

Colorimetrische en potentiometrische pH-bepaling en de eigenschappen van glas-electroden

DOOR

N. P. ZWIKKER

Mededeeling No. 1

van het

T. N. O. LABORATORIUM POORTLANDLAAN

Delft

Overdruk uit het „Polytechnisch Weekblad” 1943 blz. 233—236 en 261—263

TNO
32452

Colorimetrische en potentiometrische pH-bepaling en de eigenschappen van glas-electroden

DOOR

N. P. ZWIKKER

Na een korte samenvatting van de theoretische beginselen, waarop chemische reacties in waterige oplossingen berusten, worden de principieele grondslagen van de colorimetrische en de potentiometrische pH-bepaling en titratie behandeld en de verschillpunten aangegeven. Een overzicht wordt gegeven van de meetmethodes en apparaten voor potentiometrische pH-bepaling, welke tegenwoordig op de markt worden gebracht, waarbij speciale aandacht aan de toepassing van de glaselectrode wordt geschonken.

1. INLEIDING

De pH van een vloeistof is een grootheid, waaraan men in den loop der laatste decennia steeds meer aandacht is gaan schenken. De physico-chemicus kan het bij zijn wetenschappelijk werk niet meer zonder een betrouwbare pH-meter stellen; de analyst, gewend om zijn titraties met behulp van één of andere kleur-indicator te verrichten, moet een pH-meter te hulp roepen, wanneer hij zijn chef, die aan zijn uitkomsten twijfelt, moet overtuigen. Vaak zal daarbij blijken dat pH-meting een duidelijker en betrouwbaarder beeld geeft van wat er bij het neutraliseeren van oplossingen gebeurt dan de gewone titratie.

In de moderne chemische industrie heeft men reeds lang het groote belang van pH-meting en pH-controle ingezien. Niet alleen in de papier-, leder-, textiel- en rubberindustrie, maar ook in de levensmiddelenbedrijven behoort pH-meting of automatische pH-regeling thuis. In de biochemie, bacteriologie en bij bodemonderzoek kan pH-meting niet meer gemist worden *).

De veelzijdige toepassing van pH-meting is echter eerst mogelijk geworden toen de glaselectrode tot een technisch bruikbaar en betrouwbaar instrument werd ontwikkeld (± 1930). Vóór dien tijd was men aangewezen op de chinhydronelectrode, welke echter slechts op een zeer beperkt gebied toepassing kan vinden. Een glaselectrode biedt b.v. de groote voordeelen dat aan de te meten vloeistof niets wordt toegevoegd of ontnomen en dat met kleine hoeveelheden vloeistof kan worden volstaan.

2. THEORETISCHE GRONDSLAGEN

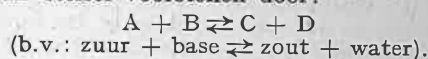
We zullen slechts die theoretische grondbeginselen in herinnering brengen, welke voor

*) Uitvoerige gegevens over pH-metingen op velerlei vakgebied vindt men in: W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen pH-Messung; 1934.

een goed begrip van het mechanisme der pH-meting noodig zijn. Voor uitvoeriger theorieën zij verwezen naar de belangrijkste werken op dit gebied ¹⁻⁴).

Wet der massawerking

Het verloop van een chemische reactie hangt af van de concentraties der reageerende bestanddeelen, van de temperatuur en de druk. Algemeen kunnen we de reactie bij een binair stelsel voorstellen door:



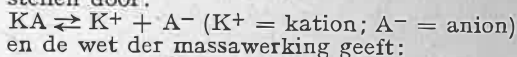
De snelheid v_1 , waarmee de reactie naar rechts verloopt, is evenredig met de concentraties c_A en c_B en omgekeerd is de snelheid v_2 , waarmee de reactie naar links verloopt, evenredig met de concentraties c_C en c_D van C en D. Chemisch evenwicht is bereikt wanneer $v_1 = v_2$, d.w.z.:

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_C \cdot c_D} = K.$$

K is de evenwichtsconstante, die van de temperatuur en den druk afhangt. Door verandering van één of meer der concentraties wordt het evenwicht verschoven; verhoogt men b.v. c_A , dan neemt v_1 toe, v_2 dus eveneens, d.w.z. c_C en c_D nemen toe en c_B af.

Ionen

Zuren, basen en zouten splitsen zich in waterige oplossing gedeeltelijk in ionen (dissociatie). Deze reactie is algemeen voor te stellen door:



$$\frac{c_K \cdot c_A}{c_{KA}} = K.$$

Van elk grammolecule der oorspronkelijke stof (N moleculen) wordt een gedeelte a in ionen gesplitst. Een grammolecule in oplossing bestaat dus uit aN anionen, aN kationen en (1-a) N ongesplitste moleculen, totaal (1 + a) N deeltjes. Wanneer dus 1 mol in V liter is opgelost, zijn de concentraties van

K^+ en A^- elk $\frac{a}{V}$ en van KA $\frac{1-a}{V}$, zoodat we voor de wet der massawerking kunnen schrijven:

$$\frac{1}{V} \frac{a^2}{1-a} = K \text{ (verdunningswet van Ostwald).}$$

Totale dissociatie wordt dus theoretisch eerst bereikt bij oneindige verdunning.

Voor sterke electrolyten is a bijna 1, voor zwakke bijna 0.

Dissociatie van water

Voor water geldt:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} = K$$

Aangezien H_2O zeer weinig gedissocieerd is, kunnen we c_{H_2O} t.o.v. c_{H^+} en c_{OH^-} als constant beschouwen en dus schrijven:

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K'$$

Uit metingen is gebleken dat $K' = 10^{-14}$, waaruit volgt dat $c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$. Per definitie wordt daarom een oplossing met een waterstofionenconcentratie van $10^{-7}n$ neutraal genoemd. Voor zure oplossingen is $c_{H^+} > 10^{-7}n$, voor alkalische oplossingen $< 10^{-7}n$.

De grootte pH

Men noemt de negatieve Briggsche logarithme van de waterstofionen-concentratie van een oplossing, uitgedrukt in gram-ionen per liter, de pH van de oplossing. De zure en basische gebieden worden dus gescheiden door $pH = 7$, d.i. de pH van zuiver water. Het is niet nodig voor alkalische oplossingen het analoge begrip pOH voor de hydroxylionenconcentratie in te voeren. Immers $pH + pOH = 14$, d.w.z. een oplossing van 0,1 n aan hydroxylionen ($pOH = 1$) heeft een pH van $14 - 1 = 13$. Men kan dus met één begrip, de waterstofionenconcentratie, volstaan.

Sterke electrolyten zijn practisch totaal gedissocieerd. 1 n HCl heeft dus een $pH = 0$; sterkere zuren hebben een negatieve pH. Analoom heeft 1 n NaOH een $pH = 14$, sterkere basen een hogere pH. In de praktijk houdt men bij pH-meetapparaten slechts rekening met het gebied van 0 tot 14.

Hydrolyse

Wanneer een electrolyt in water wordt opgelost, dienen we zoowel de dissociatie van het electrolyt als die van het water zelf te beschouwen. Stel b.v. dat we een oplossing van KCN in water hebben. Naast ongesplitste moleculen KCN en H_2O zullen er K^+ , H^+ , CN^- en OH^- -ionen aanwezig zijn. Nu is HCN een zwak zuur en KOH een sterke base met resp. een lage en een hoge dissociatiegraad. Er zullen zich dus moleculen HCN vormen, zoodat de vrijkomende OH-ionen de oplossing alkalisch maken. Een oplossing van een zout van een zwak zuur en een sterke base reageert dus alkalisch, die van een zout van een sterk zuur en een zwakke base zuur, terwijl de oplossingen van zouten van sterke basen en zuren, of van zwakke basen en zuren, nageoog neutraal reageren (pH van 6 tot 8).

Buffermengsels

Voor vergelijkende pH-metingen en voor het ijken van pH-meetapparaten heeft men vaak oplossingen nodig met een bepaalde pH, die men bovendien geruimen tijd in gewone flesschen moet kunnen bewaren. Het is dus niet mogelijk om hiervoor verdunde oplossingen van b.v. NaOH of HCl te nemen; bij concentraties van $10^{-3}n$ of minder zou de pH door alkali-afgifte van het glas of koolzuur-opname uit de lucht met den tijd veranderen. Het is daarom nodig dat een dergelijke oplossing bestanddeelen bevat, welke den invloed van verontreinigingen (in casu H^+ of OH^- -ionen) te niet doen, d.w.z. een bufferwerking uitoefenen. Dit is te bereiken door een mengsel te nemen van een zwak zuur en een zout van dat zuur.

Een bekend buffermengsel is b.v. azijnzuur + natriumacetaat. Voor het azijnzuur geldt:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{C_2H_3COO^-}}{c_{Zuur}} = K$$

Voegt men nu hieraan het acetaat toe, dat in water volledig dissocieert en welks ionental dat van het zuur dus verre overtreft, dan kan men $c_{C_2H_3COO^-}$ bij benadering gelijk stellen aan de zout-concentratie. Terwijl nu dus $c_{C_2H_3COO^-}$ veel grooter wordt, wordt c_{H^+} veel kleiner, d.w.z. de dissociatie van het zuur wordt teruggedrongen en men kan c_{Zuur} bij benadering gelijk stellen aan de totale zuurconcentratie.

Dan kunnen we dus schrijven:

$$c_{H^+} = \frac{c_{Zuur}}{c_{Zout}} \cdot K, \text{ of wel: } pH = -\log c_{H^+} = \log \frac{c_{Zout}}{c_{Zuur}} - \log K.$$

Bij benadering is de pH van het mengsel dus slechts afhankelijk van de verhouding der zout- en zuurconcentraties, d.w.z. door verdunning verandert de pH niet noemenswaard. Geringe hoeveelheden H^+ of OH^- -ionen, welke er door verontreiniging in komen, zullen, wat de H^+ -ionen betreft, met het zout reageren en het zwakke azijnzuur vormen of, wat de OH^- -ionen betreft, met het zuur reageren en het zout vormen. In beide gevallen wordt de concentratie-verhouding van zout en zuur niet noemenswaard beïnvloed, d.w.z. de pH van de oplossing blijft constant.

Indicatoren *)

In de acidimetrie en alkalimetrie interesseert men zich gewoonlijk slechts voor de totale hoeveelheid zuur of base, die in de te onderzoeken oplossing aanwezig is en welke op de bekende wijze m.b.v. indicatoren wordt bepaald. Indicatoren gedragen zich in oplossing als zwakke zuren of basen, die in gedissocieerden toestand een andere kleur hebben dan in ongedissocieerden toestand. De dissociatie-grad wordt bepaald door de pH van de oplossing; de indicator heeft dus in een bepaald pH-gebied haar kleuromslag.

*) Voor uitvoeriger beschouwing zie G. Kortüm; Z. Elektrochem. 48—153 e.v. (1942).

Voor het titreeren van zuren gebruikt men een indicator met kleuromslag aan den zwak basischen kant (b.v. phenolphthaleïne; pH-gebied 8,0—9,8), voor het titreeren van basen een indicator met kleuromslag aan den zwak zuren kant (bv. methylrood; pH-gebied 4,2—6,3).

Op deze wijze bepaalt men alle aanwezige zuur of base in de oplossing, maar komt niets aan de weet over de sterkte van zuur of base, d.w.z. over de dissociatiegraad wordt men niet ingelicht. Deze kan men apart schatten door bovendien aan monsters van de oplossing indicatoren toe te voegen met verschillende pH-gebieden en de ev. kleuromslagen te bestudeeren. Bij het onderzoek van zwakke basen of zuren kan men daarbij echter slechts een ruwe schatting maken. Voor nauwkeurige bepalingen, en tevens wanneer slechts weinig oplossing ter beschikking staat, is men daarom aangewezen op de potentiometrische methode.

3. COLORIMETRISCHE TITRATIE

Na het voorgaande behoeft over de algemeen gebruikelijke colorimetrische titratie niet veel meer gezegd te worden. De nauwkeurigheid dezer methode hangt van allerlei factoren af. De beoordeeling van de kleuromslag is in de eerste plaats een subjectieve waarneming en wordt tevens beïnvloed door de hoeveelheid toegevoegde indicator. Een min of meerdere kleuring van de oplossing zelf kan bovendien de beoordeeling bemoeilijken of onmogelijk maken.

De noodige hoeveelheid titreeroplossing kan uit den aard der zaak niet nauwkeuriger dan tot op 1 druppel ($\frac{1}{20}$ cc) worden bepaald. Bij het titreeren van een zwakke oplossing met sterk zuur of sterke base wordt hierdoor de nauwkeurigheid verminderd.

Als oplossingen van zwakke zuren of basen worden getitreerd, maakt men bovendien nog een fout doordat dan de pH van de oplossing door de toegevoegde indicator-vloeistof wordt verschoven. Deze fout wordt hieronder uitvoeriger behandeld.

4. COLORIMETRISCHE PH-BEPALING

Om de hoeveelheid *actief* zuur of base in een oplossing te bepalen dient men dus de pH te meten. De 2 belangrijkste methodes om met behulp van indicatoren de pH te bepalen zullen we kort behandelen.

a. De tastende colorimetrische methode

Deze methode is zeer geschikt, wanneer een reeks vergelijkende metingen verricht moet worden. Men bepaalt door vergelijking met een reeks standaardoplossingen de pH van de onbekende oplossing. Van tevoren heeft men zich georiënteerd over het pH-gebied, waarbinnen de onbekende oplossing ligt, door enkele indicatoren te probeeren. De indicator, die in het te verwachten pH-gebied een duidelijke kleuromslag geeft, kiest men dan uit om aan de standaardoplossingen en de onbekende oplossing toe te voegen.

Als standaardoplossingen zou men b.v. verdund HCl of NaOH kunnen nemen, waarvan men de pH kan berekenen (totale dissociatie); het is echter nauwkeuriger hiervoor een reeks buffer-oplossingen te gebruiken, die langeren tijd bewaard kunnen blijven *).

Over het algemeen kan men op deze wijze de pH tot op 0,1 nauwkeurig bepalen, in gunstige gevallen tot op 0,05. Wanneer de onbekende oplossing zelf gekleurd is, plaatst men achter de reageerbuis met standaardoplossing (*met indicator*) een reageerbuis met de onbekende oplossing (*zonder indicator*) en achter de reageerbuis met de onbekende oplossing (*met indicator*) een reageerbuis met water (*zonder indicator*); men elimineert dan den invloed van de eigen kleur der oplossing. Het spreekt van zelf dat de gebruikte reageerbuisen kleurloos, althans zonder kleurverschil moeten zijn.

In deze eenvoudige methode schuilen echter enkele foutenbronnen. In de eerste plaats kan men een fout maken, wanneer de oplossing weinig gebufferd is, dus gemakkelijk van pH verandert door verontreinigingen. De indicator is nu in ons geval de verontreiniging, die slechts dan niet stoort, als de eigen pH der indicator ongeveer gelijk is aan die der oplossing („isohydrische” oplossingen).

Voegen we b.v. bij 10 cc van een oplossing van 10^{-2} n sterk zuur (pH dus 3) 0,1 cc methylrood, dan wordt de resulterende pH = 3,005. Deze geringe afwijking is niet te constateren.

Willen we echter op dezelfde wijze de pH van zuiver water bepalen (pH = 7), dan vinden we een pH van 5,1 en maken dus een groote fout.

In de tweede plaats kunnen z.g. zoutfouten en eiwitfouten optreden, terwijl in colloïdale oplossingen het indicatorevenwicht verschoven wordt.

Op deze foutenbronnen zal hier echter niet nader worden ingegaan en zij verwezen naar het werk van Kolthoff *).

b. Vergelijking met een bufferoplossing

De pH, dus tevens de kleur, van een oplossing met indicator wijzigt zich niet, indien aan de oplossing een andere, heldere oplossing met dezelfde pH wordt toegevoegd. Hiervan maakt men gebruik om eerst de kleur vast te stellen, welke bij de *ongestoorte* pH van de onbekende oplossing behoort; daarna kan door vergelijking met bekende bufferoplossingen de pH nauwkeurig worden bepaald. De juiste pH bereikt men als volgt.

Men plaatst 4 reageerbuisen als in fig. 1 aangegeven en vult ze met gelijke hoeveelheden oplossing, resp. water. Men voegt aan 2 zooveel druppels verdund zuur of base toe

*) Uitvoerige opgaven van bufferoplossingen en indicatoren worden in de aangehaalde werken van Clark en Kolthoff gegeven ^{1, 2}). Beknopte opgave in het „Chemisch Jaarboekje”, deel 2, tabellen 61 en 63. Voor bufferoplossingen zie tevens A. Thiel: Pufferlösungen; Z. Elektrochem. 40—150 (1934).

onderstellen. Als sterk zuur met sterke base (of omgekeerd) wordt getitreerd, valt het aequivalentpunt met het neutrale punt samen, want beide bestanddeelen zijn totaal gedissocieerd. Bij sterk zuur + zwakke base ligt het aequivalentpunt bij lagere pH, omgekeerd bij hogere pH; de afwijking hangt van de dissociatiegraad van de zwakke component af en weerspiegelt de fout, die men bij colorimetrische titraties kan maken, want dan bepaalt men uitsluitend het neutrale punt.

Door potentiometrisch te titreeren kan het aequivalentpunt (en ev. natuurlijk ook het neutrale punt) met groote nauwkeurigheid worden vastgesteld, omdat de pH van de oplossing bij het passeeren van dit punt de grootste verandering ondergaat.

Ter verduidelijking is in fig. 2 het titratieverloop van sterk zuur met sterke base, zwak zuur met sterke base en zwakke base met sterk zuur weergegeven, gemeten met de combinatie: chinhydron-electrode-verz. calomel-electrode; tabellen 1—3 geven de bijbehorende metingen.

Tabel 1. Titratie van 100 cc sterk zuur met 0,1 n NaOH (kromme a, fig. 2)

cc 0,1 n NaOH	pH	$\Delta pH/\Delta cc$	
0	2,41		
1,0	2,57	0,16	
2,0	2,79	0,22	
3,0	3,18	0,39	
3,5	3,66	0,96	
4,0	4,65	1,98	stijging neemt snel toe, met 0,1 cc opklimmen.
4,1	5,02	3,7	
4,2	5,42	4,0	
4,3	5,88	4,6	
4,4	6,43	5,5	nu met 0,05 cc opklimmen
4,45	6,73	6,0	
4,5	7,08	7,0	
4,55	7,44	7,2	stijlste stuk gepasseerd
4,6	7,74	6,0	
4,65	8,02	5,6	
4,7	8,28	5,2	
4,8	8,59	3,1	
4,9	8,82	2,3	
5,0	9,00	1,8	

Stijlste verloop bij pH = 7,1; toegevoegd 4,50 cc loog. Aequivalentpunt en neutrale punt vallen samen, dus sterk zuur getitreerd. Oorspronkelijke pH 2,41, dus $c_{H^+} = 10^{-2,41} = 3,89 \cdot 10^{-3}$ n. Verbruik tot pH = 7,1 4,50 cc 0,1 n NaOH per 100 cc, dus zuurconcentratie was $4,50 \cdot 10^{-3}$ n. Dissociatiegraad $\frac{3,89}{4,50} = 0,87$, d.w.z. sterk zuur.

Colorimetrisch titreerend zou men, als b.v. methylrood als indicator wordt gebruikt (omslag bij pH = 6), 4,3 cc hebben gevonden en dus een fout van $4\frac{1}{2}\%$ hebben gemaakt.

Tabel 2. Titratie van 100 cc zwak zuur met 0,1 n NaOH (kromme b, fig. 2).

cc 0,1 n NaOH	pH	$\Delta pH/\Delta cc$	
0	4,84		
0,5	5,07	0,46	
1,0	5,31	0,48	
1,5	5,58	0,54	
2,0	5,89	0,62	geleidelijke stijging; wijst op zwak zuur
2,5	6,26	0,74	
3,0	6,74	0,96	
3,5	7,57	1,66	
4,0	8,51	1,88	
4,5	9,21	1,40	

Aequivalentpunt bij pH = 8,4; toegevoegd 3,95 cc loog. Oorspronkelijke pH 4,84, dus $c_{H^+} = 10^{-4,84} = 1,45 \cdot 10^{-5}$ n. Verbruikt 3,95 cc 0,1 n NaOH per 100 cc, dus zuurconcentratie was $3,95 \cdot 10^{-5}$ n. Dissociatiegraad $\frac{1,45}{3,95} = 0,0037$, d.w.z. zwak zuur.

Colorimetrisch titreerend zou men, weer met methylrood als indicator, slechts 2,2 cc hebben gevonden en dus een fout van 44% hebben gemaakt.

Tabel 3. Titratie van 100 cc zwakke base met 0,1 n HCl (kromme c, fig. 2)

cc 0,1 n HCl	pH	$\Delta pH/\Delta cc$	
0	9,51		
0,5	9,28	0,46	
1,0	9,01	0,54	
1,5	8,65	0,72	
2,0	8,24	0,82	geleidelijke stijging; wijst op zwakke base.
2,5	7,65	1,18	
3,0	6,87	1,56	
3,5	5,48	2,78	
4,0	4,15	2,66	
4,5	3,62	1,06	
5,0	3,22	0,80	

Aequivalentpunt bij pH = 5,6; toegevoegd 3,45 cc zuur. Oorspronkelijke pH 9,51, dus $c_{OH^-} = 10^{-9,51-14} = 10^{-4,49} = 3,24 \cdot 10^{-5}$ n. Verbruikt 3,45 cc 0,1 n HCl per 100 cc, dus baseconcentratie was $3,45 \cdot 10^{-5}$ n. Dissociatiegraad $\frac{3,24}{3,45} = 0,0094$, d.w.z. zwakke base.

Colorimetrisch titreerend zou men, als b.v. phenolphthaleïne als indicator wordt gebruikt (omslag bij pH = 8) 2,2 cc hebben gevonden en dus een fout van 36% hebben gemaakt.

Hoewel men, als men ongeveer weet met wat voor soort onbekende oplossing men te

doen heeft, wellicht een geschikter indicator kan kiezen dan wij in bovenstaande voorbeelden hebben gedaan, blijkt toch duidelijk welke onzekerheden in colorimetrisch titreren kunnen schuilen.

Een zwak punt bij het gebruik van de chihydron-electrode is, dat bij titraties van basen, sterker dan $\text{pH} = 8$ à 9 , de oorspronkelijk Ca^{++} niet betrouwbaar is te meten. De glaselectrode is echter meestal tot ver in het basische gebied bruikbaar.

7. POTENTIALMETINGEN

De nauwkeurigheid, waarmee de E.M.K. van een concentratieketen gemeten moet kunnen worden, hangt af van de nauwkeurigheid, waarmee men de pH van de onbekende oplossing wenscht te kennen, immers met 1 pH -eenheid komt ca. 58 mV overeen. In de praktijk wordt vaak met een nauwkeurigheid van 0,05 à 0,1 pH (3 à 6 mV) genoegen genomen, omdat het, indien allerlei foutenbronnen aanwezig zijn, niet verantwoord is de pH nauwkeuriger op te geven. In gunstige gevallen kan bij technische metingen opgave van de pH tot op 0,01 (0,5 mV) nauwkeurig verantwoord worden. Dit betreft dan reeds metingen, waarbij de temperatuur van de oplossing (meet-electrode) tot op 0,2° C bekend moet zijn. Want uit de formule

$$\text{pH} = \frac{E - E_0}{57,7 + 0,2(t - 18)}$$

blijkt, dat de fout in de pH per °C $\frac{0,2}{57,7} \cdot \text{pH} = 0,35\%$ bedraagt en dus met de pH aangroeit; bij $\text{pH} = 3$ bedraagt deze temperatuurfout slechts 0,01 pH per °C, bij $\text{pH} = 11$ echter reeds 0,04 pH per °C.

Metingen tot op 0,001 pH (0,05 mV) komen sporadisch voor en alleen bij wetenschappelijk onderzoek. Hierbij is een omvangrijke apparatuur nodig en een thermostaat, waarin de temperatuur van zowel meet- als standaard-electrode tot op 0,01 à 0,02° C constant gehouden kan worden.

De meeste methodes, volgens welke de E.M.K. van een meetcel kan worden gemeten, berusten op het volgende prinsipschema (fig. 3).

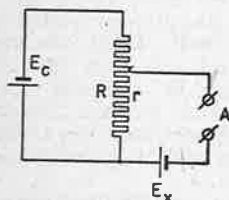


Fig. 3

Van de weerstand R wordt een gedeelte r zoodanig afgetakt, dat het meetinstrument, aangesloten aan de klemmen A, geen spanning of stroom aanwijst. Dan is de onbekende spanning $E_x = \frac{r}{R} \cdot E_c$. E_c is een bekende spanning (compensatie-batterij). Op dit principe

van compensatie-schakeling berusten alle nul-instrumenten.

Directe meting van E_x is alleen mogelijk, indien het meetinstrument geen of slechts uiterst weinig stroom verbruikt. Want een concentratieketen is geen accumulator; door de geringste stroomvoering zouden chemische omzettingen aan de diverse grensvlakken plaats vinden (polarisatie) en de E.M.K. zich wijzigen.

Bij beide soorten metingen wordt voor de ijking van de apparatuur meestal gebruik gemaakt van een normaal-element, gewoonlijk een Weston-element (1,018 V), soms een Lipscombelement (ca. 0,7 V).

De nauwkeurigheid der meting wordt verder bepaald door de gevoeligheid van het meetinstrument en hierbij speelt de inwendige weerstand van de meetcel een groote rol. Bij gebruik van waterstof-, chihydron- of metaalelectroden is deze te verwaarlozen; glaselectroden hebben echter een hoogen weerstand. Wil men met een glaselectrode van 100 MΩ weerstand een meting verrichten tot 0,01 pH nauwkeurig, dan mag het meetinstrument geen grootere stroomsterkte dan $\frac{6 \cdot 10^{-4}}{10^8} = 6 \cdot 10^{-12}$ A voeren. Dit is een stroomsterkte, die klein genoeg is om polarisatie van de meetcel te voorkomen (hiervoor moet de stroom kleiner zijn dan ca. 10^{-8} A, althans gedurende korten tijd), maar zware eischen stelt aan het meetinstrument.

De belangrijkste soorten pH -meters zullen we de revue laten passeeren, zonder echter op toekomstige finesses van de schakelingen in te gaan.

8. DE BELANGRIJKSTE TYPEN VAN PH-METERS

a. Galvanometer-potentiometer

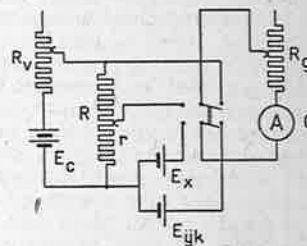


Fig. 4

Fig 4 geeft het principe-schema van een galvanometerpotentiometer. Bij inschakeling van het normaal-element (E_{yk}) en bij regeling van den stroom van de compensatiebatterij E_c met den voorweerstand R_v totdat de galvanometer G stroomloos is, staat over den weerstand R dus precies de spanning van het normaal-element, welke nauwkeurig bekend is. Door omschakeling van de commutator en bijregeling van het aftakpunt van R tot de galvanometer weer stroomloos is, kan nu E_x worden berekend uit: $E_x = \frac{r}{R} \cdot E_{yk}$.

Om de instellingen zonder noemenswaar-

dige stroomlevering van E_{yk} en E_x te kunnen verrichten wordt in serie met de galvanometer de groote weerstand R_g geplaatst, die men bij nadering van de juiste instelling geleidelijk tot o laat afnemen.

Wegens het lineaire verband tusschen E_x en de pH der onbekende oplossing kan men aan de potentiometer-weerstand R een schaalverdeling koppelen, waarop rechtstreeks de pH is af te lezen. De constante E_0 uit de formule van Nernst, welke wordt bepaald door de gebezigde elektroden-combinatie, kan men in een aparten voorweerstand wegwerken. Het meetbereik van R behoeft dan slechts een spanningsverschil te omvatten, corresponderend met b.v. 10 pH-eenheden, dus 580 mV (bij gebruik van de glaselectrode meer, bij gebruik van de chinhydronelectrode minder). Aangezien als normaalelement meestal een Weston-cel wordt gebruikt (1018 mV), wordt dan het teveel aan spanning opgevangen in een anderen, vasten weerstand.

In research-laboratoria, waar men over een vaste galvanometeropstelling en compensatie-apparaat, zooals tevens gebruikt wordt voor het meten van thermokoppels en het ijken van normaalelementen, beschikt, is deze „klassieke” methode met voordeel toe te passen en zeer nauwkeurig.

Beknpte, transportabele apparaten, volgens dit principe geconstrueerd, zijn b.v. de „Ionometer” van Lautenschläger en de „Behavimeter” van Hartmann en Braun, beide met ingebouwde galvanometer en nauwkeurig tot op ca. 0.03 pH. In het eerste apparaat wordt een Weston-normaal-element rechtstreeks als stroom-leverende bron gebruikt en dus de compensatiebatterij E_c overbodig. Een klein bezwaar hiervan is dat het element dus belast wordt (met $8 \cdot 10^{-4}$ A), waardoor op den duur de E.K.M. zakt en dus een miswijzing wordt veroorzaakt. In het tweede apparaat is geen normaalelement aanwezig, doch wordt de galvanometer tevens gebruikt voor de instelling. Beide apparaten zijn ook te gebruiken voor metingen met laagohmige glaselectroden en met hoogohmige door er een gevoelig galvanometer aan te verbinden waardoor echter het voordeel van het transportabel zijn vervalst. Wat de nauwkeurigheid betreft moet dan gelet worden op de meetfout, welke door den weerstand van de glaselectrode en de gevoeligheid van de galvanometer wordt bepaald, zooals aan het einde van 7 is uiteengezet. Voor hoogohmige glaselectroden ($> 10 \text{ M}\Omega$) kunnen wij de galvanometermethode daarom niet aanbevelen.

b. Capillair-electrometer

Dit ontegenzeggelijk goedkoopste instrument is geleidelijk geheel in onbruik geraakt. Het werken ermee is lastig en vereischt veel voorzorgen.

c. Kwadrant- of binant-electrometer

Bij gebruik van hoogohmige glaselectroden kan men een electrometer als nulinstrument gebruiken. De schakeling is nagenoeg dezelfde als in fig. 4. Voor routine-metingen komt de

electrometer echter, wegens de vele voorzorgen, welke in acht genomen moeten worden (isolatie en afscherming), niet in aanmerking.

d. Lamp-voltmeter

Aan de eischen, dat van de te meten cel geen energie gevorderd mag worden en dat de ingangsweerstand van het meetinstrument veel grooter moet zijn dan de inwendige weerstand van de cel, kan voldaan worden door een vacuum-triodelamp als voltmeter te gebruiken.

Fig. 5 geeft het principe-schema van een lamp-voltmeter, geschakeld als nulinstrument*). Met de schakelaar S in stand 1 regelt men R_g zoodanig dat de lamp brandt in een

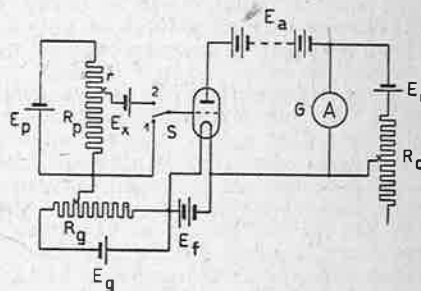


Fig. 5

gunstig gebied van zowel de plaatstroom- als roosterstroom-karakteristiek (roosterstroom zoo klein mogelijk). De bijbehorende plaatstroom zou, bij normale waarden van E_a , voor de galvanometer G te groot zijn; daarom wordt ze gecompenseerd met behulp van E_c en R_c . Na omschakeling van S op stand 2 regelt men den potentiometerweerstand R_p zoodanig bij dat de galvanometerstroom weer o is. Dan is $E_x = \frac{r}{R_p} E_p$. IJking met een normaal-element kan op analoge wijze als bij de galvanometer-methode geschieden.

Bij een gunstige waarde van de negatieve rooster spanning kan de roosterstroom, dat is tevens de stroom door de meetcel E_x , zeer klein gehouden worden, bij normale radiolampen 10^{-8} tot 10^{-12} A, bij speciale electrometerlampen zelfs 10^{-14} tot 10^{-18} A. Dit houdt in, dat glaselectroden met aanzienlijken weerstand in combinatie met een lamp-voltmeter bruikbaar zijn. Men dient echter niet uit het oog te verliezen, dat de isolatie-eischen dan zwaar worden. Zonder bijzondere voorzorgen zijn echter elektroden met een weerstand tot $100 \text{ M}\Omega$ bruikbaar**).

*) Voor uitvoeriger beschrijving van de toepassing van vacuümlampen als potentiometer zie o.a., F. Müller: Z. Elektrochem. 36, 923 (1930) en J. Schintlmeyer: Die Elektronenröhre als physikalisches Messgerät; 1942.

**) De invloed van parasitaire lekken langs de hals van een glaselectrode wordt uitvoerig beschreven door Aten, Boerlage en Garsen⁹⁾.

De galvanometer in fig. 5 heeft niet zoo gevoelig te zijn als die, welke bij de galvanometer-potentiometer gebruikt wordt. Terwijl bij deze laatste methode een gevoeligheid van minstens 10^{-8} A wordt vereischt om tot 0,03 pH nauwkeurig te kunnen meten, is bij de lamp-potentiometer, als b.v. een lamp met een stijtheid van 6 mA/V wordt gebruikt, een meter met een gevoeligheid van 10^{-6} A reeds voldoende. Dergelijke meters zijn als inbouw-meters voor apparaten verkrijgbaar.

Door echter de galvanometer in fig. 5 te vervangen door een weerstand en de spanningsverandering over dezen weerstand met een gelijkstroomversterker te versterken, kunnen metingen worden verricht tot een nauwkeurigheid van 0,001 pH. In de laatste plaatkring kan een grove mA-meter als aanwijzer worden gebruikt *). Ook met een combinatie van één lamp en een gevoelige galvanometer kan men precisie-metingen verrichten ¹⁰⁾. In den loop der jaren is een groot aantal lampvoltmeters voor pH-metingen door vele onderzoekers beproefd, beschreven en in den handel gebracht. Het is niet onze bedoeling hiervan een volledige opsomming te geven. Automatische controle en regeling van de pH is met behulp van een glaselectrode, lampvoltmeter en foto-cel of relais ook mogelijk ¹¹⁾.

Als voorbeelden zullen we 2 geheel verschillende typen van lamp-voltmeters beschrijven om enkele principieele eigenschappen duidelijk te doen uitkomen.

1. Het eerste voorbeeld is een lamp-potentiometer van eenvoudige constructie, die sedert jaren in gebruik is in het Scheikundig Laboratorium der Artillerie-Inrichtingen en goed voldoet. Ze is echter niet bruikbaar voor glaselectroden met een weerstand van meer dan 5 M Ω en leent zich beter voor metingen met de chinhydron-electrode. Fig. 6 geeft het complete schema.

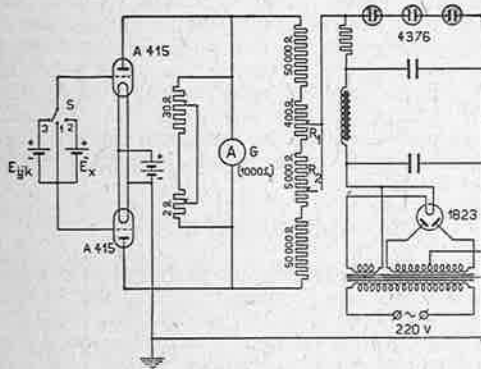


Fig. 6

Dit is een brug van Wheatstone, waarvan de 4 weerstanden worden gevormd door 2 Philips triode-lampen A 415 en 2 vaste weerstanden van ca. 50.000 Ω . De spanning over de brug (300 V) wordt geleverd door een plaatspanningsapparaat, in de linkerhelft geschetst, gestabiliseerd met 3 Neonlampen

Philips 4376. In de meetdiagonaal van de brug bevindt zich een stroommeter G. De gloeistroom voor beide lampen wordt door een aparte 4 V-accu geleverd.

Meting van de E.M.K. van de meetcel E_x geschiedt nu als volgt. Schakelaar S wordt in stand 1 gezet, d.w.z. de roosters van beide lampen verbonden (zwevend rooster). De weerstanden R_2 (grofregeling) en daarna R_1 (fijnregeling) worden bijgeregeld tot de meter G op nul staat bij geopende shunt (32 Ω parallel aan G). De brug is dan in balans gebracht. Vervolgens wordt S in stand 2 gezet en daardoor de bekende EMK. van het ijkelement tusschen de roosters geschakeld. Dit element is een normaalelement volgens Lipscomb-Hulett ¹²⁾, met een spanning van 691 $\frac{1}{2}$ mV bij 18° C. De shunt van meter G regelt men nu zoodanig, dat G de waarde 691 $\frac{1}{2}$ aanwijst. Daarna schakelt men S over op stand 3 en meet E_x tot $\frac{1}{2}$ mV nauwkeurig (0,01 pH).

Om deze nauwkeurigheid te kunnen verantwoorden wordt vereischt, dat de rooster-spanning-anodestroom-karakteristiek over het meetgebied recht is *); hieraan is echter voldaan.

Als stroommeter kan elke meter met voldoende groote lineaire schaal dienen, welke een meetbereik heeft van 1 mA. Wij hebben een mV-meter van Hartmann en Braun benut met inwendigen weerstand 1000 Ω en een meetbereik van 18 mV, d.i. dus 18 μ A. Omdat dit veel te gevoelig is, zijn de grof- en fijnregelweerstand van 30 en 2 Ω als shunt aangebracht, zoodat slechts een klein gedeelte van den diagonaalstroom door den meter gaat. Bij gebruik van een grovere meter zou een relatief hogere shunt moeten worden gebruikt.

In het meetgebied bedraagt de roosterstroom der A 415-lampen ca. 10^{-8} A. Als dus een tolerantie van 0,01 pH ($\frac{1}{2}$ mV) wordt verlangd, mag de weerstand van de meetcel niet groter zijn dan 5.10 $^6\Omega$. Glaselectroden zijn bij dit apparaat dus niet bruikbaar voor nauwkeurig werk. Als een tolerantie van 0,1 pH voldoende is, zijn laagohmige glaselectroden (tot 5 M Ω) bruikbaar.

Het groote voordeel van een brugschakeling t.o.v. een enkelvoudige schakeling (fig. 5) is, dat fluctuaties van de anode- en gloeispanningen de plaatstromen van beide lampen even sterk beïnvloeden en dus den verschilstroom door den meter ongemoeid laten. Daarom is het mogelijk een plaatspanningsapparaat als spanningsbron te benutten. Als men wisselstroomlampen zou gebruiken, zou men bovendien nog de gloeistroombatterij kunnen missen.

2. Als tweede voorbeeld zullen we den pH-meter van de Coleman Electric Co nemen, die in bouw wel zeer van den vorigen verschilt. Deze meter is zeer handig in het gebruik, nauwkeurig tot op 0,01 pH of, als ze als mV-

*) Zie voor uitvoeriger bijzonderheden over vacuumlampen: J. Schintlmeister; Die Elektronenröhre als physikalisches Messgerät; 1942.

meter wordt gebruikt, tot op $\frac{1}{2}$ mV. Ze wordt gebruikt in combinatie met een hoogohmige glaselectrode (ca. 100 M Ω); de weerstand van de glaselectrode veroorzaakt, zolang hij niet $> 10^6 \Omega$ bedraagt, geen fout, omdat de spanning via een condensator aan het rooster van een triode wordt gelegd.

Fig. 7 geeft het principe-schema van de Coleman pH-meter weer.

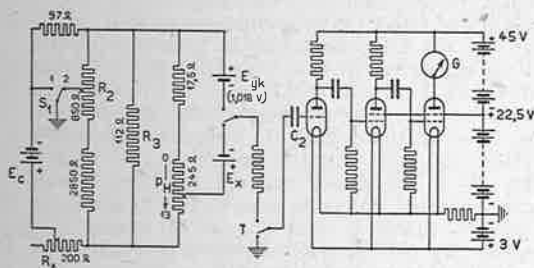


Fig. 7

Het linkerdeel is de potentiometer, het rechterdeel de versterker.

Meting van pH met de glaselectrode gaat nu als volgt. De schakelaars S_1 en S_2 , die gezamenlijk door één knop worden bediend, worden in stand 1 gezet; de taster T staat in ruststand naar beneden, d.w.z. de linkerplaat van de roostercondensator C_r is geaard. De meter G van de eindlamp wijst dan een bepaalde waarde aan, (ca. 0,2 mA), die er overigens niet toe doet. Men regelt nu den potentiometerweerstand R_1 bij totdat de naald van meter G bij het tasten met T, waarbij C_r met de potentiometerkring wordt verbonden, niet meer beweegt. Dan is de potentiaal van de negatieve pool van het normaalelement E_{yk} (een Weston-element) dus 0. De weerstanden in den potentiometer zijn verder zoodanig gedimensioneerd, dat dan over de potentiometerweerstand pH precies 755 mV staat, d.i. $13 \times 58,1$ mV, dus een bereik van 13 pH-eenheden. Deze weerstand is als sleepdraad uitgevoerd en van een ronde schaalverdeling voorzien, loopende van pH = 0 tot pH = 13, afleesbaar tot op 0,01 pH nauwkeurig.

Vervolgens moet de asymmetrie-potentiaal van de glaselectrode, die eenigszins veranderlijk is, gecompenseerd worden, d.w.z. het begin van den weerstand pH (bij pH = 0) moet op een zoodanige potentiaal worden gebracht, dat men vanaf dit punt met de formule $pH = \frac{E'_x}{58,1}$ kan rekenen ($E'_x = E_x - E_0$).

Dit geschiedt door met een bekende bufferoplossing te ijken, waarbij dus de pH-schaal op de bekende waarde wordt gezet en, in stand 2 der schakelaars, de potentiometerweerstand R_1 zoodanig wordt gesteld dat de naald van G bij tasten weer stil blijft staan. Deze ijking behoeft slechts op gezette tijden te geschieden.

Daarna kan een onbekende pH worden bepaald; S_1 en S_2 staan dan in stand 2.

De weerstand R_1 is in staafvorm uitge-

voerd en kan bij of in de te meten oplossing worden geplaatst, d.w.z. heeft dan dezelfde temperatuur als de oplossing. Hij is van weerstandsdraad gewikkeld met een zoodanige temperatuurcoëfficiënt, dat een afwijking van de temperatuur een wijziging van de spanningsverdeling in den potentiometer veroorzaakt, die als het ware de formule van Nernst corrigeert. Deze vernuftige oplossing maakt dus temperatuurcorrectie van de afgelezen pH-waarde overbodig.

Door omschakeling van een knop kan het apparaat tevens gebruikt worden voor rechtstreeksche spanningsmetingen tot 1300 mV (1 mV tolerantie). Op deze wijze kunnen dus eventueel metingen met de chinhydron-electrode worden verricht.

Een belangrijk voordeel van den Coleman pH-meter is, dat als criterium bij het meten slechts het stil blijven staan van de naald van meter G geldt. De waarde van den ruststroom door de eindlamp doet er dus niet toe; evenmin is de vraag of de versterking wel lineair is van belang, terwijl de batterijen, welke den versterker voeden, geen constante spanning behoeven te behouden. Het geheele apparaat wordt uit droge batterijen gevoed en is gemakkelijk transportabel.

Uit het beschrijven van slechts 2 typen van pH-meters gelieve men niet de conclusie te trekken, dat we voorkeur toonen voor een bepaalden meter. Er zijn nog talrijke andere soorten in den handel, die alle hun speciale voordeelen hebben. We noemen nog den Beckmann-pH-meter en den Philips-pH-meter G. M. 4491, welke laatste sinds kort op de markt is gebracht en waarmee we nog geen ervaring hebben opgedaan. Bij dit laatste apparaat wordt evenals bij den Coleman-pH-meter de te meten spanning via een condensator aan het rooster van een lamp gelegd¹³. Deze condensator wordt echter in trilling gebracht, zoodat een kleine wisselspanning ontstaat, welke wordt versterkt en door een kathode-straalindicator wordt aangetoond. Het voordeel is nu dat voor de versterking een wisselspanningsversterker wordt gebruikt die uit den aard der zaak stabiel werkt dan een gelijkspanningsversterker. Het geheele apparaat wordt uit het stadsnet gevoed, dus accumulatoren of droge batterijen komen er niet bij te pas.

9. GLASELECTRODEN

Uit het voorgaande moge duidelijk zijn gebleken van hoe groot belang de toepassingsmogelijkheden van de glaselectrode zijn. De glaselectrode is immers voor pH-meting van vele oplossingen bruikbaar, welke niet betrouwbaar met de waterstof- of chinhydron-electrode kan worden verricht. Automatische pH-registreering of constant houden van de pH wordt tevens practisch uitvoerbaar door deze electrode te gebruiken.

De waarde, die aan een goede glaselectrode wordt gehecht, wordt wel duidelijk gedemonstreerd door de lijst van 385 publicaties, tot 1940 op dit gebied verschenen, die L. Kratz

in het Zeitschrift für Elektrochemie geeft (46, 259 (1940)).

Hoofdvoorwaarde voor de toepassingsmogelijkheid van een glaselectrode is, dat het spanningsverschil tusschen de vloeistoffen aan beide zijden van den glaswand lineair afhangt van het pH-verschil tusschen beide vloeistoffen en dat de evenredigheidsconstante bij 18° C 57,7 bedraagt, d.w.z. de wet van Nernst:

$$E = 57,7 (\text{pH}_1 - \text{pH}_2) \text{ (bij } 18^\circ \text{ C)}$$

moet gelden.

Als de glaselectrode gevuld is met een oplossing van bepaalde pH (b.v. 0,1 n HCl), is dus pH_1 constant en kan men schrijven:

$$E = E_0 - 57,7 \text{ pH.}$$

Het merkwaardige van een glaselectrode is nu, dat zij zich nagenoeg als een waterstof-electrode gedraagt. Dit beteekent, dat de glaswand op te vatten is als een buffer met een bepaalde, constante waterstofionenconcentratie, welke dus onafhankelijk is van de pH's aan weerskanten van den wand. Men kan dit verklaren door aan te nemen dat waterstofionen uit de oplossing in het glas diffunderen en daarin een constante concentratie in stand houden. Deze ionen vormen het electrisch geleidend contact tusschen de oplossingen aan weerskanten.

Het heeft niet aan pogingen ontbroken het gedrag van de glaselectrode theoretisch te verklaren^{14, 15}. Dit is echter nog niet gelukt. In het bijzonder geeft de verklaring van het optreden van de z.g. „asymmetrie-potentiaal” in den glaswand moeilijkheden. Dit is het potentiaalverschil, dat optreedt als zich aan weerskanten van den wand oplossingen met dezelfde pH bevinden en dat volgens de formule van Nernst dus 0 zou moeten zijn. Het is nog niet gelukt een ideale glaselectrode te maken, waarvoor dit het geval is. Volgens Bräuer¹⁶ zou de asymmetrie-potentiaal uitsluitend worden bepaald door de alkali-gehalten der wederzijdsche oppervlakken van de glaselectrode.

Het optreden van deze asymmetrie-potentiaal is in de praktijk overigens niet storend zoolang ze voldoende constant is gedurende een reeks metingen. We hebben immers gezien dat op eenvoudige wijze de onbekende constante E_0 gecompenseerd kan worden, door met een bufferoplossing te ijken. De nauwkeurigheid van de metingen wordt dan echter mede bepaald door de nauwkeurigheid, waarmee de pH der bufferoplossingen bekend is. Deze onvolkomenheid is dus bij gebruik van glaselectroden niet te omzeilen, zoolang het nog niet gelukt is een glaselectrode met werkelijk constante, of zonder asymmetrie-potentiaal te maken.

Behalve een „semi-constante” asymmetrie-potentiaal is een tweede fundamentele eisch, welke aan een glaselectrode gesteld moet kunnen worden, een betrekkelijk lage weerstand. Een glasmembraan van bruikbare dikte, van gewone harde glassoorten vervaardigd, heeft een weerstand van minstens 1000 MΩ en bovendien een variabele asymmetrie-potentiaal en is dus onbruikbaar.

Nadat Haber¹⁷ in 1909 de bruikbaarheid van glaselectroden voor pH-metingen aantoonde, duurde het tot 1928, voordat Hughes¹⁸ een belangrijke stap voorwaarts deed en proeven nam met allerlei glassoorten. Hij kwam reeds dicht bij de samenstelling, die in de volgende jaren door Mc. Innes en Dole^{19, 14, 20} als gunstigste werd gevonden en die sindsdien niet meer noemenswaard is veranderd.

Deze samenstelling is: 72% SiO_2 , 22% Na_2O en 6% CaO , een zachte glassoort met een smeltpunt van ca. 750° C en tegenwoordig bekend als „Corning 015”. Ze ligt in een scherp eutecticum in het smeltdiagram voor deze 3 componenten²¹ en is een glassoort met zeer laag smeltpunt. Afwijkingen tot 1/2% in de samenstelling hebben grooten invloed op het smeltpunt, doch practisch geen invloed op het gedrag als glaselectrode²². Het glas moet echter wel zuiver zijn; geringe verontreinigingen met andere oxyden, zooals b.v. Li_2O , veroorzaken afwijkingen van de wet van Nernst en verhoogen den weerstand aanzienlijk.

De eerste goede glaselectroden, die Mc. Innes en Dole maakten, waren uiterst dunne membranen van 0,001 mm. dikte en ca. 10 mm² oppervlak, met een weerstand van ca. 20 MΩ en onderaan een buisje van gewoon zacht glas gespannen. (In 1931 bereikte b.v. Elema²³ hiermee gunstige resultaten). Wegens de groote breekbaarheid van deze membranen is men er echter reeds spoedig toe overgegaan een dun bolletje (enkele 0,1 mm dik) van Corning 015 onderaan een buisje van zacht glas te blazen. Deze elektroden hebben dan wel een hoogen weerstand (100 à 300 MΩ), maar dat is bij gebruik van een moderne pH-meter geen bezwaar.

Het is overigens wel gelukt glaselectroden met lagen weerstand te maken, die dan bij een galvanometer-potentiometeropstelling bruikbaar zijn²⁴. Zoo brengt Schott een elektrode in den handel van slechts 1/2 MΩ weerstand²⁵. De algemeene ervaring is echter dat bij gebruik van deze uiterst laagohmige glassoorten meer kans bestaat op het maken van fouten (zoutfout; nawerking)⁸.

Een goede glaselectrode heeft de volgende eigenschappen:

1°. De asymmetrie-potentiaal bedraagt enkele tot ca. 30 mV en kan bij metingen tot op 0,05 pH nauwkeurig als constant worden beschouwd, moet bij grooter nauwkeurigheid echter vóór elke metingenreeks gecompenseerd worden (met behulp van een bufferoplossing).

2°. Over het pH-gebied van 1 tot 9 is de wet van Nernst voor alle soorten oplossingen toe te passen, d.w.z. E_0 is semie-constant en ΔE per pH bedraagt $57,7 + 0,2 (t - 18)$ mV. Beneden pH = 1 treden afwijkingen op, boven pH = 9 eveneens, als zich alkali- of aardalkali-ionen in de oplossing bevinden^{26, 20}. Deze laatste afwijking, de z.g. zoutfout, is door Dole voor de ionen van Na, Li, Ka en Ba-zouten gemeten¹⁴. Eventuele correcties boven pH = 9 kunnen aan de hand van zijn

getallen of die van Gardiner ²⁷⁾ worden aangebracht.

3°. De invloed van de temperatuur van de electrode op de nauwkeurigheid der pH-metingen is afhankelijk van het gehalte aan Na-ionen van de oplossing. Beneden 30° C is de fout gewoonlijk te verwaarloozen, d.w.z. hoogstens 0,01 pH. Boven 30° C kan de fout, vooral bij pH > 8, aanzienlijk worden; de grootte van de fout hangt, behalve van het Na-gehalte, van de kwaliteit van de electrode af en moet dus desgewenscht door den fabrikant der elektroden worden opgegeven ²⁸⁾. In het algemeen moet men dus voorzichtig zijn bij metingen boven kamertemperatuur en bij onderzoek van oplossingen met hoog Na⁺-gehalte (> 0,5 molair).

De temperatuur heeft bovendien een grooten invloed op den weerstand van de glaselectrode. Kahler ²⁹⁾ vond b.v. voor den weerstand van een Corning 015-electrode bij 5° C 1200 MΩ en bij 55° C slechts 12 MΩ! Bij pH-metingen met instrumenten met zeer hoogen ingangsweerstand, zooals b.v. de Coleman- en Philips-pH-meters, speelt dit geen rol, bij gebruik van een galvanometer-potentiometer wordt echter de gevoeligheid van de methode sterk door dezen weerstand beïnvloed.

10. METING VAN ONGEBUFFERDE OPLOSSINGEN

Wanneer een oplossing zeer weinig gebufferd is, dus een pH heeft die dicht bij 7 ligt, (b.v. zuiver water) vertoont een glaselectrode dezelfde fout als de indicator bij de colorimetrische pH-bepaling, n.l. een miswijzing door alkali-afgifte van het glas. De glaselectrode heeft deze fout echter pas bij een veel lagere buffergraad dan een kleurindicator. Ook de waterstof-electrode vertoont dezelfde fout ³⁰⁾; de schuld is dan te zoeken in ionen-afgifte van de gezwarte platina-electrode, welke bij de bereiding of bij vroegere metingen ionen heeft geabsorbeerd.

Met inachtneming van vele zorgvuldige maatregelen zijn met de waterstof-electrode wel metingen aan „pH-zuivere” oplossingen te doen. Hiervoor zij verwezen naar de proefnemingen van Lux ³¹⁾.

Ook metingen met bijzondere glaselectroden zijn geprobeerd. Ellis ³²⁾ gebruikte een membraan van gewoon glas, dat minder alkali afgeeft dan zacht glas, maar bereikte geen fraaie resultaten. Anderen ^{33, 34)} beproefden een ingewikkelde glaselectrode, die door een luchtstroom als het ware schoon gehouden werd. Ook hun resultaten wekken geen vertrouwen.

De bedoeling van bovenstaande beschouwingen is geweest den physico-chemicus, die slechts terloops met pH-metingen heeft te maken, een résumé te geven van den huidige stand der pH-meettechniek en te wijzen op

principieele verschilpunten met de oudere chemische methodes. Wij hopen hierin geslaagd te zijn.

Literatuurlijst.

1. W. M. Clark: The Determination of Hydrogen Ions; 1928.
2. I. M. Kolthoff; The Colorimetric and Potentiometric Determination of pH; 1932.
3. H. T. S. Britton: Hydrogen Ions; 1929.
4. G. Kortüm: Elektrolytlösungen; 1941.
5. G. Kortüm: Z. Elektrochem. 48, 151 (1942).
6. S. Veibel: J. Chem. Soc. 123, 2203 (1923).
7. F. Müller: Z. Elektrochem. 38, 418 (1932) en 42, 31 en 730 (1936).
8. A. H. W. Aten c.s.: Chem. Wbl. 37, 158 (1940).
9. H. M. Partridge: J. Am. Chem. Soc. 51, 1 (1929).
10. F. Rosebury: Ind. Eng. Chem. An. Ed. 4, 398 (1932).
11. K. Schwabe: Z. Elektrochem. 43, 152 (1937).
12. G. T. Lipscomb en G. A. Hulett: J. Am. Chem. Soc. 38, 20 (1916).
13. C. Dorsman: Philips Techn. Tsft 7, 24 (1942).
14. M. Dole: J. Am. Chem. Soc. 53, 4260 (1931).
15. L. Kratz: Z. Elektrochem. 46, 253 (1940).
16. W. Bräuer: Z. Elektrochem. 47, 638 (1941).
17. F. Haber en M. Klemensiewicz: Z. Physik. Chem. 67, 385 (1909).
18. W. S. Hughes: J. Chem. Soc. 1, 491 (1928).
19. D. A. Mc Innes en M. Dole: Ind. Eng. Chem. An. Ed. 1, 57 (1929); J. Am. Chem. Soc. 52, 29 (1930).
20. D. A. Mc Innes en D. Belcher: J. Am. Chem. Soc. 53, 3315 (1931).
21. G. W. Morey en N. L. Bowen: J. Soc. Glass Techn. 9, 226 (1925).
22. D. A. Mc Innes en L. G. Longworth: Tr. Am. El. Chem. Soc. 71, 73 (1937).
23. B. Elema: Chem. Wbl. 28, 223 en 234 (1931).
24. G. Robertson: Ind. Eng. Chem. An. Ed. 3, 5 (1931).
25. L. Kratz: Kolloid Z. 86, 51 (1939).
26. K. Horowitz: Z. Physik. Chem. 115, 424 (1925).
27. W. C. Gardiner en H. L. Sanders: Ind. Eng. Chem. An. Ed. 9, 274 (1937).
28. H. Kahler en F. deEds: J. Am. Chem. Soc. 53, 2998 (1931).
29. J. M. Kolthoff en T. Kameda: J. Am. Chem. Soc. 53, 821 (1931).
30. H. Lux: Z. Elektrochem. 48, 210 (1942).
31. S. B. Ellis en S. J. Kiehl: J. Am. Chem. Soc. 57, 2139 (1935).
32. E. G. Edwards en D. P. Evens: J. Chem. Soc. 1937, p. 1938.
33. H. F. Brown en J. A. Cranston: J. Chem. Soc. 1940, p. 578.