation between the Glass Electrode Theory of B. Nicol'sky and that of my own, Acta Physicochemica U.S.S.R. 10, 707 (1939).
28. M. de Smet, Electro-Endosmose II, Med. Kon. Vlaamsche Acad. v. Wetensch. III, 3 (1941).

INHOUD

| | |
|--|-----------|
| Inleiding | Blz. 1 |
| EXPERIMENTEEL GEDEELTE | |
| Hoofdst. I Voorloopige metingen | 5 |
| Hoofdst. II Onderzoekingen aan glassuspensies | 18 |
| Hoofdst. III De invloed van zouten op de potentiaal van de glaselectrode bij verschillende pH | 27 |
| THEORETISCH GEDEELTE | |
| Hoofdst. IV Litteratuuroverzicht | 41 |
| Hoofdst. V Interpretatie van de experimenteele resultaten | 56 |
| Hoofdst. VI Slotbeschouwing en mogelijkheden tot uitbrei- ding van het onderzoek | 82 |
| Samenvatting | 86 |
| Lijst van geciteerde en geraadpleegde litteratuur | 88 |

m. 2324

STELLINGEN

I

Het is mogelijk, na voorafgaande ijking, met behulp van glaselectroden van bepaalde samenstelling onbekende ionenconcentraties te meten in enkelvoudige oplossingen.

Dit proefschrift Hoofdstuk I en III.

II

De glaselectrode uit zacht glas, b.v. Corningglas 015, is in het algemeen ongeschikt voor het toetsen van theoretische beschouwingen, die met de glaselectrode samenhangen.

o.a. M. Dole J. Chem. Physics 2, 863 (1934).
Dit proefschrift, Hoofdstuk V.

III

De opvatting van Hibbert over de structuur van lignine berust op een hechteren experimenteelen grondslag dan die van Freudenberg.

A. B. Cramer, M. J. Hunter en H. Hibbert,
Journ. Am. Chem. Soc. 61, 509 (1939).
K. Freudenberg, Fortschr. Chem. Org. Naturst.
II, 1 (1939).

IV

Ondanks de daartegen door Hofmann aangevoerde bezwaren, moet de door Edelman en Favejee voorgestelde structuur van montmorilloniet op dit oogenblik geacht worden de eigenschappen van dit mineraal het beste te beschrijven.

C. H. Edelman en J. Ch. Favejee, Z. Kristallogr.
(A) 102, 417 (1940).
U. Hofmann en A. Hausdorf, Z. Kristallogr. (A)
104, 265 (1942).

(C. 23486)

V

De interpretatie, die De Smet geeft van de uitkomsten zijner metingen over electro-endosmose, is waarschijnlijk onjuist.

M. de Smet, Med. Kon. Vlaamsche Acad. v. Wetensch.
III, No 14 (1941).

VI

De door Bär bestudeerde pH-afhankelijkheid van de adsorptie-capaciteit van klei kan ook op andere wijze dan met behulp van preferente OH-ionenadsorptie worden verklaard.

A. L. S. Bär, Over de systematische veranderingen in uitwisselingscapaciteit van klei. Diss. Wageningen 1936.

VII

Bij beschouwingen over adsorptie verdient de adsorptie-isotherm van Langmuir de voorkeur boven die van Freundlich.

VIII

De wetenschappelijke literatuur dient vanuit een internationaal centrum gereorganiseerd te worden.

IX

Een te nauw verband tusschen universiteit en techniek komt niet ten goede aan de beoefening van de wetenschap.

D
U
I