



Adsorptiemetingen aan solen

<https://hdl.handle.net/1874/275858>

1921

**ADSORPTIEMETINGEN
AAN SOLEN**

S. P. SLAGTER

u.

A. qu.
192

ADSORPTIEMETINGEN AAN SOLEN

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



0824 6559

A. v. = 192, 1921.

ADSORPTIEMETINGEN ≡ AAN SOLEN ≡

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVER-
SITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. J. A. C. VAN
LEEUWEN, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVER-
SITEIT, TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 11 OCTOBER
1921, DES NAMIDDAGS TE VIER UUR, DOOR

SIMON PETRUS SLAGTER
GEBOREN TE 's HERTOGENBOSCH

DRUKKERIJ ZUIDAM, UTRECHT

AAN DE NAGEDACHTENIS MIJNER OUDERS
AAN MIJNE VROUW

*Bij het voltooien van dit Proefschrift betuig ik U, Hoog-
leeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn
hartelijken dank voor het van U ontvangen onderwijs.*

*In 't bijzonder geldt dit U, Hooggeleerde ORNSTEIN,
Hooggeachte Promotor; de leiding, welke ik van U mocht
ontvangen bij de bewerking van dit Proefschrift, de groote
belangstelling en steun, welke ik steeds van U heb mogen
ondervinden, zal ik mij steeds met waardeering herinneren.*

*Zeergeleerde MOLL, dat Gij mij Uwe nauwkeurige
instrumenten wildet afstaan, en steeds bereid waart mij bij
te staan met Uw kennis en groote ervaring op het gebied
van experimenteerkunst, daarvoor blijf ik U zeer erkentelijk.*

*Hooggeleerde KAPTEYN en DE VRIES, ofschoon door
den aard mijner werkring in Indië meer in de richting van
de physische studiën gedreven, zal ik toch steeds met groot
genoegen terugdenken aan Uwe colleges, uitmuntende door
helderheid en sierlijken vorm.*

*Hooggeleerde JULIUS, Uwe colleges heb ik steeds met
zeer veel belangstelling gevolgd.*

*Hooggeleerde NIJLAND, de diverse problemen uit de
waarschijnlijkheidsrekening hebben mij menigen Indischen
avond op aangename wijze verkort. Over enkele onderwerpen
uit dat gebied hoop ik, in Indië teruggekeerd, Uw zeer
gewaardeerd oordeel te mogen invoeren.*

*Hooggeleerde KRUYT, voor de groote welwillendheid,
die Gij mij steeds betoond hebt, betuig ik U mijn dank.*

*Zeergeleerde BURGER, dat U zoo spoedig na het begin
van dit onderzoek het laboratorium verliet, heeft mij zeer
gespeten.*

Inleiding.

Met behulp van den Electrolytmeter volgens MOLL is het mogelijk het geleidingsvermogen van electrolyten en zijn veranderingen met den tijd, nauwkeurig te meten. Dit bracht mij op het denkbeeld, om de adsorptie van een sol gedurende het uitvlokkingsproces met behulp van dit instrument te onderzoeken, door meting van het geleidingsvermogen.

In dit proefschrift vindt men een beschrijving van het toestel, en van de opstelling, waarin het gebruikt werd voor die metingen.

Verder worden de resultaten voor ijzeroxyde- en goudsol beschreven en conclusies uit de waarnemingen getrokken.

HOOFDSTUK I.

De Electrolytmeter volgens Moll.

Bij mijn onderzoekingen over het geleidingsvermogen van electrolyten en solen heb ik steeds gebruik gemaakt van den electrolytmeter volgens MOLL.

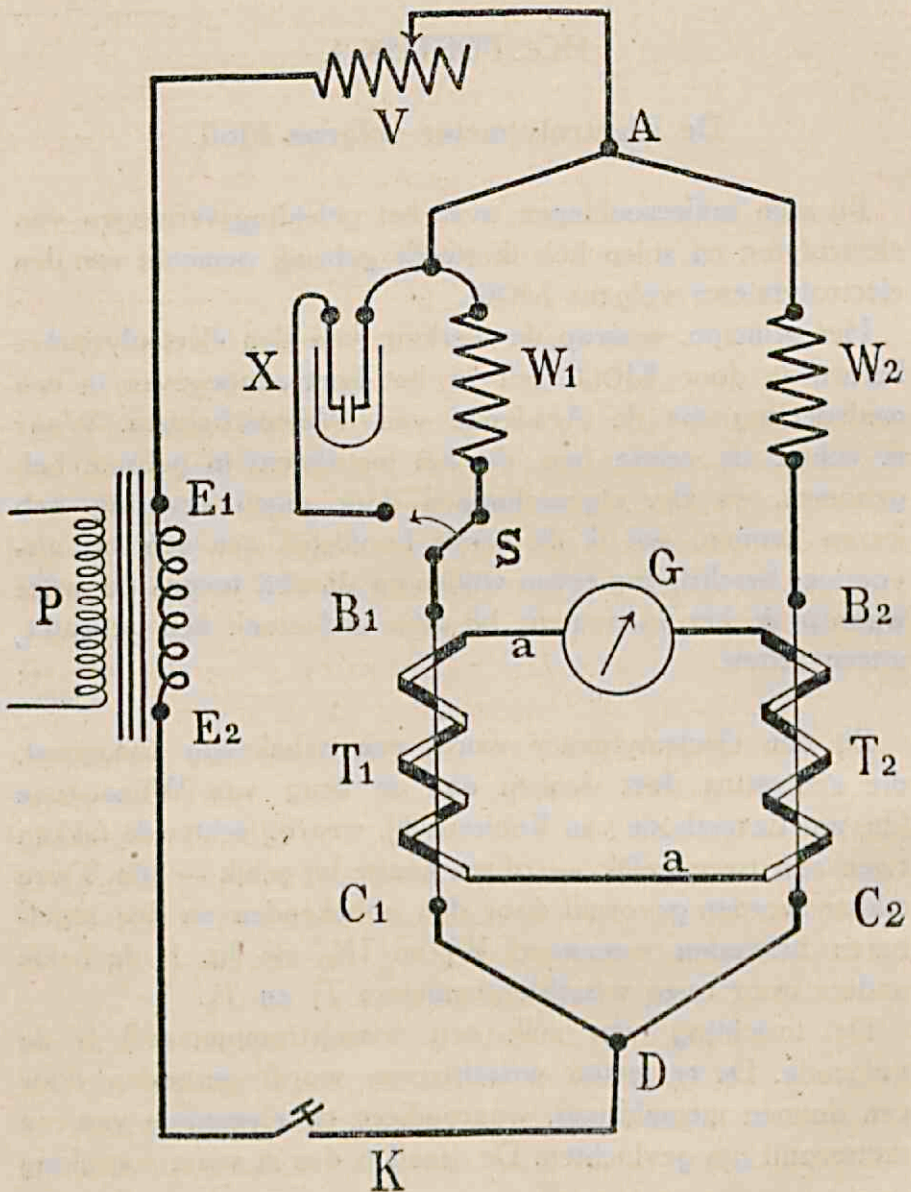
Het principe, waarop de werking van den electrolytmeter berust, is door MOLL zelf in het kort aangegeven in een mededeeling aan de Academie van Wetenschappen. Waar ik echter de eerste ben, die het instrument in gebruik heb genomen, en zijn eigenschappen door eigen ervaring heb leeren kennen, wil ik dit eerste hoofdstuk aan een iets uitvoeriger beschrijving ervan wijden en daarbij tevens de wijze waarop ik het instrument bij mijn onderzoek heb gebruikt, uiteen zetten.

Bij den electrolytmeter wordt een schakeling toegepast, die eenigszins doet denken aan de brug van Wheatstone (dus aan de methode van Kohlrausch), waarbij echter de takken twee aan twee gelijk — of ten naaste bij gelijk — zijn. Twee takken worden gevormd door den onbekenden en den regelbaren bekenden weerstand W_1 en W_2 , zie fig. 1, de beide andere door twee wisselstroommeters T_1 en T_2 .

De inrichting van zulk een wisselstroommeter ¹⁾ is de volgende. De te meten wisselstroom wordt gezonden door een dunnen metaaldraad, waaromheen de elementen van een thermozuil zijn gevlochten. De draad is dus in vaste aanraking

¹⁾ W. J. H. Moll. Een nieuwe wisselstroommeter. Acad. v. Wet. 1921.

met de reeks „even” soldeerplaatsen, maar electrisch daarvan geïsoleerd. Het geheel is ingesloten in een metalen kast ter bescherming tegen uitwendigen warmtetoevoer. Wanneer een



Figuur 1.

wisselstroom den draad doorloopt, wordt tengevolge van de stroomwarmte een thermostroom opgewekt.

In den electrolytmeter zijn de beide thermozuilen der wisselstroommeters tegen elkaar in, en in serie geschakeld met een galvanometer G . Beide wisselstroommeters zijn zóó afgeregeld, dat 1^o de weerstanden van beide draden gelijk zijn (bij mijn apparaat circa 20 ohm), en 2^o bij gelijke stroomsterkte in beide draden juist gelijke thermokrachten worden opgewekt.

Wanneer de weerstanden W_1 en W_2 (die inductievrij worden verondersteld) gelijk zijn, zal de wisselstroom, die in A en D wordt toegevoerd, beide wisselstroommeters in gelijke sterkte doorloopen, en de beide thermostroommen zullen elkaar opheffen, d.w.z. de galvanometer zal stroomloos zijn. Vergrooing van den weerstand W_2 zal vermindering van de thermokracht door T_2 geleverd, veroorzaken, en dus een galvanometeruitslag doen ontstaan. Verkleining van W_2 zal een galvanometeruitslag in tegengestelden zin ten gevolge hebben. Een nadere beschouwing leert, dat terwijl de warmteontwikkeling in beide wisselstroommeters evenredig is met het kwadraat van de stroomsterkte, de galvanometeruitslag binnen wijde grenzen recht evenredig is met $W_1 - W_2$.

Om het geleidingsvermogen van een electrolyt te bepalen, heeft men deze slechts in de plaats van W_1 in de schakeling op te nemen. Bij mijn onderzoek was het, om nader te noemen reden (zie pag. 8) van voordeel om beurten de electrolyt X (zie fig. 1) en de weerstandsbank W_1 in een der takken op te nemen, waarbij de schakelaar S dienst deed.

Waar ik bij mijn onderzoek zeer kleine veranderingen van geleidingsvermogen had te meten, en ik dus aan den electrolytmeter den eisch van groote gevoeligheid stelde, werkte ik gewoonlijk met betrekkelijk hooge stroomsterkte. Dat de nauwkeurigheid der meting daardoor niet in het gedrang kwam, zal uit tabel 1 blijken. De stroom werd opgewekt in

een kleinen transformator P , die, aangesloten aan het stadsnet, 8 Volt leverde. Met behulp van een regelbaren voorweerstand V was de stroomsterkte binnen wijde grenzen te veranderen.

Als galvanometer gebruikte ik een spoelgavanometer volgens MOLL. De uitslagen heb ik steeds afgelezen. De schaalafstand bedroeg circa 60 c.m.

De voordeelen van den electrolytmeter voor het bepalen van geleidingsvermogen boven de gebruikelijke telefoonmethode, zijn naar mijn meening de volgende:

- 1^o. De zeer groote gevoeligheid.
- 2^o. De snelheid van aanwijzing (binnen 3 sec., nadat een weerstandsverandering is aangebracht, is de galvanometer blijvend tot rust gekomen).
- 3^o. De zekerheid waarmede een galvanometeruitslag nul geconstateerd wordt, is grooter dan die waarmede op een geluidsminimum wordt ingesteld.
- 4^o. Het teeken van een verandering in geleidingsvermogen is herkenbaar aan de richting van den galvanometeruitslag.
- 5^o. De objectiviteit van de waarneming.
- 6^o. De mogelijkheid geleidelijke en sprongsgewijze veranderingen in geleidingsvermogen te registreeren.

Om een idee te krijgen van de nauwkeurigheid, die met den electrolytmeter is te bereiken, heb ik het apparaat eerst beproefd voor de meting van metallische weerstanden. Het bleek mij, dat als ik den wisselstroom niet al te sterk nam, mijn schaalaflezingen, bij herhaling van dezelfde meting, niet meer dan één à twee tiende m.m. uiteen liepen. Ik overdrijf dus zeker niet, als ik zeg dat de aflezing binnen de halve m.m. zeker was. Wat de zekerheid van een halve mm. als meetprecisie beteekent, blijkt uit de laatste kolom van tabel I.

De eerste kolom geeft den vóórweerstand V in ohms

Tabel I.

Voor weerstand	Te meten weerstand	Weerstand- verschil	Galvanische uitslag	Proc. nauw- keurigheid
200	3.6	0.1	50.1	$\frac{1}{36} \%$
60	4.4	0.1	280.2	$\frac{1}{250} \%$
20	4.4	0.1	Beeld van de schaal	
60	10.2	0.1	164.4	$\frac{1}{320} \%$
60	10.2	0.2	325.5	$\frac{1}{320} \%$
60	30.3	0.1	87.0	$\frac{1}{520} \%$
60	30.3	0.2	173.2	$\frac{1}{520} \%$
60	40.3	0.1	65.9	$\frac{1}{530} \%$
5	40.3	0.1	219.2	$\frac{1}{1760} \%$
60	50.4	0.1	50.8	$\frac{1}{500} \%$
60	50.4	0.2	100.4	$\frac{1}{500} \%$
60	60	0.1	38.6	$\frac{1}{460} \%$
60	60	0.2	77.2	$\frac{1}{460} \%$
60	60	0.3	115.6	$\frac{1}{460} \%$
60	60	0.4	154.0	$\frac{1}{460} \%$
60	80.4	0.1	25.8	$\frac{1}{400} \%$
60	80.4	0.2	51.6	$\frac{1}{400} \%$
60	80.4	0.3	77.4	$\frac{1}{400} \%$
60	80.4	0.4	103.2	$\frac{1}{400} \%$
5	200	0.1	8.4	$\frac{1}{330} \%$
5	200	0.2	16.8	$\frac{1}{330} \%$
5	200	0.3	25.0	$\frac{1}{330} \%$
5	200	0.4	33.3	$\frac{1}{330} \%$
5	200	0.5	41.6	$\frac{1}{330} \%$
0	500	1	11.4	$\frac{1}{115} \%$
0	500	2	22.8	$\frac{1}{115} \%$
0	500	3	34.2	$\frac{1}{115} \%$

De tweede kolom geeft den te meten weerstand W_1 in ohms
 „ derde „ „ het weerstandsverschil $W_2 - W_1$ in ohms
 „ vierde „ „ den galvanometeruitslag in mm door
 het weerstandsverschil $W_2 - W_1$ ver-
 oorzaakt,

terwijl de vijfde kolom de procentueele nauwkeurigheid aan-
 geeft, waarmede de weerstand W_1 is te meten, d.w.z. de
 procentueele fractie van W_1 , welke een galvanometeruitslag
 van 0.5 mm zou veroorzaken.

Bij mijn latere metingen van den weerstand van electro-
 lyten was mijn meetnauwkeurigheid een enkele maal iets
 geringer, maar gewoonlijk gelukte het me dezelfde precisie
 te bereiken. Bij electrolytweerstand kan men door flink
 roeren wel aflezen tot in tienden van een mm, vooral bij
 zeer groote weerstanden.

Toch vertoonde de electrolytmeter een klein bezwaar,
 waarmede ik rekening had te houden, namelijk het verloop
 van den nulstand. Wanneer de stroom werd ingeschakeld,
 en de weerstand W_2 zóó was afgeregeld, dat de galvano-
 meter weer zijn nulstand aanwees, trad na eenigen tijd een
 kleine verplaatsing van het lichtbeeld op. Deze verplaatsing
 vindt haar oorzaak in een niet absolute symmetrie der beide
 wisselstroommeters. Maar waar de nulpuntsverandering inder-
 daad zeer gering was, niet meer dan enkele millimeters in
 den loop van een paar uur, en bovendien geheel geleidelijk
 verliep, kon ik haar op de volgende wijze volkomen elimi-
 neeren.

Ik paste daartoe de substitutie-methode toe, die in het
 schema van fig. 1 is aangegeven. Door snelle omschakeling
 van den schakelaar S (een kwikcontact) kon ik beurtelings
 de electrolyt X , of de praecisie-decaden-weerstandsbank W_1
 in dezelfde tak opnemen. Waar de combinatie electrolyt-
 meter-galvanometer zich binnen 3 sec. aperiodisch instelt,
 zijn de langzame nulpuntsveranderingen op deze wijze vol-

komen onschadelijk gemaakt. Bij mijn latere proeven bleek het mij aanbevelenswaardig gedurende deze omschakeling even den hoofdstroom te verbreken. Bovendien nam ik, wanneer het de uiterste nauwkeurigheid gold, den voorzorgsmaatregel om den stroom reeds een kwartier vóór ik met mijn metingen begon, in te schakelen.

Daar de praecisieweerstand W_1 slechts sprongsgewijze veranderingen toeliet met kleinste stappen van 0.1 ohm, bestond er uiteraard steeds verschil van galvanometeraflezing bij omzetting van den schakelaar, maar ik kon mijn onbekenden weerstand tusschen twee aflezingen van den praecisieweerstand insluiten. Wegens de op pag. 5 vermelde evenredigheid tusschen galvanometeruitslag en weerstandsverschil mocht ik dan interpoleeren en vond zoo mijn onbekenden weerstand tot op duizendsten of tienduizendsten van een ohm nauwkeurig.

Op pag. 12—14 wordt deze interpolatiemethode met een voorbeeld toegelicht.

HOOFDSTUK II.

De meting van geleidingsvermogen.

Nadat ik me omtrent de eigenschappen van den electrolytmeter voorloopig op de hoogte had gesteld, ben ik het apparaat gaan toepassen voor het meten van het geleidingsvermogen van electrolyten, en al of niet uitvlokkende colloïden. Ik begon mijn onderzoek met een weerstandsvat van den gebruikelijken vorm, met twee ten opzichte van elkaar geëxiceerde platina-electroden van cirkelvormige doorsnede op de gewone wijze geplatineerd. Daar de procentueele gevoeligheid van den electrolytmeter het grootst was gebleken voor niet te groote weerstanden (zie tabel 1), en het in mijn voornemen lag ook zeer verdunde oplossingen te onderzoeken, was het geraden de capaciteit van het weerstandsvat klein te nemen, dat wil zeggen groote elektroden bij kleinen onderlingen afstand. Ik koos elektroden van $\pm 3 \text{ cm}^2$ oppervlakte en een afstand van circa 3 mm.

Het weerstandsvat werd in een met gas verwarmde water-thermostaat geplaatst, voorzien van een electrisch gedreven roerder, een toluol-regulateur en een Beckmann-thermometer. De temperatuur van het waterbad bleef bij mijn verschillende metingen op $\frac{1}{100}$ graad constant en bedroeg circa 27° .

Een eerste moeilijkheid werd veroorzaakt door de temperatuurstijging der electrolyt, doordat ik terwille van hooge gevoeligheid, een vrij sterken wisselstroom wilde gebruiken. Naast een geleidelijke vermeerdering van geleidingsvermogen, constateerde ik sprongsgewijze veranderingen daarvan, die

ik naderhand leerde toeschrijven aan het telkens zijdelings ontwijken van de tusschen de electroden eenigszins verwarmde vloeistof. Een tweede moeilijkheid deed zich voor, toen ik een uitvlokkend colloid op zijn verandering van geleidingsvermogen onderzocht: De uitkomsten vertoonden toevallige afwijkingen, die haar oorzaak daarin bleken te hebben, dat de uitgevlokte deeltjes de onderste electrode voor een grooter of kleiner deel bedekten, en daardoor de capaciteit van het weerstandsvat veranderden.

Het gelukte de geheel onberekenbare storingen op te heffen door de electroden niet horizontaal maar verticaal te plaatsen. De temperatuurstijging door stroomwarmte ¹⁾ was in rekening te brengen door de temperatuur ook binnen het weerstandsvat te bepalen, en om te maken dat de temperatuur overal gelijk zou zijn, werd daarbinnen ook nog een glazen roerder aangebracht.

Bij iedere meting werd de temperatuur van de electrolyt zelf afgelezen op $\frac{1}{250}$ graad nauwkeurig, en met behulp van den van te voren bepaalden temperatuurcoëfficiënt kon het gevonden geleidingsvermogen worden gecorrigeerd.

Van meet af aan had ik een gevaar voor fouten gezien in de platineering der electroden. De kans dat in die min of meer sponzige massa, ook na de gebruikelijke reiniging, resten van de laatst gebruikte stof zouden overblijven, leek mij niet gering. En ofschoon mijn vrees, bij het onderzoek van zuivere electrolyten overdreven scheen, bleek bij het voorloopig onderzoek van colloïden inderdaad alle grond daarvoor te bestaan. Zoodat ik na eenige aarzeling tot geheel blanke platina-electroden ben overgegaan. Ik heb daarvan geen enkel inconvenient ondervonden. Gedurende een proef ging de stroom dan steeds door den weerstand W_1 en met

¹⁾ Bij mijn latere metingen was deze stroomwarmte nauwelijks van betekenis, daar door de substitutie-schakeling (zie pag. 5) de stroom telkens slechts enkele seconden door de electrolyt gezonden werd.

bepaalde tusschentijden even slechts door de electrolyt of het sol. Het feit dat het beeld op de schaal zoo spoedig zijn eindstand verkreeg, was hier van groot nut. Wel heb ik als voorzorgsmaatregel — om eventueele polarisatie aan de electroden op te heffen — telkens na iedere meting een kortsluiting tusschen de electroden aangebracht.

Ik wil ten slotte mijn waarnemingsmethode aan een voorbeeld demonstreeren.

In het van te voren met gedistilleerd water gereinigde weerstandsvat wordt 100 c.m.³ KBr-oplossing van $\pm \frac{1}{20}$ N gegoten. Met een geschikten voorweerstand V (zie fig. 1) wordt W_2 zoo geregeld, dat de galvanometer vrijwel stroomloos is, hieruit blijkt dat de weerstand van de electrolyt om en nabij 8.5 ohm bedraagt. De praecisiweerstand W_1 wordt op 8.5 ohm ingesteld, daarna inplaats van de electrolyt ingeschakeld, en de wisselstroom blijvend gesloten. Electrolyt en electrolytmeter zijn daarna aan zich zelf overgelaten gedurende een minuut of tien.

Na dien tijd wordt met de eigenlijke meting begonnen. In tabel II volgen voor opeenvolgende tijden (van $t=0$, tot $t=30$ min.) onder ϑ de aflezing van den thermometer die in het weerstandsvat is geplaatst, onder p en e de aflezingen van het lichtbeeld op de schaal wanneer de praecisiweerstand van 8.5 ohm (p), en wanneer de electrolytmeter (e) is ingeschakeld. Om hierbij tevens den invloed van de warmteontwikkeling in de electrolyt te toonen is tot tweemaal toe (van $t=16$ tot $t=20$, en daarna van $t=28$ tot $t=30$) de stroom blijvend door de electrolyt gezonden.

Nemen we hieruit de waarnemingen voor $t=0$, $t=9$ en $t=16$ (waarbij de opzettelijke temperatuurstoring dus niet is opgetreden), dan vinden we over dit vrij groote tijdsverloop, voor $p-e$ tot driemaal toe practisch dezelfde waarde en wel gemiddeld 11.5 mm.

Tabel II.

	ϑ	p	e
$t = 0$	27.040	175.9	164.5
$t = 9$	27.040	175.4	163.8
$\left\{ \begin{array}{l} t = 16 \\ t = 20 \end{array} \right.$	27.040	175.1	163.5
$\left\{ \begin{array}{l} t = 20 \\ t = 23 \end{array} \right.$	27.052	174.5	161.5
$t = 23$	27.048	174.9	162.0
$\left\{ \begin{array}{l} t = 28 \\ t = 30 \end{array} \right.$	27.044	174.9	161.7
$t = 30$	27.050	174.8	161.0

Nu volgt de contrôlewaarneming die me moet opleveren, wat in weerstand uitgedrukt de beteekenis is van die 11.5 mm.

De volgende tabel geeft de getallen dier contrôlewaarneming, die zich over 20 minuten heeft uitgestrekt. In tabel III volgen onder p en q de aflezingen op de schaal, als de praecisie-weerstand W_1 op 8.5 resp. 8.4 ohm werd ingesteld.

Tabel III.

	p	q
$t = 0$	174.8	125.4
$t = 2$	174.2	125.2
$t = 5$	174.3	125.2
$t = 10$	174.2	125.4
$t = 12$	174.1	125.5
$t = 15$	174.2	125.7
$t = 20$	174.2	125.3

Als gemiddelde waarde van $p - q$ volgt hieruit 49.0 mm. Deze 49.0 mm komt in dit geval dus overeen met 0.1 ohm,

d.w.z. de 11.5 mm van zoeven beteekende dat de weerstand van de electrolyt $\frac{11.5}{49.0} \times 0.1$ ohm kleiner was dan 8.5 ohm, dus bedroeg 8,4765 ohm bij 27.040 C, waarna men eenvoudig herleiden kan voor 27°.

Uit dit voorbeeld moet men niet afleiden dat het bepalen van het geleidingsvermogen eener electrolyt een vol uur in beslag neemt. Na vulling van het vat en aflezing der temperatuur kan de meting met dezelfde graad van nauwkeurigheid gemakkelijk binnen een enkele minuut geschieden. Het voorbeeld, dat ik gekozen heb, is een stuk van een lange waarnemingsreeks, hier weergegeven met de bedoeling aan te toonen, dat ook na langen tijd de uitkomst ongewijzigd blijft.

HOOFDSTUK III.

Overzicht der vroegere onderzoekingen naar het geleidingsvermogen van uitvlokkende solen. Het uitvlokkingsproces.

Onderzoekingen over het geleidingsvermogen van solen gedurende de uitvlokking, zijn weinig verricht. A. DUMANSKI¹⁾ heeft het geleidingsvermogen voor ijzeroxydesol bepaald, wanneer aan dit sol verschillende electrolyten waren toegevoegd.

Hij vond, dat het geleidingsvermogen grooter wordt als volgens de verdunningswet te verwachten is, indien electrolyten gebruikt worden, welke coagulatie bewerken, en kleiner dan in dit geval, indien niet-uitvlokkende electrolyten worden toegevoegd. Om zijn uitkomsten te verklaren, onderstelt hij, dat de colloïdale oplossing bestaat uit zwevende blaasjes, die gevormd worden uit een omhulsel, waarin zich de colloïdale stof met vloeistof bevindt. Dit omhulsel veronderstelt hij niet geleidend, doch wel doordringbaar voor enkele zouten, voor andere echter niet. Wordt nu een zout aan de colloïdale oplossing toegevoegd, dan wordt de osmotische druk buiten het omhulsel grooter dan er binnen, indien het zout door de omhulling niet of zeer zwak diffundeert; de wand trekt dan samen, het evenwicht wordt verbroken en er treedt coagulatie in. Diffundeert het zout wel door het vlies, dan heeft bij deze voorstelling geen coagulatie plaats. Het ge-

¹⁾ Dumanski: Das Kolloïdale Eisenhydroxyd". Koll. Zeitschr. I 1906.

leidingsvermogen moet in het eerste geval grooter, in het tweede kleiner worden.

In het „Gedenkboek, aangeboden aan Prof. J. M. VAN BEMMELEN 1830—1910”, wijst WOLFGANG OSTWALD¹⁾ er op, dat het adsorptievermogen voor electrolyten van colloïden in soltoestand, d.w.z. in den toestand, waarin nog geen zichtbare uitvlokking is opgetreden, nog zeer weinig onderzocht is. De oorzaak daarvan is, volgens hem, dat men hier de concentratie van het filtraat niet langs chemischen weg kan bepalen, wat bij een uitgevlokt sol wel kan geschieden. Men moet dan ook voor dit geval met behulp van *indirecte* methoden het proces trachten te volgen, bijvoorbeeld door de verandering van de viscositeit, van het coagulatievermogen door de temperatuur, van het geleidingsvermogen, gedurende het proces te meten. Daaruit zou naar zijn meening de adsorptie van zouten of ionen kunnen worden vastgesteld. Men zal zoo kunnen aantonen, of ook vóór dat de grenswaarde bereikt is, adsorptie plaats heeft; hetgeen men met goede reden kan verwachten, daar het niet aan te nemen is, dat het adsorptieproces pas zou aanvangen, wanneer de coagulatie begint.

DUMANSKI zelf heeft reeds gevonden, dat de wet van HENRY, d.w.z. dat de concentratie van de electrolyt in water, gedeeld door die in het colloïd, gelijk is aan een constante, niet geldt.

OSTWALD berekent uit de getallen van DUMANSKI de hoeveelheden electrolyt, die geadsorbeerd zijn door de colloïdale deeltjes, in de onderstelling, dat het sol zelf geen geleidingsvermogen heeft.

Hij berekent daartoe de concentratie van de nog aan de geleiding deelnemende electrolyt, gebruik makende van de verdunningswet.

¹⁾ W. Ostwald. Ueber Elektrolytadsorptionen in solen blz. 267.

Hij vindt dan, zij het met groote afwijkingen, de bekende adsorptie-isotherme

$$\frac{x}{a} = k c^n,$$

waarbij voorstellen :

x = geadsorbeerde hoeveelheid electrolyt;

a = massa van het sol;

c = concentratie van de electrolyt vóór de adsorptie; terwijl k en n constanten zijn.

Hij besluit uit de berekeningen, dat de gegeven formule alleen geldt, als het systeem zijne ~~weg~~ „räumliche Verteilings-homogenität" behoudt, m. a. w. zoo lang de toegevoegde hoeveelheden electrolyt nog geen coagulatie bewerken.

Waar wij nu een zeer nauwkeurig en snel instrument voor metingen van het geleidingsvermogen tot onze beschikking hadden, leek het ons interessant, eenige nieuwe metingen over het genoemde verschijnsel te doen.

Bij de discussie van onze waarnemingen zullen wij ons op het standpunt stellen, dat de soldeeltjes een electrische dubbellaag bezitten, welke onderstelling tegenwoordig algemeen wordt gehuldigd. Wij zullen aannemen, dat de ladingen van binnen- en buitenlaag even groot zijn, dat dus de totale lading nul is, en niet zooals BILLITER¹⁾ meent, dat bij een positief sol de binnenlaag meer positieve ionen bevat, dan de buitenlaag negatieve ionen, zoodat het verschil van die twee lagen oorzaak zou zijn, dat het deeltje zich gedraagt alsof het in zijn geheel positief geladen is.

Immers als men het idee van BILLITTER aanneemt, zou daar uit moeten volgen dat voor een zelfde sol de deeltjes van verschillende grootte ook verschillende kataphoresis snel-

¹⁾ Billiter. Ann. d. Phys. II. 1903.

heden moeten vertoonen ¹⁾, en dat is in strijd met de waarneming dat alle soldeeltjes in een scherp begrensde horizontale laag met den stroom meegaan. De snelheid der deeltjes is dus onafhankelijk van hun straal.

Dat de kataphorese-formule, waarin de straal der deeltjes ook niet optreedt, vertrouwen verdient, volgt ook nog daaruit, dat het product van snelheid der deeltjes en viscositeits-coëfficiënt der vloeistof volgens de formule constant moet zijn, hetgeen ook geconstateerd is door BURTON. ²⁾

Omtrent de oorzaken, die bewerken dat de lagen om het soldeeltje worden gevormd, tast men nog in het duister. Gewoonlijk neemt men met FREUNDLICH aan, dat ionen-adsorptie hiervan de oorzaak is.

Bij het bereiden van een ijzeroxyde-sol bijv. heeft men altijd in de vloeistof vrije ionen, voornamelijk ferri- en chloor-ionen. De positieve ferri-ionen worden nu geadsorbeerd op de oppervlakte van het soldeeltje, bestaande uit Fe_2O_3 , terwijl de negatieve chloor-ionen zich ook in een bolvormige laag om het soldeeltje rangschikken, maar van de ferri-ionen gescheiden door een watermantel. Mogelijk heeft men in plaats van ferri-ionen Fe_2O_3 -ionen ³⁾ maar voor onze beschouwingen heeft dit geen beteekenis.

Men kan ook de onderstelling maken, dat de ferri- en chloor-ionen aantrekkende krachten ondervinden, die een weinig verschillen, of ook dat de ferri-ionen worden agetrokken en de chloor-ionen worden afgestooten door de Fe_2O_3 -kernen. Er moet dan een ionenverdeling om die kernen ontstaan, waarbij de positieve ionen in de onmiddellijke nabijheid van het soldeeltje in overmaat aanwezig zijn, terwijl op eenigen afstand de negatieve ionen in overmaat aanwezig moeten zijn.

¹⁾ Zie Graetz. Handbuch der Elektr. und Magn. II. 2 blz. 393.

²⁾ Burton Phys. prop. of coll. solutions. blz. 137.

³⁾ Zsigmondy. Koll. Chemie blz. 272.

Op het soldeeltje ontstaat zoo een positieve lading, die geleidelijk overgaat in een negatieve. Voor de verdere beschouwingen kan men dus aannemen twee centraal-lagen, één positieve en één negatieve, op kleinen afstand van elkaar.

Aan de genoemde ladingen dankt een sol zijn stabiliteit. De soldeeltjes zijn steeds in Brownsche beweging en zullen daardoor tegen elkaar botsen, maar de lading der deeltjes veroorzaakt een afstootende kracht, die grooter wordt, naarmate zij elkaar dichter naderen, en het gevolg is, dat de deeltjes weer van elkaar worden weggestooten.

Die stabiliteit van het sol wordt geringer als er een electrolyt aan toegevoegd wordt. Door capillaire krachten worden dan de anionen door de soldeeltjes aangetrokken, dringen door de buitenste laag heen, en vereenigen zich met de positieve ferri-ionen. Wij moeten aannemen, dat dit gebeurt, want experimenteel is door de chemici aangetoond, dat het anion in den neerslag wordt meegesleept. De lading van de binnenlaag wordt dus kleiner, de buitenlaag krijgt even een overmaat van lading tegenover de binnenlaag, dus het soldeeltje is tijdelijk in zijn geheel negatief geladen, en nu kunnen de kationen worden aangetrokken door de negatieve chloorionen der buitenlaag.

Er worden dus als het ware in de buitenlaag neutrale moleculen gevormd, uit de chloorionen der buitenlaag en de kationen der uitvlokkende electrolyt. Wat gebeurt nu daarmee, blijven zij als zoodanig vastgehecht aan het soldeeltje, of worden zij weer in de vloeistof gedreven, waar zij dan weer dissociëren?

LEWIS¹⁾ zegt daarover, sprekende over den invloed van de valentie van het kation op de uitvlokking van het negatieve $As_2 S_3$ -sol: „It is evident at the same time, that the

¹⁾ Lewis. Physical Chemistry I, blz. 342.

anion is having some kind of effect, i.e. KCl and KJ are not identical in effect. The part, played by the anion has never yet been cleared up".

Op pag. 343 zegt hij: „If the colloid is positively charged, then of coarse, the negative ions of high valency are the most effective precipitants, the cations in such a case exerting a hindering or neutralising effect."

FREUNDLICH¹⁾ haalt proeven van LINDER en PICTON aan, die evenals WHITNEY en OBER vonden, dat voor het As_2S_3 -sol het kation van de uitvlokkende electrolyt wordt meegesleept met den neerslag, terwijl aequivalente hoeveelheden H-ionen (van H_2S , dat hier als actieve electrolyt werkt) in de oplossing werden aangetroffen. Hetzelfde vond DUCLAUX²⁾, PAULI en MATULA³⁾, die van geen adsorptie effecten willen weten, maar denken aan dissociatie-terugdringing, voeren als een bezwaar tegen de adsorptie-theorie aan, dat „nicht nur negative, sondern auch positive Ionen des zugesetzten Elektrolyten in einer Mischung mit gemeinsamen Anion in dem erwarteten Ausmasse verschwinden".

Zooals men ziet, heeft men nog geen overeenstemmend oordeel over de juiste processen, die zich afspelen bij het uitvlokken van een sol. Wij moeten op grond van onze proeven aannemen, dat bij het ijzeroxydesol zoowel het anion als het kation verdwijnt als vrij ion uit de vloeistof, en dus niet meer aan de geleiding deelneemt.

Worden dus de in de buitenlaag gevormde moleculen door de uitgevlokte massa losgelaten, zooals de aangehaalde waarnemers meenen, dan komen zij toch niet als vrije ionen in de vloeistof voor. (Zie blz. 37).

Ter verklaring van onze metingen over het geleidingsvermogen zullen wij dus moeten aannemen, dat kation en

¹⁾ Freundlich. Kapp. Chemie, blz. 356.

²⁾ id., blz. 358.

³⁾ Koll. Zeitschr. XXI 1917.

anion der uitvlokkende electrolyt door de corresponderende lagen worden gebonden.

Mogelijk is ook nog een adsorptie van beide ionen als wij met CASSUTO. aannemen, dat dan de mechanische adsorptie overheerscht boven de electrische, vooral bij zwak geladen deeltjes, zooals bij de emulsoïden.¹⁾

¹⁾ Cassuto. Die Kolloide Zustand der Materie. Deutsche vertaling van Matula.

HOOFDSTUK IV.

Onderzoek van het ijzeroxydesol en het goudsol.

I. Het ijzeroxydesol.

Het gebruikte sol werd bereid uit ijzerchloride en ammoniumcarbonaat volgens de methode van Graham. Er werd gedurende een drietal weken gedialiseerd met perkamenten dialysator. Het sol was zeer geconcentreerd.

De gang van het onderzoek was als volgt. Ten eerste werd het geleidingsvermogen van 5 c.c. electrolyt, verdund met 95 c.c. aqua dist., bepaald, wij zullen deze grootheid, verminderd met het geleidingsvermogen van het gebruikte water, door κ_e° aanduiden; vervolgens het geleidingsvermogen van 5 c.c. electrolyt, gemengd met 95 c.c. sol, aangeduid door κ_m , en ten slotte dat van 95 c.c. sol verdund met 5 c.c. aqua dist., aangegeven door κ_s° .

Het geleidingsvermogen van het gebruikte water voor de proeven was omstreeks 5×10^{-6} . De temperatuur coëfficiënt van het sol en de electrolyt voor de verschillende gebruikte concentraties werden afzonderlijk bepaald.¹⁾

Er werd ondersteld, dat dissociatie-terugdringing te verwaarlozen is, hetgeen voor de kleine concentraties der electrolyten zeker geldt.

Om een denkbeeld te krijgen van de adsorptie werd het geleidingsvermogen van het mengsel sol-electrolyt, zooals dat door de *inwerking* bij mengen wordt, vergeleken met het

¹⁾ Bij de eerste reeks waren de elektroden nog geplatineerd, later niet meer.

berekende geleidingsvermogen, dat men verkrijgt door te onderstellen, dat twee stoffen van het geleidingsvermogen van sol en electrolyt bij elkaar gevoegd worden, nu *zonder dat inwerking* plaats heeft. Bij deze berekening wordt dus ondersteld dat het geleidingsvermogen additief is.

Bij groote concentraties van de electrolyt is het adsorptieproces direct afgelopen; het geleidingsvermogen van het mengsel sol-electrolyt blijft dan n.l. constant. (Zie fig. 2).

Is de electrolytconcentratie kleiner, dan wordt die stationnaire toestand niet dadelijk bereikt, doch het geleidingsvermogen neemt nog iets toe. Bij nog kleinere concentraties der electrolyt stijgt eerst het geleidingsvermogen en daalt daarna.

Bij zeer geringe electrolytconcentraties neemt het geleidingsvermogen steeds af.

In deze feiten ligt een bezwaar om uit onze proeven de adsorptie-isothermen af te leiden, immers men zou dan bij alle electrolytconcentraties moeten wachten, totdat het adsorptieproces geheel is afgelopen d.w.z. tot de stationnaire toestand van evenwicht is bereikt. Dit is nu practisch niet te doen, daar men dan voor de geringe electrolytconcentraties wel maanden zou kunnen wachten.¹⁾

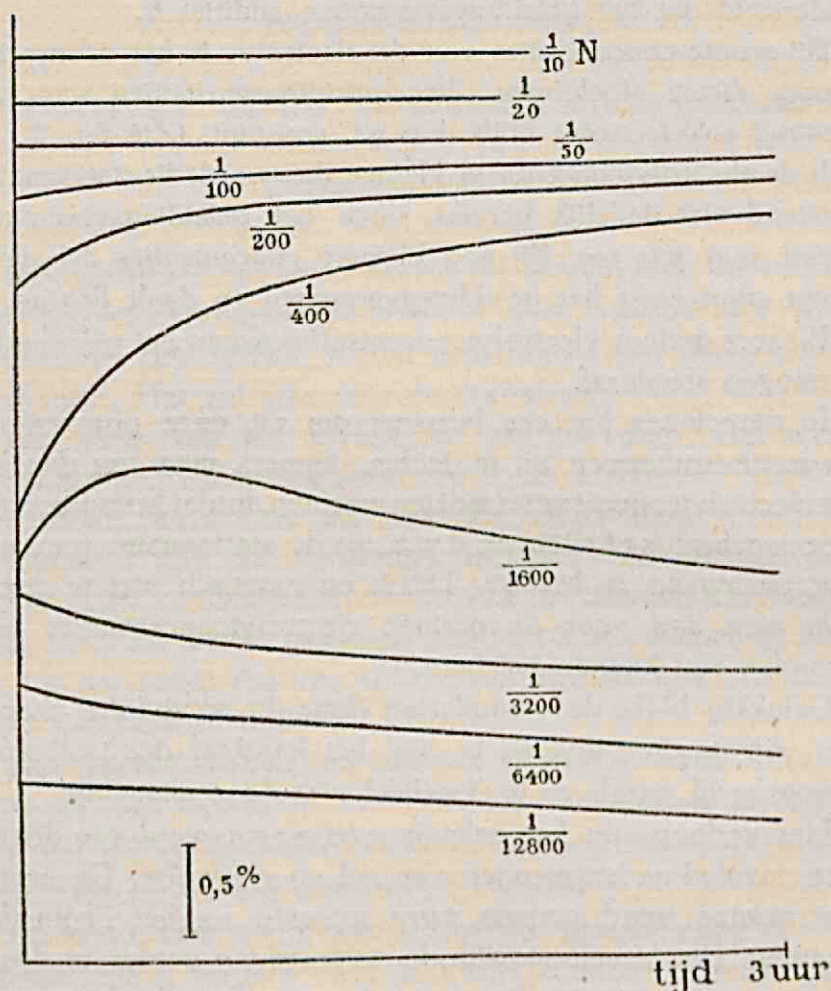
Gelukkig blijkt de verandering door dit secundaire proces niet van grooten invloed te zijn, het karakter der isotherme bijvoorbeeld wordt er in 't geheel niet door aangetast.

Het verloop van het geleidingsvermogen werd een drietal uren gevolgd na het mengen van sol en electrolyt. De eerste waarneming werd gedaan twee minuten na het begin der menging. Het is wel mogelijk de waarneming eerder te doen, doch na twee minuten kan men zeker zijn, dat alles homogeen gemengd is.

Fig. 2 geeft een grafische voorstelling van het verloop van het geleidingsvermogen voor de verschillende concen-

¹⁾ Daarbij zou dan zorg gedragen moeten worden dat geen verdamping kon plaats hebben.

traties der electrolyt (aangegeven bij de krommen). De figuur heeft betrekking op den uitvlokker NaCl, maar de andere uitvlokkers gaven hetzelfde typische verloop der krommen.



Figuur 2.

Men moet zich voor elke kromme door het beginpunt een verticale en horizontale as denken.

Op de horizontale as is uitgezet de tijd van waarneming

na de eerste twee minuten, op de verticale as is uitgezet de verandering in het geleidingsvermogen, uitgedrukt in procenten van het geleidingsvermogen, zooals dat gevonden werd na twee minuten. Een stijgen der kromme komt overeen met een toename in geleidingsvermogen, een daling beteekent afname. De maat voor $\frac{1}{2} \%$ verandering is bij de schaal geteekend.

De verklaring van het verloop der krommen kan als volgt gegeven worden.

Bij zeer groote concentraties der uitvlokkende electrolyt is het adsorptie-proces direct afgelopen, men heeft dan de snelle uitvlokking, het geleidingsvermogen verandert niet meer, de geheele vloeistof is in evenwicht.

Wordt deze concentratie kleiner, dan heeft in hoofdzaak direct al de groote adsorptie plaats, maar het geheele proces loopt nog door, d.w.z. bij het verder ontstaan van grootere complexen van soldeeltjes, die tegen elkaar plakken, omdat zij geheel of bijna geheel ontladen zijn, worden ionen uitgestooten.

Door het samenballen der deeltjes wordt immers het totaal oppervlak kleiner, en daardoor worden ionen in de vloeistof gedreven. Dit gaat zoo door tot een evenwichtstoestand is bereikt.

Dit afgeven van ionen was dus bij de zeer groote electrolytconcentraties ook direct afgelopen.

Wordt de concentratie kleiner, dan kan men zich voorstellen, dat alle deeltjes voor een deel ontladen worden, maar nog niet zoover, dat al zichtbare uitvlokking plaats grijpt. De grootste der soldeeltjes, geven bij het samenballen tot — nog onzichtbare — complexen, ionen af, maar tevens gaat een tweede proces, de adsorptie van de amicronen rustig door, en deze geven nog geen aanleiding tot ionen-uitstooting.

Vandaar de kromme, die eerst een toename van geleidingsvermogen vertoont en daarna een afname. Men kan deze

Tabel No. 1.

Uitvlokker NaCl.

Begincon- centratie elec- trolyt c	κ_s°	κ_e°	κ_m na 2 minuten	κ_m na 3 uur	$\Delta \kappa$ na 2 minuten	$\Delta \kappa$ na 3 uur	Opmerkingen
$\frac{1}{10}$ N.	107.42	10960.28	10503.88	10503.88	563.82	563.82	uitgevlokt, groote vlokken
$\frac{1}{20}$	107.90	5495.27	5403.97	5403.97	299.20	299.20	ondoorzichtig, fijnere vlokken
$\frac{1}{50}$	107.62	2385.15	2323.64	2323.64	169.13	169.13	fijne puntvlokjes
$\frac{1}{100}$	107.46	1217.47	1213.39	1215.70	111.54	109.23	niet uitgevlokt
$\frac{1}{200}$	107.50	618.56	646.93	650.03	79.13	76.03	"
$\frac{1}{400}$	108.23	313.80	361.07	367.75	59.96	53.28	"
$\frac{1}{1600}$	107.55	80.93	163.36	163.06	25.12	25.42	"
$\frac{1}{3200}$	107.24	40.63	134.33	133.67	13.54	14.20	"
$\frac{1}{6400}$	107.36	20.52	118.25	117.73	9.63	10.15	"
$\frac{1}{12800}$	107.57	10.56	111.81	111.53	6.32	6.60	"

Alle getallen, die een geleidingsvermogen aangeven, moeten vermenigvuldigd worden met 10^{-6} . Dit geldt voor alle tabellen.

Alle waarnemingen zijn gedaan bij een temperatuur van 27°C . Ook dit geldt voor alle tabellen.

Tabel No. 2.

Uitvlokker K Br.

Begincon- centratie elec- trolyt c	κ_s°	κ_e°	κ_m na 2 minuten	κ_m na 3 uur	$\Delta \kappa$ na 2 minuten	$\Delta \kappa$ na 3 uur	Opmerkingen
$\frac{1}{10}$ N.	107.52	13639.08	13322.57	13322.27	424.03	424.03	uitgevlokt
$\frac{1}{20}$	107.54	7003.97	6718.92	6753.21	392.59	358.30	"
$\frac{1}{40}$	107.43	3638.43	3484.12	3498.30	261.74	247.56	"
$\frac{1}{80}$	107.36	1888.92	1818.94	1854.94	147.34	141.34	fijne vlokjes
$\frac{1}{100}$	107.64	1467.83	1454.84	1455.54	120.63	119.93	niet uitgevlokt
$\frac{1}{200}$	107.42	759.86	781.83	778.52	85.45	88.76	"
$\frac{1}{400}$	107.65	383.51	437.73	433.93	53.43	57.23	"
$\frac{1}{1660}$	107.43	97.04	170.87	169.45	33.60	35.02	"
$\frac{1}{6400}$	107.35	24.46	115.40	115.24	16.41	17.57	"
$\frac{1}{12800}$	107.43	12.42	113.57	112.81	6.28	7.04	"
$\frac{1}{25600}$	107.44	6.36	108.77	108.14	5.03	5.66	"

Tabel No. 3.

Uitvlokker Na_2SO_4 .

c	κ_s°	κ_c°	κ_m na 2 minuten	κ_m na 3 uur	$\Delta \kappa$ na 2 minuten	$\Delta \kappa$ na 3 uur	Opmerkingen
$\frac{1}{25}$ Aeq.	107.35	4172.19	3943.22	3973.62	336.32	305.92	uitgevlokt
$\frac{1}{50}$	107.65	2279.54	2104.03	2144.95	283.16	242.24	"
$\frac{1}{100}$	107.64	1174.45	1110.59	1123.26	171.50	158.83	"
$\frac{1}{200}$	107.56	609.26	590.92	597.53	125.90	119.29	"
$\frac{1}{400}$	107.67	315.94	320.01	323.67	103.60	99.94	"
$\frac{1}{1600}$	107.45	81.98	127.85	128.15	61.58	61.28	fijnere puntvlokjes
$\frac{1}{3200}$	107.46	43.92	115.96	115.48	35.42	35.90	niet uitgevlokt
$\frac{1}{6400}$	107.44	22.81	107.39	107.18	22.86	23.07	" "
$\frac{1}{12800}$	107.64	11.42	108.02	107.47	11.44	11.99	" "

Tabel No. 4.

Uitvlokker $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

c	κ_s°	κ_c°	κ_m na 2 minuten	κ_m na 3 uur	$\Delta \kappa$ na 2 minuten	$\Delta \kappa$ na 3 uur	Opmerkingen
$\frac{1}{100}$ N.	107.62	851.42	738.63	743.32	220.41	215.72	uitgevlokt
$\frac{1}{200}$	107.63	439.34	396.72	398.63	150.25	148.34	"
$\frac{1}{400}$	107.47	223.54	184.89	186.35	146.12	144.66	"
$\frac{1}{800}$	107.78	113.23	90.08	91.17	130.93	129.84	"
$\frac{1}{1600}$	107.53	57.90	73.49	73.30	91.94	92.13	fijne puntvlokjes
$\frac{1}{3200}$	107.49	28.72	71.75	69.86	64.46	66.35	niet uitgevlokt
$\frac{1}{6400}$	107.61	14.71	85.71	84.08	36.61	38.24	" "
$\frac{1}{12800}$	107.54	7.42	89.90	89.20	25.06	25.76	" "

kromme gemakkelijk opbouwen uit twee andere: een stijgende en een dalende.

Wordt de electrolytconcentratie zeer klein, dan is de ontladingsgraad der soldeeltjes zoo gering, dat alleen van voortgaande adsorptie sprake kan zijn, en niet van uitstooting.

Dat de hoofdadsorptie direct plaats grijpt en het verder verloop zeer gering is, geven ook duidelijk de kolommen in de tabellen 1 tot 4 aan, welke voorstellen het geleidingsvermogen na twee minuten en na drie uur.

Het ijzeroxydesol werd uitgevlokt met NaCl, KBr, Na_2SO_4 en $\text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

De waarnemingen zijn vereenigd in de tabellen No. 1, 2, 3 en 4.

Wij zullen deze tabellen nader beschouwen. Op te merken valt dan:

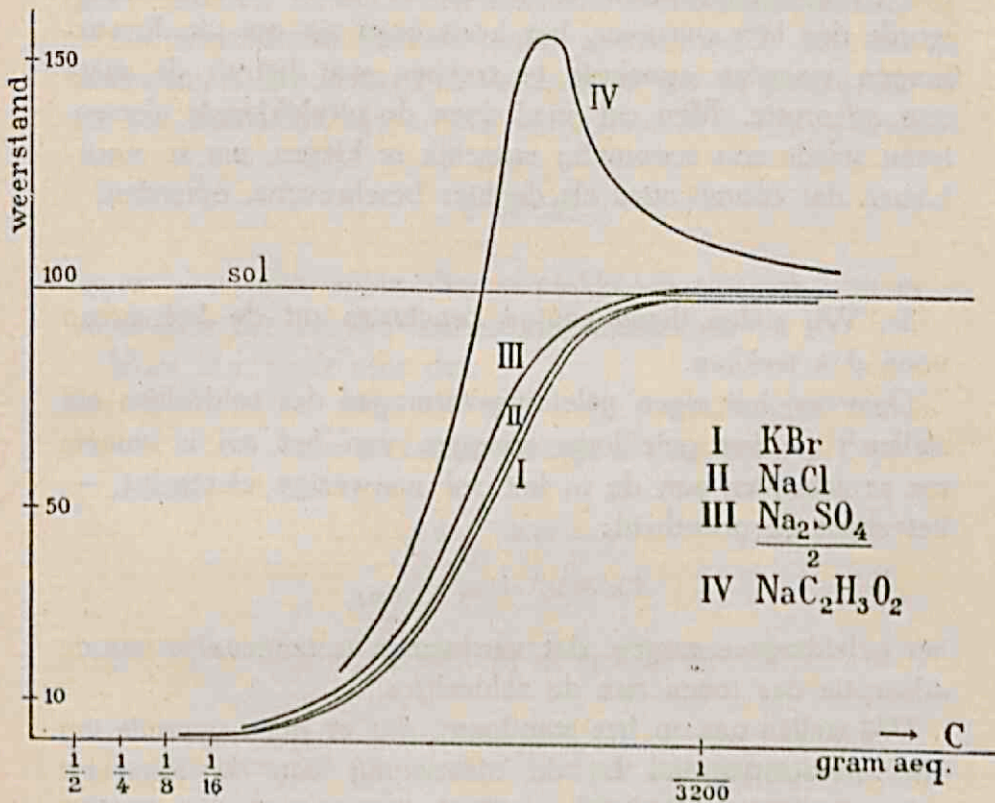
1e. De concentratie, waarbij het direct uitgevlokt zijn, dus het horizontaal verloop der krommen, overgaat in een nog een weinig oploopen van het geleidingsvermogen, is voor de verschillende uitvlokkers niet gelijk, maar loopt parallel met de grootere of kleinere grenswaarde van den uitvlokker.

NaCl bijv. vertoont een kleiner grenswaarde dan KBr.

2e. Vergelijken wij de kolommen voor het geleidingsvermogen van het sol, $\%_s$, met die voor het geleidingsvermogen van het mengsel sol-electrolyt na drie uur, dan valt op te merken, dat voor Natrium-acetaat iets bijzonders plaats grijpt. Een grafische voorstelling toont dit duidelijker. (Zie fig. 3).

Deze figuur geeft het verschil in gedrag van de gebruikte uitvlokkers aan. Op de abscissen-as zijn de concentraties

uitgezet van groot naar klein. In de oorsprong is 1 normaal uitgezet, verder op gelijke afstanden $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ norm. enz. Deze wijze van uitzetten is gekozen om het effect grafisch goed te doen uitkomen. De ordinaat geeft de weerstand van het mengsel sol-electrolyt na drie uur aan, uitgedrukt in den weerstand van het sol, die 100 gesteld wordt.



Figuur 3.

Men ziet dat voor I en II, KBr en NaCl, de weerstand van het mengsel geleidelijk stijgt met afnemende concentratie en nadert tot die van het sol, herleid op hetzelfde eind-volume als het mengsel, dus een normaal verloop.

Voor III, Na_2SO_4 doet zich een kleine afwijking gelden.

Voor de twee laatst gebruikte concentraties wordt n.l. κ_m kleiner dan κ_s^0 , dus hier moet ook een bijproces hebben plaats gehad naast de gewone adsorptie. Dit afwijkend gedrag komt nog sterker uit bij den uitvlokker Natrium-acetaat.

Dit verschijnsel is waarschijnlijk toe te schrijven aan hydrolyse, waarbij dan de sterke weerstandstoename aan de adsorptie der hydrolyseproducten te wijten is. Het adsorptie-effect wordt dus hier onzuiver, het heeft geen zin om uit de verkregen waarden conclusie te trekken wat betreft de mate van adsorptie. Men zal goed doen de uitvlokkende electrolyten steeds zoo eenvoudig mogelijk te kiezen, om te voorkomen dat complicaties als de hier beschrevene, optreden.

3e. Wij zullen thans eenige conclusies uit de kolommen voor $\Delta \kappa$ trekken.

Daar wij het eigen geleidingsvermogen der soldeeltjes nul stellen¹⁾ — het geleidingsvermogen van het sol is immers toe te schrijven aan de in het sol aanwezige electrolyt —, beteekent de grootheid:

$$\Delta \kappa = \kappa_e^0 + \kappa_s^0 - \kappa_m,$$

het geleidingsvermogen, dat verdwenen is tengevolge van de adsorptie der ionen aan de soldeeltjes.

Wij stellen ons op het standpunt, dat er geen verandering van dissociatiegraad bij de toevoeging van de electrolyt optreedt. In hoofdstuk V wordt deze kwestie nader onderzocht en zal blijken, dat dit voor de kleinere electrolyt-concentraties zeker het geval is.

Stellen wij ons voor, dat oorspronkelijk in elke der dubbel-lagen een lading ke aanwezig is, gelijk aan die van k enkelvoudige ionen.

¹⁾ Zie Hoofdstuk V.

Is nu de afstand der electroden d , hun oppervlak O , en het aantal gesplitste moleculen per volume eenheid b , dan is

$$\kappa_e^{\circ} = f O b e (u + v),$$

waarin u en v voorstellen de snelheden van anion en kation per Volt-c.m, terwijl f een bekende evenredigheidsfactor is.

Na de menging zijn nu ionen geadsorbeerd. Stel dat de dubbellagen der soldeeltjes verminderd zijn in lading van ke tot pe . Daarvoor zijn er per volume-eenheid noodig geweest

$$a (k-p)$$

ionen van elke soort der uitvlokkende electrolyt als er a soldeeltjes per volume-eenheid aanwezig zijn.

Voor $\Delta \kappa$ vindt men dus

$$\Delta \kappa = f O a (k-p) e (u + v),$$

zoodat

$$\frac{\Delta \kappa}{\kappa_e^{\circ}} = \frac{a (k-p)}{b}$$

of

$$a (k-p) = b \frac{\Delta \kappa}{\kappa_e^{\circ}}.$$

Noemt men het aantal gesplitste en ongesplitste moleculen samen van de electrolyt vóór de adsorptie n , dan is

$$b = a n,$$

waarin a de dissociatiegraad voorstelt.

Dientengevolge is

$$a (k-p) = a n \frac{\Delta \kappa}{\kappa_e^{\circ}}.$$

Het aantal gramaequivalenten, dat geadsorbeerd is $-\gamma-$, bedraagt dus

$$\gamma = a c \frac{\Delta \kappa}{\kappa_e}, \text{ als}$$

c de beginconcentratie voorstelt.

Door deze formule is γ uitgedrukt in bekende grootheden. De dissociatiegraad wordt afgeleid uit de tabellen van KOHLRAUSCH. Uit de waarde van γ volgt dan de eindconcentratie der electrolyt $X = c - \gamma$.

Berekening volgens dit uiteengezette schema voert tot de volgende tabellen (No. 5, 6, 7).

Tabel No. 5. Voor NaCl.

c m. mol per L.	γ m. mol per L.	X m. mol per L.	$\log. \gamma$	$\log. X$
100	4.342	95.658	0.6377	1.9808
50	2.391	47.609	0.3786	1.6777
20	1.295	18.705	0.1125	1.2719
10	0.840	9.160	0.9242—1	0.9619
5	0.585	4.415	0.7674—1	0.6449
2.5	0.410	2.090	0.6128—1	0.3201
0.625	0.193	0.432	0.2849—1	0.6357—1
0.313	0.108	0.205	0.0330—1	0.3120—1
0.156	0.076	0.080	0.8833—2	0.9009—2
0.078	0.048	0.030	0.6843—2	0.4728—2

Tabel No. 6.

Voor KBr.

c m. mol per L.	γ m. mol per L.	X m. mol per L.	log. γ	log. X
100	2.686	97.314	0.4290	1.9882
50	2.333	47.667	0.3680	1.6782
25	1.560	23.440	0.1930	1.3700
12.5	0.833	11.667	0.9296—1	1.0670
10	0.755	9.245	0.8781—1	0.9660
5	0.559	4.441	0.7471—1	0.6475
2.5	0.362	2.138	0.5581—1	0.3300
0.625	0.222	0.041	0.3463—1	0.6031—1
0.156	0.112	0.044	0.0492—1	0.1931—1
0.078	0.044	0.033	0.6456—2	0.5185—2
0.039	0.035	0.004	0.5404—2	0.6232—3

Tabel No. 7

Voor Na₂SO₄.

c m. mol per L.	γ m. mol per L.	X	log. γ	log. X
40	2.253	37.747	0.3528	1.5769
20	1.746	18.254	0.2421	1.2614
10	1.171	8.829	0.0687	0.9460
5	0.883	4.117	0.9460—1	0.6145
2.5	0.745	1.755	0.8722—1	0.2343
0.625	0.415	0.210	0.6182—1	0.3218—1
0.313	0.249	0.064	0.3968—1	0.8041—2
0.156	> c	—	—	—
0.078	> c	—	—	—

Deze tabellen leveren nu de gegevens van de adsorptie-isothermen.

Zooals bekend is, hebben FREUNDLICH e.a. langs chemischen weg voor veel uitvlokkers aangetoond, dat tusschen de grootheden,

γ , de geadsorbeerde hoeveelheid electrolyt,

m , de massa der soldeeltjes,

X , de eindconcentratie der electrolyt
de betrekking:

$$\frac{\gamma}{m} = k X^n .$$

bestaat, waarin k en n constanten voorstellen.

Maakt men een grafische voorstelling van de X - γ -relatie, dan ziet men de krommen geheel beantwoorden aan het type der adsorptie-isothermen, een aanvankelijk snel oploopen en overgaan in een horizontale lijn, als men ze teekent tot $\pm \frac{1}{100}$ Aequivalent.

Voor grootere concentratie treden afwijkingen op. De berekende geadsorbeerde hoeveelheden zijn dan blijkbaar iets te groot, hetgeen moet toegeschreven worden aan het feit, dat de dissociatie-effecten in dat gebied een merkbaren invloed uitoefenen, zooals later ook zal blijken.

Op te merken valt door voor gelijke aequivalenten der electrolyten de isothermen van KBr en NaCl practisch samen-vallen, terwijl die voor $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ iets hooger ligt. De toetsing van de isotherme geschiedt scherper door de logarithme te nemen van de formule, die het verband geeft van γ en X .

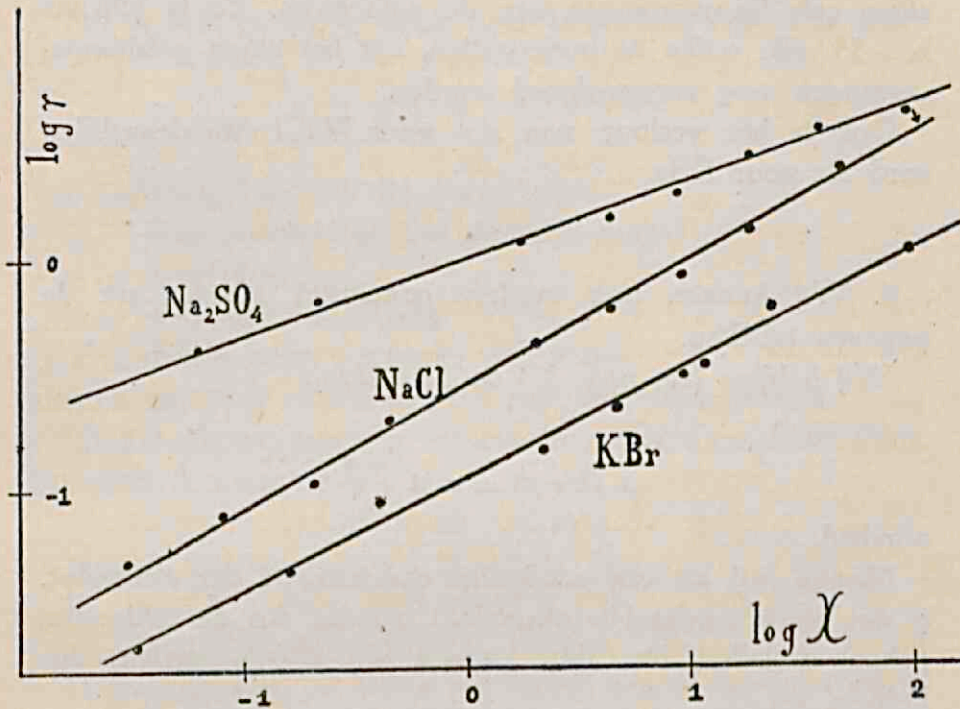
Men vindt dan

$$\log \gamma = n \log X + \text{Constante}$$

zoodat de $\log \gamma$, $\log X$ -kromme een rechte lijn wordt voor elke electrolyt.

Fig. 4 geeft deze $\log \gamma$, $\log X$ -betrekking grafisch weer. Duidelijk ziet men dat elke reeks punten tot een rechte lijn behooren.

Om de drie reeksen punten uit elkaar te halen, zijn de punten voor KBr 20 m.m. lager, die voor Na_2SO_4 10 m.m. hoger geteekend.



Figuur 4.

In onze afleiding hebben wij ondersteld, dat beide ionensoorten geadsorbeerd werden, hiertoe waren de onderzoeken van DUMANSKI en het gedrag van NaCl t.o.v. het ijzeroxydesol aanleiding. Immers, stelt men zich voor, dat de chloorionen van het NaCl alleen geadsorbeerd worden, dan zou het adsorbeeren van die chloorionen en het uitstooten der zelfde ionen uit de buitenlaag naar de vloeistof, geen verandering in het geleidingsvermogen kunnen geven — afgezien

zelfs van de logische ondenkbaarheid van deze onderstellingswijze. Het experiment leert, dat het geleidingsvermogen vermindert, dus moeten wij wel onderstellen dat beide ionen geadsorbeerd worden, ten minste niet meer aan de geleiding deelnemen. Ten overvloede zij opgemerkt, dat het onmogelijk is de effecten toe te schrijven aan een verandering in het eigen geleidingsvermogen van de soldeeltjes. Er is blijkens blz. 53 alle reden te onderstellen, dat het eigen geleidingsvermogen mag verwaarloosd worden.

Ook is het verloop van $\Delta \kappa$ voor NaCl van denzelfden aard als voor KBr.

4. Wij kunnen nog verdere conclusies afleiden uit de gegeven tabellen.

Wij hebben (zie pag. 33) de betrekking

$$a(k-p) = a n \frac{\Delta \kappa}{\kappa_e^0}$$

afgeleid.

Nemen wij nu een zoodanige concentratie der electrolyt, c , dat het sol geheel is uitgevlokt, zoodat dus de soldeeltjes geheel ontladen zijn, dan kunnen wij $p = 0$ stellen, dus hebben wij

$$ak = a n \frac{\Delta \kappa}{\kappa_e^0}.$$

Nemen wij voor KBr voor $c = 100$ m. mol per Liter, dus

$$n = \frac{1}{10} \times 6 \times 10^{23}$$

dan vinden wij

$$ak = 0,864 \times 6 \times 10^{22} \times \frac{424}{13639}$$

$$ak = 1,6 \times 10^{21}.$$

Tellingen van het aantal deeltjes, verricht aan zilver-, goud- en seleensolen (SVEDBERG, ZSIGMONDY, VAN ARKEL¹⁾) geven daarvoor $\pm 10^{12}$ per Liter.

Nemen wij aan, dat het aantal voor ons ijzeroxydesol van dezelfde orde was, dan zou dit voor k geven

$$k = 10^9.$$

Dit is veel te groot, want door toepassing van de formule

$$\varepsilon = \varphi \frac{r^2}{d} K, \text{ waarin}$$

ε = lading van elk der dubbellagen

φ = potentiaalverschil met dispersiemiddel

r = straal deeltje

d = dikte der dubbellaag

K = diëlectrische constante van water

zouden wij voor φ een veel te groote waarde vinden.

Uit kataphoreseproeven volgens de methode van BURTON²⁾) bepaalde ik voor de φ

$$23 \times 10^{-5} \text{ e. s. e.}$$

Nemen wij voor $r = 2 \times 10^{-5}$ ³⁾

en $d = 5 \times 10^{-8}$ ³⁾

dan wordt $\varepsilon = 1,5 \times 10^{-4}$.

Uitgaande van 10^9 ionen per deeltje zou de lading worden $10^9 \times 4,77 \times 10^{-10} = 4,77 \times 10^{-1}$, hetgeen dus in het geheel niet overeenstemt met die waarden van d en r .

Substitueeren wij die waarde $4,77 \times 10^{-1}$ in de formule, dan geeft dit na berekening

$$\frac{r^2}{d} = 25.$$

¹⁾ Acad. proefschr. Uitvlokkingssnelheid van het seleensol. Utrecht 1920.

²⁾ Burton, Physical prop. of coll. solutions, blz. 130.

³⁾ Lewis Phys. Chem. I 338.

Neemt men $d = 5 \times 10^{-8}$, dan wordt r van de orde 10^{-3} , dus te groot.

Neemt men $r = 2 \times 10^{-5}$, dan wordt d van de orde 10^{-12} , dus veel te klein.

Dit voert tot de conclusie, dat in het sol een zeer groot aantal amicronen aanwezig moet zijn, hetgeen ook in overeenstemming is met de groote stabiliteit van het sol, (immers, een sol, dat deeltjes bevat met een straal veel grooter dan 10^{-6} vlokt spoedig van zelf uit) en met de verklaring, die op blz. 25 van het verloop van het geleidingsvermogen van een uitvlokkend sol gegeven werd.

Wij kunnen dus niet precies het aantal soldeeltjes a bepalen, en daardoor ook niet de k .

Wij maken een schatting door r gemiddeld $10 \mu\mu$ te stellen, daar het aantal der kleinere deeltjes overheerscht. Voor 1 gram ijzer per Liter zou dan het aantal deeltjes van de orde 10^{17} zijn, dus k van de orde 10^4 .

Dat de onderstelling $k = 10^4$ een bevredigend resultaat geeft, leert het volgende:

De grootheid ε wordt dan $4,77 \times 10^{-6}$; nemen wij voor d weer de zeer aannemelijke waarde 5×10^{-8} , en substitueeren wij deze waarden in de formule voor ε ,

dan krijgen wij voor $r = \pm 3 \times 10^{-6}$.

Ter vergelijking diene dat voor de waarde van ε gevonden wordt:

1. uit de wet van STOKES': $\varepsilon = 8 \times 10^{-8}$ ¹⁾
2. uit kathaphoreseproeven VAN BURTON: $\varepsilon = 8 \times 10^{-5}$ ¹⁾
3. uit het isoëlectrisch punt: $\varepsilon = 2,8 \times 10^{-2}$ ¹⁾

5. Wij kunnen weliswaar het aantal der ionen in elk der dubbellagen niet exact bepalen, toch kunnen wij de procents-

¹⁾ Zie Lewis. Phys. chem. I, blz. 338—339—345.

gewijze vermindering van het aantal deeltjes in elke laag wel nagaan d.w.z. wij kunnen de onladingsgraad van het sol in de afhankelijkheid van de concentratie van de electrolyt vinden. Immers stel dat voor de concentratie c der uitvlokkende electrolyt k vermindert tot nul, en dat voor een andere concentratie c_1 het aantal k verlaagd wordt tot p .

Door deeling van de formule voor γ van blz. 34 door de formule voor a ($k-p$) op blz. 33 onderaan kunnen wij een eenvoudiger relatie afleiden.

Dan is $\gamma = ak \times c$

en $\gamma^1 = a(k-p) \times c$, waarin c dezelfde constante is.

Dus is de onladingsgraad

$$1 - \frac{p}{k} = \frac{\gamma^1}{\gamma}$$

waaruit de ladingsgraad $\frac{p}{k}$ te berekenen is.

Tabel No. 8.

K Br.		NaCl		Na ₂ SO ₄	
c m. mol per L.	$\frac{p}{k}$	c	$\frac{p}{k}$	c	$\frac{p}{k}$
100	0	100	0	40	0
50	0.13	50	0	20	0.23
25	0.42	20	0.46	10	0.48
12.5	0.69	10	0.64	2	0.61
10	0.71	5	0.76	2.5	0.67
5	0.79	2.5	0.84	0.625	0.82
2.5	0.87	0.625	0.92	0.313	0.89
0.625	0.92	0.313	0.95	0.156	—
0.156	0.96	0.156	0.97	0.078	—
0.078	0.98	0.078	0.98	—	—
0.039	0.99	—	—	—	—

Het verloop van die waarde $\frac{p}{k}$ — de ladingsgraad — bij de verschillende concentraties vindt men in Tabel No. 8.

Het verloop voor NaCl en KBr is weer praktisch gelijk.

De ontlading voor Na_2SO_4 is veel sterker dan voor de beide éénwaardige uitvlokkers. Als men de getallen grafisch uitzet, springt het nog meer in het oog.

6. Het geleidingsvermogen van het sol in de kolommen voor κ_s^0 vertoont eenige schommelingen. Dit werd veroorzaakt door het feit, dat het vat niet eerst met datzelfde sol werd omgespoeld, daar dit te veel sol eischte in verband met den aanwezigen voorraad, en door de sponsachtige massa op de electroden, die bij herhaald omspoelen met gedestilleerd water toch nog eenige electrolyt en vlokjes geadsorbeerd houden. Bij het gebruik van niet-geplatineerde electroden werden de schommelingen veel geringer.

7. De gebruikte pipetten waren voorzien van een zeer nauwe hals, waardoor de fout in de hoeveelheid vloeistof bleef binnen de m.m.³, dus voor pipetten 2, 5, 10 c.c. was die invloed 0,05, 0,02 en 0,01 %.

De temperatuurinvloed is voor 0,01° te stellen op $\pm \frac{1}{40}$ %, in verband met de gemiddelde wanden van de temp. coëfficiënt voor electrolyten, dus voor onze aflezingen nog iets minder.

Wij kunnen dus de getallen, gevonden voor het geleidingsvermogen, ten gevolge van de menging, geen hoger nauwkeurigheid toekennen dan $\frac{1}{50}$ %, al is het instrument zelf veel gevoeliger. Voor de zeer geringe concentratie wordt die nauwkeurigheid iets minder, geleidelijk afnemend tot $\frac{1}{10}$ %.

De veranderingen in het geleidingsvermogen echter hebben een nauwkeurigheid $\pm \frac{1}{100}$ %. Hier is de nauwkeurigheid begrensd door de temperatuuraflezing.

Waar het geleidingsvermogen constant bleef volgens de tabel, beteekent dit, dat de afwijkingen bleven binnen de grenzen der nauwkeurigheid.

8. Het sol zonder electrolyttoevoeging vertoonde ook een geringe vermindering in geleidingsvermogen.

De niet-uitgevlakte mengsels van sol en electrolyt zijn daarop gecorrigeerd.

II.

Het goudsol.

Naast het ijzeroxydesol, half suspensoid, half emulsoid, werd onderzocht het goudsol met een eenvoudigen uitvlokker, om complicaties van hydrolyse zooveel mogelijk te vermijden.

Dr. H. G. DE JONG, Assistent aan het 't Hoff-Laboratorium, was zoo vriendelijk voor mij een goudsol volgens MORAWITZ ¹⁾ te maken.

Bepaald werden het geleidingsvermogen van

100 c.c. NaCl oplossing met 5 c.c. goudsol

100 c.c. NaCl oplossing met 5 c.c. aqua dist.

100 c.c. aqua dist met 5 c.c. goudsol.

voor verschillende concentraties van de electrolyt.

Berekenen wij ook hier op dezelfde wijze als op blz. 38, het aantal geadsorbeerde deeltjes volgens de betrekking

$$ak = \alpha n \frac{\Delta \kappa}{\kappa_e} ,$$

en onderstelt men, dat voor een NaCl oplossing van $\frac{1}{10}$ N.

¹⁾ Morawitz. Koll. Chem. Beih. 1. 301. 1910.

Tabel No. 9.

Goudsol + NaCl.

Beginconcentratie c	κ_e^o	κ_s^o	κ_m na 2 min.	κ_m na ... uur	$\Delta \kappa$	Opmerking
$\frac{1}{4}$ N.	25319.42	65.68	24811.90	24814.73 (4 uur)	570.37	uitgevlokt
$\frac{1}{8}$	13289.16		13212.21	13162.94 (4 uur)	182.70	uitgevlokt, laatste half uur constant
$\frac{1}{10}$	10713.42		10719.27	10649.31 (8 uur)	129.70	uitgevlokt, na 6 uur constant
$\frac{1}{20}$	5534.72		5581.81	5561.13 (4 uur)	39.27	niet uitgevlokt
$\frac{1}{40}$	2892.82		2932.51	2931.16 (4 uur)	29.34	" "
$\frac{1}{60}$	1839.18		1881.02	1879.08 (4 uur)	26.78	" "
$\frac{1}{80}$	1490.13		1532.12	1531.42 (4 uur)	24.39	" "
$\frac{1}{100}$	1182.25		1226.29	1225.68 (6 uur)	22.25	" "
$\frac{1}{200}$	601.34		651.17	650.61 (6 uur)	16.41	" "
$\frac{1}{400}$	304.92		359.23	358.83 (8 uur)	11.77	" "

volledige uitvlokking optreedt, dus p nul te stellen is, dan vinden wij, daar $\alpha = 0.86$

$$ak = 0.86 \times \frac{1}{10} \times 6 \times 10^{23} \times \frac{229.8}{10713.42}$$

$$ak = 1.1 \times 10^{21}.$$

Kiezen wij hier voor het aantal deeltjes per Liter 10^{12} , gelijk uit de tellingen van SVEDBERG en ZSIGMONDY blijkt, dan is ook de k weer te groot. Ook hier moeten wij dus weer de amicronen in aanmerking nemen, en zal de gemiddelde straal der deeltjes van de orde 10^{-6} gesteld moeten worden.

In de waargenomen waarden voor $\Delta\kappa$ valt de plotselinge overgang van de groote getallen voor de eerste drie concentraties naar de kleinere voor de volgende, op. Dit is, ofschoon niet zoo sprekend, eveneens het geval bij het ijzeroxydesol. Wij hebben hier weder te doen met het verschijnsel dat bij groote concentraties de ionisatie-terugdringing van grooten invloed is.

Tabel No. 10.

c m. mol per L.	γ m. mol per L.	X m. mol per L.	log. γ	log. X
238.09	5.755	232.33	0.7601	2.3661
119.05	1.366	117.68	0.1355	20.707
95.239	0.974	94.265	0.9887—1	1.9744
47.619	0.297	47.322	0.4725—1	1.6751
23.809	0.219	23.690	0.3410—1	1.3746
14.881	0.190	14.691	0.2786—1	1.1671
10.952	0.185	10.767	0.2675—1	1.0710
9.528	0.168	9.360	0.2247—1	0.9661
4.762	0.124	4.638	0.0928—1	0.6663
2.831	0.089	2.292	0.9482—2	0.3601

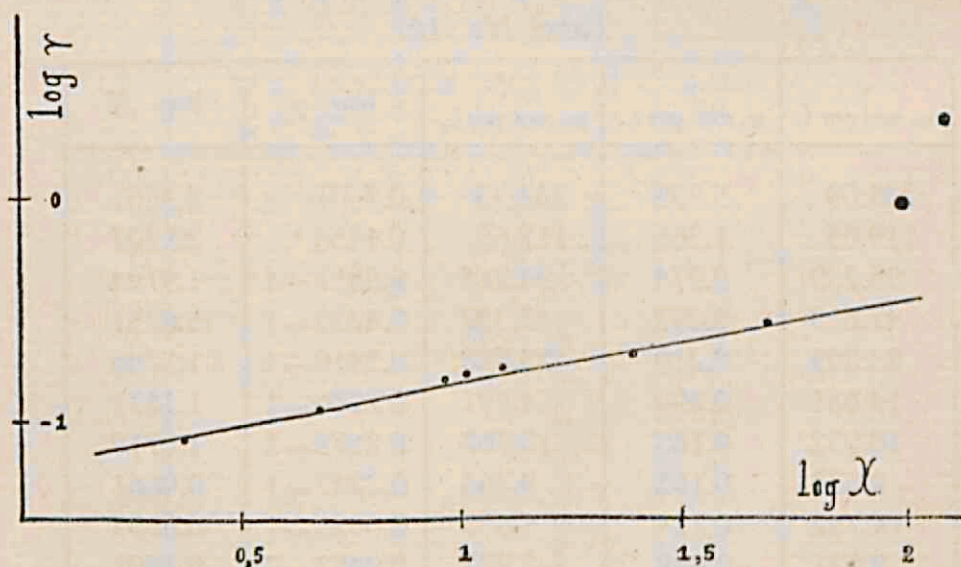
Beschouwen wij de getallen onder Δz vanaf $\frac{1}{20}$ N, dan zien wij weer een verloop, dat wijst op de gewone vorm der isotherme.

Op de wijze, aangegeven bij het vorige sol, berekenen wij de grootheden γ en X . Tabel No. 10 geeft die grootheden, evenals hun logarithmen.

De $\log X$, $\log \gamma$ -betrekking is uitgezet in fig. 5. Duidelijk ziet men dus dat deze voor het goudsol ook een rechte lijn geeft, als men de zeer groote concentraties buiten beschouwing laat.

Ook bij het goudsol is dus aangenomen een adsorptie van beide ionen. Hieruit moet niet de conclusie getrokken worden, dat dit voor alle ionen aangenomen zou moeten worden.

Bij proeven met een mastix-sol vond ik steeds een negatieve adsorptie. Neemt men aan, dat bij dat sol de OH^- en H^+ -ionen de dubbellaag vormen, dan wijst dit op een vrij komen van de H^+ -ionen.



Figuur 5.

Het veranderen van het geleidingsvermogen na de hoofd-adsorptie was bij het goudsol veel geringer. Bij de concentratie $\frac{1}{4}$ N bleef het geleidingsvermogen direct constant, maar bij de andere concentraties viel steeds een kleine vermindering te constateeren. Van een vermeerdering, dat zou wijzen op een uitstooten van ionen werd bij dit sol niets geconstateerd

De ladingsgraad heeft het volgende verloop :

Concentratie	Ladingsgraad $\frac{p}{k}$
$\frac{1}{4}$ N	o
$\frac{1}{8}$	o
$\frac{1}{10}$	o
$\frac{1}{20}$	0.70
$\frac{1}{40}$	0.78
$\frac{1}{64}$	0.80
$\frac{1}{80}$	0.81
$\frac{1}{100}$	0.83
$\frac{1}{500}$	0.87
$\frac{1}{700}$	0.91

Merkwaardig is ook in het verloop van $\frac{p}{k}$ de plotselinge overgang. Voor een groot deel moet dit toegeschreven worden aan het feit dat de grootheid $\Delta\kappa$ voor de gebruikte groote concentraties niet alleen beteekent adsorptie, maar ook voor een deel, waarschijnlijk hier een groot deel, dissociatieterugdringing.

HOOFDSTUK V.

Dissociatie-invloeden.

Het feit, dat voor de groote concentraties van de aan het sol toegevoegde electrolyt de waarnemingen sterk afwijken van de waarden, die men volgens de adsorptie-isotherme zou verwachten, bracht ons op het denkbeeld, dat bij die sterke concentraties veranderingen in den dissociatiegraad zouden optreden, waardoor dus ook veranderingen in het geleidingsvermogen te verwachten zijn.

De onderstelling bij de berekening van γ (blz. 34) gemaakt, zou dan dus voor de groote concentraties niet geheel juist zijn.

Om nu experimenteel na te gaan of dergelijke effecten optreden, werden proeven genomen met electrolyten en werden verdere onderzoekingen aan het ijzeroxydesol verricht.

Twee electrolyten werden bijeengevoegd, en het geleidingsvermogen van het mengsel werd vergeleken met het getal, dat men verkrijgt door de geleidingsvermogens der componenten op te tellen. Het verschil wordt aangegeven onder het hoofd

$$\Delta \kappa = \kappa_{e1} + \kappa_{e2} - \kappa_m.$$

De tabellen 11 en 12 geven een paar voorbeelden, gekozen uit meerdere waarnemingsreeksen.

De concentratie van een der electrolyten is klein gekozen, ten einde het geleidingsvermogen in de buurt van dat van het sol te krijgen.

Wij zien uit deze voorbeelden, dat de invloed der dissociatie bij de menging, en daardoor de invloed op Δz zich het meest

Tabel No. 11. $\text{NaCl} + \text{K}_2 \text{CO}_3$.

Beginconc. NaCl	$\%_{105}$ van NaCl	$\%_{105}$ van $\text{K}_2 \text{CO}_3$	$\%_m$	Δz
$\frac{1}{4}$ N.	25294.66	69.24	26360.53	-996.63
$\frac{1}{5}$	21464.36		21688.46	-154.86
$\frac{1}{10}$	10700.92		10883.31	-113.12
$\frac{1}{20}$	5506.46		5620.06	- 44.36
$\frac{1}{40}$	2884.86		2966.77	- 12.67
$\frac{1}{64}$	1829.18		1908.44	- 10.02
$\frac{1}{80}$	1479.24		1552.34	- 3.86

Tabel No. 12. $\text{NaCl} + \text{Na}_2 \text{SO}_4$

Beginconc. NaCl	$\%_{105}$ van $\text{Na}_2 \text{SO}_4$	$\%_{105}$ van NaCl	$\%_m$	$\Delta \delta$
$\frac{1}{4}$ N.	60.29	25269.92	25274.42	+ 56.09
$\frac{1}{5}$		21449.95	21460.33	49.01
$\frac{1}{6}$		17111.84	17126.44	45.64
$\frac{1}{8}$		13264.15	13272.94	51.50
$\frac{1}{10}$		10704.44	10733.11	31.62
$\frac{1}{20}$		5530.68	5563.42	27.55
$\frac{1}{40}$		2894.42	2940.38	14.33
$\frac{1}{60}$		1839.18	1891.98	7.49
$\frac{1}{80}$		1487.13	1541.86	5.56

doet voelen bij de groote concentraties der „uitvlokkende” electrolyt. Bij $\frac{1}{80}$ à $\frac{1}{100}$ N wordt, die invloed al zeer gering.

in vergelijking tot de groote waarden, die verkregen werden voor $\Delta\kappa$ indien een sol met electrolyt van die normaliteiten wordt uitgevlokt,

Wij kunnen dus besluiten, dat voor concentraties kleiner dan $\frac{1}{80}$ à $\frac{1}{100}$ N die invloed van dissociatie-effect in het algemeen wel te verwaarlozen is.

Het feit, dat voor grootere normaliteiten de invloed betrekkelijk groot is, verklaart nu ook, waarom de adsorptie-isothermen, geteekend tot die zeer groote concentraties, niet tot een horizontale lijn naderen, maar steeds stijgen. Kon men de electrolyt uit het sol halen, en de $\Delta\kappa$ nagaan voor deze electrolyt en voor het sol, dan zou het verschil van de twee reeksen het horizontale einde der adsorptie-isotherme moeten opleveren óók voor de groote concentraties.

Dit bracht mij op het idee, dit nog eens na te gaan. Een groot bezwaar daarbij is, dat het niet gemakkelijk is het sol van zijn soldeeltjes te bevrijden en de in het sol aanwezige electrolyt over te houden. Nabootsen van de electrolyt geeft ook groote bezwaren.

Bij het ijzeroxydesol verkeert men in een gunstig geval. Het sol wordt door dialyse bereid; laat men nu een sol lang genoeg in aanraking met het water, dat de dialiseerslang omgeeft, dan zal de concentratie van de electrolyt buiten de slang gelijk zijn aan die binnen de slang op voldoende afstand van de soldeeltjes.

Een sol werd weer in de dialiseerslang gebracht en nog een week gedialiseerd. Het geleidingsvermogen van de vloeistof buiten de slang bleek dan nog iets kleiner dan dat van het sol. Door verdunning werden de geleidingsvermogens van sol en buitenwater zooveel mogelijk gelijk gemaakt.

Bij 100 c.c. NH_4Cl van verschillende concentraties werd eerst gevoegd 10 c.c. sol en daarna bij dezelfde hoeveelheid NH_4Cl 10 c.c. buitenvloeistof. Het verschil van de twee verkregen geleidingsvermogens, onder het hoofd $\Delta\kappa$, kan

Uitvlokker NH_4Cl met F_2O_3 -sol.

Beginconc. van NH_4Cl	$\%_{100}$ van NH_4Cl	$\%_{110}$ van sol	$\%_{110}$ van buitenwater	$\%_{110}$ van electr. + sol.	$\%_{110}$ van electr. + buitenwater	$\Delta \%$	
$\frac{1}{8}$ N.	16549,50	12.24	12.07	13577.56	15385.23	7.67	uitgevlokt
$\frac{1}{10}$	13360.24			12315.21	15322.19	6.98	"
$\frac{1}{20}$	6920.71			6379.11	6386.55	7.14	"
$\frac{1}{40}$	3520.06			3226.51	3233.72	7.21	"
$\frac{1}{50}$	2929.08			2667.32	2674.38	7.06	"
$\frac{1}{100}$	1469.39			1333.88	1340.12	6.24	niet uitgevlokt
$\frac{1}{200}$	748.21			680.72	685.48	3.76	"
$\frac{1}{400}$	374.13			340.89	344,31	3.42	"

men dan beschouwen als een zuiver adsorptie-effect van de soldeeltjes alleen.

De waarnemingen zijn gegeven in de tabel van blz. 51.

Wij kunnen met gerustheid uit die getallen voor $\Delta\kappa$ besluiten, dat voor concentraties boven de grenswaarde de geadsorbeerde hoeveelheden practisch gelijk zijn. m.a.w. dat het einde der adsorptie-isotherme nadert tot een horizontale lijn.

Gaarne had ik deze methode nog eens gevolgd voor een meer geconcentreerd sol, maar door mijn noodzakelijk vertrek naar Indië was mij dit onmogelijk. Ik hoop daar deze proeven voort te zetten.

Bij de discussie van de waarnemingen hebben wij ondersteld dat de soldeeltjes als zoodanig niet tot het geleidingsvermogen bijdragen. Is dit nu inderdaad het geval?

Verschillende waarnemers hebben getracht deze vraag op te lossen door een sol zooveel mogelijk vrij van electrolyt te maken. Dit geschiedde door dialyse¹⁾ of door herhaalde kataphorese.²⁾

Het resultaat dezer onderzoekers is, dat een zeer klein geleidingsvermogen gevonden wordt, bijv.:

goudsol	$1,8 \times 10^{-6}$	} Zie FREUNDLICH. Kapp. Chem. blz. 336 en 339.
platinasol	$2,9 \times 10^{-6}$	
ijzerhydroxydesol	$35,7 \times 10^{-6}$	

Het gebruikte water van het goudsol had zelf een geleidingsvermogen van $1,3 \times 10^{-6}$. Het is dus zeer moeilijk uit te maken of het geleidingsvermogen van $0,5 \times 10^{-6}$ aan de soldeeltjes toekomt, of aan de electrolyt, die nog in het sol aanwezig is.

¹⁾ Whitmey en Blake. Americ. Chem. Soc. 26. 1904.

²⁾ Freundlich. Kapp. Chemie, blz. 339.

Het komt mij voor dat het geleidingsvermogen van een sol moet worden toegeschreven aan de electrolyt, geheel, of althans voor een zeer groot gedeelte. Het geleidingsvermogen van het electrolytvrije sol zou dan de oppervlakte-geleidingsstroom van de colloïdale deeltjes moeten zijn.

Een steun voor de meening, dat deze bestaat, vindt men in de proeven van STÖCK, die zulke oppervlakte-geleidingsstroomen kan aantoonen bij suspensies van kwarts in toluol, nitrobenzol en andere vloeistoffen.¹⁾ Die oppervlaktegeleidingsstroom is echter voor colloïden zeer klein.

Bij een ijzeroxydesol gelukt het zeer gemakkelijk het geleidingsvermogen door verdunning te doen naderen tot dat van het gebruikte water, zonder dat daarmee het sol ophoudt zich als sol te gedragen. Men constateert dan een sneller vermindering in geleidingsvermogen dan men volgens de mate van verdunning zou verwachten. Ten slotte verandert het niet meer, maar blijft een weinig boven dat van het water ($\pm 0,2 \times 10^{-6}$).

Hieruit volgt ook al, dat het geleidingsvermogen van de soldeeltjes practisch nul is.

Om den invloed der soldeeltjes op het geleidingsvermogen te onderzoeken. deed ik nog de volgende proef:

I. In 50 c.c. alcohol absolutus werd 0,5 gram mastixkorrels gebracht, flink geschud en een weinig verwarmd. Niet alle mastix loste op, op den bodem bleef een kleine taaie massa achter. Deze alcoholische oplossing werd afgefiltreerd, en van de laatste vloeistof werd nu 10 c.c. druppelsgewijze gebracht in 100 c.c. water onder flink schudden. Het geleidingsvermogen van het verkregen sol bleek te zijn $\kappa = 16,35 \times 10^{-6}$.

II. Een hoeveelheid mastixkorrels werd in water gebracht, en met dit water uitgekookt, het water werd eenige keeren

¹⁾ J. Stock. Bull. de l'Academie des Sciences de Cracovie. A. 1913.

ververscht en nogmaals uitgekookt, om de electrolyt zooveel mogelijk uit te drijven.

Van de zoo gezuiverde mastix-massa werd 0,5 gram gebracht in 50 c.c. alcohol. Na filtratie werd 10 c.c. van de alcoholische oplossing druppelsgewijze gebracht in 100 c.c. water. Dit gaf $\kappa = 6,24 \times 10^{-6}$.

III. De mastix-massa uit II werd nog eenige malen met water uitgekookt en verder werd op dezelfde wijze weer een sol gemaakt. Nu verkreeg ik voor $\kappa = 6,12 \times 10^{-6}$.

Ook ging ik nog op de volgende wijze te werk.

IV. Een flinke massa mastix werd opgelost in alcohol, een deel werd afgefiltreerd en dit werd uitgedampt, zoodat de hars alleen over bleef. Van deze harsmassa werd 0,5 gram gebracht in 50 c.c. alcohol en na filtratie werd 10 c.c. gedruppeld in 100 c.c. water.

Dit sol had als geleidingsvermogen

$$\kappa = 5,92 \times 10^{-6}.$$

V. De massa uit IV werd weer in alcohol gebracht, afgefiltreerd en uitgedampt. Hiervan werd weer 0,5 gram op dezelfde wijze behandeld als in IV.

Dit sol had tot geleidingsvermogen

$$\kappa = 5,65 \times 10^{-6}.$$

VI. Een herhaling van de bewerking als in V leverde een sol met geleidingsvermogen $\kappa = 5,49 \times 10^{-6}$.

Nemen wij aan dat van de 0,5 gram mastix in alcohol steeds dezelfde hoeveelheid op den bodem bleef, dan zien dus een duidelijke vermindering in geleidingsvermogen door de zuivering.

Wellicht is het mogelijk het geleidingsvermogen nog meer te verkleinen, maar dan rijst de vraag op, of door de herhaalde bewerkingen het karakter van de mastix-sol, waarvan men toch al zoo weinig weet wat de samenstelling betreft, niet geheel gewijzigd wordt.

Voldoende was het voor ons, uit de proef de conclusie te kunnen trekken, dat het verschil met het geleidingsvermogen van het gebruikte water (bij deze proef $5,14 \times 10^{-6}$) zeer gering was.

Met recht konden wij dus bij onze proeven het geleidingsvermogen van het sol nul stellen. Bij de groote concentraties der uitvlokkende electrolyt heeft het kleine geleidingsvermogen van de soldeeltjes, (als het hun nog toekomt en niet de electrolyt) een zeer geringen invloed tegenover het groote geleidingsvermogen der electrolyt. Bij gebruik van kleine concentraties is de ontladingsgraad zeer gering, dus daar kan men verwachten dat de verandering in geleidingsvermogen der soldeeltjes ook minimaal is.

Van een ijzeroxydesol, dat vijf weken aan dialyse was onderworpen, werd nagegaan of het geleidingsvermogen van het sol en dat van de buitenvloeistof ook gelijk geworden was. Dit bleek na die langdurige dialyse nog niet het geval. Het geleidingsvermogen van het sol bleek $16,2 \times 10^{-6}$, dat van het buiten water $13,5 \times 10^{-6}$. Dit verschil kan aan twee oorzaken worden toegeschreven. Ten eerste is het mogelijk, dat de aan de deeltjes geadsorbeerde electrolyt aan de geleiding deelneemt, ten tweede echter kan het eigen oppervlaktegeleidingsvermogen der deeltjes een rol spelen.

Een systematisch onderzoek in deze richting, over het verloop van het geleidingsvermogen tijdens de dialyse bij verschillende concentraties van het sol zal deze vraagpunten, en den mogelijken invloed van den dialysator zelf op de dialyse, misschien kunnen oplossen.

Samenvatting.

Beschreven werd een nieuw toestel voor metingen van het geleidingsvermogen van electrolyten en zijn veranderingen.

Als een der toepassingen, die men van het instrument kan maken, werd het geleidingsvermogen bestudeerd van eenige solen gedurende het uitvlokkingsproces, en hieruit de adsorptie afgeleid.

Aangetoond werd dat voor de gebruikte solen de adsorptie-isotherme ook geldt voor het gebied beneden de grenswaarde, dus wanneer nog geen zichtbare uitvlokking heeft plaats gehad, het gebied dat volgens FREUNDLICH groote moeilijkheden voor de adsorptiemetingen oplevert, indien die langs chemischen weg moeten geschieden.

Het verloop van de adsorptie werd ook gevolgd; het eigenaardig verloop der krommen kon het best verklaard worden door een ionenadsorptie en ionenuitstooting.

De procentsgewijze verlaging van het aantal positieve en negatieve ionen in de dubbellaag van de soldeeltjes werd bepaald.

Eenige metingen werden verricht om den invloed na te gaan van dissociatie-effecten. Het bleek dat die alleen in het gebied der groote electrolytconcentraties in aanmerking moeten worden genomen, indien men uit de waarnemingen van het geleidingsvermogen de adsorptie wil afleiden.

Een nieuwe weg werd aangegeven om de adsorptie-isothermen nauwkeuriger te bepalen door de werking van het sol te vergelijken met die van het buitenwater, dat met dat sol in evenwicht is. Aangetoond werd, dat men bij deze adsorptiemetingen het geleidingsvermogen der soldeeltjes zelf, practisch nul kan stellen.

STELLINGEN.

I.

De integratie van den irrationalen differentiaalvorm

$$\int f(x, \sqrt{ax^2 + bx + c})$$

wordt door GROTENDORST niet logisch behandeld.

Grotendorst. Diff. en Integraalrekening § 161.

II.

Dat de integraal

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-ax} x^{n-1}}{x} dx = \frac{(n-1)!}{a^n}$$

ook geldt voor een complexe waarde van a is rechtstreeks aan te toonen.

III.

Voor de afleiding van de stralingsdichtheid neemt PLANCK aan, dat geen verstrooiing der straling plaats grijpt. Dit is niet noodig.

Wärmestrahling Dr. M. Planck § 22 en 23.

IV.

„Twee personen, A en B, geven elkaar rendez-vous voor een bepaalden tijd; zij zullen een bepaalden tijd wachten, zonder precies aan te kunnen geven, wanneer zij zullen komen. Wat is de kans, dat zij elkaar ontmoeten?”

Van dit vraagstuk zijn eenige oplossingen te geven met een andere uitkomst als LAURENT vindt. Deze oplossingen zijn te verkiezen boven die van LAURENT.

*Traité de Calc. de prob. par
H. Laurent, blz. 67.*

V.

„Een staaf wordt in drieën gebroken. Gevraagd de kans, dat de stukken een driehoek kunnen vormen.”

De bekende uitkomst van dit vraagstuk is ook te vinden door een nieuwe oplossing.

VI.

Het bestaan van een J-reeks zou tot ernstige wijzigingen in het atoommodel van BOHR noodzaken. Nieuwe onderzoekingen hierover zijn gewenscht.

Laub. Phys. Zeitschr. XIV. 992 en 1209.

VII.

Uit astrophysisch oogpunt kunnen nauwkeurige atoomgewichtsbepalingen aan meteorieten van groot belang zijn.

INHOUD.

	Blz.
Inleiding	1
HOOFDSTUK I.	
De Electrolytmeter volgens Moll	3
HOOFDSTUK II.	
De meting van geleidingsvermogen	10
HOOFDSTUK III.	
Overzicht der vroegere onderzoekingen naar het geleidingsvermogen van uitvlokkende solen.	
Het uitvlokkingsproces	15
HOOFDSTUK IV.	
Onderzoek van het ijzeroxydesol en het goudsol.	
I. Het ijzeroxydesol.	22
II. Het goudsol	43
HOOFDSTUK V.	
Dissociatie-invloeden	48
Samenvatting	56
Stellingen ,	58

A