

Om Glaselektroden og dens Anvendelse til Bestemmelse af Jordopslemningers Brintionkoncentration.

Af S. Tovborg Jensen og P. Damsgaard-Sørensen.

Meddelelse
fra Landbohøjskolens agrikulturkemiske Laboratorium.

Ved de Kalktrangsundersøgelser, som foretages her til Lands, anvendes i stort Omfang Bestemmelse af de udtagne Prøvers Reaktionstal. I dette Øjemed behandles en Del af den forelagte Jordprøve med en passende Mængde rent destilleret Vand, og i den derved fremkomne Opslemning bestemmes Brintionkoncentrationen.

Bestemmelsen udførtes oprindelig kolorimetrisk efter Bundfældning eller Frafiltrering af de faste Jordpartikler. Fremgangsmaaden herved er omtalt af *Karsten Olsen* (14)¹⁾ og senere udførligt beskrevet af *H. R. Christensen* (15). Den var ret omstændelig og, saafremt der ikke blev anvendt den yderste Omhu, ofte unøjagtig, hvad der især maa tilskrives de klare Jordekstrakters ringe Stødpudevirkning. Man søgte derfor at erstatte den med en anden, hvorved Brintionkoncentrationen kan bestemmes, medens de fineste Jordpartikler endnu holder sig svævende i Vædsken, hvilket meddeler denne en langt større Stødpudevirkning og gør den meget mindre følsom for tilfældige, udefra kommende Forureninger. Dette er muligt, naar Bestemmelsen foretages elektrometrisk.

Den sædvanlige Brintelektrode var dog mindre velegnet til Anvendelse ved Masseundersøgelser, idet den enkelte Maaling

¹⁾ Tallene i Parentes henviser til Litteraturfortegnelsen Side 708.

tager for lang Tid. Først efter Fremkomsten af Biilmanns Kinhydronelektrode (2) blev det muligt at anvende elektrometrisk Bestemmelse af Reaktionstal i den praktiske Jordbundsundersøgelse.

I 1923 har den ene af nærværende Afhandlings Forfattere i Forening med *H. R. Christensen* (1) offentliggjort Resultaterne af en Række Undersøgelser over Kinhydronelektrodens Anvendelighed til Bestemmelse af Jordreaktionen. Det fremgik af disse Undersøgelser, at man ved Maaling i 160 Jordprøver, udtaget rundt omkring i Danmark og repræsenterende de almindeligt forekommende Markjordstyper, fandt god Overensstemmelse mellem Reaktionstallene, bestemt dels med Brint- og dels med Kinhydronelektroden. Da den sidstnævnte Fremgangsmaade er hurtig og let i Udførelsen, blev den fra 1. Januar 1924 indført paa Statens Planteavls-Laboratorium, hvor den siden har været benyttet.

Senere er den blevet anvendt til Jordbundsundersøgelser i stort Omfang saavel ved andre danske som ved en Mængde udenlandske Laboratorier, og der foreligger allerede en fyldig Litteratur herom. Af denne ses det, at flere Forskere har haft Vanskelighed ved at opnaa samme gode Overensstemmelse mellem Kinhydron- og Brintelektrodemaalingerne som den, der oprindeligt blev iagttaget ved de danske Undersøgelser. Saaledes beretter *Brioux* og *Pien* (3) i en Afhandling fra 1925 om en Serie Undersøgelser, hvor de Reaktionstal, der maalt med Kinhydron-Elektroden, for enkelte Jorders Vedkommende laa 0.5—1.2 p_H -Enheder højere end de tilsvarende, maalt med Brintelektroden.

Et lignende Forhold var blevet iagttaget paa Statens Planteavls-Laboratorium under et Forsøg paa at benytte Kinhydronelektroden til at bestemme Reaktionstallene i en Række Prøver af afrikanske Lateritjorder. Det hedder herom i den foran nævnte Afhandling (1): »Medens Kinhydronelektroden saaledes ved alle de af os undersøgte danske Jorder har vist sig udmærket anvendelig, har den svigtet ved en Undersøgelse af nogle til Laboratoriet indsendte Jordprøver fra en Kaffeplantage i Afrika«. Naar Elektroden anvendtes over for disse Jorder paa sædvanlig Maade, laa Opslemningernes Reaktionsstal 1—2 p_H -Enheder højere end dem, der under samme Omstændigheder maalt med Brintelektroden.

Frafiltreredes de faste Jordpartikler, inden Maalingen med Kinhydronelektroden fandt Sted, kunde en lignende Forskydning af Reaktionen i alkalisk Retning ikke iagttages, og de fundne Tal var nu i god Overensstemmelse med dem, der var fundet med Brintelektroden. Det nævnes videre i Afhandlingen, at Kinhydronelektroden, anvendt paa Opslemninger af de paa-gældende Jorder, giver alt for høje Reaktionstal, uden at Aarsagen dertil i øvrigt kunde forklares.

Man maatte saaledes formode, at Kinhydronelektroden ikke i alle Tilfælde lod sig anvende til en paalidelig Bestemmelse af Jordopslemningers Reaktionstal. Paa Grund af denne Elektrodes særlige Karakter, vilde man paa Forhaand vente, at Maalingerne undertiden kan blive behæftet med Fejl. Kinhydronet, som tilsættes Jordopslemningen, er et ret reaktionsdygtigt Stof og kan give Anledning til Ændringer i Systemet, idet det reagerer med visse Stoffer i Jordopslemningen. I Hovedsagen er der Mulighed for følgende Ændringer:

1. I stærkt alkaliske Jorder, d. v. s. Jorder, hvis p_H er over ca. 8.5, optræder Kinhydronets ene Component, Hydrokinonet, som Syre efter Ligningen: $C_6H_4O_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2H^+ + H^+$.

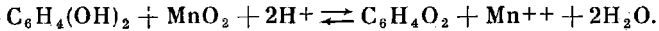
Dette betyder, at Opslemningernes Indhold af Brintioner forøges, og den maalte p_H -Værdi vil være for lav. Jorder med saa høje Reaktionstal forekommer praktisk talt ikke i Danmark, og Forholdet har altsaa i den her omtalte Forbindelse kun mindre Interesse.

2. Iltende eller reducerende Stoffer i Jordopslemningen kan bevirke, at den ene af Kinhydronets Komponenter delvis forbruges. Derved forskydes Forholdet mellem Mængderne af Kinon og Hydrokinon i Opløsningen. I rene Opløsninger af Kinhydron er Forholdet mellem disse Mængder 1:1. Ændres dette af en eller anden Aarsag, fremkommer der Fejl i p_H -Maalingen. Fejlens Størrelse (Δp_H) kan angives ved Ligningen:

$$\Delta p_H = 0.5 \cdot \log \frac{[\text{Kinon}]}{[\text{Hydrokinon}]}$$

hvor Størrelserne i de kantede Parenteser betyder Opløsningens molære Koncentration m. H. t. Kinhydronets to Komponenter. Ligningen siger umiddelbart, at Fejlen bliver lig 0, naar Brøken har Værdien 1, d. v. s., saafremt Mængdeforholdet mellem Kinon og Hydrokinon ikke forskydes. Forsvinder der Hydrokinon f. Eks. ved Iltning, faar Brøken en Værdi, som er større end 1, og Δp_H faar negativt Fortegn, hvilket vil sigé, at den p_H -Værdi, som bestemmes, er lavere end den, der svarer til Opløsningens virkelige Indhold af Brintioner.

3. Naar Hydrokinonet iltes, kan det ske under Binding af Brintioner. Med Manganoverilte sker det f. Eks. efter følgende Skema:



Ved Processen gaar en Del af Manganoverilten i Opløsning som Manganion, og Indholdet af Brintioner i Vædsken formindskes, d. v. s. Reaktionen forskydes i alkalisk Retning.

Büllmann og Tovborg Jensen (4) har vist, at de iagttagne Uoverensstemmelser ved Maalingerne ikke vil kunne forklares ved en Forskydning af Forholdet Kinon/Hydrokinon. Som det fremgaar af ovenstaaende Ligning, er Fejlen proportional med Logaritmen til denne Brøk, og Forholdet mellem Mængderne af de to Komponenter kan derfor forskydes temmelig stærkt, inden det giver sig maalelige Udslag.

Af Undersøgelser, som er foretaget i England af *Heintze og Crowther* (5), fremgaar det, at Tilsætning af Kinhydron til visse manganholdige Jorder fremkalder en Stigning af Reaktionstallet, og de forklarer Stigningen som en Følge af Reaktionen, omtalt under 3.

I 1929 blev der af Det internationale Jordbunds-forsknings-selskab nedsat en Kommission til Afprøvning af forskellige Metoder til Bestemmelse af Jordreaktionen. Af dennes Beretning (6) fremgaar det, at i 28 Jordprøver fra forskellige europæiske Lande var der for de 20 god Overensstemmelse mellem Reaktionsmaalingerne, foretaget henholdsvis med Brint- og Kinhydronelektrode. I de resterende 8 havde Kinhydrontilsætningen fremkaldt en Forskydning i alkalisk Retning, og de maalte Reaktionstal laa 0.3—1.3 p_{H} -Enheder for højt.

Reaktionsforskydningen straks efter Tilsætningen af Kinhydron viser sig som en Forskydning i Cellens Potential, der direkte kan observeres under Maalingen. Saafremt Stigningen i det første Minut er større end svarende til ca. 0.2 p_{H} -Enhed, vil en Bestemmelse af Reaktionstallet i den foreliggende Prøve sandsynligvis være behæftet med Fejl.

Kinhydronmetoden er da ikke i alle Tilfælde anvendelig til Maaling af Jordreaktioner. Over for bestemte Jordbundstyper, der i mange Lande findes stærkt udbredte, svigter den og maa erstattes af andre. Der kan i saa Tilfælde dels blive Tale om at benytte Kolorimetrien, der, som foran nævnt, i mange Tilfælde er vanskelig at anvende, dels om den sædvanlige Brintelektrode, der fremdeles maa betragtes som Standardmetode ved alle Bestemmelser af Brintionkoncentrationer. Her-

til kommer saa Glaselektroden, der i de senere Aar paa en Række forskellige Omraader har fundet udstrakt Anvendelse.

Denne Maalemetode grunder sig paa, at tynde Membraner af bestemte Glassorter i Berøring med vandige Opløsninger forholder sig ganske som en reversibel Brintelektrode, d. v. s., de antager en elektrisk Spænding i Forhold til Opløsningen, som staar i bestemt Relation til dennes Brintionkoncentration. Ved en passende Anordning paa lignende Maade som ved Benyttelsen af Brint- og Kinhydronelektroder kan man maale Spændingen, og ud fra den lader Opløsningens Reaktionstal sig beregne.

Om Glaselektroden foreligger allerede en omfattende Litteratur, som ikke her skal gennemgaaes i Enkeltheder. *Bradfield* og *Medarbejdere* (7) har benyttet den over for amerikanske Jorder og vist, at den altid giver rigtige Resultater ogsaa i de Tilfælde, hvor Kinhydronelektroden svinger. Dette maatte man paa Forhaand vente, idet Glasset, hvoraf Elektroden bestaar, er et i kemisk Henseende ret inaktivt Stof, der ikke som Kinhydronet kan give Anledning til Omsætninger, som ændrer Jordopslemningens Reaktion.

Lignende Resultater anføres af *Heintze* (9) fra England. Her i Landet har *Haugaard* ved Carlsberglaboratoriet (10) foretaget en Række Undersøgelser over Glaselektrodens Anvendelighed og vist, at den ogsaa kan benyttes til at bestemme Reaktionen i Jordopslemninger.

I Betragtning af den store Rolle, Reaktionsbestemmelserne hos os spiller for de praktiske Jordbundsundersøgelser, har vi ment, at det vilde være af Interesse at underkaste Glaselektroden en nærmere Afprøvning over for et større Antal danske Jorder. Formaalet med Afprøvningen skulde dels være at afgøre, hvor hurtigt og paalideligt det er muligt ved Hjælp af Glaselektroden at bestemme en Jords Reaktionstal, dels at faa Underretning om, i hvilken Udstrækning der blandt danske Jorder forekommer saadanne, som giver Anledning til Maalefejl, naar Kinhydronelektroden benyttes.

Efter at det ved indledende Undersøgelser ved Landbohøjskolens agrikulturkemiske Laboratorium var vist, at Maalinger med Glaselektroden var saa lette at gennemføre, at de meget vel vil kunne finde Anvendelse ved praktiske Jordbunds-

undersøgelser, henvendte vi os til Statens Planteavls-Laboratorium, hvis Forstander, Professor *K. A. Bondorff*, beredvilligt stillede det fornødne Antal Jordprøver til Disposition. For Professor *Bondorffs* Imødekommenhed ved denne Lejlighed udtaler vi herved vor bedste Tak.

Vi skal herefter gaa over til en Beskrivelse af selve Undersøgelserne og deres Resultater.

Metodik.

Den Form for Glaselektrode, der blev anvendt ved vore Maalinger, er angivet af *Mac Innes* og *Doles* (11). Den bestaar af et ca. 15 cm langt Glasrør med 6—8 mm Lysning, hvis ene Ende lukkes med en tynd Glasmembran, der fremstilles ved af et Glasrør at blæse en Kugle med saa tynde Vægge, at en gul Flammes Spejlbillede i Kuglen viser Interferensstriber. En Del af Kuglens Væg smeltes derpaa fast paa den ene Ende af det for Elektroden bestemte Glasrør, idet den glødes svagt i Flammen og anbringes vinkelret mod Glaskuglen, saaledes at denne smelter fast. Efter Afkøling sønderbrydes Kuglen. Glasrøret er nu lukket af en Membran, som vil være ca. 0.01 mm tyk, men som til Trods herfor er i Besiddelse af en forbavsende Holdbarhed, naar den blot ikke udsættes for pludselige Stød. Elektroden fyldes, naar den er hel kold, med en Veibel-Opløsning (0.01N HCl+0.00N KCl) og dyppes ned i destilleret Vand. Efter Henstand 1 Døgn er Elektroden færdig til Brug.

Fremstillingen af denne Elektrode er uhyre let, men naturligvis kan det — især for den uøvede — hænde, at Glashinden ikke er tæt, hvilket viser sig ved, at Veibel-Opløsningen, saafremt den fra Begyndelsen af staar højere end det destillerede Vand udenfor, synker, indtil Overfladerne staar lige højt. Med lidt Øvelse kan man dog meget vel i en Time fremstille 15—20 anvendelige Elektroder.

Ofte ser man andre Elektrodeformer benyttet. Især anvendes hyppigt (f. Eks. af *Haugaard* (10)) den af *Haber* og *Klemenzewitz* (12) oprindeligt angivne Form, der fremstilles ved blot at blæse en tyndvægget Kugle (ca. 15 mm i Diameter) paa Enden af et 10—15 mm langt 0.5 cm vidt Glasrør. Denne Form synes dog ikke at være robust nok til at anvendes ved Serieanalyser af Jordprøver, og den kræver desuden et større

Rumfang Jordopslemning, idet smalle Glas ikke kan anvendes, og Kuglen skal, for at give rigtige Maalinger, være helt neddyppet i Vædsken.

Glasmembranen fremstilles af en meget blød Glassort, som af Metaller kun indeholder Natrium og Kalcium (20 pCt. Na_2O + 6 pCt. CaO). Denne Glassort, der forhandles under Betegnelsen »Corning 015« har ved Forsøg; udført af *Mac Innes og Dole* (13), vist sig at give rigtige p_{H} -Værdier over en meget stor Del af p_{H} -Skalaen, nemlig fra p_{H} ca. 1.5 til 10.5. Almindeligt blødt Thyninger-Glas giver daarligere Elektroder, og haarde Glassorter er fuldkommen uanvendelige. Derimod er det selvfølgelig ligegyldigt, hvilken Glassort det til Elektroden benyttede Rør er af.

Naar Glaselektroden skal benyttes til Maaling af en Opløsnings eller en Opslemnings Reaktionstal, maa den kobles sammen med et Par Standardelektroder med veldefineret Potential til et Element. Den praktiske Udførelse heraf kan naturligvis ske paa mange forskellige Maader, men her skal kun beskrives den af os benyttede Opstilling, som fandtes særdeles velanvendelig ved Jordbundsundersøgelser.

Glaselektroden (*G*) anbringes i en paraffineret Korkprop (*K*) med to Gennemboringer. I den ene Gennemboring anbringes Elektroden, i den anden et 20 cm langt Glasrør, der rager ca. 12 cm ned under Proppen. Glaselektroden sættes saaledes, at den nederste Ende med Membranen kommer til at sidde omkring 4 cm højere end den underste Ende af det aabne Glasrør. For at sikre fuld Isolation paraffineres begge de over Proppen ragende Ender af Glasrørene. I saavel Glaselektroden som det aabne Glasrør anbringes, som vist paa Fig. 1, en Veibel-Elektrode (*V*) af den sædvanlige Form, som benyttes ved Kinydronelektroder til Jordbundsanalyse (16). I øvrigt fremgaar Elektrodearrangementet af Fig. 1, og ved Hjælp af et Stativ holdes Proppen fast i en passende Højde over Bordpladen.

Den Opløsning eller Opslemning, hvis Reaktional, man vil bestemme, fyldes i et almindeligt cylindrisk Præparatglas af Størrelsen 30×100 mm, og stilles ved Hjælp af en Klods under Proppen med Elektroden, saaledes at saavel denne som det aabne Glasrør dypper ned i Vædsken, det sidste gaaende helt ned til Bunden af Glasset.

Den nævnte Opstilling byder den Fordel, at Agar-Broen

undgaas, og der findes, som man vil se, kun et Diffusionspotential. Det aabne Glasrør forhindrer Syre i at diffundere fra Veibel-Elektrodens Spids over til Glaselektroden og derved tillige, at denne som Følge heraf giver for lave p_H -Værdier. Den Smule Syre, som eventuelt ved Konvektion eller Diffusion kan komme ud af Elektrodekarret, forbliver nemlig inde i Glasrøret, da dette forneden er spærret for Konvektion af de grovere Jordpartikler, som samles paa Bunden af Glasset.

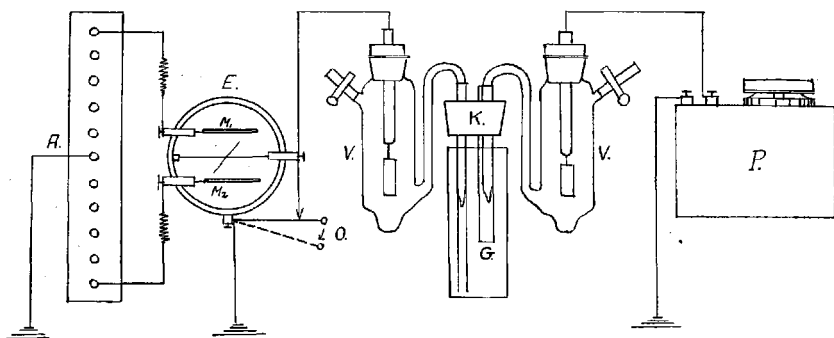


Fig. 1. Skematisk Fremstilling af Elektrodeopstillingen.

Det aabne Glasrør forhindrer tillige, at Glaselektroden presses ned mod Bundfaldet og derved ødelægges. En Elektrode, der saaledes er beskyttet mod Overlast, kan ofte benyttes til flere Hundrede Bestemmelser, uden at Hinden brister, og skulde den ved et Uheld gaa i Stykker, er det jo en meget let Sag at ombytte den med en anden.

Efter Maalingen skylles Elektroden af med destilleret Vand fra en Sprøjteflaske, og hvis ikke en ny Maaling foretages, henstilles den med et Glas med destilleret Vand. Veibel-Elektroderne passes som angivet for Kinhydronelektroden, men det er her meget vigtigt, at de fyldes helt med Veibel-Opløsning, saa at der ikke findes noget Luftrum inde i Elektrodekarret, især naar det som her er anbragt over Vædsken i Præparatglasset. Dette vil for det første bevirke, at Elektrodeopløsningen hyppigere maa fornyes, men det kan ogsaa give Anledning til Maalefejl, idet Glasrøret uden om Elektrodekarrets Spids da undertiden ikke kan yde Glaselektroden tilstrækkelig Beskyttelse mod den Syre, der fra Veibel-Elektroden trænger ud i Jordopslemningen. Hvis derimod Elektrodekarret fyldes

helt, kan det holde sig fuldt meget længe, og Elektrodens Potential holder sig tillige meget mere konstant.

Den største Vanskelighed ved Benyttelsen af Glaselektroden ligger i Maalingen af dens Potential, der jo i dette Tilfælde bestemmes ved at maale Spændingsforskellen mellem de to Veibel-Elektroder. Glasmembranen byder nemlig saa stor Modstand mod den elektriske Strøm (20—40 Megohm), at den almindelige Kompensationsmetode til Maaling af Brint- og Kinhydronelektrodens Spænding ikke selv ved Anvendelse af de bedste Spejlgalvanometre er tilstrækkelig følsom, som Følge af den uhyre ringe Strøm, som kan passere Glasmembranen.

Det er derfor nødvendigt at maale Spændingen statisk, d. v. s., uden at der gaar Strøm gennem Elektroden, og det sker i Reglen ved Hjælp af et Elektrometer eller ved Hjælp af et Amperemeter (Galvanometer) i Forbindelse med Rørforstærker.

Her i Laboratoriet brugtes ved Spændingsmaalingen et Lindemann-Elektrometer, og dettes Forbindelse fremgaar tillige af den skematiske Fig. 1. Elektrometret (E) bestaar i Principet af en forgyldt Glasnaal, der ved Hjælp af en vandret udspændt, ligeledes forgyldt Kvartstraad er ophængt mellem to Metalplader (M_1 og M_2). Pladerne kan fra et almindeligt Anodebatteri (A), ved Hjælp af passende Anordninger lades op til at have en Spændingsforskel paa 40—60 Volt. Anodebatteriets Midte afledes til Jorden. Naalen vil, naar den er afledet til Jord, og Pladerne gives en passende Spænding i Forhold til Naalen, stille sig lodret mellem de to Plader, men hvis den gives en lille positiv eller negativ Spænding i Forhold til Pladerne, vil den dreje sig hen mod den henholdsvis negative eller positive Plade. Hele Elektrometret er beskyttet af et Metalhus med Vinduer og er ikke større, end at det kan anbringes under et Mikroskop, gennem hvilket Naalens Udslag kan iagttages. Opstillingen af Elektrometret skal i øvrigt ikke her beskrives i Detaillier, idet mange af disse er ret individuelle for det enkelte Apparat, og en udførlig Beskrivelse medfølger hvert Instrument.

Maalingen af Glaselektrodens Spænding sker nu ved, at man paa passende Maade jordforbinder Elektrometerets Naal, men ved Hjælp af en Omskifter (O) kan i Stedet for Jordforbindelsen indskydes en Forbindelse til Glaselektrodens nega-

tive Pol. Glaselektrodens positive Pol forbindes til den positive Pol af et Potentiometer (*P*) af den Art, som bruges ved Maalinger af Brint- eller Kinhydronelektrodens Spænding. (I dette Tilfælde anvendtes et Wolff-Potentiometer med en indre Modstand paa 20000 Ohm.) Potentiometerets negative Pol jordforbindes.

Ved Hjælp af Potentiometeret kan man skyde en Spænding ind imod Glaselektrodens, og naar disse Spændinger er lige store, ophæver de hinanden. Da Potentiometerets negative Pol er jordet, vil Naalen i saa Tilfælde, naar den skiftes over fra at være direkte jordforbundet til Jordforbindelsen gennem Glaselektrode og Potentiometer, ikke give noget Udslag. Er de to Spændinger derimod ikke lige store, vil Naalen ved Omskiftningen give Udslag, og der maa stilles om paa Potentiometeret, indtil det forsvinder. Potentiometerets Spænding, der direkte kan aflæses, er saa lige saa stor som Glaselektrodens, men modsat rettet.

Alle Apparater stilles paa en jordforbundet Metalplade, hvorved det forhindres, at uvedkommende Spændinger opstaar i Kæden. En yderligere Afskærmning fandtes ikke nødvendig.

Elektrometerets Følsomhed afhænger af Spændingen paa Pladerne. Ved vore Maalinger var denne Spænding reguleret saaledes, at Opstillingen tillod at maale Spændingen med en Nøjagtighed paa ca. 0.5 Millivolt, hvilket svarer til 0.01 p₁₀₀-Enhed.

Før man foretager en Række Maalinger med Glaselektroden, maa dennes Asymmetripotential bestemmes. De fleste Glaselektroder viser nemlig, selv naar Opløsningen paa begge Sider af Glasmembranen er den samme, en lille Spændingsforskel paa de to Sider, hidrørende fra, at der er en lille Smule Forskel i de to Siders Beskaffenhed. Det er denne Spændingsforskel, som kaldes Elektrodenes Asymmetripotential, og det bestemmes i vort Tilfælde ved at dyppe Glaselektroden i Veibel-Opløsning og maale Spændingen af Elektrodekæden. Den maalte Spænding er da Asymmetripotentialet. Dette er i Reglen meget lille for Mac Innes-Elektroder, idet det kun sjældent overstiger 2 Millivolt. Det kan svinge lidt fra Dag til Dag og maa derfor bestemmes hver Gang, man begynder en Serie Maalinger.

Beregning af Brintionkoncentrationen.

Maaler man med Brintelektroder Spændingsforskellen mellem to Opløsninger med Brintionkoncentrationer, svarende til henholdsvis p_{H_1} og p_{H_2} , vil denne (E), maalt i Volt, fremgaa af Ligningen:

$$E = \frac{RT}{F \log e} (p_{H_2} \div p_{H_1}), \quad (1)$$

hvor R er den universelle Gaskonstant, T den absolutte Temperatur, F Faradays Tal og e Grundtallet i det naturlige Logaritmesystem.

Det samme gælder for Kinhydronelektroden, og da man i Reglen i Jordbundsanalysen bruger en Veibel-Elektrode som Sammenligningselektrode, og Veibel-Opløsningens p_H er 2.03, beregnes p_H ud fra den i saa Tilfælde i Volt maalte Spænding (E), idet vi da faaar:

$$E = \frac{RT}{F \log e} (p_H - 2.03), \quad (2)$$

hvilket, hvis Maaletemperaturen er f. Eks. 18° , giver:

$$p_H = \frac{E}{0.0577} + 2.03 \quad (3)$$

Da vi ved vor Glaselektrodeopstilling har brugt to Veibel-Elektroder som Standardelektroder i Kæden, bliver p_H -Beregningen her nøjagtig den samme som for Kinhydronelektrodens Vedkommende, blot at der ved Maalinger med Glaselektroden maa tages Hensyn til dennes Asymmetripotential (a), som maa fradrages den maalte Spænding. Ved 18° beregnes altsaa p_H ud af Ligningen:

$$p_H = \frac{E-a}{0.0577} + 2.03. \quad (4)$$

Det er af *Haugaard* (10) hævdet, at denne Ligning ikke vil kunne anvendes, idet Glaselektroden efter hans Maalinger ikke synes at fungere helt som en reversibel Brintelektrode, og at Ligning (1) derfor ikke er gyldig som Grundlag for Beregning af en Opløsnings p_H udfra en Maaling, udført med Glaselektrode, men at der maa bruges en Ligning af Formen:

$$E = \frac{kRT}{F \log e} (p_{H_2} - p_{H_1}), \quad (5)$$

hvor k er en Konstant mindre end 1, som varierer fra Elektrode til Elektrode, tillige varierende for den enkelte Elektrode fra Dag til Dag, samt forskellig over og under p_H 8.7. Det skulde derfor være nødvendigt for at benytte Glaselektroden

hver Dag foruden Glaselektrodens Asymmetripotential ogsaa at bestemme Retningskoefficienten for Eksponentiallinien ($k \cdot \frac{RT}{F \log e}$), hvilket betyder en betydelig Komplikation, naar det drejer sig om Anvendelse i Praksis.

Heldigvis synes dette ikke at være Tilfældet, naar man arbejder med Mac Innes-Elektroder (*Haugaard* arbejder, som nævnt, med kugleformede Elektroder), idet *Bradfield* og Medarbejdere (7) ved Bestemmelse af Retningskoefficienterne for 14 forskellige Elektroder ikke fandt Afvigelse fra Retningen bestemt ved Ligning (1), som overskred Maalenøjagtigheden.

Vi har her i Laboratoriet bestemt Retningskoefficienterne for de 6 Glaselektroder, som er anvendt ved de her refererede Undersøgelser, og heller ikke fundet Afvigelse af den nævnte Art. Glaselektrodernes Spænding blev maalt over for tre Standardopløsninger, hvis p_H ifølge Brintelektrodemaalinger var henholdsvis 2.03 (Veibel-Opl.), 6.80 (Fosfat-Stødpudeopl.) og 9.15 (Borat-Stødpudeopl.). Spændingerne maalt i Volt, og Maalresultaterne er opført i Tabel 1.

Tabel 1.

Bestemmelser af Glaselektrodernes Retningskoefficienter.

Elektrode Nr.	E i Volt,			Retningskoefficient mellem	
	Opl. I, p_H 2.03	Opl. II, p_H 6.80	Opl. III p_H 9.15	I og II	II og III
1.	+ 0.0010	0.2773	0.4140	0.0580	0.0581
2.	+ 0.0010	0.2773	0.4136	0.0580	0.0580
3.	+ 0.0008	0.2770	0.4128	0.0579	0.0579
4.	+ 0.0005	0.2768	0.4127	0.0580	0.0580
5.	± 0.0000	0.2768	0.4125	0.0581	0.0580
6.	÷ 0.0135	0.2658	0.3960	0.0582	0.0576

Elektrode Nr. 6 blev benyttet straks efter Fremstillingen, uden først at have henstaaet med Veibel-Opløsning og Vand. Deraf det store Asymmetripotential.

Da Størrelsen $\frac{RT}{F \log e}$ ved $19.5^{\circ} C.$, ved hvilken Temperatur Maalingerne er foretaget, er 0.0580, ses det, at der er fortræffelig Overensstemmelse mellem de fundne Retningskoefficienter og den beregnede Værdi, naar det tages i Betragtning, at der ikke maalt i Termostat.

Vi har derfor ved Beregning af vore p_H -Værdier ud fra Maalingerne stadig anvendt Ligning (4) med Korrektion for Temperaturen, naar denne afveg fra $18^{\circ} C.$ For at sikre, at Elektroden var intakt, har vi desuden altid straks efter Be-

stemmelsen af Asymmetripotentialet anbragt den i en Fosfat-Stødpudeopløsning (efter Sørensen) med p_H 6.80 og kontrolleret, at Elektroden gav den rigtige Spænding.

For at prøve, hvor godt den her nævnte Opstilling fungerede ved p_H -Bestemmelser i Sørensenes Stødpudeopløsninger i Sammenligning med Brint- og Kinhydronelektrode, har vi maalt en Række saadanne Opløsningers p_H med alle tre Elektroder. Resultaterne er angivet i Tabel 2, og hver p_H -Værdi er Middelværdi af to Fællesbestemmelser, hvis indbyrdes Afvigelse aldrig oversteg 0.02 p_H -Enheder.

Tabel 2. Sammenligning mellem Brint-, Kinhydron- og Glaselektrode.

Stødpudeblanding	p_H -Værdier, maalt med:		
	Brint	Kinhydron	Glase
Veibel-Opløsning	2.03	2.03	2.03
16 cm ³ »Citrat« 24 cm ³ »Saltsyre«	2.92	2.98	2.91
20 » » 20 » »	3.67	3.68	3.69
24 » » 16 » »	4.44	4.43	4.42
40 » » 0 » »	4.98	4.98	5.00
32 » » 8 » »Natriumhydroxyd«	5.37	5.35	5.38
28 » » 12 » »	5.63	5.62	5.62
32 » »primært Fosfat« 8 cm ³ »sekundært Fosfat«	6.24	6.24	6.24
28 » » 12 » »	6.47	6.45	6.47
24 » » 16 » »	6.64	6.63	6.64
20 » » 20 » »	6.80	6.80	6.81
16 » » 24 » »	6.98	6.96	6.96
12 » » 28 » »	7.14	7.14	7.15
8 » » 32 » »	7.35	7.34	7.35
4 » » 36 » »	7.65	7.64	7.65
22 » »Borat« 18 cm ³ »Saltsyre«	7.94	7.94	7.94
24 » » 16 » »	8.29	8.26	8.28
28 » » 12 » »	8.68	8.63	8.68
32 » » 8 » »	8.91	8.85	8.91
40 » » 0 » »	9.24	9.16	9.25
32 » » 8 » »Natriumhydroxyd«	9.50	9.40	9.49
24 » » 16 » »	10.07	9.73	10.10
20 » » 20 » »	11.00	10.03	10.74
16 » » 24 » »	12.37	10.63	11.78
0 » » 40 » »	13.10	—	11.90

Tabellen giver et typisk Billede af Glaselektrodens Opførsel. Den viser i p_H -Omraadet fra 2 til 10 upaaklagelig Overensstemmelse med Brintelektroden, først omkring p_H 10.5 begynder der at forekomme Afvigelse, idet Glaselektroden da begynder at virke som Natriumelektrode, og dens Potential er saa ikke længere upaavirket af Opløsningernes Saltindhold, især er Na-Saltene virksomme. Bruger man f. Eks. Stødpude-

opløsninger, der indeholder Barium i Stedet for Natrium, er Afvigelserne ikke nær saa store, saaledes viser Glaselektroden i 0.1n $\text{Ba}(\text{OH})_2$, der har p_{H} ca. 13, kun en Afvigelse paa ca. 0.1 p_{H} -Enhed. I Lande, hvor der forekommer Alkalijorder, vil det være fordelagtigt at bruge Glaselektroden, idet disse Jorders p_{H} ligger omkring 10. Her er Glaselektroden, som man ser, stadig anvendelig, medens Kinhydronelektroden svigter, naar p_{H} overstiger 8.5.

Maalinger af Reaktionen i Jordopslemninger.

Ved Maaling af p_{H} i Jordprøver fyldtes disse i de omtalte Præparatglas og slemmedes op i rent destilleret Vand, saaledes at Forholdet Vand : Jord var ca. 2.5. De henstod derpaa i en Time, rystedes atter op og anbragtes efter endnu en kraftig Rystning under Glaselektroden.

Dennes Potential var i Reglen straks konstant, dog kunde det hænde, hvis man succesivt bragte den i Berøring med Jorder, som havde meget forskellig Brintionkoncentration, at det kunde vare et Par Minutter, inden den havde antaget konstant Potential. Ogsaa hvis Jordprøven indeholdt Kalciumkarbonat i større Mængde, kunde det tage en kort Tid, inden man fik konstant Aflæsning, antageligt hidrørende fra, at der gaar CaCO_3 i Opløsning. Gentagne Bestemmelser i samme Opslemning til forskellig Tid gav i Reglen kun Afvigelser paa indtil 1 Millivolt i den maalte Spænding. For Reproducerbarheden af p_{H} -Bestemmelser i forskellige Opslemninger af samme Jordprøve gælder det samme som for Kinhydronelektrodens Vedkommende. Den er tidligere udførligt behandlet af *Bülmann og Tovborg Jensen* (4).

Efter Bestemmelsen med Glaselektroden rystedes Jordprøven atter op, denne Gang med Kinhydron, og p_{H} maalt med blank Platinelektrode. I en Del Jorder bestemtes tillige p_{H} med Glaselektrode efter Kinhydrontilsætningen, og endelig blev ca. Halvdelen af Jorderne maalt med Brintelektrode. Denne sidste Bestemmelse udførtes dog ikke i samme Jordopslemning som de øvrige Bestemmelser, men i en ny Opslemning af samme Jordprøve.

Først skal anføres en Række p_{H} -Bestemmelser i nogle udenlandske Jorder, som havde vist sig at give betydelige Afvigelser mellem p_{H} -Maalinger med Brint og Kinhydron. Resultaterne er opført i Tabel 3.

Tabel 3. Reaktionsbestemmelser i udenlandske Jorder.

Jordart og Hjemsted:	Brint	pH maalt med:		
		Glas	uden med Kinhydron	Kinhydron
Gul Lerjord, Kentucky	5.54	5.46	7.70	7.70
Rød »decatur«, Alabama	5.86	5.86	6.61	6.82
Svær Lerjord, Groningen	7.06	7.14	7.69	7.64
Svær Lermuld, Rothampsted	6.02	6.05	7.09	7.18
Svær Lermuld, Devonshire	7.68	7.76	8.55	8.64
Rød Lerjord, Somerset	5.83	5.89	6.71	6.65
Alkalijord, Ungarn	10.20	10.13	9.28	9.26
Sortjord, »	8.22	8.24	8.60	8.58
Sandet Lerm., »	7.42	7.37	7.85	7.87
Sandmuld, »	5.68	5.79	6.42	6.33

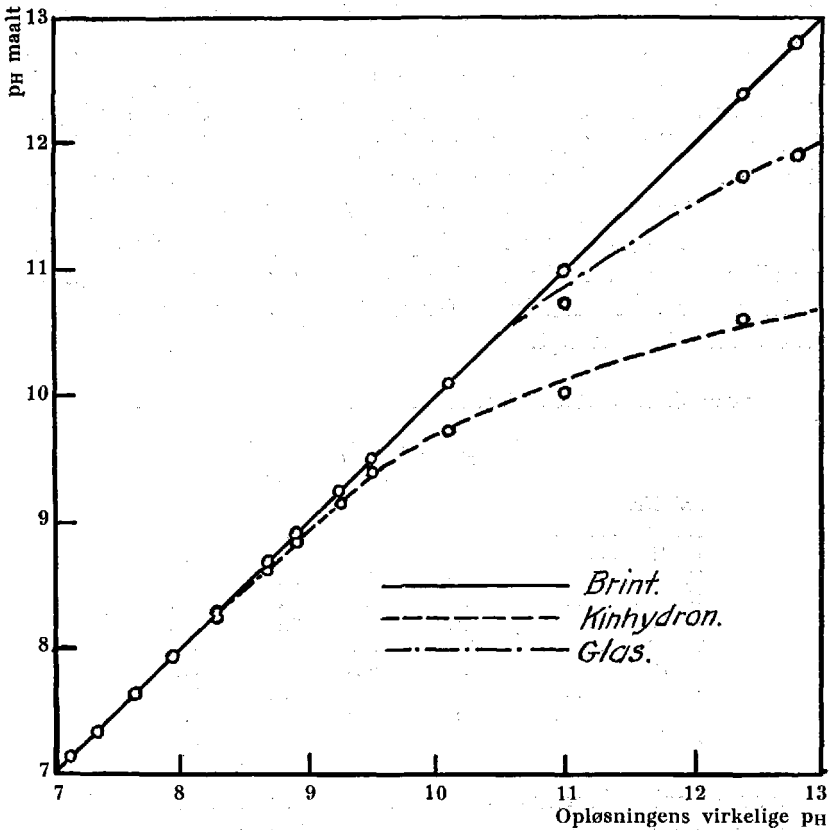


Fig. 2. pH-Værdier, fundne med Brint-, Kinhydron- og Glaselektrode i alkaliske Opløsninger.

Det fremgaar af Tabellen, at Reaktionstallene, bestemt med Kinhydronelektrode, for disse Jorder afviger betydeligt fra de tilsvarende, bestemt med Brintelektrode. Mellem Glaselektrode og Brintelektrode findes der ingen større Afvigelser. Forskellen mellem p_H -Værdierne, maalt med Glaselektrode før og efter Kinhydrontilsætning, viser, at det er Tilsætningen af dette Stof til Jordopslemningerne, som er Aarsag til den største Fejl. Den Fejl, der foraarsages ved Forskydning af Forholdet Kinon : Hydrokinon, skulde give sig til Kende ved en Forskel mellem Tallene i Kolonne 3 og 4. Den er, som man vil se, i alle Tilfælde saa godt som uden Betydning.

Det ses af Tabellen, at Kinhydrontilsætningen i alle Tilfælde, med Undtagelse af Alkalijorden, har forskudt p_H i alkalisk Retning. Opløsningens Indhold af Brintioner er altsaa blevet formindsket, og Fejlen ved Kinhydronmaalingen maa formodes at hidrøre fra den foran omtalte Reduktionsproces, hvorved Brintioner forbruges. I alle de her angivne Tilfælde er Iltningssmidlet antagelig MnO_2 , idet samtlige prøvede Jorder indeholder dette Stof. Alkalijorden, der danner en Undtagelse fra de øvrige, falder uden for Kinhydronelektrodens Anvendelsesomraade, idet Kinhydronet, som nævnt, ved p_H 10 fraspalter Brintioner i kendelige Mængder. Derimod er det muligt, som det ogsaa maatte ventes, ved Hjælp af Glaselektrode at maale saadanne Jorders Reaktion rigtigt.

Tabel 4. Reaktionsbestemmelser i danske Jorder.

Jord Nr.	Brint	p_H maalt med:		Kinhydron
		uden Kinhydron	med Glas	
12630	4.97	5.06	5.64	5.62
15821	6.50	6.57	6.98	6.94
11613	6.50	6.62	7.04	7.20
14388	6.07	6.09	6.59	6.54
10311	5.45	5.48	6.14	6.03
16868	6.77	6.80	7.26	7.33
11510	5.18	5.13	5.57	5.44
15821	6.57	6.57	6.94	6.94
10077	4.96	4.98	5.22	5.17
13766	4.98	4.66	5.21	5.57

For danske Jorders Vedkommende er Forholdet et tilsvarende. Kun er de Afvigelser, man her træffer, gennemgaaende langt mindre. I Tabel 4 er der opført 10 Prøver af

danske Jorder, som ved Undersøgelse af et større Antal havde vist tydelige Afvigelse mellem p_H -Værdierne, maalt henholdsvis med Glas og med Kinhydron. Maalingerne er udført paa samme Maade, som nævnt foran under Omtalen af de udenlandske Jorder.

Det fremgaar af Tabellen, at der kun er ringe Forskel mellem Jordernes p_H -Værdier, naar de er bestemt med Brint- og med Glaselektrode, endvidere at der er meget nær Overensstemmelse mellem Kinhydron- og Glaselektroden, naar den sidste anvendes, efter at der er sat Kinhydron til Jordopslemningerne. Kinhydrontilsætningen kan altsaa ogsaa for nogle danske Jorders Vedkommende formindske Opslemningernes Brintionkoncentration.

For at undersøge, hvor hyppigt saadanne Jorder forekommer, blev der foretaget p_H -Bestemmelse i 150 danske Jor-

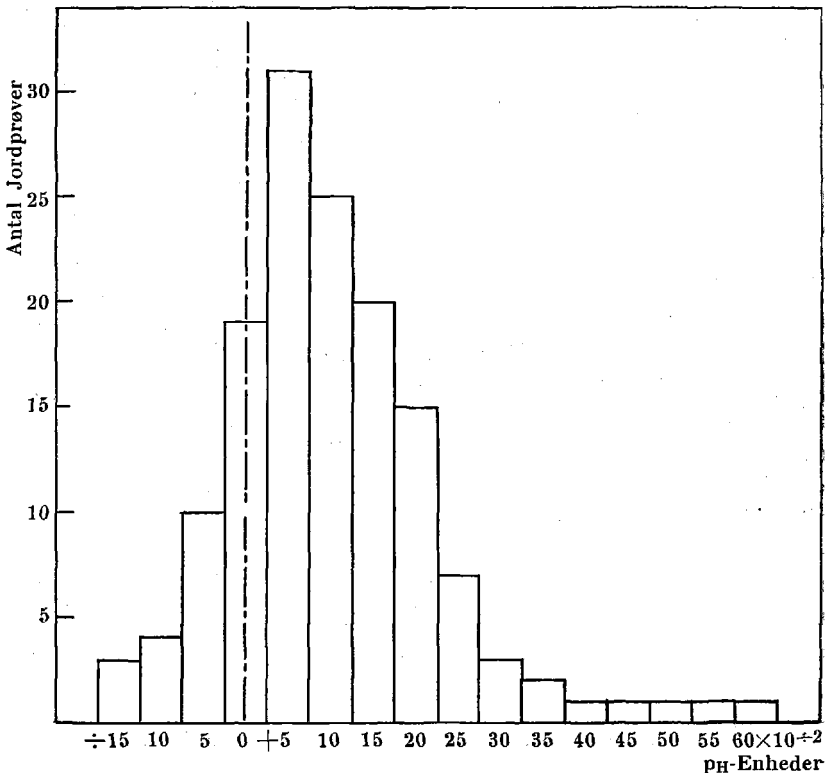


Fig. 3. Fordeling af Afvigelserne mellem Kinhydron- og Glaselektrode.

der dels med Glaselektrode og dels med Kinhydronelektrode. Bestemmelserne blev i alle Tilfælde udført i samme Opslemning og i samme Glas, idet der først maalttes med Glaselektrode og derpaa efter Kinhydrontilsætning med blank Platinelektrode.

Paa Fig. 3 er illustreret Fordelingen af Afvigelserne mellem Glas- og Kinhydronelektrode, idet Abscissen angiver: p_H maalt med Kinhydron \div p_H maalt med Glas. Ordinaten angiver Antallet af Jordprøver i de enkelte Grupper.

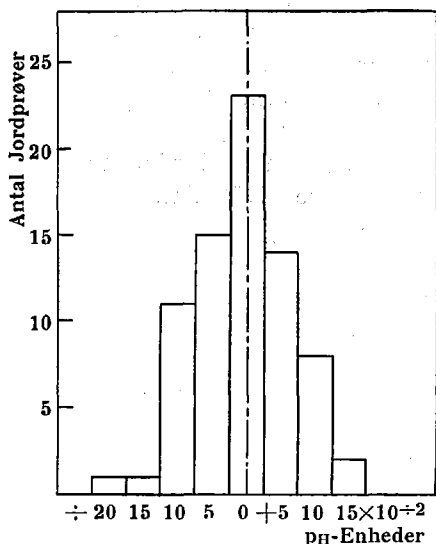


Fig. 4. Fordeling af Afvigelserne mellem Brint- og Glaselektrode.

Prøverne er ordnede i Grupper af Størrelsen 0.05 p_H -Enhed, idet Gruppe 0 indeholder Afvigelser fra 0.00 til 0.02, Gruppe 5 Afvigelser fra 0.03 til 0.07 inkl. o. s. v.

Man ser umiddelbart af Figuren, at Kinhydronelektroden som Helhed giver lidt højere p_H -Værdier end Glaselektroden. Den gennemsnitlige Forskel er 0.10 p_H -Enhed. Store negative Afvigere findes ikke, derimod har henimod en Femtedel af samtlige Prøver givet over 0.2 p_H -Enhed mere med Kinhydron end med Glas. Den største Afviger var paa 0.6 p_H -Enhed.

I 75 af disse Jordprøver, deriblandt alle de store Afvigere, maalttes tillige med Brintelektrode. Der konstateredes derved kun smaa Forskelligheder i Forhold til Glaselektroden. Deres Fordeling efter Størrelsesklasser fremgaar af Fig. 4. Gennemsnitsafvigelsen var \div 0.01 p_H -Enhed og den største Afviger \div 0.18. Der fandtes ingen Sammenhæng mellem Afvigelserne, fundet med Brint, og Afvigelserne, fundet med Kinhydron, idet de store Kinhydronafvigere gav fuldkommen tilfældige Afvigelser med Brintelektroden.

Af dette fremgaar, at Kinhydronelektroden ogsaa giver lidt for høje p_H -Værdier i Sammenligning med Brintelektroden. Dette er fuldstændig i Overensstemmelse med de Undersøgelser, som blev foretaget af *H. R. Christensen* og *Tovborg Jensen* (1).

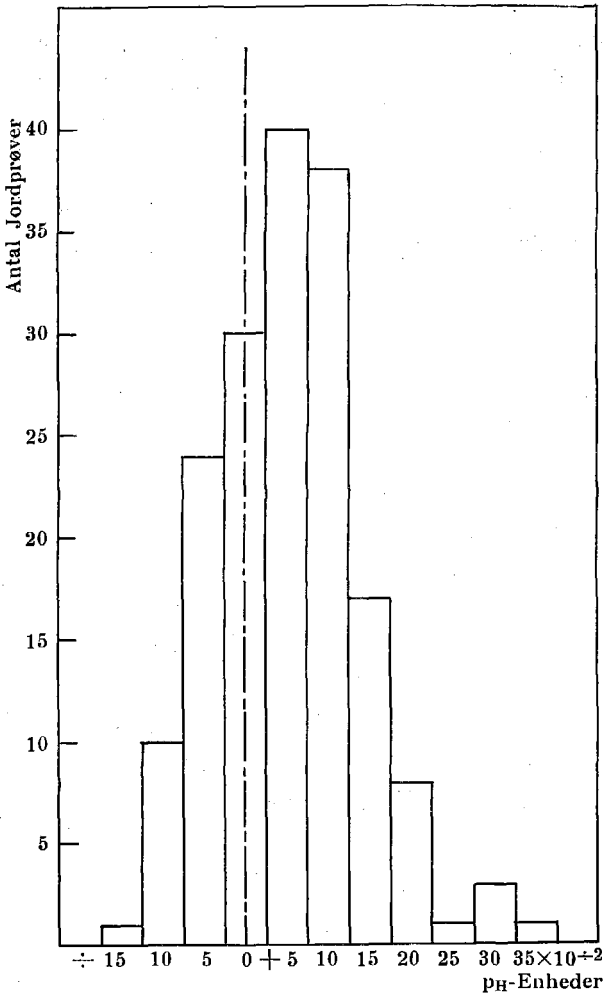


Fig. 5. Fordeling af Afvigelserne mellem Brint- og Kinhydonelektrode.
(Efter H. R. Christensen og S. Tønborg Jensen (1).)

Opstiller man nemlig de fundne Afvigelser grafisk, finder man, at de fordeler sig paa ganske samme Maade, som de af os fundne Afvigelser mellem Glas- og Kinhydonelektrode. De af dem undersøgte 160 Jorders Afvigelser er efter Tabellen i Afhandlingen fra 1923 opstillet grafisk i Fig. 5, og den beregnede Gennemsnitsafvigelse mellem Brint og Kinhydron bliver 0.07 pH-Enhed.

De store Afvigelser er ikke knyttet til nogen bestemt Jordtype. Af de 7 største Afvigere var 4 Lerjorder, 2 Sandjorder og 1 Humusjord. Derimod synes de store Afvigere at være hyppigst mellem sure Jorder, idet der i de danske Jorder med p_H over 7 ikke forekom een eneste Jord med Afvigelse over 0.2. At Afvigelserne ofte forsvinder ved Forøgelse af Jordens p_H , viser desuden f. Eks. følgende Bestemmelser fra Kalkforsøget paa Tylstrup Forsøgsstation og fra Kalkforsøget ved Dover.

Tylstrup Mark H_{VII} 1934:	p_H maalt med:		
	Glas	Kinhydron	Forskel
Ukalket	5.08	5.30	0.22
8000 kg $CaCO_3$ pr. ha	6.08	6.21	0.18
32000 do.	7.31	7.88	0.07
Dover 1934:			
Ukalket	5.82	6.26	0.44
1000 kg $CaCO_3$ pr. ha	6.13	6.49	0.30
6000 do.	6.97	7.25	0.28
17000 do.	7.92	7.96	0.04

Dette Forhold er fuldt i Overensstemmelse med, hvad man maatte vente ud fra de Betragtninger over Kinhydronfejlene, som er anført Side 688--90. Ved Reduktionen af Manganoverilte til Mn^{++} forbruges nemlig $2H^+$, hvilket maa betvirke, at Redox-Systemet Manganoverilte-Manganion vil være mindre iltende over for Kinhydron-Systemet ved højere p_H end ved lavere.

Slutning.

Af de Resultater, der er anført i det foregaaende, samt af Fig. 3, fremgaar det, at Glaselektroden ved Maaling i Jordopslemninger utvivlsomt staar over Kinhydronelektroden m. H. t. Maalingernes Riglighed. Den antager som den sidstnævnte og i Modsætning til Brintelektroden sin Spænding næsten momentant. Luftgennemledning, der kan ændre Reaktionen ved Bortførelse af flygtige Stoffer, finder ikke Sted under Maalingen, og principielt maa det anses for en Fordel, at der, naar Glaselektroden benyttes, ikke tilføres Systemet kemisk aktive Stoffer, der kan ændre dets Sammensætning og Egenskaber.

Til Brug ved praktiske Laboratorieundersøgelser nærmer Glaselektroden sig saaledes i flere Henseender Idealet, og den

vil sikkert i Fremtiden finde stigende Anvendelse paa mange forskellige Omraader. Ulemperne ved den er, at den tynde Glashinde, selv om den er forbavsende stærk, altid maa behandles ret varsomt, samt at dens meget høje Ohmske Modstand nødvendiggør særlige Foranstaltninger ved Spændingsmaalingerne. Det vil dog næppe være uoverkommeligt ved passende Fremgangsmaader at komme uden om disse Ulemper i en saadan Grad, at Metoden kan blive benyttet ved Masseundersøgelser.

Den af os skitserede Elektrodeopstilling vil være velegnet for Masseundersøgelser, og det er, hvis man foretrækker at lave Opslemninger i Reagensglas, som man i Reglen bruger det ved Kinhydronelektrode, let at anbringe en slank Glaselektrode i Forbindelse med en Agar-Bro i Stedet for Platin-elektroden paa en saadan Maade, at de uden Fare for Glashinden kan føres ned i et ca. 16 mm vidt Reagensglas.

Derimod vil den af os anvendte Elektrometropstilling ikke være særlig bekvem, naar der skal tages mange Aflæsninger, idet Elektrometeraflæsningen sker gennem et Mikroskop. Dette vil der imidlertid kunne hjælpes meget paa ved, som *Naftel* (8) har gjort, at projicere Naalens Billede op paa en Skærm. Endelig er det, som omtalt foran, muligt at foretage Spændingsmaalingerne ved Hjælp af en Rørforstærkeranordning i Forbindelse med Spejl- eller Visergalvanometer.

Da Kinhydronelektroden for 10 Aar siden vandt Indpas ved Kalktrangsundersøgelsen her i Landet, betød det et stort Fremskridt, og den har i den forløbne Tid gjort udmærket Fyldest. De Tilfælde, hvor Maalefejl er indløbet, har sikkert været meget faa, og Fejlen saa ringe, at de har været uden større Betydning for Resultaternes praktiske Udnyttelse. Det kan derfor ikke siges at være tvingende nødvendigt helt at gaa over til at benytte Glaselektroden.

Saafernt de tekniske Vanskeligheder herved kan overvindes paa tilfredsstillende Maade, vil man sikkert ved nye Anlæg foretrække Glaselektroden som den mest fuldkomne. Viser det sig ugørligt at overvinde disse Vanskeligheder, vil Glaselektroden kunne benyttes som Supplement til Kinhydronelektroden, idet de forholdsvis faa Prøver, som giver ustabile Potentialer efter Kinhydrontilsætning, maales med Glaselektrode. I Lande, hvor lateritlignende Jorder er almindeligt forekom-

mende, vil man sikkert under alle Omstændigheder gaa over til at benytte Glaselektroden til Bestemmelse af Jordprøvers Reaktionsstal.

Litteratur.

1. *Christensen og Tovborg Jensen*, Tidsskr. f. Planteavl, Bd. 29, 1923.
 2. *Billmann*, Journ. of Agric. Science, 14, II, 232, 1924.
 3. *Brioux og Pien*, Trans. of the 2nd Comm. I. S. S. S., A. 22, 1926.
 4. *Billmann og Tovborg Jensen*, Trans. of the 2nd Comm. I. S. S. S., B. 237, 1927.
 5. *Heintze og Crowther*, Trans. of the 2nd. Comm. I. S. S. S., A. 102, 1929.
 6. *Hissink*, Soil Research, 2, 77, 1929.
 7. *Naftel, Bradfield og Schollenberger*, Soil Research, 3, 222, 1933.
 8. *Naftel*, Soil Research, 4, 41, 1934.
 9. *Heintze*, Journ. of Agric. Science, 24, 28, 1934.
 10. *Haugaard*, Medd. fra Carlsb. Lab., Nr. 9, 1934.
 11. *Mac Innes og Dole*, Journ. Eng. Ind. Chem., Anal. Ed., 1, 57, 1929.
 12. *Haber og Klemenzewitz*, Zeitschr. phys. Chem. 47, 385, 1909.
 13. *Mac Innes og Dole*, Journ. Am. Chem. Soc. 52, 29, 1930.
 14. *Olsen*, Medd. fra Carlsb. Lab., Bd. 15, Nr. 1, 1921.
 15. *Christensen*, Tidsskr. f. Planteavl, 28, 733, 1923.
 16. *Veibel*, Trans. Chem. Soc., 123, 2203, 1923.
-