

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION GRONINGEN.

Eenige algemeene begrippen over den zuurgraad en de rol, die deze bij verschillende processen speelt.

DOOR

Dr. D. J. HISSINK.

(Ingezonden 22 Mei 1922).

Er is in de laatste jaren geen onderwerp, dat in de bodemkunde meer de aandacht trekt, dan het vraagstuk van den zuurgraad van den grond. Een goed inzicht in wat men onder den zuurgraad van den grond verstaat en in de rol, die deze zuurgraad misschien bij den plantengroei spelen kan, is alleen mogelijk, wanneer men weet, wat in de wetenschap onder den zuurgraad van eene oplossing verstaan wordt, op welke wijze deze zuurgraad in cijfers wordt uitgedrukt en door welke factoren hij beïnvloed wordt. Het doel van dit korte artikeltje is te trachten, deze begrippen voor hen, die meer in practisch-wetenschappelijken zin onderlegd zijn, duidelijk te maken ¹⁾. Nieuwe gezichtspunten worden er niet in geopend.

I. De zuurgraad van eene oplossing.

De electricische dissociatie. Het molecule keukenzout (NaCl) is opgebouwd uit één atoom natrium (Na) en één atoom chloor (Cl). Bij het oplossen van keukenzout in water splitst een zeer groot gedeelte van de moleculen NaCl zich in de atomen Na en Cl. Deze atomen verkrijgen bij deze splitsing eene electricische lading; de natriumatomen worden positief electricisch, de chlooratomen negatief electricisch geladen. Waaruit deze electricische lading bestaat, is ons onbekend. Wel weten we, dat de electricische lading de eigenschappen der atomen geheel veranderd. Een natriumatoom werkt heftig op water (H₂O) in, onder vorming van natriumhydroxyde

¹⁾ Voor meerdere bijzonderheden kan ook naar het werk van Dr. W. VAN DAM (Opstellen over moderne zuivelchemie) verwezen worden, dat ook voor den practischen landbouwer leesbaar is.

(NaOH) en waterstofgas (H); een electrisch geladen natriumatoom mist dit vermogen. Een chlooratoom vormt met water zoutzuur en zuurstofgas; een electrisch geladen chlooratoom werkt op het water niet in.

De electrisch geladen atomen geleiden den electrischen stroom; de positief geladen atomen gaan in de eene richting, met den stroom mee; de negatief geladen atomen in de andere richting, tegen den stroom in. Op grond van deze eigenschap noemt men electrisch geladen atomen of atoomgroepen *ionen*, naar het Grieksche woord „eo”, dat „gaan” beteekent. Het verschijnsel van de splitsing van de neutrale moleculen in positief en negatief electrisch geladen atomen of atoomgroepen noemt men de *electrische dissociatie*. Het proces wordt aldus in scheikundig teekenschrift weergegeven:



De teekens Na^+ en Cl' stellen resp. positief electrisch en negatief electrisch geladen atomen, dus ionen voor. De positief electrisch geladen ionen noemt men de *kationen*, de negatief electrisch geladen ionen de *anionen*. Het teeken \rightleftharpoons geeft te kennen, dat de reactie in beide richtingen verloopt. Het molecule splitst zich niet alleen in ionen (\longrightarrow), maar de ionen trachten zich weer tot moleculen te hereenigen (\longleftarrow). Er treedt ten slotte bij een bepaalde temperatuur een bepaalde evenwichtstoestand in ¹⁾. In eene oplossing van keukenzout komen dus zoowel ongesplitste moleculen NaCl als ionen Na^+ en Cl' voor. Nu is de drang van de keukenzoutmoleculen om zich in waterige oplossingen in ionen te splitsen, zeer groot. Verreweg het grootste gedeelte van de moleculen NaCl is gedissocieerd en wel des te meer, naarmate de oplossing verdunder is. In sterk verdunde keukenzoutoplossingen komen practisch alleen ionen voor; de dissociatie (of de ionisatie) is nagenoeg volledig.

Stoffen, die zich in waterige oplossingen in ionen splitsen, noemt men electrolyten. Zouten als KCl, NaCl, NaNO_3 , CaCl_2 , CaSO_4 en verder zuren (HCl, HNO_3 , H_2SO_4) en basen (NaOH, KOH) zijn sterke electrolyten.

Zuren. Het molecule zoutzuur (HCl) is opgebouwd uit één atoom waterstof (H) en één atoom chloor (Cl). Bij het oplossen van zoutzuur (bij gewone temperatuur gasvormig) in water splitsen de moleculen zoutzuur zich voor verreweg het grootste gedeelte in positief electrisch geladen waterstofatomen en negatief electrisch geladen chlooratomen, dus in waterstofionen (H^+) en chloorionen (Cl').

¹⁾ Men moet zich dezen evenwichtstoestand vooral niet als een toestand van rust denken. Er vormen zich telkens nieuwe moleculen en er ontleiden voortdurend moleculen. In den toestand van evenwicht zijn beide bedragen gelijk (stationair evenwicht).

Alle zuren hebben nu deze eigenschap met elkander gemeen, dat het positief electrisch geladen atoom, dat bij de electrische dissociatie in waterige oplossingen optreedt, het kation dus, een waterstofion (H^+) is. Het negatief electrisch geladen atoom of atoomgroep, het anion dus, is bij verschillende zuren verschillend. Bij zoutzuur (HCl) is het anion een Cl^- ion (Cl^-); bij salpeterzuur (HNO_3) de negatief electrisch geladen atoomgroep NO_3^- (NO_3^-); bij azijnzuur (CH_3COOH) is het anion CH_3COO^- , enz. Op grond van deze eigenschap is de definitie van zuur als volgt: zuren zijn stoffen, die bij het oplossen in water, waterstofionen afsplitsen; wier moleculen dus het vermogen bezitten, om positief electrisch geladen waterstofatomen of waterstofionen (H^+) in het water in te stuwen.

De verschillende zuren bezitten dit vermogen, om waterstofionen in het water in te stuwen, in zeer ongelijke mate. De drang van de zoutzuurmoleculen, om zich in waterige oplossingen in ionen te splitsen, is zóó groot, dat — althans in verdunde oplossingen — vrijwel alle HCl -moleculen in de ionen H^+ en Cl^- gesplitst zijn. De dissociatie of de ionisatie is vrijwel volledig. Zoutzuur is een sterk zuur. Bij azijnzuur is deze splitsingsdrang minder groot en bij boorzuur is ze zelfs zeer gering. Azijnzuur is een zwak zuur of een zuur van matige sterkte, boorzuur is een zeer zwak zuur. De sterkte van een zuur hangt dus af van het vermogen zijner moleculen, om zich in waterige oplossingen te dissociëren. Het gevolg van dit verschil in drang om waterstofionen in het water in te stuwen, is natuurlijk, dat oplossingen van verschillende zuren een zeer uiteenlopend gehalte aan waterstofionen zullen bezitten. Een en ander kan het best aan eenig cijfermateriaal worden toegelicht.

Onder een *normaaloplossing* van een zuur verstaat men eene oplossing van dit zuur in water, die per liter 1 gram afsplitsbare waterstofatomen bevat, d. w. z. 1 gram waterstofatomen, die den ionenvorm trachten aan te nemen, al gelukt dit ook niet aan allemaal. Het atoomgewicht van waterstof (H) is 1; het atoomgewicht van chloor (Cl) is 35,5. Een grammolecule zoutzuur (HCl) weegt dus 36,5 gram. Wanneer men 36,5 gram zoutzuur tot één liter water oplost, heeft men een normaaloplossing van zoutzuur verkregen. Het is duidelijk, dat een 0,1 normaaloplossing zoutzuur (3,65 gram HCl tot 1 Liter) per liter 0,1 gram afsplitsbare waterstofatomen bevat. We zullen nu met elkander vergelijken:

- a) 1 Liter 0,1 normaal zoutzuuroplossing,
- b) 1 Liter 0,1 normaal azijnzuuroplossing en
- c) 1 Liter 0,1 normaal boorzuuroplossing.

Deze drie liters bevatten evenveel zuur, d. w. z., dat alle drie liters 0,1 gram afsplitsbare waterstofatomen bevatten, waterstofatomen dus, die den ionenvorm (H^+) trachten aan te nemen.

a). 1 Liter 0,1 normaal HCl-oplossing. De drang van de HCl-moleculen om zich in het water in de ionen H^+ en Cl^- te splitsen, is zóó groot, dat in de 0,1 normaaloplossing vrijwel alle HCl-moleculen gesplitst zijn. Er is zoo goed als volkomen dissociatie. Nagenoeg alle afsplitsbare waterstofatomen zijn in den ionenvorm (H^+) overgegaan. Per liter *a*) komt dus 0,1 gram waterstof in den ionenvorm voor. De eenheid voor de waterstofionenconcentratie is de hoeveelheid van 1 gram waterstofionen per liter. De waterstofionenconcentratie van een 0,1 normaal zoutzuuroplossing, die per liter 0,1 gram H^+ bevat, is dus $0,1 = 10^{-1}$. Men stelt deze waterstofionenconcentratie of het *waterstofgetal* voor door het teeken $[H^+]$.

b). 1 Liter 0,1 normaal azijnzuuroplossing. De drang van de azijnzuurmoleculen (CH_3COOH), om zich in het water in H^+ (waterstofionen) en CH_3COO^- (acetaationen) te splitsen is aanzienlijk geringer. In ronde cijfers komt in oplossing *b* op elke 100 azijnzuurmoleculen slechts één gesplitst molecule voor. Van de 100 waterstofatomen, die zich kunnen afsplitsen, is het maar aan één gelukt het water als ion (H^+) in te gaan. De andere 99 blijven in het azijnzuurmolecule vastzitten. Nu bevat 1 Liter 0,1 normaal azijnzuuroplossing 0,1 gram afsplitsbare waterstof, waarvan slechts 1 pct. is afgesplitst. Per liter komt dus slechts 0,001 gram waterstof in den ionenvorm voor. De waterstofionenconcentratie of het *waterstofgetal* of $[H^+]$ van een 0,1 normaal azijnzuuroplossing is dus $0,001 = 10^{-3}$.

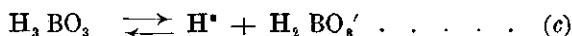
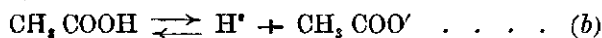
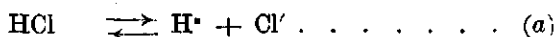
c). 1 Liter 0,1 normaal boorzuoroplossing. Deze oplossing bevat eveneens per liter 0,1 gram afsplitsbare waterstofatomen, die den ionenvorm kunnen aannemen. De splitsingsdrang van de boorzuourmoleculen is echter zeer gering. In ronde cijfers uitgedrukt, gelukt het in de oplossing per 10.000 moleculen boorzuur slechts aan één molecule een waterstofatoom als ion het water in te zenden. Per liter komt dus slechts 0,00001 gram waterstof als ion voor; de waterstofionenconcentratie of het *waterstofgetal* of $[H^+]$ van een 0,1 normaal boorzuoroplossing is dus $0,00001 = 10^{-5}$.

Het volgende tabelletje zal nu zonder nadere toelichting duidelijk zijn.

Normaliteit.	Waterstofionenconcentratie = waterstofgetal = $[H^+]$.	Waterstof- exponent = pH.
0,1 zoutzuur	0,1 = 10^{-1}	1
0,01 „	0,01 = 10^{-2}	2
0,001 „	0,001 = 10^{-3}	3
0,1 azijnzuur	0,001 = 10^{-3}	3
0,1 boorzuur	0,00001 = 10^{-5}	5

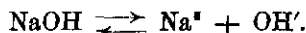
In plaats van den zuurgraad van de oplossing aan te geven als hierboven geschied is door het waterstofgetal $[H^*]$, geeft men gewoonlijk de logarithmus van dit getal op, zonder het minusteeken; dus de exponenten van de machten 10 (zonder het minusteeken). Deze grootheid wordt de waterstofexponent van de oplossing genoemd en door het teeken pH voorgesteld. Eene oplossing met een $pH = 4$, bevat dus per liter 10^{-4} gram waterstof in den ionenvorm; eene oplossing met een $pH = 6$, bevat per liter 10^{-6} gram waterstofionen, dus 100 maal minder. Naarmate de pH dus toeneemt, wordt de oplossing armer aan waterstofionen, neemt de zuurgraad af.

De drie gevallen, die hierboven behandeld zijn, kunnen door de volgende scheikundige vergelijkingen worden voorgesteld:



De splitsing sub *a* is vrijwel geheel naar rechts (\rightarrow) verlopen. Sub *b* is de evenwichtstoestand aanzienlijk minder ver naar rechts verschoven. En sub *c* heeft in den evenwichtstoestand nog nagenoeg geen splitsing van H_3BO_3 -moleculen plaats gevonden.

3) Basen. Het molecule van de base natronloog (NaOH) is opgebouwd uit één atoom natrium (Na) en de hydroxylgroep (OH). Bij het oplossen van natronloog in water splitsen de moleculen NaOH zich voor verreweg het grootste gedeelte in positief electrisch geladen natriumionen (Na^*) en negatief electrisch geladen hydroxylionen (OH'). In teekenschrift wordt deze reactie, die weer een evenwichtsreactie is, als volgt weergegeven:



Alle basen hebben nu deze eigenschap met elkander gemeen, dat hunne moleculen in waterige oplossingen OH-ionen trachten af te splitsen. De definitie van base is als volgt: Basen zijn stoffen, die bij het oplossen in water, hydroxylionen (OH') afsplitsen; wier moleculen dus het vermogen bezitten, negatief electrisch geladen hydroxylgroepen of hydroxylionen (OH') in het water in te stuwen.

De basen bezitten dit vermogen in verschillende mate. De moleculen natronloog (NaOH) zijn in verdunde oplossingen vrijwel alle gesplitst, gedissocieerd; natronloog is eene sterke base. Ammonia (NH_4OH) splitst ook OH' af, doch in geringe mate; ammonia is eene zwakke base.

Men kan de alkaliteit van eene natronloog-oplossing in de OH-ionenconcentratie uitdrukken. De eenheid voor de OH-ionenconcentratie is de concentratie van 17 gram OH in den ionenvorm ($O = 16$, $R = 1$, $OH = 17$) per liter. Een normaaloplossing van een base

bevat nu per liter steeds 17 gram afsplitsbare OH; een 0,1 normaal oplossing 1,7 gram, enz. Een 0,1 normaal natronloog oplossing bevat dus per liter 1,7 gram afsplitsbare OH-groepen en aangezien de dissociatie in deze verdunde oplossing vrijwel volkomen is, is per liter ook 1,7 gram OH in den ionenvorm aanwezig. De OH-ionenconcentratie van een 0,1 normaal natronloogoplossing of $[\text{OH}']$ is dus gelijk $0,1 = 10^{-1}$. Ook hier heeft men de hydroxylexponent, de pOH, ingevoerd, die weer de logarithmus van de $[\text{OH}']$, zonder het minuusteekje, is. De volgende tabel zal thans wel zonder verdere verklaring duidelijk zijn.

Normaliteit.	Hydroxylionenconcentratie = $[\text{OH}']$.	Hydroxylexponent = pOH.
0,1 natronloog.	0,1 = 10^{-1}	1
0,01 "	0,01 = 10^{-2}	2
0,001 "	0,001 = 10^{-3}	3
0,0001 "	0,0001 = 10^{-4}	4

4) Water (H_2O). Het molecule water (H_2O) is opgebouwd uit twee atomen waterstof en één atoom zuurstof. Bij nauwkeurig onderzoek blijkt zuiver water uiterst zwak gedissocieerd te zijn in H-ionen en OH-ionen, volgens onderstaande vergelijking

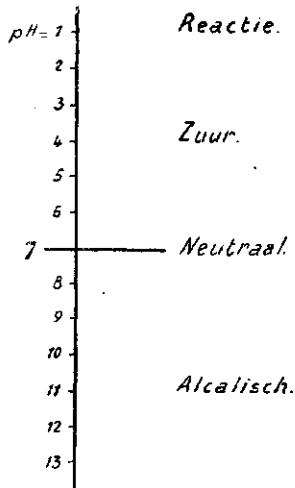


Water is dus zowel een zuur als een base. Per liter water komt slechts $0,0000001 = 10^{-7}$ gram waterstof in den ionenvorm voor en derhalve $0,0000001 \times 17$ gram = $10^{-7} \times 17$ gram hydroxyl in den ionenvorm. Dit zijn inderdaad zeer kleine getallen. Toch komen per kubiekmillimeter zuiver water nog ongeveer 62 milliard waterstof-ionen en evenzoo veel hydroxylionen voor.

De pH van zuiver water bedraagt dus 7 en de pOH eveneens 7. Het zou te ver voeren om dit nader uiteen te zetten, maar in waterige oplossingen van zuren en basen blijkt nu steeds $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ te zijn. De pH van een 0,1 normaal zoutzuuroplossing vonden we gelijk 1; de pOH van deze oplossing is dus $14 - 1 = 13$, d. w. z., dat per liter in deze oplossing de uiterst minimale hoeveelheid van 10^{-13} gram OH-ionen voorkomen. De pOH van een 0,001 normaal NaOH-oplossing is gelijk 3 (zie tabel boven); de pH van deze oplossing is dus $14 - 3 = 11$. Per liter bevat dus een 0,001 normaal NaOH-oplossing slechts 10^{-11} gram waterstof-ionen en 10^{-3} gram OH-ionen. Iedere waterige oplossing bevat dus zowel H-ionen als OH-ionen.

5) De begrippen neutraal, zuur en alcalisch. We zijn nu ook in staat een nauwkeurige omschrijving van de begrippen neutraal, zuur en alcalisch te geven. Het ligt voor de hand de reactie van zuiver water neutraal te noemen. Eene neutrale oplossing is dus daardoor gekarakteriseerd, dat ze evenveel H^+ als OH' bevat en wel bij 22° Celsius $10^{-7} \times 1g H^+$ en $10^{-7} \times 17g. OH'$ per liter. Wanneer meer waterstofionen dan in zuiver water aanwezig zijn, wanneer dus $[H^+]$ grooter is dan 10^{-7} , wordt de reactie zuur genoemd; de pH is dan kleiner dan 7. Eene oplossing met minder waterstofionen dan in zuiver water voorkomen, wier $[H^+]$ dus kleiner is dan 10^{-7} , reageert alcalisch; de pH is dan grooter dan 7. Misschien kan men met behulp van het volgende schema de zaak gemakkelijk onthouden.

Figuur 1.



Het is duidelijk, dat vloeistoffen met een $pH = 1$ en 2 bijv. sterk zuur reageeren; vloeistoffen met een $pH = 4$ minder sterk zuur, Een $pH = 7,2$ wijst op een uiterst zwak alcalische reactie; een $pH = 8$ op een zeer zwak alcalische reactie, een $pH = 13$ op een sterk alcalische reactie, enz.

6) De bepaling van den zuurgraad (pH) van oplossingen. De waterstofionenconcentratie (zuurgraad, pH) eener oplossing kan bepaald worden langs potentiometrischen en langs colorimetrischen weg. Van de potentiometrische methode is het niet wel mogelijk eene populaire uiteenzetting te geven, die ook voor wetenschappelijk onderlegde practici begrijpelijk is.

De colorimetrische methode. Deze methode berust op de verschillende kleur, die sommige kleurstoffen in vloeistoffen van verschillenden zuurgraad (pH) vertoonen. Men noemt dergelijke kleurstoffen

indicatoren. Algemeen bekend is, dat lakmoes in een zure vloeistof rood, in eene alcalische vloeistof blauw gekleurd is. Op grond van de op blz. 139 gegeven definitie van zure en alcalische vloeistoffen (pH kleiner, resp. grooter dan 7) maakt men zich nu misschien deze voorstelling, dat een zure vloeistof, die door eenige druppels lakmoes rood gekleurd is, bij toevoeging van loog zóólang rood blijft, totdat de pH gelijk 7 geworden is en dan plotseling bij een pH grooter dan 7 blauw wordt. Dit is nu niet het geval. Er is geen omslagpunt, maar een omslagtraject of interval. Reeds bij een pH van ongeveer 5 begint de roode kleur van het lakmoes minder rood te worden, daarna krijgt men bij grootere pH's paarse tinten (overgang rood naar blauw) en eindelijk bij een pH van ongeveer 8 is de kleur goed blauw geworden.

Het omslagtraject van verschillende indicatoren ligt nu tusschen verschillende pH's in. Methylrood slaat ongeveer bij een pH = 4 van rood naar geel om; phenolphtaleine bij een pH van ongeveer 9 van kleurloos naar rood. Het volgende tabelletje geeft een overzicht van deze intervallen.

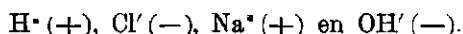
Indicator.	Zure tint.	Omslaginterval (pH)	Alcalische tint.
Dimethylgeel	rood.	2,9-- 4	geel.
Methyloranje	"	3,1—4,4	"
Methylrood	"	4,2—6,3	"
Paranitrophenol	kleurloos.	5 — 7	"
Lakmoes	rood.	5 — 8	blauw.
Neutraalrood	"	6,8— 8	geel.
Rosolzuur	geel.	6,9— 8	rood.
Phenolphtaleine	kleurloos.	8 —10	"
Thymolphtaleine	"	9,3—10,5	blauw.

Men kan nu wel inzien, dat de zuurgraad eener vloeistof met behulp van een stel indicatoren eenigermate te schatten is. Een vloeistof, die lakmoes goed rood kleurt, doch methyloranje duidelijk geel, moet een pH van ongeveer 4,4 à 5 bezitten. Het zou mij te ver voeren hier uiteen te zetten, op welke wijze de pH langs colorimetrischen weg nauwkeurig te bepalen is.

Behalve met behulp van de twee bovengenoemde methoden kan men ook met behulp van eene methode, die we aan den Engelschman COMBER te danken hebben, vrij aardig den zuurgraad van den grond schatten. Deze methode is reeds in enkele landbouwbladen gepubliceerd. Eene meer uitvoerige beschrijving van de Engelsche methode en van de met haar verkregen resultaten volgt binnenkort in deze Verslagen.

7) Verzadiging van zuren door sterke basen.

a) *Sterke zuren.* Het is algemeen bekend, dat de zure reactie bijv. van eene zoutzuuroplossing bij toevoeging van een base daalt en ten slotte verdwijnt om in de alcalische reactie over te gaan. Na het bovenstaande is het duidelijk, dat het aantal waterstofionen in de zoutzuuroplossing dus bij toevoegen van natronloog dalen moet. Ter toelichting zij hier het geval behandeld, dat bij een 0,1 normaal HCl-oplossing ($\text{pH} = 1$) natronloog gevoegd wordt. Daardoor worden dus bij elkander gebracht de ionen:



Zooals boven sub. *water* medegedeeld is, kunnen de H-ionen en de OH-ionen slechts tot een *zeer* klein bedrag naast elkander voorkomen. Voor het grootste gedeelte vereenigen deze ionen zich tot het molecule water ($\text{H}^+ + \text{OH}' \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). De verzadiging van een zuur door een base komt dus neer op de vorming van watermoleculen uit de H⁺ en OH' ($\text{H}^+ + \text{OH}' \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Bij toevoeging van NaOH aan de HCl-oplossing verdwijnen er dus H⁺, de waterstofionenconcentratie daalt, de pH stijgt van 1 naar hogere waarden 2, 3, enz. Op het oogenblik, waarop eene equivalente hoeveelheid loog toegevoegd is (dus bij 100 c.c. 0,1 normaal HCl-oplossing 100 c.c. 0,1 normaal NaOH-oplossing), wanneer dus al het zuur juist door de toegevoegde base verzadigd is, heeft men verkregen water, waarin zich de ionen Na en Cl bevinden, eene oplossing dus van keukenzout (NaCl). Bovendien komen in deze oplossing nog de uiterst kleine hoeveelheden H⁺ en OH' voor, die in zuiver water aanwezig zijn; de pH is dus = 7, d. w. z. de oplossing reageert neutraal. Op het oogenblik, waarop het sterke zuur door de sterke base verzadigd is, reageert de oplossing neutraal. Neutralisatiepunt en equivalentiepunt of verzadigingspunt vallen hier samen.

b) *Zwakke zuren.* Zwakke zuren gedragen zich bij de verzadiging met eene sterke base (NaOH) anders dan sterke zuren. Op het oogenblik, waarop al het azijnzuur door de base verzadigd is, reageert de vloeistof alcalisch (hydrolytische dissociatie). Gaat men uit van een 0,1 normaal azijnzuuroplossing ($\text{pH} = 3$), dan is bij verzadiging van al het azijnzuur door de loog de pH gestegen tot ongeveer 9. Wanneer dus bij eene azijnzuuroplossing zooveel loog gedruppeld wordt, totdat de vloeistof neutraal reageert ($\text{pH} = 7$), dan is nog niet *al* het azijnzuur door de loog verzadigd. Het verzadigingspunt valt hier niet samen met het neutrale punt; de neutralisatie van het zwakke zuur ($\text{pH} = 7$) vindt plaats vóór de verzadiging ($\text{pH} = 9$).

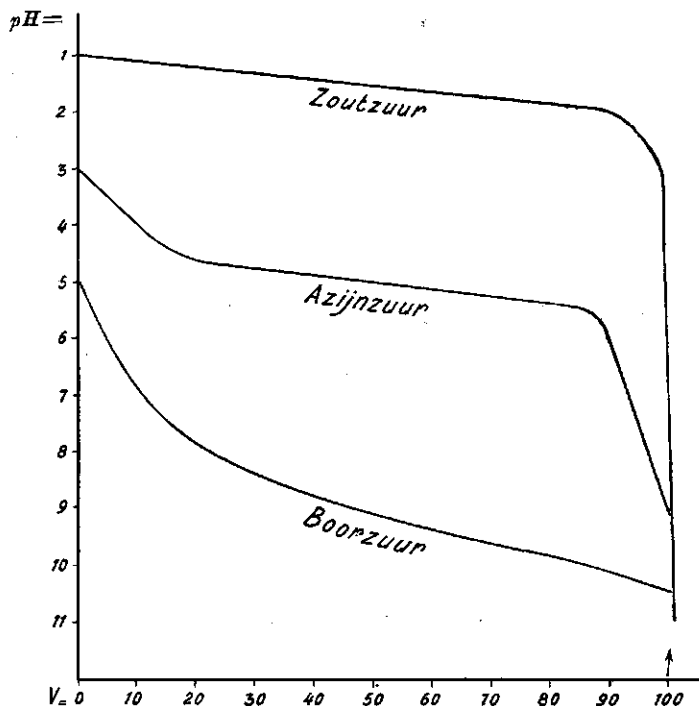
Bij volkomen verzadiging van het zeer zwakke boorzuur, bijv. van 0,1 normaal oplossing ($\text{pH} = 5$), reageert de vloeistof sterk alcalisch ($\text{pH} =$ ongeveer 11). Druppelt men bij de boorzuuroplossing natronloog, dan ziet men, dat de reactie al spoedig neutraal wordt ($\text{pH} = 7$).

Het aanwezige boorzuur is dan nog slechts voor ongeveer één tiende gedeelte door de loog verzadigd. Neutrale oplossingen van zeer zwakke zuren ($\text{pH} = 7$) bevatten dus nog groote hoeveelheden onverzadigd zuur.

Op eene verklaring van dit gedrag van zwakke zuren kan hier niet nader worden ingegaan ¹⁾. Het is echter duidelijk, dat de neutrale reactie ($\text{pH} = 7$) geen bijzondere beteekenis bij de verzadiging van zwakke zuren speelt.

Een goed beeld van het verschillend beloop van de verzadiging bij sterke, zwakke en zeer zwakke zuren geeft de onderstaande teekening Figuur 2. Op de verticale as is de pH-waarde, op de horizontale as de verzadigingstoestand (V) uitgezet. De teekening geldt voor 0,1 normaaloplossingen. Bij $V = 0$ heeft men het zuivere zuur; de pH is dan resp. bij zoutzuur 1, bij azijnzuur 3 en bij boorzuur 5. Bij volkomen verzadiging is $V = 100$.

Figuur 2.



¹⁾ blz. 12. Het verschijnsel van de hydrolytische dissociatie doet zich voor bij zouten van zwakke zuren en zwakke basen, bijv. bij natriumacetaat. Eene oplossing van dit zout in water splitst zich in natriumionen en acetaationen. Bovendien komen in de oplossing, ten gevolge van de dissociatie van het water, kleine hoeveelheden H^+ en OH^- voor. Aangezien azijnzuur een zwak zuur is, vereenigen zich de H^+ met de acetaationen tot ongesplitste azijnzuurmoleculen. Er verdwijnen dus H^+ en nieuwe watermoleculen

8) Het titreeren van zuren met sterke basen. Zooals bekend is, worden zuren en basen getitreerd met behulp van indicatoren. Wil men een zuur titreeren, dan voegt men bijv. eenige druppels lakmoes toe en druppelt zooveel loog bij de rood gekleurde oplossing tot de kleur naar blauw omslaat. Een blik op het op blz. 140 staande lijstje doet evenwel onmiddellijk de vraag stellen, of de resultaten bij het titreeren niet van den gebruikten indicator afhangen.

Uit de teekening op blz. 142 is direct te zien, dat het bij de titratie van een sterk zuur (met een sterke base) practisch onverschillig is, welken indicator men gebruikt. Bij een waarde $V = 100$ (verzadiging van het zoutzuur door de loog) loopt de lijn vrijwel loodrecht naar beneden. Dat wil zeggen, dat de pH van de bijna verzadigde zoutzuuroplossing bij toevoeging van een spoortje loog uiterst snel daalt van zeer zure waarden tot zeer alcalische waarden. Indien we bij 10 c.c. 0,1 N. zoutzuur 9,99 c.c. 0,1 N. natronloog hebben toegevoegd, is de verzadigingstoestand $V = 99,9$ en de $pH = 4$. Voegen we nog 0,02 c.c. (een halve druppel) loog toe, dan is $V = 100,1$ en de $pH = 10$. Met uitzondering van het dimethylgeel slaan alle indicatoren uit het lijstje dus bij deze toevoeging van 0,02 c.c. loog om.

Bij de titratie van zwakke zuren, bijv. boorzuur, staat de zaak evenwel geheel anders. Ik onderstel, dat men 100 c.c. 0,1 normaal boorzuur met natronloog gaat titreeren en als indicator lakmoes toegevoegd heeft. De kleur van de oplossing zal nog even rood zijn. Bij toevoeging van eenige druppels loog begint de kleur al te veranderen en dit gaat door, totdat de vloeistof na toevoeging van ongeveer 20 c.c. 0,1 N. natronloog ($V = 20$) duidelijk blauw geworden is. Een bepaald punt voor den overgang van rood naar blauw kan men niet opgeven. Maar bovendien geeft deze titratie met lakmoes volstrekt niet het verzadigingspunt ($V = 100$). Uit de teekening op blz. 142 volgt, dat de verzadiging van het boorzuur door de loog plaats vindt bij een pH van ongeveer 10,5. Men zou dus in de eerste plaats bij het titreeren een indicator moeten gebruiken, wier omslaginterval om en om de 10,5 ligt, maar zelfs dan is het boorzuur nog niet nauwkeurig te titreeren, omdat de boorzurlijn bij de waarden $V = 90$ tot $V = 100$ nog vrij horizontaal loopt. Een scherp kleursomslag, d.w.z. een kleursomslag met enkele druppels loog, zal men in geen geval verkrijgen.

Ik heb het bovenstaande wat uitvoerig uiteengezet, omdat alle zwakke zuren zich als het boorzuur gedragen. Bij titratie van gronden met indicatoren zou men op dezelfde moeilijkheden stuiten.

krijgen de gelegenheid zich in H^+ en OH^- te splitsen. Dit gaat door tot de evenwichtstoestand is ingetreden. Het is duidelijk, dat het gehalte aan hydroxylionen in dezen evenwichtstoestand grooter is dan in zuiver water; de oplossing reageert alcalisch, de pH is grooter dan 7. Een zout van een sterke base en een zwak zuur verandert dus bij het oplossen in water de pH van het water naar den alcalischen kant.

II. De invloed van de waterstofionenconcentratie op verschillende reactie's.

De kennis van de waterstofionenconcentratie eener vloeistof is nu gebleken van het grootste belang te zijn, omdat de zuurwerking in zeer vele gevallen niet afhangt van het aantal ongesplitste zuurmoleculen, maar van het aantal gesplitste moleculen, van het aantal waterstofionen dus. Zoo tast bijv. een 0,1 normaal zoutzuuroplossing ($\text{pH} = 1$) de weefsels van het menschelijke lichaam sterk aan; een 0,1 normaal boorzuuroplossing ($\text{pH} = 5$) wordt als oogwater in de geneeskunde aangewend. Door de zoutzuuroplossing ($\text{pH} = 1$) 10.000 maal te verdunnen (1 c.c. tot 10 L.) wordt eene zoutzuuroplossing met een $\text{pH} = 5$ verkregen. Ook deze oplossing zal de weefsels slechts zwak aantasten. En zoo zijn er meer voorbeelden. Het is bekend, dat zuren metalen oplossen. De snelheid, waarmede dit plaats vindt, hangt van den zuurgraad (pH) van de zuuroplossing af. Vetten kunnen onder opname van water eene omzetting ondergaan (hydrolyse). De snelheid van deze hydrolyse wordt door de aanwezigheid van zuren beïnvloed en het is wederom de waterstofionenconcentratie van de aangewende zuuroplossing, die het verloop van het proces bepaalt.

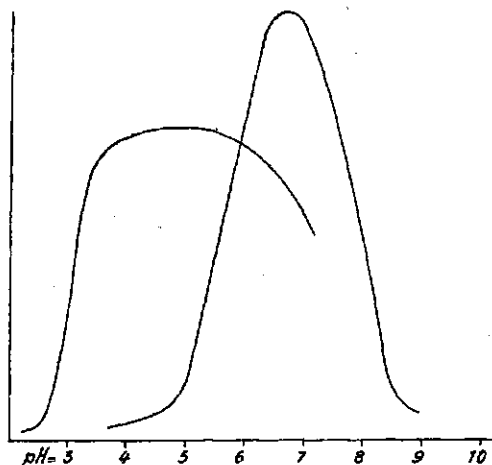
De waterstofionenconcentratie van het milieu is niet alleen van invloed op het verloop van eenvoudige chemische reactie's, maar speelt ook een rol bij de werking van verschillende fermenten. SÖRENSEN toonde het eerst aan, dat het hier niet aankwam op de totale hoeveelheid zuurmoleculen, doch dat wederom het aantal gedissocieerde moleculen beslissend voor het kwantitatieve verloop van het proces was.

Een bekend voorbeeld van den invloed der waterstofionenconcentratie op de fermentwerking is de inversie van rietsuiker, d.i. de splitsing van de sacharose onder opname van water in glucose en fructose. Dit proces vindt plaats onder invloed van de invertase, dat is het enzym van de gist. SÖRENSEN liet nu de invertase op de rietsuiker inwerken in vloeistoffen met verschillende pH 's. In vrij sterk zure vloeistoffen ($\text{pH} = 2,5$ en zuurder) bleek de inversie practisch nul te zijn. Van af de waarde $\text{pH} = 2,5$ neemt de hoeveelheid geïnverteerde rietsuiker bij daling van den zuurgraad snel toe, totdat bij een $\text{pH} =$ ongeveer 4 een maximum bereikt wordt, dat tot een $\text{pH} =$ ongeveer 5 vrijwel constant blijft, om bij nog zwakker zure vloeistoffen weer vrij snel te dalen. De graphische voorstelling in figuur 3 geeft een goed beeld van dit verloop. Op de horizontale as is de pH -waarde afgezet, op de verticale as de hoeveelheid geïnverteerde rietsuiker¹⁾. De tweede lijn geeft de splitsing van

¹⁾ Volgens MICHAELIS (1914), blz. 59.

waterstofsperoxyd ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$) door de leverkatalase weer. Op de verticale as zijn de hoeveelheden zuurstof afgezet, die na bepaalden tijd in de verschillende zure vloeistoffen gevormd worden.

Figuur 3.



Uit het verloop van de curven in fig. 3 blijkt niet alleen de invloed van de pH van het milieu op het verloop van de reactie, maar men ziet ook duidelijk een optimumgebied voor den zuurgraad optreden, waarbij de reactie het gunstigst verloopt. Bij de inversie van de rietsuiker is dit optimumgebied vrij breed, ongeveer gelegen tusschen de pH's 4 en 5; d. w. z. dat de inversie van rietsuiker het gunstigst verloopt, dus het hoogste rendement geeft, in zwak zure oplossingen. De splitsing van waterstofsperoxyd door de leverkatalase verloopt daarentegen het gunstigst in zeer zwak zure, nagenoeg neutrale media (pH = 6,8); het optimumgebied is hier vrij smal, d. w. z., dat in een weinig zuurder of alcalischer vloeistoffen de splitsing practisch gelijk nul wordt. Ook verschillende omzettingen in het menschelijke lichaam verlopen bij bepaalde waterstof-ionenconcentratie het gunstigst. Zoo oefent bijv. pepsine bij bepaalden zuurgraad van het maagsap (pH ongeveer gelijk 5) een optimale werking uit. Het is misschien niet onnoodig de aandacht er op te vestigen, dat deze optimale werkingen bij verschillende pH's plaats vinden en dat de neutrale reactie (pH = 7) hier volstrekt geen bijzondere beteekenis bezit.

