



Over het cerihydroxyd-sol

<https://hdl.handle.net/1874/278033>

440 192

11 Dec 1922

OVER HET
CERIHYDROXYD-SOL



J. E. M. VAN DER MADE

OVER HET CERIHYDROXYD-SOL

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2378 599 5

Diss. Utrecht 1922

OVER HET CERIHYDROXYD-SOL

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSI-
TEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS J. F. NIERMEYER,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVER-
SITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 11 DEC.
1922, DES NAMIDDAGS TE VIER UUR DOOR

JOHANNA ELEONORA MARIA
VAN DER MADE

GEBOREN TE GENDT



H. J. Paris
v.h. Firma A. H. Kruyt
Amsterdam

[1922]

AAN DE NAGEDACHTENIS MIJNER OUDERS.

AAN MIJNE TWEEDE MOEDER.

Bij de voltooiing van dit proefschrift maak ik gaarne van de welkome gelegenheid gebruik om U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn groote erkentelijkheid te betuigen voor het van U genoten onderwijs.

Hooggeleerde van Romburgh, Uw heldere en boeiende colleges zullen mij steeds een aangename herinnering blijven. U, Hooggeleerde Cohen, dank ik in het bijzonder voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren, en voor de belangstelling, die ik steeds van U heb ondervonden.

U, Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, betuig ik mijn oprechten dank, niet alleen voor Uw zeer boeiende colleges, maar bovenal voor den grooten steun en de belangstelling, mij bij de bewerking van dit proefschrift betoond. Uw vriendschappelijke omgang en niet genoeg te waardeeren bereidwilligheid om ten allen tijde voor Uw doctorandi gereed te staan heb ik steeds op hoogen prijs gesteld.

INHOUD.

	Blz.
INLEIDING.	1
HOOFDSTUK I. Historisch Overzicht.	4
HOOFDSTUK II. De plaats van het Cerium onder de metalen der zeld- zame aarden.	10

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

Eerste Deel.

HOOFDSTUK III. Bereiding van het CeO_2 -sol.	15
HOOFDSTUK IV. Bijzonderheden omtrent het door peptisatie verkregen sol.	22
HOOFDSTUK V. Bijzonderheden omtrent het door dialyse verkregen sol.	25
HOOFDSTUK VI. Vergelijking van de door peptisatie en de door dialyse verkregen solen.	34
HOOFDSTUK VII. Het warmtesol in vergelijking met het versche dialyse-sol.	38

Tweede Deel.

Het viscosimetrisch onderzoek.

HOOFDSTUK VIII.

De methodiek der viscositeitsmetingen. 47

HOOFDSTUK IX.

Vooronderzoek. 53

HOOFDSTUK X.

Toetsing van de wet van Poiseuille. 59

HOOFDSTUK XI.

De veranderingen van het sol met den tijd. 64

HOOFDSTUK XII.

Invloed van water en van electrolyten op het verouderen van het sol. 71

HOOFDSTUK XIII.

Invloed van alkohol op het verouderen van het sol. 80

HOOFDSTUK XIV.

Continu dialyseeren. 86

THEORETISCH GEDEELTE.

HOOFDSTUK XV.

Bespreking der resultaten. 95

HOOFDSTUK XVI.

Vergelijking met andere oxyd- en hydroxydsolen, vooral met die van verwante elementen. 104

SAMENVATTING.

109

INLEIDING

De kolloïdchemie houdt zich bezig met de studie der suspensoiden of lyophobe kolloïden en die der emulsoiden of lyophile kolloïden; voor het meest voorkomende geval, dat water het dispersiemiddel is, spreekt men van hydrophobe en hydrophile kolloïden (wij houden hierop alleen het oog gericht). Tot typische voorbeelden van de eerste groep worden het arseentrisulfide- en het goudsol gerekend, tot die der tweede groep de eiwitten en de agar, dus veelal organische verbindingen.

Wat is nu het kenmerkende verschil tusschen de hydrophobe en de hydrophile solen?

De hydrophobe solen danken hun stabiliteit aan hun elektrische lading; wordt de potentiaal door toevoeging van electrolyten tot de kritische verlaagd, dan vlokken zij geheel uit. Een lyotrope volgorde der grenswaarden is niet of zeer zwak aanwezig, maar de grenswaarde der electrolyten wordt door de valentie van het tegengesteld geladen ion bepaald.

Bij de hydrophile solen daarentegen is de elektrische lading meestal niet de eenige stabiliteitsfactor, maar kan ook de hydratatie der deeltjes een groote rol spelen. Bij de grenswaarden (hier uitzoutingswaarden) is de valentie van het tegengesteld geladen ion op den achtergrond geraakt, maar de lyotrope reeksen komen des te duidelijker te voorschijn. De meeste hydrophile solen zijn door een hooge viscositeit gekenmerkt. Verder levert het ultramicroscopisch beeld een groot verschil bij deze twee groepen van solen.

De grens, die men door bovenstaande kenmerken tusschen de hydrophobe en de hydrophile solen zou willen trekken, is niet

scherp; er zijn verschillende overgangsgevallen bekend. Zoo staan de metaalhydroxydsolen tusschen beide in: de elektrische lading overweegt nog wel als stabiliteitsfactor, zoodat de valentie van het tegengesteld geladen ion duidelijk in de grenswaarden te voorschijn komt, maar ook de lyotrope reeksen treden bij sommige van die solen, zooals bij het molybdeen- en het vanadium-pentoxydsol¹⁾, naar voren; zij zijn dus gekenmerkt door een min of meer sterke hydratatie. Ook de kolloide zwavel²⁾ vormt een overgang; van de bereidingswijze is het meer hydrophobe of het meer hydrophile karakter van het sol afhankelijk.

Een onderzoek van Fernau en Pauli³⁾ over het door dialyse bereide cerihydroxydsol vestigde onze aandacht op het sterk hydrophile karakter van dat sol (hooge viscositeit en gemakkelijke gelatineering), en op het eigenaardige gedrag bij verwarming⁴⁾.

Het is daardoor de aanleiding tot dit proefschrift geworden, dat bedoelt na te gaan, in hoeverre het cerihydroxydsol, dus een anorganisch kolloid, aan de zijde van de hydrophile solen staat, en, daar volgens bovengenoemde schrijvers bij de verwarming van het sol een dehydratatie der deeltjes plaats heeft, in hoeverre het verwarmde sol volgens het bovenstaande een hydrophoob karakter heeft.

Alvorens de uitkomsten van onze onderzoekingen mede te deelen, moge tot goed begrip van het probleem in een afzonderlijk hoofdstuk gewezen worden op de bijzondere plaats, die het vierwaardige Cerium (in tegenstelling met het driewaardige) onder de elementen der zeldzame aarden inneemt. Aan het einde van dit proefschrift zal dan een beschouwing worden

1) H. Freundlich en W. Leonhardt, Kolloidchem. Beihefte. **7**, 172 (1915).

2) Sven Oden, Z. physik. Chem. **80**, 709 (1912).

3) A. Fernau en Wo. Pauli, Kolloid Z. **20**, 20, (1917).

Ook Biochem. Z. **70**, 426 (1915).

4) In het eerstvolgende hoofdstuk komen wij op dit onderzoek uitvoerig terug.

gegeven over het algemeen karakter der hydroxydsolen en wordt speciaal een vergelijking tusschen de solen van het Ce^{IV} en de verwante elementen getrokken.

Het cerihydroxyd wordt zeker niet door één bepaald chemisch individu voorgesteld; Fernau en Pauli spreken dan ook ten onrechte van het $Ce(OH)_4$ -sol. Wij zullen het korthedshalve CeO_2 -sol noemen, maar bedoelen daarmee $CeO_2 \cdot xH_2O$.

HOOFDSTUK I

HISTORISCH OVERZICHT

In de litteratuur is over het ceri-hydroxydsol behalve het onderzoek van Fernau en Pauli¹⁾ weinig bekend. W. Biltz²⁾ heeft in 1902 het sol het eerst bereid volgens een methode, die ook vrij algemeen voor de andere hydroxydsolen toegepast kan worden, en op de hydrolyse der nitraten berust. In het geval van het CeO_2 -sol ging hij uit van ceri-ammonium-nitraat; hij dialyseerde een oplossing van 5.5 gram van dit zout in 50 gram water gedurende 4 à 5 dagen, en verkreeg daardoor een neutrale, zoowel in opvallend als in doervallend licht volkomen heldere, helgele en als water beweeglijke vloeistof. Met eenige druppels van een electrolytoplossing kreeg hij een gel, dat zoo consistent was, dat hij het glas kon omkeeren zonder dat er iets uitviel. Een nitraatgehalte kon reeds met ferrosulfaat-zwavelzuur aangetoond worden; het sol was echter vrij van ammoniumzouten. Gedurende de dialyse was een merkbare osmotische stijging in de dialysehuls waar te nemen. Werd het sol op een waterbad tot droog ingedampt, dan bleef een droge, gummi-achtige massa over, die in heet water oplosbaar was, hoewel niet meer geheel helder. Gloeide hij de vaste massa, dan ontweken roode dampen van stikstofoxyden, en bleef CeO_2 over; 25 c.c. sol leverden 0.209 gram CeO_2 . Het sol liet zich zonder verandering opkoken; door een stroom van 110 Volt werd het sol onder opschuimen in fijne vlokjes uitgevlokt.

Biltz onderzocht verder het gedrag tegenover electrolyten, maar deze bepalingen zijn zeer ruw. De volgende electrolyten

1) l. c. pag 2.

2) Ber. 35, 4435 (1902).

werden gebruikt: NaCl , KCl , BaCl_2 , KNO_3 , NaNO_3 , KJ en AlCl_3 . Aan 5 c.c. sol voegde hij nu 0.3 à 0.5 c.c. van een 0.2 n. electrolytoplossing (eindconcentratie 11.3 à 18.2 m.Mol per Liter) toe; in enkele gevallen gelatineerde het sol dadelijk, in andere na korten tijd, tot een doorzichtig gel; ook minder geconcentreerde oplossingen hadden die uitwerking. Tegen kleine hoeveelheden zoutzuur of salpeterzuur bleek het sol daarentegen bestendig.

Een paar jaar later ¹⁾ heeft W. Biltz den invloed van verschillende solen op elkaar nagegaan, en ook kataphoreseproeven uitgevoerd. Voor het CeO_2 -sol nam hij hierbij waar: aan de negatieve pool afscheiding van een helder gele, doorzichtige, gelatineuze massa, terwijl aan de positieve pool hiervan niets te bemerken was. Zooals de meeste metaalhydroxydsolen bleek [dus ook het CeO_2 -sol positief geladen te zijn; ook bij de proeven over wederzijdsche uitvlokking kwam dit duidelijk uit: met negatief geladen hydrosolen trad zonder toevoeging van electrolyten wederzijdsche uitvlokking op (meestal een gelatineus neerslag); positief geladen solen lieten het CeO_2 -sol onveranderd.

De onderzoekingen van A. Fernau en W. O. Pauli ²⁾ bedoelen eigenlijk de inwerking der doordringende radiumstralen op kolloiden te bestudeeren, en wel voornamelijk bij het CeO_2 -sol, daar dit volgens de schrijvers een interessant voorbeeld blijkt te zijn. Onder invloed der β en γ -stralen gaat dit sol in een stijf gel over; het verloop is viscosimetrisch goed te volgen. De relatieve viscositeit neemt eerst duidelijk af om dan betrekkelijk plotseling sterk te stijgen.

De onderzoekers bereidden het sol volgens de boven beschreven methode van Biltz, en verkregen dan solen, die een gehalte van 0.84—1.28 % Ce(OH)_4 of 0.69—1.06 % CeO_2 bevatten. Het CeO_2 -sol werd nog verder bestudeerd, in de eerste plaats

1) Ber. **37**, 1095 (1904)

2) Biochem. Z. **70**, 426 (1915).

Kolloid Z. **20**, 20 (1917).

werden de veranderingen met den tijd, het z.g. „verouderen”, bij kamertemperatuur nagegaan. Het viscosimetrisch onderzoek leverde het volgende resultaat: gedurende de eerste dagen na de dialyse nam de relatieve viscositeit snel af, en daalde daarna gedurende een paar maanden zeer langzaam, tot zij practisch de waarde 1 bereikte.

Terwijl nu het versche sol met geringe hoeveelheden electrolyt gelatineert, vlokt het verouderde sol daarmee uit; hiertoe wordt echter meer electrolyt vereischt. Volgens deze schrijvers bestaat het verouderen van het sol uit een voortschrijdende dehydratatie der deeltjes, gekenmerkt door het kleiner worden daarvan, het langzaam verlies der coaguleerbaarheid als gel, en de afnemende gevoeligheid tegenover electrolyten, waarbij de afscheiding als korrelachtig neerslag plaats heeft. Het verouderingsproces is irreversibel, wordt door afkoeling vertraagd, en door verwarming versneld. Zoo is verhitting van het sol op 100° gedurende een half uur reeds voldoende om het de eigenschappen van een verouderd sol te doen aannemen; men neemt nu een veel sterkere Tyndallkegel waar dan bij de versch bereide solen.

Een eenvoudig verband tusschen relatieve viscositeit en solconcentratie, zooals door de formule van Arrhenius ¹⁾: $\log \eta = m \log \eta_0$ wordt weergegeven, bleek niet te bestaan; in deze formule stelt η_0 de relatieve viscositeit bij de concentratie 1 voor, η die bij de concentratie m .

Naast de inwerking van Ra-stralen werd ook de invloed van electrolyten bestudeerd; beide feiten werden vervolgens met elkaar vergeleken.

Bij toevoeging van zooveel NaCl, dat de eindconcentratie 12.2 m.Mol per Liter bedroeg, nam men waar: een spontane daling der relatieve viscositeit, onmiddellijk gevolgd door een sterke stijging, die eerst met bijna constante snelheid verloopt, maar later met toenemende snelheid verder gaat, totdat een vast gel verkregen is; op den duur synaeretiseert dit (in tegenstelling met een door Ra-bestraling verkregen gel).

1) Z. physik. Chem. 1, 286 (1887).

Bij toevoeging van 2.44 m.Mol NaCl per L. als eindconcentratie heeft eveneens een daling der relatieve viscositeit plaats, maar nu gevolgd door een aanvankelijk snel, daarna steeds langzamer verloopende stijging tot een maximum, waarna een langzame daling optreedt, die aan het verouderen van het sol toegeschreven kan worden.

Overeenkomst tusschen den invloed der Ra-bestraling en dien van een electrolyt is dus, dat men in beide gevallen dalende en stijgende perioden der relatieve viscositeit waarneemt; bovendien heeft bij zwakke inwerking van beide een reversibiliteit der gelvorming plaats.

De *verschilpunten* zijn de volgende :

Bij de Ra-bestraling krijgt men eerst een geleidelijke vermindering der relatieve viscositeit, bij het toevoegen van NaCl een spontane; in het eerste geval is de overgang der perioden continu, in het tweede plotseling. Bij zwakke Ra-bestraling treedt na de sterke stijging een abrupte omkeer tot een sterke daling op, terwijl bij toevoegen van weinig electrolyt een vlak maximum doorlopen wordt. Een door sterke Ra-bestraling verkregen gel is zelfs na een jaar nog onveranderd helder en vast; een gel, ontstaan door toevoeging van een groote hoeveelheid electrolyt, gaat op den duur schrompelen onder uitpersing van water; het gelblokje zelf wordt voortdurend meer troebel.

De schrijvers geven de volgende verklaring :

De afneming der relatieve viscositeit berust op de ontlading der deeltjes, zooals zij volgens de theorie van M. v o n S m o l u c h o w s k i ¹⁾ te verwachten is (terwijl de langzame daling bij het verouderen aan dehydratatie der deeltjes is toe te schrijven); de sterke stijging is te wijten aan het samentreden van de voor het grootste deel ontladen hydrophile vlokken.

De omkeering bij onvolledige ontlading is de *zelfpeptisatie* ²⁾ van gel door sol (die ook afzonderlijk door de onderzoekers aangetoond werd); de geladen soldeeltjes geven dan lang-

1) Kolloid Z. **18**, 190 (1916).

2) Verg. pag. **32**.

zamerhand aan de hydrophile vlokken weer een deel van hun lading mee.

In den loop van ons onderzoek komen wij nog dikwijls op de uitkomsten van Fernau en Pauli terug, maar nu reeds moge een enkele opmerking volgen :

Het dialyseeren geschiedde meestal bij 18° of 20° , terwijl het meten der doorlooptijden in een thermostaat van 25° plaats had ; bij de studie over het verouderen werd het sol op 20° bewaard, bij de andere proeven werden de solen meestal koel bewaard .Bij de toch al zoo gecompliceerde eigenschappen van dit sol verdient het echter de voorkeur om dialyseeren, bewaren en meten bij één bepaalde temperatuur te doen, ten-einde de mogelijkheid eener verklaring niet noodeloos te bemoeilijken.

De waarden voor de relatieve viscositeit van versch bereide solen loopen nogal uiteen, en houden geen verband met hun gehalte aan CeO_2 . [of zooals de schrijvers opgeven : gehalte aan $\text{Ce}(\text{OH})_4$].

Zoo werd b.v. gevonden een sol :

4 dgn. gedial.	had een $\text{Ce}(\text{OH})_4$ gehalte v.	1.16%	en $\frac{\eta}{\eta_0}$ was	4.1915
5 " " " " "	" " " " "	1.23%	" " " "	3.31
6 " " " " "	" " " " "	0.96%	" " " "	2.09

Hieruit blijkt wél, dat een lagere waarde voor de relatieve viscositeit gevonden wordt, naarmate de dialyse langer geduurd heeft.

Fernau en Pauli geven de relatieve viscositeiten meestal op in waarden tot in de vierde decimaal, dus tot op $1/100\%$ nauwkeurig ; dit is in geen en deele gerechtvaardigd. Zij deelen alleen mede met geschikte Ostwald'sche viscosimeters gewerkt te hebben ; over bepaalde voorzorgsmaatregelen wordt niet gesproken. Laten wij nu echter nog aannemen, dat al de verschillende fouten, die gemaakt kunnen worden, zoo gering zijn, dat zij wegvallen tegen de fout bij het aflezen van den doorlooptijd, (deze fout is niet te elimi-

neeren); hun chronometer geeft den tijd tot op 0.2 secunde nauwkeurig aan. Daar de doorlooptijd van hun viscosimeters voor water gewoonlijk circa 60 sec. bedroeg, is de fout in de tijdmeting bij het ijken reeds 0.33 %. De overeenkomstige fout voor het sol is zeer verschillend, daar de relatieve viscositeiten sterk uiteenloopen;

voor een sol met rel. visc. 10 bedraagt zij 0.03 %.

„ „ „ „ „ „ 2 „ „ 0.17 %.

„ „ „ „ „ „ ± 1 „ „ 0.33 %.

De cijfers zijn dus voor zeer viskeuze solen hoogstens nauwkeurig tot op 4 eenheden van de 3e decimaal, voor minder viskeuze tot op 5 à 7 eenheden van de derde decimaal.

In één opzicht stemt het onderzoek van deze schrijvers niet overeen met dat van Biltz, die namelijk aangeeft, dat het sol tot het kookpunt verhit kan worden zonder eenige verandering te ondergaan. Volgens Fernau en Pauli wordt door koken een verouderd sol verkregen, dat zich reeds door kleur en mindere helderheid (sterker Tyndall-effect) van het oorspronkelijke sol onderscheidt.

HOOFDSTUK II

DE PLAATS VAN HET CERIUM ONDER DE METALEN DER ZELDZAME AARDEN.

Wanneer men een verhandeling over de zeldzame aarden ¹⁾ doorleest, en vooral het oog gericht houdt op de plaats van het Cerium onder de zeldzame aarden, dan komt men tot de volgende conclusies:

1°. Het Cerium ²⁾ neemt onder de zeldzame aarden een aparte plaats in; terwijl de andere leden van die groep in hun bestendige oxydatietrap alleen 3-waardig optreden, kent men bij het Cerium ook hogere oxyden, n.l. CeO_2 en het peroxyd Ce_2O_7 . (alleen van Praseodymium en Terbium zijn ook hogere oxyden bekend).

2°. Men moet wel degelijk onderscheid maken tusschen het drie- en het vierwaardige Cerium. Het Ce^{III} staat onder de elementen der cerietaarden tusschen het Lanthanium en het Praseodymium in; het oxyd is een betrekkelijk sterke base, vormt met zwakke zuren als koolzuur en zwaveligzuur neutrale zouten; de Ce^{III} zouten zijn ook in verdunde oplossing zeer weinig of in het geheel niet hydrolytisch gesplitst, hebben een analoge samenstelling als de zouten der andere cerietaarden, en zijn daarmee isomorf. Terwijl de cerozouten zeer bestendig zijn, is dit niet het geval met het cerohydroxyd; dit gaat reeds aan de lucht in cerihydroxyd over.

Het vierwaardige Cerium vindt zijn plaats niet onder

1) Abegg's Handbuch der anorg. Chem. III, 1 pag. 129—165 (1906).
P. Truchot, Les Terres rares, (1898).

R. J. Meyer en O. Hauser: Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren (1912).

2) Het atoomgewicht van Ce is 140.25.

de eigenlijke cerietaarden, maar sluit zich aan bij een aparte groep, het Titanium, Zirkonium, en Thorium, die, hoewel zij vierwaardig zijn, meestal toch tot de zeldzame aarden gerekend worden. Hun basisch karakter is sterk afgenomen, gaat zelfs langzamerhand in een amphoteer karakter over, en wel in de volgorde Th, Ce^{IV} , Zr en Ti. Kenmerkend voor deze aparte groep is de sterke hydrolytische splitsing, die haar zouten in waterige oplossing ondergaan, en de groote neiging tot dubbelzoutvorming.

Verder typisch is, dat hun hydroxyden al naar de bereiding een zeer verschillend watergehalte hebben, zoodat men niet van bepaalde chemische individuen kan spreken; deze hydroxyden zijn gekenmerkt door gemakkelijke vorming van solen en gelen. (Wij zullen later in een afzonderlijk hoofdstuk zien, in hoeverre het CeO_2 -sol met de hydroxydsolen van de andere elementen van deze groep overeenstemt).

De cerizouten zijn geel tot rood gekleurd, en behalve door sterke hydrolytische splitsing ook door gemakkelijke reduceerbaarheid gekenmerkt; zij munten dus uit door groote onbestendigheid (de ceri-dubbelnitraten der alkalimetalen zijn nog het bestendigst); in water opgelost reageeren zij door de hydrolyse sterk zuur. De cerizouten zijn niet isomorf met de overeenkomstige verbindingen der 3-waardige cerietaarden.

3°. In een mengsel der cerietaarden is het CeO_2 zwakker basisch dan de andere oxyden van het type R_2O_3 , en speelt dan waarschijnlijk de rol van een zuur, zoodat men aan zoutachtige verbindingen van het CeO_2 met de andere basen moet denken (te vergelijken met de manganieten).

4°. Men kan de geheele groep elementen der zeldzame aarden samenbrengen in de volgende reeks, die continu verloopt, waarbij de eigenschappen met de dalende basiciteit parallel veranderen:

+ de Cerietaarden (Lanthanium, Cerium^{III}, Praseodymium, Neodymium en Samarium), de Ytterietaarden (Yttrium, Gadolinium, Terbium, Erbium, Ytterbium en Scandium), Thorium, Cerium^{IV}, Zirkonium en Titanium (—).

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

EERSTE DEEL

HOOFDSTUK III

BEREIDING VAN HET CeO_2 -SOL

Het cerihydroxydsol is tot nu toe alleen volgens de methode van Biltz ¹⁾ (dialyseeren van een ceri-ammoniumnitraat-oplossing) bereid. Een andere methode, die voor de bereiding van verschillende metaaloxysolën gebruikt wordt, de z.g. peptisatiemethode (reeds door Graham ²⁾ toegepast, maar door Müller ³⁾ gewijzigd en uitgebreid), is voor het CeO_2 -sol nog niet aangewend.

Alvorens de methode van Biltz te gebruiken, hebben wij getracht het sol volgens de peptisatiemethode te bereiden.

Müller ging bij de bereiding van zijn solen (van Al_2O_3 , Th O_2 , Zr O_2 en Y_2O_3) als volgt te werk :

De metaaloxhydhydraten, die in den kolloidalen toestand overgebracht moesten worden, sloeg hij eerst uit hun metaalzoutoplossingen met een geringe overmaat NH_4OH neer; het neerslag werd op een filter gebracht, en zoo snel en zorgvuldig mogelijk met heet water uitgewasschen om het van de overmaat NH_4OH en electrolyt te bevrijden. Daarna werd het neerslag van het filter in een kolf gespoeld, en hierbij zooveel water gebruikt, dat in elke 100 c.c. vloeistof ongeveer 0.3 à 0.5 gram metaaloxyd verdeeld waren. Nu volgde de toevoeging der peptiseerende zoutzuur. resp. zoutoplossing uit een buret in kleine hoeveelheden (voor zoutzuur werd een 1/20 n. oplossing gebruikt); na elke nieuwe toevoeging werd de inhoud der kolf 10 à 15 minuten flink gekookt; dit werd zoo lang voortgezet, tot het oxydhydraat in de vloeistof volkomen in een homogeen sol overgegaan was.

Wij hebben de methode eenigszins gewijzigd, omdat uit het onderzoek van Fernau en Pauli ⁴⁾ bleek, dat met verwarming van het sol ook verandering in eigenschappen optreedt. Bovendien bleek zoutzuur in de warmte niet in staat het neergeslagen

1) W. Biltz, Ber. **35**, 4435 (1902).

2) T. Graham, Ann. **121**, 1 (1862). en Ann. chim. phys. (4) **3**, 127 (1864).

3) A. Müller, Z. anorg. Chem. **57**, 311 (1908).

4) A. Fernau en Wo. Pauli, l. c. pag. 2.

oxydhydraat te peptiseeren, dus hier treedt reeds dadelijk een verschil met de oxyden van Zirkonium en Thorium op. Wij hebben daarom met koud water uitgewasschen en verder bij kamertemperatuur gewerkt. Daar een groote hoeveelheid zoutzuur noodig was ter peptisatie, hebben wij met 0.1 n HCl oplossing gewerkt in plaats van 0.05 n.

Uitgegaan werd van 3.5 gram technisch ceronitrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, dat wij in 50 c water oplosten; aan deze oplossing werd een geringe overmaat NH_4OH toegevoegd, waardoor aanvankelijk het $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ neersloeg, dat zich aan de lucht echter tot een hooger oxyd omzette. Het witte, geleachtige neerslag, dat zich aan de lucht eerst rose, dan violet kleurde, werd afgefiltreerd, en zoolang met gedistilleerd water uitgewasschen, tot het waschwasser niet meer met Nessler's reagens reageerde. Wij spoelden nu het neerslag in een kolf, en peptiseerden zonder verwarming met een 0.1 n. HCl oplossing, waarvan meestal 160—180 c.c. noodig bleek; om zeker te zijn van de oxydatie werd nog een tijdlang lucht doorgevoerd.¹⁾

Het verkregen sol was licht geel van kleur en hoog dispers; met electrolyten trad geen gelatineering op, maar wel uitvlokking. Ook verder bleek het aldus bereide sol andere eigenschappen te bezitten dan het CeO_2 -sol van F e r n a u en P a u l i. In Hoofdstuk V komen wij op dit door peptisatie verkregen sol uitvoeriger terug. Wij hebben nog getracht door dialyse van het peptisatie-sol tot het sol van P a u l i te komen, maar dit leverde niet het gewenschte resultaat. Voor het dialyseeren werden van collodium doortrokken extractiehulzen (van S c h l e i c h e r en S c h ü l l) gebruikt, die vóór de dialyse een paar dagen in telkens ververscht, gedistilleerd water hadden gestaan. Het versch bereide sol werd nu in de huls gebracht, en gedurende de dialyse werd het buitenwater 2×daags ververscht. Na 2 dagen hield de chloorreactie (met AgNO_3)

1) Een poging om het sol te bereiden uit cero-sulfaat, dat technisch veel meer in den handel voorkomt dan het nitraat, mislukte. Bij het praecipiteeren met NH_4OH ontstond een helderwit neerslag, een compacte massa, die aan de lucht niet donker gekleurd werd; het liet zich niet met HCl peptiseeren; waarschijnlijk hebben wij hier met een onoplosbaar basisch zout te doen.

van het buitenwater op, maar in dien tusschentijd was ook het grootste deel van de Ce-ionen naar buiten gediffundeerd (aangetoond door de z.g. reactie van Lecoq de Boisbaudran¹⁾: met H_2O_2 en NH_4OH ontstaat een gele kleur); niet alleen bleek de concentratie van het sol zeer gering te zijn, maar ook had er uitvloeking in de huls plaats gehad. Met zelf vervaardigde collodiumzakjes²⁾ van verschillende dikte kwam men reeds na eenige uren tot hetzelfde resultaat. De dialyse kan dus beter achterwege blijven.

Om absoluut zeker te zijn, dat de oxydatie in het sol volkomen is, hebben wij de bereidingsmethode nog eenigszins gewijzigd. Bij de peptisatie met HCl werd namelijk een weinig H_2O_2 toegevoegd; er ontstond nu een eigeel sol, dat wel donkerder gekleurd was dan het vroeger bereide. Waarschijnlijk is dit toe te schrijven aan een verdere oxydatietrap; wij hebben dit echter niet nader onderzocht, omdat het sol toch niet stabiel bleek te zijn; na een paar dagen had het weer de licht gele tint aangenomen, en vertoonde ook verder dezelfde eigenschappen als het zonder H_2O_2 bereide sol.

Onder toevoeging van H_2O_2 bij het praecipiteeren met NH_4OH ontstond een veel donkerder gekleurd neerslag, waarschijnlijk een peroxydhydraat, dat zich niet goed liet uitwassen en evenmin peptiseeren met HCl .

Bereiding van het sol volgens de methode van Biltz³⁾:

Uitgangproduct hierbij is het ceri-ammoniumnitraat, dat wij eerst zelf bereid hebben volgens de methode van Wolff⁴⁾, welke slechts weinig afwijkt van de methoden van Auer v. Welsbach⁵⁾ en Schottlander.⁶⁾

Technisch cero-oxalaat werd gegloeid, tot een roodbruin poeder ontstond, dat voor een groot gedeelte CeO_2 bevatte, maar tevens verontreinigd was met andere cerietaarden, ytterietaarden en de oxyden van Ca en Fe. Het poeder

- 1) Compt. rend. **100**, 605 (1885). Deze reactie is reeds door Hermann, J. prakt. Chem. **30**, 184 (1843) beschreven.
- 2) Zie H. S. van Klooster, Lecture Demonstrations in physical Chemistry, pag. 125, (1919).
- 3) W. Biltz, Ber. **35**, 4435 (1902).
- 4) H. Wolff, Z. anorg. Chem. **45**, 89 (1905).
- 5) Monatsh. **5**, 508 (1884).
- 6) Ber. **25**, 378 (1892).

werd met verdund HNO_3 overgoten en den volgenden dag verder behandeld; een groot deel der verontreinigingen was dan reeds in het verdunde HNO_3 opgelost. De geel-oranje gekleurde, bovenstaande vloeistof werd afgeschonken, en het achtergebleven bruine poeder met geconcentreerd HNO_3 behandeld; er ontwikkelde zich veel warmte bij de intredende reactie; toch was verwarming noodig om alles op te lossen. Er was nu een dieproode oplossing ontstaan; deze vloeistof werd zoover ingedampt, dat de oplossing nog juist niet siroopachtig was. Door toevoeging van een groote overmaat water ontstond een rijkelijk neerslag van basisch cerinitraat, dat, als een gele, slijmige massa op een filter gebracht, goed uitgewasschen werd; daarna losten wij het weer in geconcentreerd HNO_3 op. Een koud-verzadigde NH_4NO_3 oplossing werd nu in de warmte toegevoegd [$2 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ op $1 \text{ Ce}(\text{NO}_3)_4$]; op een waterbad werd vervolgens ingedampt, tot zich juist kristallen begonnen af te scheiden; de verdere kristallisatie werd door ijskoeling bevorderd. Het aldus verkregen zout kristalliseerden wij nog vele malen om uit een HNO_3 -oplossing (100 deelen HNO_3 van het soort-gew. 1.4 en 66 deelen H_2O); daardoor werd een hooge mate van zuiverheid bereikt: na gloeien op de blaasvlam ontstond een licht geel gekleurd oxyd, terwijl reeds geringe sporen van verontreinigingen (voornamelijk Praseodymium) een roode tint veroorzaken ¹⁾.

Het aldus verkregen ceri-ammoniumnitraat van de samenstelling $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ werd op een Büchner-trechter met gehard filtreerpapier flink afgezogen, vervolgens op een ongeglazuurde porceleinen plaat gebracht, en boven chloorcalcium en pijpjes NaOH bewaard. De kristallen zijn monoklien en oranjerood van kleur.

Wij maakten eerst kleine hoeveelheden tegelijk; voor de definitieve proeven werd echter een hoeveelheid van circa 200 gram bereid, die ter homogeniseering in een mortier fijngevreven werd.

De dialyse hebben wij trachten uit te voeren met collodiummembranen, en wel met zelf vervaardigde collodiumzakjes ²⁾ van verschillende dikte. Nadat wij het membraan eenigen tijd in gedistilleerd water hadden laten staan, werd een 10%-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing (die van tevoren gefiltreerd werd, omdat zij een enkel vezeltje van het gehard filtreerpapier bevatte) erin geschonken, en nu gedialyseerd, waarbij het water 2×daags ververscht werd. Wij zetten de dialyse zoo lang voort, dat de nitraatreactie (met diphenylamine)

1) Mosander, Ann. **44**, 125 (1842); **48**, 210 (1843).

2) l. c. pag. 17.

van het buitenwater gering was; hiermee verliepen meestal 4 à 6 dagen, maar dan werd een zoo verdund, bijna ongekleurd sol verkregen, dat het voor verder onderzoek ongeschikt was. De diffusie door collodiummembranen heeft dus te snel plaats. Wij gaan hier namelijk uit van een oorspronkelijk moleculair-disperse oplossing, waaruit door hydrolyse o.a. ceri-hydroxyde ontstaat, dat door het membraan niet doorgelaten wordt. Werkt men nu met een gemakkelijk doorlaatbaar membraan, dan kunnen reeds veel Ce-ionen naar buiten getreden zijn, voordat de hydrolyse zich merkbaar doet gelden; vandaar dat wij zeer verdunde solen kregen. Bovendien werd bij de dialyse een sterke osmotische druk waargenomen, zoodat de vloeistof zelfs tot in de glazen buis, waarop het collodiumzakje bevestigd was, steeg; de vloeistof daalde binnen den dialysetijd niet meer tot het oude niveau.

Wij zijn daarom overgegaan tot perkamentmembranen ¹⁾, en gebruikten aanvankelijk perkamentpapier van 0.05 mM. dikte. Als dialysator dienden hierbij twee verticaal opstaande, hardgummi-ringen (diameters circa 17 cM.) waartusschen het perkamentpapier gespannen werd; dit geheel stond op een glazen driehoekje in een groote kristalliseerschaal. Nadat een 10 %-ige cerizoutoplossing in den dialysator geschonken was, werd gedurende 4 à 5 dagen gedialyseerd, waarbij het buitenwater 2×daags ververscht en voor gelijk niveau van binnen- en buitenvloeistof gezorgd werd.

Zoo werd na 4 dagen dialyseeren (de diphenylamine-reactie wees op nog slechts een spoor nitraat in het buitenwater) een helder, licht geel sol verkregen, dat een gehalte aan CeO_2 van 0.315% bevatte ²⁾; dit sol had dus slechts de halve concentratie van de solen, waarmee Fernau en Pauli werkten. Na

1) Bij alle proeven met perkamentpapier hebben wij dit voor het gebruik gedurende een paar dagen in gedistilleerd water gezet, dat eenige malen daags ververscht werd, om het zodoende van het grootste deel der electrolyten te bevrijden. De osmotische stijging was met perkamentpapier niet zoo sterk als met collodiummembranen.

2) CeO_2 gehalte-bepalingen geschieden door indampen van een bepaalde hoeveelheid sol op het waterbad, en daarna gloeien tot constant gewicht.

5 dagen dialyse kregen wij een andere keer een sol met een gehalte van 0.29 % aan CeO_2 .

Met electrolyten trad bij deze solen wel gelatineering op, maar combinaties van gelatineeren en uitvlokken kwamen ook voor. (Bijzonderheden hieromtrent vindt men in Hoofdstuk V, pag. 25).

Om meer geconcentreerde solen te krijgen hebben wij dikker perkamentpapier gebruikt. Dr. Olie was zoo vriendelijk ons dit af te staan; de doorsnede van dit papier was 0.12 mM. In het vervolg hebben wij steeds gebruik gemaakt van een Graham'sche buis als dialysator (een bekersglas zonder bodem met perkamentpapier aan den verwijden kant erop gebonden); meestal gebruikten wij een bekersglas met een diameter van 6 cM., dat op een glazen voetje in een kristalliseerschaal met een diameter van 11 cM. stond. Op deze manier verkregen wij solen, die meestal 1.5 à 2 maal zoo geconcentreerd waren als die van Fernau en Pauli, als wij tenminste ook van 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossingen uitgingen en bij kamertemperatuur dialyseerden. Evenals bij genoemde onderzoekers gelatineerde steeds een laagje van het sol op het membraan; het bovenstaande sol kon echter goed afgeschonken worden; de verkregen solen werden altijd bewaard in uitgestoomde Jenakolfjes, die afgesloten werden met kurken van tinfolie voorzien. Waarschijnlijk is het door Fernau en Pauli gebruikte perkamentpapier niet zoo dik geweest als het onze ¹⁾, waardoor de diffussie bij hen sneller verliep, en daar de oplossing oorspronkelijk moleculair-dispers is, zullen bij het begin van de dialyse meer Ce-ionen in het dialysewater gekomen zijn dan in ons geval.

Later (bij het viscosimetrisch onderzoek) zijn wij vaak van 6 %-ige cerizoutoplossingen uitgegaan, en kregen dan solen, die in CeO_2 -gehalte meer overeenkwamen met die van Fernau en Pauli; een op het membraan gegelatineerd laagje werd dan niet meer waargenomen. Daar het viscosimetrisch onder-

1) De poriënwidte zal ook wel verschillend geweest zijn.

zoek ons nog nader ingelicht heeft over de factoren, die bij de dialyse een rol spelen, bespreken wij aan het eind van dit proefschrift pas de vraag, wat er eigenlijk bij de dialyse plaats heeft. Wij hebben nagegaan, of dialyse van gelijk geconcentreerde cerizoutoplossingen in dialysatoren van verschillenden diameter (resp. 4, 6 en 9 cM.) overeenkomstige solen leveren. De vloeistof in de drie dialysatoren moest natuurlijk even hoog staan; om dit te bewerkstelligen werd voor den dialysator met een diameter van 4 cM. $4/9 \times$ de gewoonlijk gebruikte hoeveelheid cerizoutoplossing (50 c.c. 10 %-ige oplossing), en voor den dialysator met een diameter van 9 cM. $9/4 \times$ die hoeveelheid genomen. De 3 dialysatoren werden nu in even groote kristalliseerschalen (diameter 14 cM.) gezet. Na 5 dagen dialyseeren was de nitraatreactie van het buitenwater bij alle zeer gering; de verkregen solen hadden weinig uiteenlopende CeO_2 -gehaltes, resp. 1.51 %, 1.53 % en 1.57 %; ook het verschil in de gelatineeringswaarde voor NaCl was bij de 3 solen niet groot; zij lag voor elk tusschen 4.5 en 9.1 m.Mol per Liter. Op deze manier kunnen wij dus wel goed vergelijkbare solen verkrijgen. Wanneer wij dan ook een grootere hoeveelheid sol wenschten, hebben wij van den grooteren dialysator gebruik gemaakt.

HOOFDSTUK IV

BIJZONDERHEDEN OMTRENT HET DOOR PEPTISATIE VERKREGEN SOL

I. *Het ultramicroscopisch beeld.*

Het licht gele sol vertoonde onder het ultramicroscop zuiver het beeld van een hoog dispers sol, zoo goed als geen deeltjes en een uiterst zwakke Tyndallkegel.

II. *Gedrag tegenover electrolyten.*

Voegt men een electrolytoplossing in voldoende concentratie aan het sol toe, dan heeft er uitvlokking plaats, geen gelatineering, zooals bij het door dialyse verkregen sol. Uitgaande van de veronderstelling, dat wij met een positief sol te doen hadden, werden de grenswaarden voor NaCl , Na_2SO_4 en Na_2HPO_4 bepaald.

De gebruikte electrolyten waren :

NaCl , een gesmolten, zuiver praeparaat van Merck (pro analysi), Na_2SO_4 , een watervrij, zuiver praeparaat van Kahlbaum. Voor het gebruik werden beide boven de vrije vlam verhit, en in een exsiccator bewaard.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{aq.}$, gekristalliseerd, een zuiver praeparaat van Merck (pro analysi); dit werd bewaard in een exsiccator boven 30% H_2SO_4 , dat volgens Regnault een relatieven dampdruk heeft van 75%, waarbij genoemd hydraat bestendig is ¹⁾. Van deze electrolyten werden standaardoplossingen gemaakt door inwegen en oplossen in gedistilleerd water.

Voor de bepaling der grenswaarde gingen wij, als volgt, te werk: wij gebruikten hierbij hoge bekersglasjes van Resis-

1) Volgens opgaven van Lescoeur, Compt. rend. **103**, 1260 (1886); van Müller-Erzbach. Ber. **20**, 137 (1887), en van Foote en Scholes, J. Am. Chem. Soc. **33**, 1309 (1911).

tenzglas, die met alcoholische kali of met salpeterzuur gespoeld en daarna uitgestoomd werden. In elk glaasje van een serie werd 10 c.c. sol afgepipetteerd, en 1 c.c. electrolytoplossing toegevoegd, in elk glaasje van een verschillende concentratie (van te voren waren verschillende verdunningen van een electrolytoplossing gemaakt). De glaasjes werden direct na de toevoeging van electrolyt op dezelfde wijze omgeschud en 24 uur ¹⁾ aan zichzelf overgelaten; dan werd niet meer omgeschud, maar dadelijk de grenzen vastgesteld, waartusschen de grenswaarde lag: wij constateerden namelijk, of de vloeistof in het glaasje nog helder was of een bezinksel bevatte.

Bij de uitvlokking met de bovengenoemde electrolyten bleek al dadelijk een groot verschil te bestaan, al naarmate men met NaCl en met Na₂SO₄ eenerzijds of met Na₂HPO₄ anderzijds uitvlokte; in het eerste geval was de bovenstaande vloeistof geheel kleurloos, het praecipitaat een compact, betrekkelijk donker geel laagje; bij het fosfaat daarentegen bleef de bovenstaande vloeistof geel gekleurd, en was het praecipitaat vlokkelig en bijna ongekleurd.

Als resultaat van verschillende bepalingen aan een en hetzelfde sol (de grenswaarde is n.l. afhankelijk van de voorgeschiedenis van het sol) vonden wij de in Tabel I weergegeven waarden, waarbij de grenswaarden (uitgedrukt in millimolen per Liter) eindconcentraties zijn, dus betrokken op het volumen na toevoeging der electrolytoplossing.

Tabel I.

Electrolyt	Grenswaarde
NaCl	110 m.Mol
Na ₂ SO ₄	0.083 „
Na ₂ HPO ₄	0.20 „

1) Op grond van verschillende proeven werd 24 uur de meest geschikte beoordeelingstijd bevonden.

Wij hebben nog nagegaan, of zich bij het fosfaat een onregelmatige reeks voordeed, maar dit bleek niet het geval te zijn. Zooals uit de tabel blijkt, heeft de valentie van het anion een zeer grooten invloed, niettegenstaande het sol negatief geladen is, zooals wij hieronder zullen zien.

III. *De lading van het sol.*

Om deze te bepalen werd gebruik gemaakt van het katarphoresetoestel van Burton met een klemspanning van 220 Volt. Uit eenige proeven bleek duidelijk, dat het sol zich naar de positieve pool bewoog; het moet dus negatief geladen zijn. Het is nu niet te verwonderen, dat zijn eigenschappen van die van het door dialyse verkregen sol afwijken; immers de lading blijkt al dadelijk verschillend te zijn.

IV. *Gedrag bij temperatuursverhoging.*

Bij verhitting van het sol op een waterbad namen wij het volgende waar: reeds na 10 minuten trad een troebeling op en na 20 minuten was het sol geheel uitgevlokt.

Ook hier vinden wij dus een groot verschil met de opgaven van Fernau en Pauli.

Wij zien dus, dat het door peptisatie verkregen sol in zijn eigenschappen afwijkt van het door dialyse verkregen sol. Er werd nog nagegaan, of dit misschien toegeschreven moest worden aan het feit, dat wij met HCl , niet met HNO_3 peptiseerden; wij hebben daarom ook een met 0.1 n HNO_3 oplossing gepeptiseerd sol bereid; dit sol vertoonde echter dezelfde eigenschappen als het hierboven beschrevene.

Wij hebben niet uitgemaakt, of het peptisatie-sol werkelijk een CeO_2 -sol is; de mogelijkheid is niet uitgesloten, dat de groote H-ionenconcentratie de oorzaak is van het verschil in eigenschappen met het dialyse-sol.

HOOFDSTUK V.

BIJZONDERHEDEN OMTRENT HET DOOR DIALYSE VERKREGEN SOL

I. *Het ultramicroscopisch beeld.*

Het helder gele sol vertoonde onder het ultramicroscoop een zwakke Tyndallkegel met enkele deeltjes, maar was toch meerendeels amicroscopisch; het is dus een hoog dispers sol.

II. *Gedrag tegenover electrolyten.*

Voegt men een electrolytoplossing in voldoende concentratie toe, dan heeft gelatineering plaats; vele electrolyten, vooral die met meerwaardige anionen, zooals sulfaat en fosfaat, veroorzaken tevens een uitvlokking; onmiddellijk na de toevoeging van zoo'n electrolyt ziet men witte vlokjes optreden in een gel, dat reeds dadelijk gevormd is, of in een vloeistof, die gelatineert.

Bij de verdunde solen (met een gehalte van 0.29—0.315 % aan CeO_2), die wij verkregen bij de dialyse met 0.05 mM. dik perkamentpapier als membraan, vonden wij het volgende, als wij aan 10 c.c. sol 1 c.c. electrolytoplossing toevoegden:

met 182 m.Mol NaCl (als eindconcentratie per L. berekend) gelatineerde de geheele massa, maar bleef helder en doorzichtig,

met 16.4 m.Mol NaCl gelatineerde het sol oogenschijnlijk wel, maar vlokke langzamerhand uit onder sterke synaerese; met 18.2 m.Mol. K_2SO_4 gelatineerde het sol één oogenblik, en begon bijna onmiddellijk te synaeretiseeren en uit te vlokken,

met 1.64 m.Mol K_2SO_4 kregen wij na even gelatineeren wel dadelijk synaerese en uitvlokking, maar nu veel langzamer;

met 1.236 m.Mol Na_2HPO_4 had weer één oogenblik gelati-

neering plaats, dadelijk gevolgd door een snelle synaerese en uitvlokking.

Den volgenden dag waren in de vier laatste glaasjes de vlokken tot een vast aaneengesloten klompje samengegroeid; bij voorzichtig schudden zweefde het zonder uiteen te vallen.

Wij hebben hier dus weer een combinatie van gelatineering en uitvlokking.

In het eerste glaasje (182 m.Mol NaCl) was na eenige dagen slechts een enkele druppel uitgeperst, dus toen begon de synaerese, maar zij verliep zeer langzaam; uitvlokking konden wij niet constateeren, na eenige maanden was de massa wel minder helder geworden.

Bij meer geconcentreerde solen werd nagegaan, of voor verschillende neutrale zouten geconstateerd kon worden, dat hun invloed op de gelatineering in lyotrope volgorde verliep. Wij hebben daarbij zoowel kationen- als anionen-reeks onderzocht; is het sol werkelijk positief, dan moeten de verschillende eenwaardige kationen ook ongeveer gelijk werken; daarentegen moet die werking dan zeer uiteenloopen voor de eenwaardige anionen, als tenminste van een lyotropen invloed sprake is.

De bepaling der gelatineeringswaarde geschiedde als volgt: In elk van een serie kleine glazen buisjes van 5 c.c. inhoud met ingeslepen stop werd 1 c.c. sol gepipetteerd (met een geijkt pipetje), en 0.1 c.c. electrolytoplossing toegevoegd; van tevoren waren van elke electrolytoplossing verschillende verdunningen gemaakt. Wij gebruikten een bacteriologische steekpipet van 0.9 c.c. inhoud, waarvan elke 0.1 c.c. nog weer onderverdeeld is door 10 streepjes, voor het toevoegen van de electrolytoplossing. De glaasjes werden direct na die toevoeging alle op dezelfde wijze omgeschud en weer 24 uur aan zichzelf overgelaten; dan werd beoordeeld, tusschen welke 2 waarden de *grenswaarde* ¹⁾ lag. Als criterium namen wij het al of niet

1) Onder de cursief gedrukte grenswaarde verstaan wij gelatineeringswaarde.

omgekeerd kunnen worden der glaasjes zonder dat de massa van den wand loslaat. De grens is dikwijls niet scherp te trekken, het criterium is ook willekeurig, maar leek ons nog het beste. (bij gelatineeringsproeven is het begrip *grenswaarde* ook zeer vaag). De *grenswaarde* werd als eindconcentratie uitgedrukt in millimolen per Liter.

De gebruikte electrolyten waren óf zuivere praeparaten van Kahlbaum of Merck (pro analysi), óf uit de collectie van het van 't Hoff-laboratorium omgekristalliseerde praeparaten. Ter bepaling van de anionenreeks gebruikten wij de volgende electrolyten:

NaCl, NaBr, NaJ, NaNO₃, NaClO₄, KCNS, Na₂SO₄-anhydride en Na₂HPO₄.12 aq.

Het NaCl, NaBr, NaNO₃ en Na₂SO₄ werden even boven de vrije vlam verhit en in een exsiccator bewaard; het Na₂HPO₄.12 aq. brachten wij in een exsiccator boven 30%-ig zwavelzuur ¹⁾. Van de rhodaankali werd een circa 2-normaal-oplossing gemaakt en deze na 20-voudige verdunning getitreerd met 0.1 n. AgNO₃ volgens Volhard. ²⁾

Voor de kationenreeks gebruikten wij:

NaCl, KCl, NH₄Cl, CsCl en LiCl.

Behalve het CsCl waren alle omgekristalliseerde praeparaten van Merck of Kahlbaum; zij werden even boven de vrije vlam verhit en in een exsiccator bewaard (behalve het NH₄Cl). Ter voorloopige oriëntering werden eerst bepalingen gedaan met groote verschillen in de electrolytconcentraties; door het herhaald inzetten van nieuwe series werden de grenzen steeds nauwer.

Daar al spoedig bleek, dat de gevonden waarden voor een electrolyt met den tijd veranderden, hebben wij de *grenswaarden* voor de verschillende electrolyten aan hetzelfde sol en op denzelfden dag bepaald.

1) Zie pag. 22.

2) Treadwell, II, 8e druk, 1919, pag. 611.

Voor een na 4 dagen dialyse verkregen sol met een CeO_2 -gehalte van 1.50 % werd de volgende anionenreeks gevonden :

Tabel II.

Electrolyt	Grenswaarde
NaBr	> 333 m.Mol.
NaClO_4	> 182 „
NaCl	83 — 83.4 „
NaNO_3	36 — 40 „
KCNS	16.3—17.2 „
(NaJ	11.4—16.6 „) ¹⁾
Na_2SO_4	5.2— 6.1 „
Na_2HPO_4	4.5— 5.1 „

De gevonden reeks wijkt dus wel eenigszins van de gewoonlijk voorkomende lyotrope volgorde af ²⁾. Beschouwen wij de eenwaardige anionen, dan is er echter beslist een sterke lyotropie, gezien de sterk uiteenlopende gevonden waarden. Hiernaast zien wij, dat ook de valentie een rol speelt, want speelde alleen de lyotropie een rol, dan zouden wij sulfaat en fosfaat aan het andere einde van de reeks verwacht hebben. Bij de eenwaardige anionen vonden wij in de buurt van de *grenswaarden* geen vlokken in het gel, wel bij grootere electrolytconcentraties ; bij het sulfaat waren ook bij de *grenswaarde* duidelijk doorzichtige vlokken in het gel te zien, en bij het fosfaat werden dikke, witte vlokken waargenomen.

Voor hetzelfde sol werd de volgende kationenreeks gevonden :

1) Het Na J hebben wij tusschen haakjes geplaatst, omdat hierbij een complicatie optrad, n.l. een jodium-afscheiding door oxydatie blijkens bruinkleuring.

2) Zie b.v. I. Traube, Kolloidchem. Beihefte 3, 237 (1912).

Tabel III.

Electrolyt	Grenswaarde
NH ₄ Cl	91 — 92.3 m.Mol.
KCl	83.4 — 84.3 „
NaCl	83 — 83.4 „
CsCl	< 80 „ ¹⁾
LiCl	67.4 — 68.2 „

Ook hier vinden wij dus een afwijking van de z.g. Hofmeister'sche ionenreeks.

De verschillende eenwaardige kationen blijken overigens een weinig uiteenloopenden invloed op de gelatineering van het sol uit te oefenen; bij de eenwaardige anionen is deze veel grooter; dit is dan ook in overeenstemming met wat wij van een positief sol zouden verwachten.

Dat de *grenswaarden* sterk afhankelijk zijn van de voorgeschiedenis van het sol, kan uit het volgende blijken: voor een door 5 dagen dialyse verkregen sol met een CeO₂-gehalte van 1.57 % (bij het vorige sol was dat 1.50 %, dus een betrekkelijk klein verschil) werd de volgende anionenreeks gevonden:

Tabel IV.

Electrolyt	Grenswaarde
NaBr	4.5 — 6.0 m.Mol.
NaClO ₄	4.5 — 6.0 „
NaCl	3.37 — 3.64 „
NaNO ₃	3.14 — 3.37 „
KCNS	1.84 — 2.10 „
(NaJ	1.82 — 2.30 „)
Na ₂ SO ₄	0.09 — 0.18 „
Na ₂ HPO ₄	0.14 — 0.19 „

¹⁾ Daar ons slechts weinig Cs Cl ter beschikking stond, hebben wij de *grenswaarde* niet nauwkeuriger kunnen vaststellen.

De *grenswaarden* zijn dus wel enorm verschoven, maar de volgorde is vrijwel dezelfde gebleven.

Wij hebben verder nagegaan den invloed van toevoeging van HNO_3 in verschillende concentraties aan het sol op de *grenswaarde* voor NaCl . Bij de dialyse van ceri-ammoniumnitraat is namelijk HNO_3 een van de hydrolyseproducten; daarom is het van belang te onderzoeken, of dit in geringe concentraties in staat is het sol te *peptiseeren* ¹⁾.

In elk van een serie hoge beker glaasjes (uitvlog glaasjes) werd 5 c.c. sol afgepipetteerd en 0.2 c.c. HNO_3 -oplossing toegevoegd, in elk glaasje een andere concentratie (ter vergelijking ook één met 0.2 c.c. gedistilleerd H_2O); de toegevoegde HNO_3 -oplossingen varieerden van 0.001 n. tot 0.1 n. (of uitgedrukt in eindconcentraties 0.000038 n. tot 0.0038 n.).

Van elk der aldus verkregen solen werd 1 c.c. afgepipetteerd in een serie kleine glaasjes met ingeslepen stop, en aan elk 0.1 c.c. 1 n. NaCl toegevoegd, zoodat in alle glaasjes de eindconcentratie van het NaCl 91 m.Mol per Liter bedroeg, terwijl nu de eindconcentraties van het HNO_3 varieerden van 0.000035 n. tot 0.0035 n. Direct na toevoeging van het NaCl werden alle op dezelfde wijze omgeschud, vervolgens 24 uur aan zichzelf overgelaten; dan werd geconstateerd, waar de grens van het al of niet omgekeerd kunnen worden van de glaasjes zonder dat de massa van den wand loslaat, ligt. Het oorspronkelijk sol was verkregen door een 10% -ige ceri-ammoniumnitraatoplossing gedurende 4 dagen te dialyseren; het CeO_2 -gehalte was 1.75 % en de *grenswaarde* voor NaCl lag tusschen 11.4 en 18.2 m.Mol per Liter.

Op de boven omschreven wijze werkende vonden wij, dat bij een eindconcentratie van 0.00064 n. HNO_3 nog gelatineering optrad met 91 m.Mol NaCl , terwijl dit juist niet meer het geval was bij 0.00070 n. HNO_3 .

Wij zien dus, dat een betrekkelijk geringe hoeveelheid HNO_3

1) Peptiseeren heeft hier een andere beteekenis dan gebruikelijk is, n.l. die van de-gelatineeren; in deze beteekenis schrijven wij het cursief.

reeds in sterke mate op de stabiliteit van het sol werkt ; het sol wordt daardoor *gepeptiseerd*.

Evenals de *grenswaarde* voor een electrolyt voor verschillende solen sterk uiteen kan lopen, zoo moet men ook aan de boven gevonden cijfers geen te groote waarde hechten ; deze gelden alleen voor dit speciale sol ; bovendien zijn de bepalingen op één dag verricht om de complicaties van den tijd zooveel mogelijk te elimineeren.

III. *De lading van het sol.*

Zocals bij de meeste hydroxydsolen zijn de kataphoreseproeven zeer onduidelijk.

Bij een verdund sol, dat wij door dialyse met 0.05 mM. dik perkamentpapier als membraan bereid hadden, was nog een merkbare verschuiving naar de kathode waar te nemen ; tevens ontstond aan de negatieve electrode een vlokkig neerslag.

Met het toestel van Burton kregen wij bij meer geconcentreerde solen zeer onduidelijke resultaten ; daarom hebben wij een kataphoreses-apparaat gebruikt, zooals A. Galecki¹⁾ voor bepalingen aan het goudsol gebezigd had. Dit toestel is volgens opgave van A. Coehn²⁾ vervaardigd ; het is eigenlijk een verbetering van het toestel van Burton, waardoor de diffusie van sol en bovenstaand gedistilleerd water geringer wordt. In beide beenen van de U-vormige, gec calibreerde buis is even onder de calibreering een glaskraan aangebracht, waarvan de doorboring gelijk is aan de doorsnede van de buis ; het gelijktijdig openen van deze kranen veroorzaakt nu een veel geringere evenwichtsverstoring dan het openen van de enkele kraan bij het toestel van Burton.

Niettegenstaande deze verbetering konden wij ook met het toestel van Galecki slechts tot vage uitkomsten komen, waaruit eigenlijk geen conclusie omtrent de lading getrokken mocht worden ; nu had echter wel steeds vorming van een vlokkig

1) Kolloid Z. 10, 175, 1912.

2) Z. Elektrochem. 15, 652 (1909).

neerslag aan de negatieve electrode plaats ; dit kan slechts bij een positief sol geschieden.

De lading van het dialyse-sol is dus wel positief, maar gering ; de kritische potentiaal ligt dus laag.

IV. *Gedrag bij temperatuursverhoging.*

Verhitting van een dialyse-sol gedurende een half uur op kooktemperatuur deed het sol een aanzienlijke verandering ondergaan : in plaats van helder geel is het nu bleek groengeel en troebel (sterk Tyndall-effect), maar er is geen sprake van uitvlokking. (zooals bij het door peptisatie verkregen sol ; verg. pag. 24) Met electrolytoplossingen heeft geen gelatineering plaats, maar wel ontstaat een wit, waterarm neerslag. In hoofdstuk VII wordt dit warmtesol nader besproken en tevens een vergelijking met het versehe dialyse-sol gemaakt.

V. *Gelvorming en zelfpeptisatie.*

Fernau en Pauli¹⁾ geven op, dat een sol zonder electrolyt-toevoeging niet gelatineert ; zelfs na een jaar was dit nog niet het geval.

Onze solen, bereid door dialyse van een 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing bij kamertemperatuur, gedroegen zich anders ; wij hebben daarbij altijd een gelatineering waargenomen (op een andere plaats komen wij op dit verschil met de opgave van genoemde onderzoekers terug) ; de tijd, waarin zoo'n sol geheel gegelatineerd was, zoodat men het kolfje kon omdraaien, zonder dat het gel van den wand losliet, varieerde van 8 tot 30 dagen. Het gel was helder, zonder eenige vlok ; bij kamertemperatuur hebben wij geen synaerese waargenomen, ook niet na maanden.

De door de schrijvers gevonden *zelfpeptisatie* van gel door sol hebben wij kunnen bevestigen : zoo vonden wij door een laag sol boven een (uit zich zelf gegelatineerd) gel te schenken,

1) Kolloid Z. 20, 20, (1917).

dat na 24 uur alles vloeibaar geworden was. In Hoofdstuk XV zullen wij trachten hiervoor een verklaring te geven. Het aldus ontstane sol was na 8 dagen toch weer gegelatineerd.

Is de gelvorming reversibel?

Zooals wel te verwachten was, hebben wij deze vraag ontkennend moeten beantwoorden. Wij hebben een vanzelf gegelatineerd sol gedurende 1 uur op 80° verhit, waarna het overgegaan was in een sol, maar zijn helder gele kleur verloren had; het ontstane sol had blijkens zijn bleek groene tint en sterk Tyndall-effect het aanzien van het warmtesol; na eenige maanden was het nog dun vloeibaar gebleven.

VI. *Het ultramicroscopisch beeld van het gelatineeringsproces.* Wij hebben hierbij de spleet-ultramicroscoop gebruikt. Het sol zelf gaf nagenoeg geen deeltjes te zien, de Brown'sche beweging was gering; met zooveel 1n. NaCl oplossing erbij, dat de gelatineering langzaam verliep, waren meer lichtende puntjes in sterke Brown'sche beweging te zien. Na 2 uur was het veld veel lichter geworden en eenigszins gekorrelt.

HOOFDSTUK VI.

VERGELIJKING VAN DE DOOR PEPTISATIE EN DE DOOR DIALYSE VERKREGEN SOLEN.

Uit de vorige hoofdstukken is een duidelijk verschil gebleken tusschen deze twee soorten van solen; niet alleen zijn de stabiliteitscondities verschillend, maar ook hebben de solen een andere lading.

Wij hebben getracht de twee solen met elkaar te vergelijken door analytische bepalingen, maar feitelijk stuitte dit af op de onmogelijkheid om het NO_3 -gehalte van het dialyse-sol te bepalen; alle pogingen daartoe faalden; nu is dit niet zoo te verwonderen, omdat het NO_3 -gehalte gering is, en de bepalingen bemoeilijkt werden door het gemakkelijk gelatineeren van het sol.

Daardoor zijn slechts de volgende bepalingen aan het dialyse-sol verricht:

1°. het totale Ceriumgehalte: een afgewogen hoeveelheid sol werd op een waterbad tot droog ingedampt, verder tot constant gewicht gegloeid; uit het aldus gevonden CeO_2 -gehalte werd het totale Ceriumgehalte berekend.

2°. het Cerogehalte.

Zooals wij in Hoofdstuk II gezien hebben, zijn de cerizouten niet bestendig, en gaan gemakkelijk over in den cerovorm. Wij hebben ons nu afgevraagd, of zich in het sol misschien ook cero-chloride, resp.-nitraat bevindt, dat als *peptiseerend* electrolyt dienst zou kunnen doen. Inderdaad konden wij constateeren, dat in beide soorten van solen cero-ionen aanwezig waren, en ook hun titer hebben wij kunnen vaststellen

door titratie met een verdunde KMnO_4 -oplossing van bekende sterkte. Daarbij werd als volgt te werk gegaan :

Daar de oxydatie door KMnO_4 ¹⁾ in een aanvankelijk neutrale of zure oplossing slechts langzaam plaats heeft, maar in steeds neutraal gehouden of alkalisch medium snel verloopt, hebben wij sterk gegloeid ZnO toegevoegd, en wel aldus : in een bekerglas pipetteerden wij 5 c.c. KMnO_4 (waarvan de titer bepaald was met oxaalzuur, dus in zuur milieu ; zij was 0.0117 n., dus in alkalisch milieu 0.00702 n.) af, verdunden tot circa 100 c.c., en suspendeerden een paar stukjes ZnO daarin. Uit een buret werd nu het sol onder sterk schudden toegevoegd, tot ontkleuring der KMnO_4 -oplossing optrad (de sterke verdunning van het KMnO_4 diende om de complicatie van het gelatineeren van het sol te ontgaan).

Aan het peptisatie-sol hebben wij behalve de verhouding ceri-cero, ook nog het totale chloorgehalte (volgens de methode van Volhard) en het zuurgehalte (door titratie met NaOH en phenolphthaleïne als indicator) bepaald ; het verschil van deze twee leverde de hoeveelheid chloor aan cerium gebonden ; tezamen met de cero-bepalingen konden wij dan opmaken, of die chloorionen werkelijk alleen aan Ce^{III} en niet aan Ce^{IV} waren gebonden.

Resultaten :

a) Bepalingen aan een dialyse-sol :

1. *Totaal Ceriumgehalte :*

5.6144 gr. sol leverde 0.1013 gr. CeO_2 , en

4.8188 gr. sol leverde 0.0876 gr. CeO_2 ,

d.i. resp. 1.80% en 1.81% CeO_2 , of gemiddeld 1.47% Ce.

2. *Cerogehalte.*

voor 5 c.c. KMnO_4 waren noodig resp. 7.63 en 7.67 c.c. sol, dus de cerotiter is : 0.00459 n., d.i. 0.032 % Ce.

Voor een ander dialyse-sol vonden wij :

1) R. J. Meyer en Schweitzer: Z. anorg. Chem. **54**, 104 (1907), Verg. ook Roberts, Z. anorg. Chem. **71**, 305 (1911).

1. *Totaal Ceriumgehalte :*

6.0121 gr. sol leverde 0.0812 gr. CeO_2 , en
 5.9766 gr. sol leverde 0.0807 gr. CeO_2 ,
 d.i. resp. 1.35 en 1.35 % CeO_2 , of 1.09% Ce.

2. *Cerogehalte :*

5 c.c. KMnO_4 vereischten resp. 8.28 en 8.33 c.c. sol, dus
 de cerotiter is 0.00423 n., d.i. 0.030 % Ce.

Wij zien dus uit beide voorbeelden, dat circa 2 à 3 % van
 het totale Cerium 3-waardig is.

b) Bepalingen aan het peptisatie-sol :

1. *Totaal Ceriumgehalte :*

23.0842 gr. sol leverde 0.1177 gr. CeO_2 , d.i. 0.51 % CeO_2 ,
 of 0.42 % Ce.

2. *Cerogehalte :*

10 c.c. KMnO_4 vereischten resp. 7.06 en 7.03 c.c. sol, dus
 de cerotiter is : 0.00997 n., d.i. 0.070 % Ce.

3. *Zuurgehalte :*

10 c.c. sol vereischten resp. 3.03 en 3.06 c.c. 0.119 n. NaOH,
 dus de zuurtiter is 0.0363 n.

4. *Totaal Cl-gehalte :*

Hiervoor werd verder gewerkt met de bekerglaasjes, waarin
 het zuurgehalte reeds bepaald was; door toevoeging van een
 druppel HNO_3 werd de kleur van het phenolphthaleïne weg-
 genomen; er werd nu in beide glaasjes 10 c.c. 0.1 n. AgNO_3
 toegevoegd, en volgens Volhard getitreerd met KCNS
 (0.1082 n.).

Aldus vereischten 10 c.c. sol resp. 1.05 en 1.09 c.c. KCNS,
 dus het chloorgehalte is 0.0884 n.

Wij zien dus, dat bij het peptisatie-sol circa 17 % van het totale
 Cerium driewaardig is, dus 7×zooveel als bij het dialyse-sol.
 Bij het onderzochte peptisatie-sol bedraagt het HCl-gehalte
 circa 41 % van het totale chloorgehalte (bij een ander sol
 vonden wij circa 50 %).

Het cerogehalte is ongeveer $\frac{1}{3}$ van het verschil van totaal

chloorgehalte en HCl-gehalte ; er moet dus nog een betrekkelijk groot deel der Cl-ionen gebonden zijn aan Ce^{IV} .

Ons plan was deze bepalingen ook te herhalen aan een peptisatie-sol, terwijl wij het dialyseerden (waarbij perkamentpapier als membraan gebruikt werd), en dan die bepalingen elk uur te herhalen, totdat het sol uitvlokt zou zijn. Na één uur dialyse trad reeds uitvlokking op, zoodat deze bepalingen niet uitgevoerd konden worden.

HOOFDSTUK VII.

HET WARMTESOL IN VERGELIJKING MET HET VERSCHE DIALYSESOL.

A. Het warmtesol.

I. *Het ultramicroscopisch beeld.*

Het troebele, licht groengele warmtesol vertoont onder het ultramicroscop een sterke Tyndallkegel en ongeveer geen deeltjes; wij zijn dus weer juist op de grens van het amicroscopisch gebied. Er is echter geen sprake van een suspensoid beeld; wij zien dit pas te voorschijn treden, als een NaCl-oplossing aan het sol zoodanig toegevoegd wordt, dat er nog juist geen uitvlokking plaats heeft.

II. *Gedrag tegenover electrolyten.*

In tegenstelling met het versche sol vindt bij het warmtesol na toevoeging van een electrolytoplossing in voldoende concentratie geen gelatineering, maar wel uitvlokking plaats, niet in den vorm van dikke vlokken, maar als waterarm neerslag. Daar de vraag al meermalen bij ons gerezen was, of het warmtesol eigenlijk wel een sol is, hebben wij getracht grenswaarden te bepalen, en wel voor een 1-, 2-, 3-, resp. 4-waardig anion; de grenswaarde (als eindconcentratie) werd dan voor de meerwaardige anionen niet in millimolen, maar in milliequivalenten per Liter uitgedrukt.

Als electrolyten gebruikten wij: KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; de twee eerste waren zuivere praeparaten van Kahlbaum; zij werden boven de vrije vlam verhit en in een exsiccator bewaard. De bloedloogzouten waren handelspraeparaten, die eenige malen omgekristalliseerd waren.

Het gebruikte sol was verkregen door dialyse van een 6 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing gedurende 3 dagen bij kamertemperatuur; vervolgens werd het 24 uur in een thermostaat van 50° bewaard, en daarna nog een half uur op 100° gebracht. Het CeO_2 -gehalte van dit sol was 1.06 %. Van een serie kleine glaasjes met ingeslepen stop werd in elk glaasje 1 c.c. sol gepipetteerd en daaraan 0.1 c.c. electrolytoplossing toegevoegd, en wel zoodanig, dat de concentratie in ieder verschillend was.

Als grenswaarde namen wij de waarde tusschen de grenzen, waarbij het sol al of niet uitvlokte na een half uur (dit bleek de beste beoordeelingstijd te zijn). Bij $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ kregen wij dadelijk een ontleding (oxydatie), waarbij donkerbruinkleuring optrad, zoodat deze electrolyt verder buiten beschouwing werd gelaten. In tabel V geven wij de grenswaarden voor de drie andere electrolyten:

Tabel V.

Electrolyt	Grenswaarde
KCl	> 364 m.Mol.
K_2SO_4	13 — 15 m. aeq.
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	2.5 — 2.8 „

Daar de oplosbaarheid van KCl niet toeliet boven een 4-normaaloplossing te komen, konden wij op deze manier (1 c.c. sol + 0.1 c.c. electrolytoplossing) niet hooger dan 364 m.Mol. gaan; hierbij had nog geen uitvlokking plaats.

Er bestaat dus wel een zeer groot verschil tusschen den invloed van het eenwaardige chloorion eenerzijds en dien der meerwaardige ionen anderzijds. Er is dus een zeer merkbare invloed van de valentie van het tegengesteld geladen ion.

Bij K_2SO_4 was de grens al zeer scherp, bij $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ iets minder duidelijk.

Hadden wij met een niet-kolloide (dus ware) oplossing te doen, dan zouden niet zulke scherpe grenzen gevonden kunnen worden.

Verder werd nagegaan, of voor de eenwaardige anionen de lyotrope reeks ook hier te voorschijn treedt. Als electrolyten gebruikten wij: KCl, KBr, KNO_3 en KCNS.

Het KCNS was een zuiver praeparaat van Merck; een ongeveer 2 normaaloplossing werd bereid (20 gram KCNS opgelost in 100 c.c. gedistilleerd water), en deze oplossing volgens Volhard getitreerd met AgNO_3 .

De andere zouten waren zuivere praeparaten van Kahlbaum; zij werden boven de vrije vlam verhit en in een exsiccator bewaard.

Daar wij boven reeds zagen, dat de grenswaarde voor KCl groot is, zijn wij nu anders te werk gegaan, en wel werd aan 1 c.c. sol 2 c.c. electrolytoplossing (met een geijkt pipetje van 2 c.c.) toegevoegd; daarna hebben wij direct omgeschud en na een half uur de grenzen vastgesteld.

In Tabel VI vindt men de aldus bepaalde grenswaarden:

Tabel VI.

Electrolyt	Grenswaarde
KBr	$\pm$ 1800 m.Mol.
KCl	$\pm$ 1500 „
KNO_3	355—368 „
KCNS	95—103 „

Dezelfde volgorde als bij de gelatineeringswaarden voor het versch gedialyseerde sol ¹⁾ wordt dus gevonden; de grenswaarden lopen zeer uiteen voor de verschillende eenwaardige anionen; ware het warmtesol werkelijk een gedehydrateerd emulsoid, dus een suspensoid, geweest, dan zou men verwacht

¹⁾ Verg. pag. 28 en 29.

hebben, dat er van lyotropie geen sprake was, of dat zij anders gering zou zijn.

Zoowel uit het ultramicroscopisch beeld als uit deze grenswaardebepalingen blijkt wel duidelijk, dat men het warmtesol niet zonder meer met den naam van suspensoid mag bestempelen.

III. *De lading van het sol.*

Deze werd bepaald om zeker te zijn, dat het verschillend gedrag tusschen het warmte- en het versche sol niet aan ongelijke lading toegeschreven moet worden.

Daar de afscheiding tusschen sol en water nog onduidelijker was dan bij het versche sol, lieten wij op één der beide beenen van de U-buis van het kataphoresetoestel van Galecki zijwaarts een lichtbundel vallen, zoodat de grens nu beter waar te nemen was. Niettegenstaande dat bleef de afscheiding toch vaag, en had er in ieder geval slechts een geringe verschuiving plaats, zoodat men nog niet op het teeken der lading zou kunnen besluiten, als er, evenals bij het versche sol, niet een vlokkig neerslag aan de negatieve electrode was ontstaan, dat op een positief sol wees.

Door verwarming van het sol verandert dus de lading niet van teeken.

B. *Vergelijking tusschen het versche en het warmte-sol.*

In het bovenstaande hebben wij gezien, dat deze solen aanmerkelijk in eigenschappen verschillen; de conclusie, dat wij in het eene geval met een emulsoid, in het andere met een suspensoid te doen hebben, mocht niet getrokken worden.

Waarom moet nu de gemakkelijke gelatineering bij het versche sol, en het ontbreken daarvan bij het warmtesol, toegeschreven worden? Het probleem der gelatineering is nog onopgelost; immers, dit verschijnsel kan niet enkel verklaard worden als een aggregatie van sterk waterhoudende kolloide deeltjes.

Toch hoopten wij door toevoeging van een niet-electrolyt, die gemakkelijk water onttrekt, aan het versche sol zijn gelatineeringsvermogen geheel of gedeeltelijk te kunnen ontnemen. Als sterk wateronttrekkende niet-electrolyt werd alcohol gebruikt.

Wij hebben nu alcohol aan het sol toegevoegd, en wel in verschillende concentraties zoodanig, dat bij 5 c.c. sol 5 c.c. verdunde alcohol werd gevoegd; aan deze alcohol-solen werd 1 c.c. 2 n. NaCl oplossing toegevoegd; ter vergelijking werd dezelfde proef gedaan, maar nu in plaats van alcohol water genomen. Bij het hydrosol trad een zeer langzame gelatineering op; bij de alcohol-solen namen wij het volgende waar: toevoeging van alcohol aan het sol veroorzaakte reeds een merkbare gelatineering (met de alcoholconcentratie stijgend), en na toevoeging van de electrolyt heeft reeds onder het schudden zoo'n snelle gelatineering plaats, dat de massa in een oogenblik tot een vast gel geworden is; bij omkeeren laat zij niet meer van den wand los. Na korten tijd zien wij bij deze gelen synaerese optreden, die des te grooter is, naarmate de alcoholconcentratie grooter was; ten slotte drijft het intusschen troebel geworden gelblokje in de uitgeperste, kleurloze vloeistof.

Terwijl een sol met hetzelfde volumen water verdund na 24 uur nog onveranderd leek, was het sol na toevoeging van een gelijk volumen alcohol na dien tijd geheel gegelatineerd.

De conclusie ligt nu voor de hand, dat de alcohol hier niet als wateronttrekkend middel optreedt; wij moeten echter de vorming van een alcoholgel aannemen, en wel schijnt zoo'n alcoholgel nog gemakkelijker gevormd te worden dan het hydrogel.

Wij zijn hier dus tot een geheel ander resultaat gekomen, dan wij aanvankelijk verwacht hadden. Eenig inzicht in het verschil tusschen het versche en het warmte-sol heeft het ons niet gegeven. Wij hebben intusschen later nog den invloed van geringere alcoholconcentraties viscosimetrisch nagegaan ¹⁾.

1) Zie Hoofdstuk XIII.

Toevoeging van alkohol aan het warmtesol bleek oogenschijnlijk geen invloed uit te oefenen ; ook onder het ultramicroscoop leverde zoo'n alkohol-sol geen verschil met het hydro-sol op.

Wij hebben ons nog de vraag gesteld of door het verwarmen van het versche sol de verhouding ceri-cero veranderd is. Zooals uit de volgende cijfers blijkt, is dit echter niet het geval (het kleine verschil is te wijten aan verdamping bij het verwarmen en aan de proeffout).

De dialyse-solen van pag. 36 en 35 werden gebruikt :

Werden vroeger voor het versche sol voor het totale Ceriumgehalte en het Cerogehalte resp. 1.09 % en 0.030 % gevonden, na verwarming bleken deze cijfers resp. 1.093 % en 0.029 % te zijn.

Voor het andere sol, waar die waarden resp. 1.47 % en 0.032 % waren, werd nu gevonden 1.473 % resp. 0.033 %.

Wij zijn dus nog niet tot een bevredigende oplossing gekomen omtrent de vraag, wat de reden is, dat het warmtesol zich zoo geheel anders gedraagt dan het versche sol. Wij zullen zien, wat het viscosimetrisch onderzoek ons hieromtrent leert.

TWEEDE DEEL.

HET VISCOSIMETRISCH ONDERZOEK.

HOOFDSTUK VIII.

DE METHOTIEK DER VISCOSITEITSMETINGEN.

Bij de relatieve viscositeitsmetingen (wij zullen de absolute viscositeit buiten beschouwing laten) wordt de viscositeit van een ijkvloei-stof (in de meeste gevallen water) als eenheid aangenomen; geldt voor de strooming door een capillair zoowel van de ijkvloei-stof als van de te onderzoeken vloei-stof de wet van Poiseuille, dan is bij meting met denzelfden viscosimeter:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \times \frac{s}{s_0},$$

waarin $\frac{\eta}{\eta_0}$ de relatieve viscositeit van de te onderzoeken vloei-stof is,

t de doorlooptijd en s de dichtheid van die vloei-stof, terwijl t_0 de doorlooptijd en s_0 de dichtheid van de ijkvloei-stof voorstelt.

Voor de meting der doorlooptijden wordt meestal de viscosimeter van Ostwald gebruikt.

Bij deze metingen zijn een groot aantal foutenbronnen mogelijk, namelijk: de systematische fout, de fout in de opstelling, temperatuurschommelingen, ongelijke vulling, en de fout in de tijdmeting. Wij zullen deze achtereenvolgens bespreken.

1. *De systematische fout.*

E. Grüneisen¹⁾ heeft uit zijn experimenten met viscosimeters van Ostwald een formule afgeleid, waaruit men kan aflezen, hoe groot de gemiddelde stroomsnelheid mag zijn voor een

1) Wissensch. Abh. der Phys.-Techn. Reichsanstalt, 4, 151, (1905).

gegeven vloeistof in een gegeven viscosimeter, zoodat de afwijking van de wet van Poiseuille slechts 0.1% bedraagt. In deze formule

$$\omega_{0.001} = 6,6 \cdot 10^{-6} \frac{\eta}{d s} \left(\frac{l}{d} - 4,5 \right)^{2,08}$$

beteekent :

$\omega_{0.001}$ = de gemiddelde stroomsnelheid, waarbij bedoelde afwijking 0.1 % bedraagt,

d = de diameter van de capillair,

l = de lengte van de capillair,

η = de viscositeit, betrokken op die van water bij 10°, en

s = de dichtheid, betrokken op die van water bij 10°.

De afmetingen van de capillair blijken dus een grooten invloed uit te oefenen ; bij alle vroegere onderzoekingen, waarbij men zich van lengte en diameter van de capillair niet voldoende rekenschap gaf, evenmin als van den hydrostatischen druk, kan de systematische fout groot zijn.

Wij hebben steeds met Ostwald'sche viscosimeters gewerkt, waarbij de lengte van de capillair 18 cM. bedroeg en de diameter van de capillair varieerde van 0.042 tot 0.045 cM. (gemeten met een oculair-micrometer, die geijkt was met behulp van een object-micrometer van Zeiss).

H G. de Jong¹⁾ heeft nu berekend, dat door een capillair met de afmetingen $l = 18$ cM., en $d = 2r = 0.045$ cM., water van 50° C. onder eigen hydrostatischen druk ($h = l$) stroomt met een gemiddelde snelheid van 11.15 cM., terwijl voor $\omega_{0.001}$ 15.71 cM. gevonden werd.

De doorstromingssnelheid was dus kleiner dan die snelheid, waarbij een fout van 0.1 % optreedt.

De voornaamste metingen in ons onderzoek werden bij 30° C. verricht (alleen het vooronderzoek bij 25°), waardoor de doorstromingssnelheid kleiner, de snelheid, waarbij een fout van 0.1 % optreedt, daarentegen grooter wordt, zoodat de systema-

1) Diss. Utrecht (1921), pag. 12.

tische fout van onzen viscosimeter zeker kleiner dan 0.1 % is. Het gebruikte type van viscosimeter is in figuur 1, A, afgebeeld; alleen was de onderste bol bij onze proeven lager aangebracht, zoodat werkelijk de hydrostatische druk gelijk is aan de lengte van de capillair.

Door de capillair geleidelijk te verwijden in de beide reservoirs hebben wij de wervelingen, die aan de uiteinden van de capillair steeds optreden, sterk kunnen verminderen, en daardoor de vertraging van de gemiddelde stroomsnelheid; de streep was op de verwijding aangebracht.

2. *De fout in de opstelling.*

Daar ons vooronderzoek alleen bedoelt een geschikte temperatuur te vinden, waarbij dialyse, bewaren en metingen der doorlooptijden uitgevoerd kunnen worden, hebben wij daarbij geen groote nauwkeurigheid betracht. Bij de opstelling van den Ostwald'schen viscosimeter werd dan ook de gebruikelijke weg gevolgd, namelijk er werd voor gezorgd, dat één been verticaal kwam te staan. De Jong¹⁾ heeft nu echter aangetoond, dat dit voor een goed reproduceerbare opstelling ongunstig is; een bepaalde afwijking uit den normalen stand veroorzaakt de geringste verandering in den gemiddelden hydrostatischen druk, dus in den doorlooptijd, wanneer de beide reservoirs loodrecht boven elkaar komen te staan.

Wij hebben dan ook bij de verdere proeven gebruik gemaakt van een speciaal daarvoor vervaardigd statief²⁾, waarbij aan den hierboven gestelden eisch werd voldaan; de stand is hierbij zeer goed reproduceerbaar.

3. *De fout door temperatuurschommelingen.*

Wij hebben de temperatuur tot op 0.02° C. constant gehouden door groote toluolregulatoren; dit kan een fout van 0.04 % in de viscositeit van water veroorzaken, daar deze circa 2 % per graad verandert. De thermometers waren vergeleken met

1) Diss. Utrecht (1921), pag. 12.

2) Zie H. R. Bruins, Diss. Utrecht (1922), pag. 142.

een normaalthermometer, geijkt door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg.

4. *De fout bij de vulling.*

De viscosimeters, die wij buiten gebruik in chroomzuur zetten, werden met gedistilleerd water, alkohol en aether gespoeld en daarna drooggezogen; met een geijkte pipet van 5 c.c. werden zij gevuld. Nu is de fout, dat het volumen vloeistof niet altijd volkomen gelijk is, afhankelijk van den diameter van het groote reservoir, en van den afstand der middelpunten van de beide bollen; daar in ons geval deze afmetingen betrekkelijk groot zijn, is die fout gering.

Vóór het gebruik van een viscosimeter werd steeds geconstateerd, dat geen stofjes in de capillair voorkwamen.

5. *De fout in de tijdmeting.*

Zooals zal blijken is dit de voornaamste foutenbron.

De doorlooptijd werd gemeten met een chronometer, die den tijd tot op 0.2 seconde nauwkeurig aangeeft.

De doorlooptijd van de viscosimeters bedroeg voor water gemiddeld ongeveer 100 sec., zoodat de fout in de tijdmeting bij het ijken 0.2 % ¹⁾ was; daar de relatieve viscositeit van de verschillende solen zeer uiteenloopt, kunnen wij geen bepaald gemiddelde voor den doorlooptijd geven, maar waar de relatieve viscositeit op den duur weinig van 1 verschilt, is ook daar de fout in de tijdmeting 0.2 %; de berekende relatieve doorlooptijd kan dan tot 0.4 % foutief zijn.

De viscosimeters werden zoo af en toe opnieuw geijkt, waarbij de waarde voor water weinig veranderd bleek.

Resumeerende komen wij dus tot de conclusie, dat de verschillende foutenbronnen gering zijn ten opzichte van die in de tijdmeting, waarbij een fout tot 0.4 % gemaakt kan worden. De gevonden waarden voor den relatieven doorlooptijd zijn

1) Het gemiddelde van 3 à 4 metingen, die niet meer dan 0.2 sec. uiteenliepen, werd als doorlooptijd genomen; de eerste meting werd verwaarloosd.

dus gemiddeld tot op 4 eenheden van de 3e decimaal nauwkeurig.

Ten aanzien der bepaling van het soortelijk gewicht van het sol ten opzichte van water bij de temperatuur, waarbij de doorlooptijden gemeten zijn, zij het volgende opgemerkt:

Daar wij telkens slechts de resultaten in één proevenserie vergeleken, hebben wij er van afgezien voor elk sol specifiek-gewichtsbepalingen uit te voeren. Wel hebben wij deze voor eenige solen verricht, n.l. bij 30° ; zij bleken toen te varieeren van 1.0112 tot 1.0117, dus weinig uiteen te loopen.

In het vervolg spreken wij steeds van $\frac{\eta}{\eta_0}$, maar dan is feitelijk $\frac{t}{t_0}$ de gemeten grootheid.

HOOFDSTUK IX.

VOORONDERZOEK.

In het eerste gedeelte van het experimenteel onderzoek hebben wij gewerkt met solen, verkregen door dialyse van een 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing bij kamertemperatuur gedurende eenige dagen. In strijd met het onderzoek van F e r n a u en P a u l i ¹⁾ gelatineerden de ontstane solen gemakkelijk zonder toevoeging van electrolyten; wij hebben dit verschil geweten aan het gebruik van verschillend perkamentpapier.

Wij hebben nu naar een geschikte temperatuur gezocht, waarbij de gelatineering geheel verdwenen of tenminste gering is, en waarbij de irreversibele reactie zich doet gelden; de dialyse en het bewaren van een sol had dan bij een bepaalde temperatuur plaats, terwijl de bepalingen van den doorlooptijd steeds bij 25° geschiedden: de verandering van de relatieve viscositeit met den tijd werd dan nagegaan.

De resultaten hebben wij in tabellen weergegeven; van elk sol hebben wij het CeO_2 -gehalte bepaald (dubbelbepalingen). Voor elke meting van den doorlooptijd werd 5 c.c. sol in den viscosimeter gebracht; deze hoeveelheid sol werd niet meer voor volgende bepalingen gebruikt ²⁾; vandaar dat slechts een bepaald aantal metingen verricht kon worden.

1) Kolloid Z. 20, 20 (1917).

2) Bij de definitieve proeven werd deze hoeveelheid sol uit den viscosimeter in het kolfje teruggeschonken, zoodat een grooter aantal metingen verricht kon worden.

Tabel VII.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm. niraatopl., gedurende 3 dagen bij 25° gedialyseerd.
 CeO₂-gehalte: 1.166 %; de eene helft op 25° gehouden, de andere in een thermostaat van 50° gebracht.

Sol bij 25°; $t_0^{25^\circ} = 124.6$			Sol bij 50°; $t_0^{25^\circ} = 124.6$		
Tijdstip	t^{25°	Rel. visc.	Tijdstip	t^{25°	Rel. visc.
na 10 min.	138.2	1.109			
3½ uur	139.2	1.117			
6 „	140.0	1.124	na 7 uur	141.2	1.133
23 „	144.0	1.156	24 „	136.2	1.093
27 „	144.4	1.159	28 „	135.0	1.083
30 „	144.8	1.162	31 „	133.6	1.072
2 dagen	149.6	1.200	2 dagen	128.2	1.029
5 „	178.8	1.435			
13 „	243.9	1.957			

Wij zien, dat de relatieve viscositeit bij 25° met den tijd stijgt, daarentegen bij 50° daalt; bij 50° treedt dus de irreversibele reactie sterk op.

In figuur 2 (pag. 57) geven de curven I en II der veranderingen van de relatieve viscositeit met den tijd weer.

Hoewel het CeO₂-gehalte van het sol van Tabel VIII ook op 1.166% gebracht is, begint de relatieve viscositeit daar hoger, en stijgt ook sneller bij 25°; ook nu nemen wij een daling waar bij 50°, zoodat na 5 dagen reeds een relatieve viscositeit van 1.002 bereikt is.

Tabel VIII.

Uitgegaan van een 10 %-ige ceri-amm.nitraatopl., gedurende 3 dagen bij 25° gedialyseerd.

CeO₂-gehalte: 1.591 %; gebracht op 1.166 %¹⁾ (zie Tabel VII); de eene helft bij 25°, de andere bij 50° bewaard.

Sol bij 25°; $t_0^{25^\circ} = 93.2$			Sol bij 50°; $t_0^{25^\circ} = 93.2$		
Tijdstip	t^{25°	Rel. visc.	Tijdstip	t^{25°	Rel. visc.
na 10 min.	123.2	1.322			
3 uur	123.8	1.328	na 4 uur	124.4	1.335
20 „	125.2	1.343	21 „	119.0	1.277
24 „	125.6	1.348	25 „	117.0	1.255
28 „	126.4	1.356	29 „	115.8	1.242
2 dagen	132.4	1.422	2 dagen	107.4	1.152
5 „	177.6	1.906	5 „	93.4	1.002
13 „	466.3	5.003			

Wij zullen nu zien, wat bij temperaturen tusschen 25° en 50° gebeurt.

Een sol, verkregen door een 6 %-ige ceri-ammoniumnitraat-oplossing gedurende 4 dagen bij 37.5° te dialyseeren, had zijn helder gele kleur reeds ingeboet, en zag er als een warmtesol (bleek groengeel, sterk Tyndall-effect) uit. Het CeO₂-gehalte was 1.075 %; de relatieve viscositeit 1.002. Dit sol was dus niet meer geschikt voor verder onderzoek.

1) Zie intusschen pag. 72.

Wij zullen dus een temperatuur tusschen 25° en 37.5° moeten hebben om een sol te krijgen, waaraan goede metingen verricht kunnen worden.

Tabel IX.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 4 dagen bij 30° gedialyseerd.
 CeO_2 -gehalte : 0.847 %, sol bij 30° bewaard.

Sol bij 30° ; $t_0^{25^{\circ}} = 93.2$		
Tijdstip	$t^{25^{\circ}}$	Rel. visc.
na 10 min.	164.0	1.759
1 dag	146.2	1.568
2 dagen	149.4	1.610
3 „	154.2	1.655
4 „	162.4	1.742
5 „	170.2	1.826
6 „	174.2	1.869
7 „	179.4	1.925
12 „	165.4	1.775
13 „	159.0	1.706
18 „	139.6	1.498

Zooals fig. 2 laat zien, is hier de verandering van de viscositeit met den tijd geheel anders dan F e r n a u en P a u l i gevonden hebben (snelle daling gedurende de eerste paar dagen, daarna

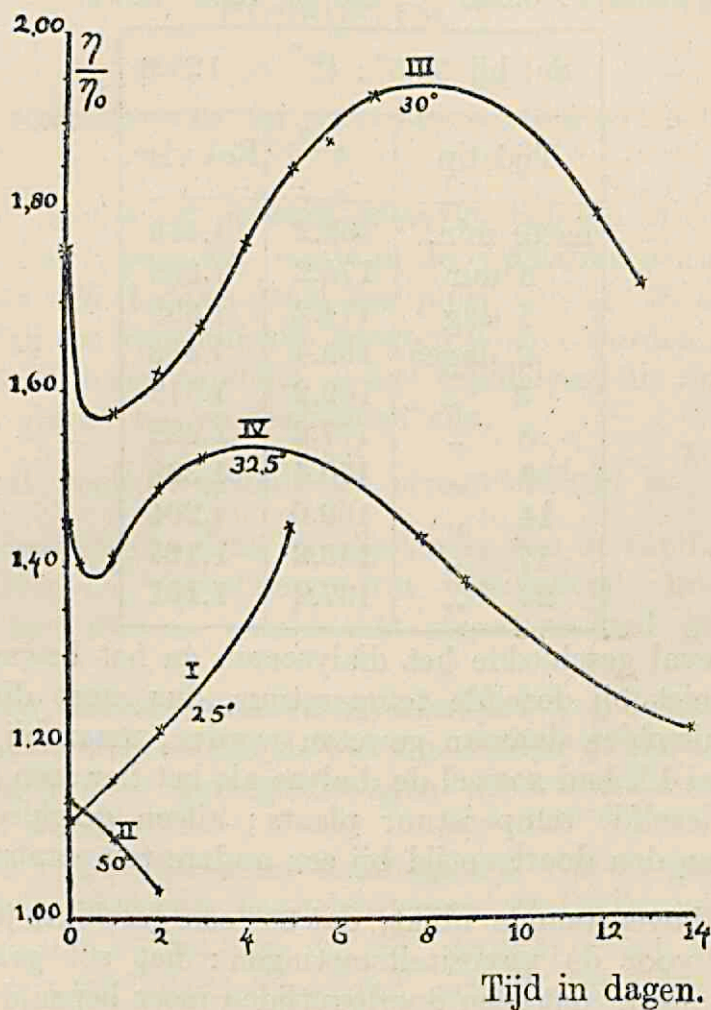


FIG. 2. INVLOED VAN DE TEMPERATUUR.

een steeds langzamer afnemen der viscositeit). Hetzelfde eigenaardige verloop van de curve troffen wij ook nog bij het volgende sol aan.

Tabel X.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 4 dagen bij 25° gedialyseerd.
CeO₂-gehalte : 0.840 % ; sol bij 32.5° bewaard.

Sol bij 32.5° ; $t_0^{25^\circ} = 124.6$		
Tijdstip	t^{25°	Rel. visc.
na 10 min.	180.2	1.446
8 uur	174.2	1.399
1 dag	174.2	1.399
2 dagen	185.4	1.488
3 „	189.2	1.518
8 „	177.2	1.422
9 „	170.4	1.368
14 „	150.0	1.204
17 „	145.2	1.165
23 „	137.2	1.101

In dit geval geschiedde het dialyseeren en het bewaren van het sol niet bij dezelfde temperatuur, dus moet die eerste daling misschien daaraan geweten worden, maar bij het sol van Tabel IX had zoowel de dialyse als het bewaren van het sol bij dezelfde temperatuur plaats; alleen geschiedde het meten van den doorlooptijd bij een andere temperatuur.

Uit het bovenstaande blijkt, dat 30° een geschikte temperatuur is voor de viscositeitsmetingen: het sol gelatineert niet zoo sterk, dat geen doorlooptijden meer bepaald zouden kunnen worden, en ook de irreversibele reactie is zeer goed viscosimetrish te volgen.

In het vervolg hadden dan ook de dialyse, het bewaren van het sol en de viscositeitsmetingen bij 30° plaats.

Alvorens onze resultaten mede te deelen, moge een hoofdstuk over de toetsing van de wet van Poiseuille voorafgaan.

HOOFDSTUK X.

TOETSING VAN DE WET VAN POISEUILLE.

Voor dit doel werd gebruik gemaakt van de viscosimeters B en C (fig. 1, pag. 49), waarvan de capillairen een diameter van 0.043 c.M. hebben; met een pipet van 10, 20 of 30 c.c. kunnen zij tot verschillende hoogten gevuld worden; viscosimeter B bezit één capillair, C drie capillairen, die door wijde gebogen glazen buizen verbonden zijn.

Een maat voor de gemiddelde stroomsnelheid is $\frac{h}{l}$, waarin h de hydrostatische druk en l de lengte van de capillair voorstelt. Door de viscosimeters tot verschillende hoogten te vullen, kan dus de gemiddelde stroomsnelheid gevarieerd worden.

Vindt men, dat de viscositeit afhankelijk is van de gemiddelde stroomsnelheid, geldt dus de wet van Poiseuille niet meer, dan mogen geen gevolgtrekkingen uit viscositeitsmetingen gemaakt worden.

Blijkt de viscositeit echter onafhankelijk van de gemiddelde stroomsnelheid te zijn, dan geldt de wet van Poiseuille wel. Wij hebben alle metingen bij 30° verricht. Voor een juiste opstelling werd bij deze proeven gebruik gemaakt van het raam, waarin de viscosimeters B en C geklemd konden worden, door H. G. de Jong ¹⁾ beschreven. Het op pag. 50 genoemd statief bleek voor deze viscosimeters niet geschikt.

Bij het einde van de proef werd de eerste meting herhaald, om hieruit de verandering tijdens de proef te leeren kennen.

1) Diss. Utrecht, (1921) pag. 14.

Het resultaat bij een sol, verkregen door dialyse van een 6 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing, wordt door Tabel XI weergegeven.

Tabel XI.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm.nitraatopl., gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd.

CeO₂-gehalte: 1.035 %; rel. viscositeit: 1.163.

Het sol bij 30° bewaard; na 1 dag de metingen verricht.

Vulling	$t_0^{30^\circ}$	t^{30°	Rel. visc.	$\frac{h}{l}$
B 10 c.c.	145.0	174.8	1.206	1.08
20 „	188.4	226.8	1.204	0.83
30 „	269.2	324.1	1.204	0.59
C 10 „	147.4	177.6	1.205	0.35
30 „	220.4	265.4	1.204	0.23
B 10 „	145.0	174.8	1.206	1.08

De gemiddelde stroomsnelheid in de capillair is evenredig met $\frac{h}{l}$, en varieerde dus van 1 tot 4.5. De relatieve viscositeit van het boven beschreven CeO₂-sol bij 30° blijkt onafhankelijk van de stroomsnelheid te zijn, dus geldt de wet van Poiseuille.

Wij zullen nu nagaan, of de wet van Poiseuille ook nog geldt voor een sol, dat verkregen wordt door dialyse van een 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing.

Tabel XII.

Uitgegaan van een 10 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd.

CeO₂-gehalte : 1.306 % ; rel. viscositeit 2.430.

Het sol bij 30° bewaard ; na 1 dag de metingen verricht.

Vulling	$t_0^{30^\circ}$	t^{30°	Rel. visc.	$\frac{h}{l}$
B 10 c.c.	145.0	401.5	2.770	1.08
20 „	188.4	524.0	2.781 (2.782)	0.83
30 „	269.2	753.6	2.806 (2.798)	0.59
C 10 „	147.4	413.6	2.806 (2.814)	0.35
30 „	220.4	621.4	3.819 (2.828)	0.23
B 10 „	145.0	413.6	2.852	1.08

Bij de waarden voor de relatieve viscositeit beteekenen de cijfers tusschen haakjes de waarden, die geïnterpoleerd werden tusschen de eerste en de laatste meting ; de proef duurde 3 uur. Daar voor dubbelbepalingen de waarden al zeer merkbaar uiteenliepen, doordat het sol aan het gelatineeren was, kan men hier niet zoo'n groote nauwkeurigheid verwachten. De grootste afwijking bedraagt 0.3 % ; dit is nog zeer bevredigend te noemen. Niettegenstaande het sol aan het gelatineeren is, blijkt de relatieve viscositeit toch onafhankelijk van de gemiddelde stroomsnelheid te zijn, dus geldt ook voor dit sol de wet van Poiseuille.

Den volgenden dag was de relatieve viscositeit van dit sol reeds tot 5.760 gestegen ; na 6 dagen was de vloeistof sterk gelatineus geworden ; wij hebben het sol toen in een thermostaat van 50° gebracht, en na 16 uur daaruit gehaald en weer bij 30° bewaard ; na 2 dagen bleek de relatieve viscositeit 4.353 te zijn. Wij hebben nu nagegaan, of bij zoo'n hooge relatieve viscositeit toch nog aan de wet van Poiseuille voldaan wordt. Zooals uit de volgende tabel blijkt, is dit werkelijk het geval. De cijfers tusschen haakjes zijn weer geïnterpoleerd uit de eerste en de laatste meting.

Tabel XIII.

Sol van tabel XII; na 6 dagen gedurende 16 uur bij 50° be-
waard, daarna weer in thermostaat van 30°; na 2 dagen
metingen gedaan.

Vulling	t_{30}°	$t^{30^{\circ}}$	Rel. visc.	$\frac{h}{l}$
B 10 c.c.	145.0	631.2	4.353	1.08
20 „	188.4	818.8	4.346 (4.351)	0.83
30 „	269.2	1170.8	4.349 (4.349)	0.59
C 10 „	147.4	641.2	4.350 (4.346)	0.35
30 „	220.4	957.8	4.346 (4.344)	0.23
B 10 „	145.0	629.6	4.342	1.08

De relatieve viscositeit daalt nu met den tijd; de duur der
proef was 4 uur.

Zooals uit het volgende hoofdstuk zal blijken, is het algemeene
verloop van de verandering met den tijd als volgt:

Aanvankelijk stijgt de viscositeit, tot een maximum bereikt
wordt, om daarna te dalen.

Wij hebben nu nagegaan, of in de buurt van zoo'n maximum
de wet van Poiseuille nog altijd geldt. Het resultaat
vindt men in tabel XIV.

De proef duurde 3 uur. De gevonden waarden voor de relatieve
viscositeit wijken slechts 0.15 % van de geïnterpoleerde waar-
den af. Ook voor dit geval mogen dus wel degelijk viscositeits-
metingen verricht worden.

Tabel XIV.

Uitgegaan van een 8 %-ige ceri-amm.nitraatopl., gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd.
 CeO₂-gehalte : 1.255 % ; rel. viscositeit : 1.676, na 4 dagen gestegen tot 2.223 ; 1 dag later de metingen verricht.

Vulling	$t_0^{30^\circ}$	t^{31°	Rel. visc.	$\frac{h}{l}$
B 10 c.c.	145.0	316.2	2.181 ¹⁾	1.08
20 „	188.4	409.8	2.176 (2.179)	0.83
30 „	269.2	585.6	2.175 (2.177)	0.59
C 10 „	147.4	320.6	2.175 (2.173)	0.35
30 „	220.4	478.5	2.171 (2.171)	0.23
B 10 „	145.0	314.2	2.167	1.08

1) Wij zijn het maximum juist gepasseerd.

HOOFDSTUK XI.

DE VERANDERINGEN VAN HET SOL MET DEN TIJD.

Bij het vooronderzoek is een zeer eigenaardig verloop der relatieve viscositeit-tijd-curve opgetreden voor een sol, dat verkregen was door dialyse bij 30° en bij die temperatuur bewaard werd, maar waarvan de viscositeitsmetingen bij 25° geschiedden.

Wij hebben deze proeven herhaald, maar nu de doorlooptijden ook bij 30° gemeten; zooals uit de volgende tabellen zal blijken, hebben wij dat eigenaardige verloop van de curven nooit meer teruggevonden.

Zooals uit Tabel XV blijkt, wordt voor een sol, dat verkregen werd door uit te gaan van een 10%-ige ceri-ammonium-nitraatoplossing, gedurende de eerste dagen een toeneming der relatieve viscositeit tot een maximum waargenomen, waarna een langzame afnemings optreedt; na 2 maanden is de viscositeit tot 1.002 gedaald.

Tabel XV.

Uitgegaan van een 10 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 2 dagen bij 30° gedialyseerd.
CeO₂-gehalte : 1.450 % ; sol bij 30° bewaard.

Sol bij 30° ; $t_0^{30^\circ} = 95.6$		
Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	109.6	1.146
1 dag	124.0	1.297
2 dagen	131.4	1.374
3 „	137.6	1.439
5 „	141.8	1.483
6 „	142.8	1.494
7 „	142.4	1.489
8 „	142.2	1.487
10 „	140.2	1.467
12 „	138.0	1.444
14 „	135.8	1.421
26 „	119.2	1.247
40 „	104.6	1.094
59 „	95.8	1.002

Wij zullen nu ook nagaan, of een dergelijke verandering van de relatieve viscositeit met den tijd gevonden wordt voor een sol, dat verkregen werd door een 6%-ige ceri-ammoniumnitraat-oplossing te dialyseeren.

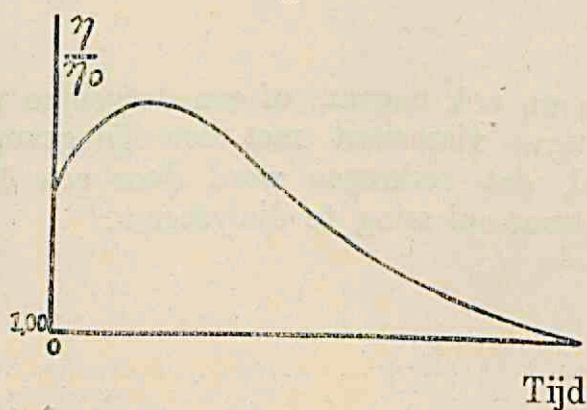
Tabel XVI.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd.
CeO₂-gehalte : 1.193 % ; sol bij 30° bewaard.

Sol bij 30° ; $t_0^{30^\circ} = 94.8$		
Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	127.6	1.346
1 dag	135.2	1.426
2 dagen	144.8	1.527
3 „	151.4	1.597
4 „	155.4	1.639
6 „	159.6	1.684
8 „	159.0	1.677
13 „	148.6	1.568
20 „	134.6	1.420
28 „	123.4	1.302
58 „	110.2	1.162

Ook in dit geval treft men weer hetzelfde verloop aan ; in figuur 3 geven wij het type van de relatieve viscositeit-tijd-

Fig. 3.



curve weer, zooals bij een uitgebreid materiaal gevonden werd, niettegenstaande allerlei variaties ¹⁾ aangebracht werden, zooals in het percentage van de ceri-ammoniumnitraatoplossing, waarvan uitgegaan werd, in den dialysetijd, en in het aantal malen waterverversching per dag. Tot nu toe werd bij de dialyse het water $2 \times$ daags ververscht; wij zullen één voorbeeld geven, waarbij dit $3 \times$ daags plaats had.

Tabel XVII.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd,
 $3 \times$ daags het water ververscht.

CeO₂-gehalte 1.144 %; sol bij 30° bewaard.

Sol bij 30° ; $t_0^{30^\circ} = 109.2$		
Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	142.4	1.304
1 dag	143.8	1.317
2 dagen	147.8	1.353
3 „	150.2	1.375
4 „	150.2	1.375
5 „	149.2	1.366
6 „	148.2	1.357
7 „	147.2	1.348
9 „	145.2	1.330
11 „	142.2	1.302
13 „	139.2	1.275
16 „	134.2	1.229
23 „	126.0	1.154
31 „	119.4	1.093
61 „	110.4	1.011

1) Alleen solen verkregen door 4 à 5 dagen dialyseeren van een 10%-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing gedroegen zich anders (zie pag. 69).

Bij gebruik van ander perkamentpapier ¹⁾ (0.10 mM. dik) voor het dialyseeren werd een sol verkregen, waarvan de viscositeit met den tijd op dezelfde wijze veranderde als die van de boven beschreven solen; dit moge uit de volgende tabel blijken.

Tabel XVIII.

Uitgegaan van een 10 %-ige ceri-amm.nitraatopl., gedurende 2 dagen bij 30° gedialyseerd, (perkamentpapier 0.10 mM. dik).
CeO₂-gehalte : 1.721 %; sol bij 30° bewaard.

Sol bij 30°; $t_0^{30} = 94.8$		
Tijdstip	t^{30}	Rel. visc.
na 10 min.	112.4	1.186
8 uur	118.0	1.245
1 dag	129.6	1.367
2 dagen	142.4	1.500
3 „	149.2	1.574
4 „	153.8	1.622
5 „	156.0	1.646
7 „	158.0	1.667
8 „	157.4	1.660
11 „	153.8	1.622
15 „	147.2	1.553
24 „	126.8	1.338
37 „	102.9	1.085

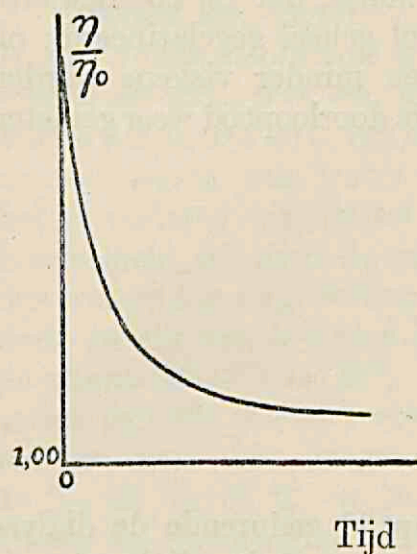
Uit al de voorgaande voorbeelden blijkt duidelijk, dat het veranderen van het sol niet zoo eenvoudig verloopt, als men uit het onderzoek van Fernau en Pauli ²⁾ zou besluiten.

1) In alle gevallen, waarbij over het perkamentpapier geen nadere opgave gedaan wordt, hebben wij 0.12 mM. dik papier gebruikt.

2) l.c. pag. 2.

Onder de verschillende solen, die wij viscosimetrisch onderzochten, werden slechts 2 solen aangetroffen, waarvan de relatieve viscositeit-tijd-curve overeenkwam met het type van Fernau en Pauli (figuur 4); in beide gevallen was uitgegaan van een 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing, die wij gedurende 4 dagen dialyseerden. Het resultaat was, dat een gedeelte van het sol op het perkamentpapier gelatineerde.

Fig. 4.



Nu hebben wij juist getracht voor onze viscosimetrische onderzoeken solen te bereiden, die niet reeds een gegelatineerde laag op het perkamentpapier vertoonden. Wij meenen dan ook niet gerechtigd te zijn het type van de curve volgens Fernau en Pauli als het algemeene geval te beschouwen.

Bij dialyseeren van een 10 %-ige oplossing gedurende 4 à 5 dagen verkregen wij ook wel solen, die al zoo ver gegelatineerd waren, dat viscositeitsmetingen onmogelijk waren.

Wij hebben de verandering van de viscositeit altijd nagegaan vanaf het tijdstip, dat wij het sol van den dialysator in het kolfje overbrachten. Het zou echter van belang zijn om de relatieve viscositeit ook gedurende de dialyse na te gaan, maar hieraan zijn praktische bezwaren verbonden, want niet alleen de doorlooptijd verandert dan voortdurend, maar ook de dichtheid, zoodat deze laatste grootheid strikt genomen ook bepaald zou moeten worden.

Wij hebben wel elke 24 uur den doorlooptijd gemeten van een 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing, die gedurende 4 dagen bij 30° gedialyseerd werd:

voor een 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatopl. is $\frac{t}{t_0} = 1.039$

na 1 dag dialyseeren werd gevonden : 1.058

na 2 dagen dialyseeren 1.249

na 3 dagen dialyseeren 2.330

na $3\frac{1}{2}$ dag dialyseeren trad reeds duidelijk gelatineering op,
na 4 dagen dialyseeren was de doorlooptijd niet meer te meten.

Wij brachten het sol over in een kolfje, dat bij 30° bewaard werd ; na eenige dagen was het sol geheel gegelatineerd ; na verloop van eenigen tijd werd een minder viskeus worden waargenomen, zoodat na 37 dagen de doorlooptijd weer gemeten kon worden :

na 37 dagen was $\frac{t}{t_0} = 7.776$ 1)

„ 39 „ 6.180

„ 45 „ 3.690

„ 53 „ 2.447

„ 64 „ 1.683

„ 88 „ 1.106

Uit de metingen van den doorlooptijd gedurende de dialyse mogen wij besluiten, dat eerst na den tweeden dialysedag de relatieve viscositeit sterk gaat toenemen, en de vorming van CeO_2 -sol pas goed plaats heeft.

Een volkomen verouderd sol heeft dezelfde eigenschappen als het vroeger beschreven warmtesol ; de relatieve viscositeit van dit laatste is ook weinig verschillend van 1.

1) Het sol was nu nog helder geel, maar naarmate de doorlooptijd afnam, werd de kleur meer bleek groengeel.

HOOFDSTUK XII.

INVLOED VAN WATER EN VAN ELECTROLYTEN OP HET VEROUDEREN VAN HET SOL.

A. *Invloed van water.*

In het vorige hoofdstuk is reeds gebleken, dat onze relatieve viscositeit-tijd-curve een andere gedaante heeft dan die van Fernau en Pauli. Wij hebben nu nagegaan, welken invloed de toevoeging van water in verschillende verhoudingen op het verouderen van het sol heeft. Na bereiding van een groote hoeveelheid sol werd de relatieve viscositeit direct gemeten; den volgenden dag werden verschillende solen daaruit bereid door in elk van 5 Jena-kolfjes 20 c.c. sol te pipetteeren (in de thermostaat van 30°), en nu verschillende hoeveelheden water van 30° toe te voegen, en wel zoo, dat de eindconcentraties van het toegevoegde water waren: resp. 5 %, 10 %, 25 %, 50 % en 75 %.

Direct na de menging bij 30° werden de doorlooptijden gemeten, en met dien van het oorspronkelijke sol vergeleken; de veranderingen van $\frac{\eta}{\eta_0}$ met den tijd geven wij in Tabel XIX

en figuur 5 weer. Wij hebben hierbij de dichtheden niet in rekening gebracht; voor het oorspronkelijke sol zelf bedroeg zij 1.0112. Het verloop van de curven zal dus hierdoor weinig verandering ondergaan.

Wij zien dus, dat 5 % water aan het sol toegevoegd weinig verandering in het verloop der curve teweegbrengt; voegt men 10 % toe, dan stijgt de viscositeit met den tijd nagenoeg niet meer; na 1 dag is zij reeds merkbaar gedaald. Bij toevoeging

Tabel XIX.

Uitgegaan van een 6%-ige eeri-amm.nitraatopl., gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd. CeO_2 -gehalte: 1.295; $\eta/\eta_0 = 1.567$. Na één dag water in verschillende verhoudingen toegevoegd, alle solen bij 30° bewaard; alle metingen bij 30° verricht.

Tijdstip	RELATIEVE VISCOSITEIT					
	Oorspr. sol	5% H_2O	10% H_2O	25% H_2O	50% H_2O	75% H_2O
0	1.567					
1 dag	1.615	1.577	1.541	1.445	1.295	1.150
2 dagen	1.644	1.603	1.502	1.338	1.190	1.103
4 „	1.566	1.471	1.372	1.259	1.116	1.068
6 „	1.361	1.320	1.279	1.196	1.089	1.048
8 „	1.279	1.251	1.220	1.161	1.074	1.042
11 „	1.190	1.170	1.155	1.119	1.055	1.035
18 „	1.091	1.082	1.070	1.056	1.030	1.015
30 „	1.024	1.021	1.018	1.014	1.011	1.007

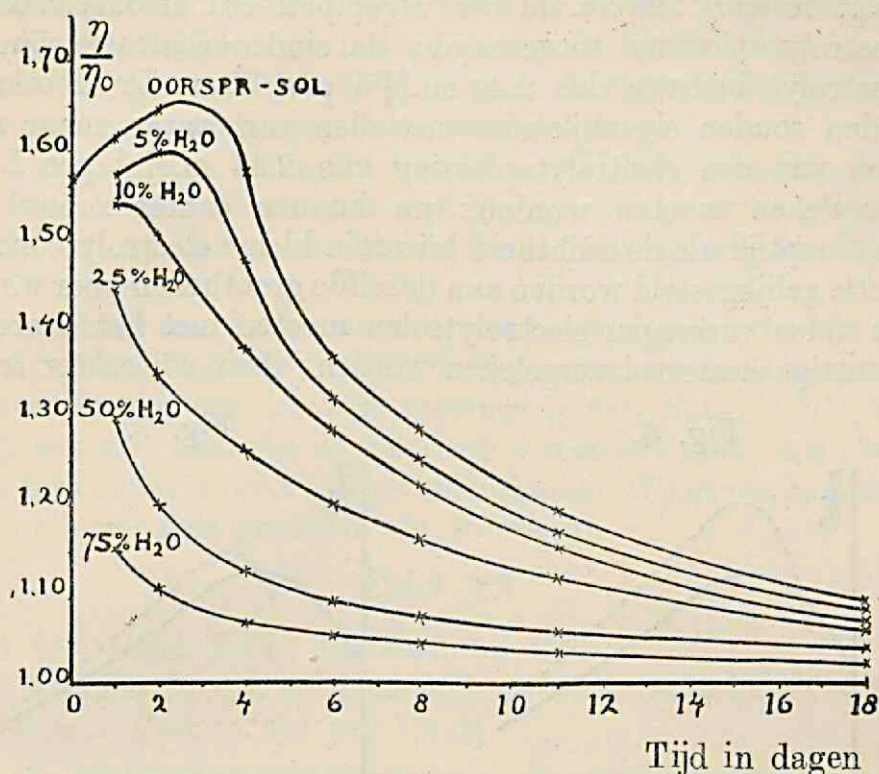


Fig. 5.

INVLOED VAN WATER IN VERSCHILLENDE VERHOUDINGEN.

van 25 % water en meer daalt de viscositeit sterk met den tijd, vooral gedurende den eersten dag, daarna heeft de daling steeds langzamer plaats.

B. Invloed van electrolyten.

Op pag. 7 werd het onderzoek van Fernau en Pauli over dezen invloed nader besproken. Wij hebben nu nagegaan, of wij een bevestiging van hun resultaat konden verkrijgen, niet alleen als wij electrolyt toevoegden, terwijl de viscositeit reeds met den tijd daalde (dus op het laatste deel van de curve), maar ook wanneer het eerste deel van de curve nog gold, en eveneens voor het maximum. Wij gingen hierbij steeds als

volgt te werk : 20 c.c. sol werd afgepipetteerd, en 0.5 c.c. 0.1 n. electrolytoplossing toegevoegd ; de eindconcentratie van de electrolyt bedroeg dus 2.44 m.Mol per Liter. De doorlooptijden zouden eigenlijk niet met dien van water, maar met dien van een electrolytoplossing van 2.44 m.Mol per Liter vergeleken moeten worden ; nu kunnen echter zoowel de doorlooptijd als de dichtheid bij zoo'n kleine electrolytconcentratie gelijkgesteld worden aan dezelfde grootheden voor water. De aldus verkregen electrolytsolen moeten met het overeenkomstige watersol vergeleken worden ; daar wij echter reeds

Fig. 6.

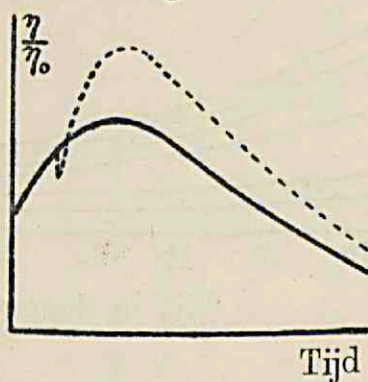


Fig. 7.

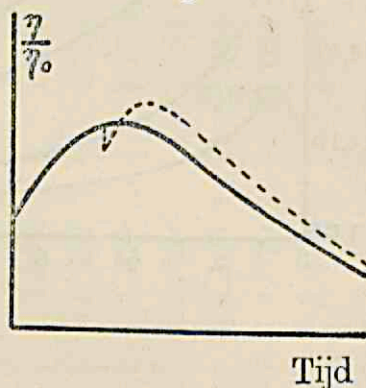
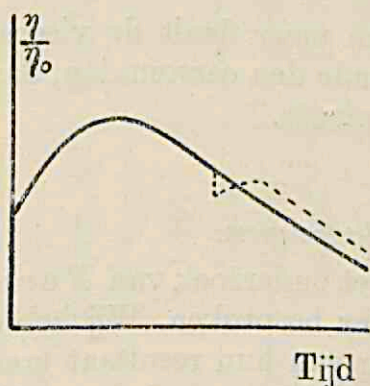


Fig. 8.



INVLOED VAN ELECTROLYTEN.

De volgetrokken curven gelden voor de oorspronkelijke solen, de gestippelde voor de electrolytsolen.

gezien hebben, dat 5 % water al weinig verandering in de viscositeit-tijd-curve teweeg brengt, is dit voor 2.44 % zeer zeker het geval. Wij hebben daarom de electrolytsolen direct met de oorspronkelijke solen vergeleken.

Als electrolyten hebben wij NaCl en NH_4NO_3 gebruikt, NaCl om ons resultaat met dat van Pauli te kunnen vergelijken, NH_4NO_3 , omdat dit een van de hydrolyseproducten bij de dialyse vormt.

De werking van beide electrolyten bleek dezelfde te zijn; in de figuren 6, 7 en 8 hebben wij de typen der curven aangegeven, die verkregen werden door toevoeging van NaCl of NH_4NO_3 aan een sol, waarvan de relatieve viscositeit resp. nog steeg, een maximum bereikt had, of reeds daalde. Wij geven hieronder van elk der drie gevallen één voorbeeld.

Tabel XX.

Sol van tabel XVI; bewaard bij 30°.

Na 3 dagen 20 c.c. sol gemengd met 0.5 c.c. 0.1 n. NH_4NO_3 (eindconc. 2.44 m.Mol per Liter).

Tijdstip	Relatieve viscositeit	
	Oorspr. sol	Sol + NH_4NO_3
na 10 min.	1.346	
1 dag	1.426	
2 dagen	1.526	
3 „	1.599	1.533
4 „	1.639	1.872
6 „	1.683	2.154
8 „	1.678	2.205
13 „	1.568	1.986
20 „	1.419	1.699
28 „	1.302	1.524
58 „	1.162	1.121

Na toevoeging van de NH_4NO_3 -oplossing werd de doorlooptijd direct gemeten, zij was dan veel sterker gedaald, dan men zou kunnen wijten aan de toevoeging van eenzelfde volumen water. Na de plotselinge daling begint de viscositeit (reeds na 1 uur) weer sterk te stijgen, bereikt echter ook een maximum (aanzienlijk hoger dan het maximum van het oorspronkelijke sol), om daarna eerst snel, dan langzamer te dalen; die daling heeft toch altijd nog sneller plaats dan bij het oorspronkelijke sol.

Tabel XXI.

Uitgegaan van een 10 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 2 dagen bij 30° gedialyseerd.
 CeO_2 -gehalte: 1.450 %; sol bij 30° bewaard,
na 6 dagen 20 c.c. sol gemengd met
0.5 c.c. 0.1 n. NaCl (eindconc. 2.44 m.Mol per L.)

Tijdstip	Relatieve viscositeit	
	Oorspr. sol	Sol + NaCl
na 10 min.	1.146	
1 dag	1.297	
2 dagen	1.374	
3 „	1.439	
5 „	1.483	
6 „	1.494	1.453
7 „	1.489	1.475
8 „	1.487	1.487
10 „	1.467	1.500
12 „	1.444	1.509
14 „	1.421	1.489
26 „	1.247	1.351
40 „	1.094	1.169
60 „	1.002	1.002

De relatieve viscositeit blijkt ook hier terstond snel te dalen, direct gevolgd door een betrekkelijk langzame stijging; het maximum komt even hoger dan bij het oorspronkelijke sol; de daling houdt meer gelijken tred met die bij het sol zelf.

Tabel XXII.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm.nitraatopl., gedurende 2 dagen bij 30° gedialyseerd.
 CeO_2 -gehalte: 1.243 %; sol bij 30° bewaard,
 na 11 dagen 20 c.c. sol gemengd met
 0.5 c.c. 0.1 n. NH_4NO_3 (eindconc. 2.44 m.Mol per L.)

Tijdstip	Relatieve viscositeit	
	Oorspr. sol	Sol + NH_4NO_3
na 10 min.	1.142	
1 dag	1.225	
2 dagen	1.324	
4 „	1.386	
5 „	1.386	
6 „	1.374	
9 „	1.333	
10 „	1.316	
11 „	1.302	1.261
12 „	1.287	1.279
13 „	1.271	1.289
14 „	1.256	1.284
17 „	1.224	1.259
20 „	1.203	1.233
23 „	1.181	1.217
53 „	1.014	1.023

Na de menging is de viscositeit weer merkbaar gedaald; zij stijgt nu echter weinig meer; vanaf het maximum loopt de viscositeit-tijd-curve bijna evenwijdig aan die voor het oorspronkelijke sol.

Evenals Fernau en Pauli vonden, werd ook in onze drie verschillende gevallen na toevoeging van de electrolytoplossing (eindconcentratie 2.44 m.Mol per Liter) een spontane daling der viscositeit waargenomen; alleen was die daling bij bovengenoemde schrijvers groter: zoo nam b.v. de viscositeit voor een bepaald sol van 1.5446 tot 1.4108 af; ook zij geven op, dat binnen één uur de viscositeit weer toeneemt; bij hen stijgt de viscositeit sterker dan in ons laatste geval.

Bij grootere electrolytconcentratie (reeds bij een eindconcentratie van 5 m.Mol NaCl per Liter) werd die eerste spontane daling niet meer waargenomen; de sterke gelatineering, die *direct* optrad, was hiervan de oorzaak; de viscositeit nam nu sterk toe met den tijd.

Daar een der hydrolyseproducten bij de dialyse NH_4NO_3 is, en een geringe hoeveelheid daarvan in het sol nog aanwezig kan zijn, hebben wij nagegaan, welke invloed op het verouderen uitgeoefend wordt, als wij de ceri-ammoniumnitraatoplossing niet tegen water, maar tegen een verdunde NH_4NO_3 -oplossing (1 m.Mol per L.) dialyseerden; wij zijn er dan zeker van, dat het sol NH_4NO_3 in een concentratie van minstens 1 m.Mol per Liter bevat.

De viscositeit-tijd-curve vertoonde hetzelfde type als bij een sol, verkregen door dialyse tegen water. Het resultaat geven wij hieronder weer.

Tabel XXIII.

Uitgegaan van een 6 %-ige ceri-amm.nitraatopl.
gedurende 3 dagen gedialyseerd bij 30° tegen
een NH_4NO_3 -opl. van 1 m.Mol per Liter.
 CeO_2 -gehalte : 1.265 % ; sol bij 30° bewaard.

Sol bij 30° ; $t_0^{30^\circ} = 109.2$		
Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	137.8	1.262
1 dag	145.6	1.333
2 dagen	153.2	1.403
3 „	159.0	1.456
4 „	162.8	1.491
5 „	163.6	1.498
6 „	162.4	1.487
7 „	160.6	1.471
10 „	151.8	1.390
15 „	139.4	1.277
40 „	115.4	1.057

HOOFDSTUK XIII.

INVLOED VAN ALKOHOL OP HET VEROUDEREN VAN HET SOL.

Op pag. 42 hebben wij reeds den invloed nagegaan van alkohol op een sol bij kamertemperatuur; wij zijn toen tot de conclusie gekomen, dat men een gemakkelijke vorming van alkoholgelen moest aannemen; het vooropgestelde denkbeeld, dat alkohol dehydrateerend zou werken, werd niet bevestigd gevonden. Wij hebben nu viscosimetrisch nagegaan, of bij kleinere alkoholconcentraties toch een dehydratatie geconstateerd kon worden. Voor de bereiding van die alkoholsolen werd, als volgt, te werk gegaan:

In een Jena-maatkolfje van 50 c.c. inhoud met nauwen hals werd een bepaald volumen 96 %-ige alkohol afgepipetteerd, in een thermostaat van 30° gebracht en met uitgekookt gedistilleerd water van 30° bijgevuld tot ± 24 c.c. vloeistof. Uit een pipet van 25 c.c. (met een capillaire punt volgens Stas), die omgeven was door een glazen mantel, waarin water uit een thermostaat gepompt werd, lieten wij nu 25 c.c. sol toevloeien. De temperatuur van het mantelwater bedroeg 30.2°. Aan het bovineinde van de pipet was een gummislangetje bevestigd, dat door een klemkraan kon worden afgesloten. Een fijne instelling op den streep was nu mogelijk door het gesloten slangetje min of meer te buigen. De pipet was op vrijen uitloop geijkt met uitgekookt gedistilleerd water. Na toevloeiing van het CeO_2 -sol werd door toevoeging van uitgekookt gedistilleerd water een ruwe instelling verkregen, de inhoud goed gemengd, en na 20 minuten staan in de thermostaat van 30° de fijne instelling op den streep met enkele druppels gedistilleerd water uit een ballonspuitflesch tot stand gebracht.

Het gewicht van het volumen alkohol werd steeds bepaald, daar wij naast de alkoholsolen ook de overeenkomstige alkohol-watermengsels bereid hebben; wij hebben ons daarom over-

tuigd steeds met hetzelfde gewicht alcohol te werken, als bij de bereiding der solen gebruikt werd.

Na de bereiding van de alkoholsolen en alcohol-watermengsels werden reeds dadelijk de doorlooptijden gemeten. De mengsels werden in uitgestoomde Jena-kolfjes van 100 c.c. overgeschonken, en bij 30° bewaard. De verandering van den doorlooptijd met den tijd werd weer nagegaan. Wij hebben de dichtheid van de bereide solen vergeleken met die der overeenkomstige alcohol-watermengsels; hierbij werd gebruik gemaakt van een pycnometer volgens Ostwald-Sprengel. Naast de bereide alkoholsolen werden ook het oorspronkelijke sol en een 50 % water-sol viscosimetrisch nagegaan; de CeO_2 -concentratie is bij de alkoholsolen en het 50 % water-sol gelijk.

De relatieve doorlooptijd van zoo'n alkoholsol werd nu niet verkregen door dien op den doorlooptijd voor water te betrekken, maar op dien voor het overeenkomstige alcohol-watermengsel bij 30°.

Wij hebben 2 proeven verricht; in de eerste werd de invloed van kleinere alcoholconcentraties (10 en 20 vol. proc. 96 % alcohol), bij de andere die van grootere alcoholconcentraties (30, 40 en 50 vol. proc. 96 %-ige alcohol) nagegaan. In beide gevallen werden solen gebruikt, door dialyse van 8 %-ige ceri-amm.nitraatoplossingen gedurende 3 dagen bij 30° verkregen.

I. *De invloed van kleinere alcoholconcentraties.*

De pycnometrische bepalingen leverden het volgende resultaat:

$$\left(\frac{d_s + w}{d_w}\right)_{30^\circ} = 1.0067 \text{ (voor 50\% H}_2\text{O-sol)}$$

$$\left(\frac{d_s + a_1 + w}{d_{a_1} + w}\right)_{30^\circ} = 1.0065 \text{ (} a_1 = 10 \text{ vol. proc. 96\%-ige alcohol).}$$

$$\left(\frac{d_s + a_2 + w}{d_{a_2} + w}\right)_{30^\circ} = 1.0071 \text{ (} a_2 = 20 \text{ vol. proc. 96\%-ige alcohol).}$$

Daar de gevonden waarden betrekkelijk weinig uiteenloopen, maken wij geen te groote fout door bij de relatieve viscositeitsmetingen van de dichtheden af te zien; wij hebben dit dan ook gedaan.

Het oorspronkelijk sol had direct na de dialyse een relatieve viscositeit van 1.713.

Tabel XXIV.

Uitgegaan van een 8 %-ige ceri-amm.nitraatopl., gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd.

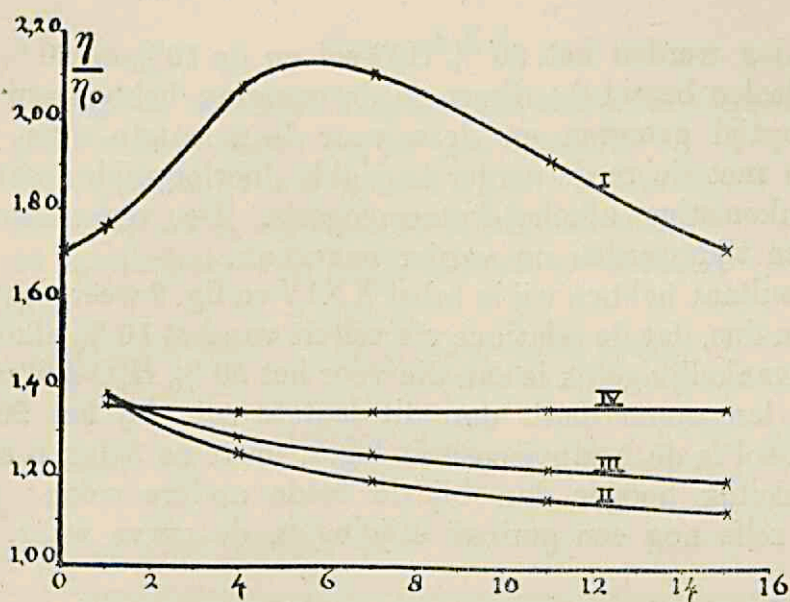
CeO₂-gehalte: 1.276 %; sol bij 30° bewaard, na 1 dag 50 % H₂O-sol, 10 %-alkoholsol en 20 %-alkoholsol bereid.

$$(t_o)^{30^\circ}_{\text{oorspr. sol}} = 88.4; (t_o)^{30^\circ}_{50\% \text{ H}_2\text{O-sol}} = 94.8.$$

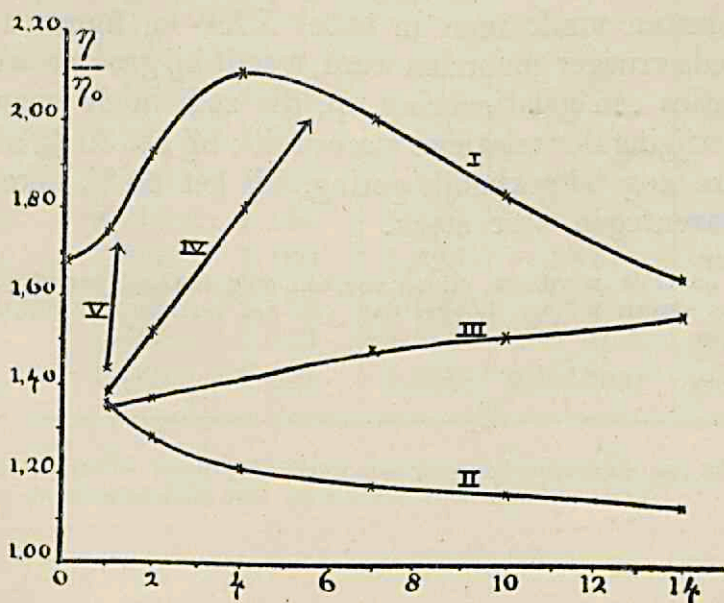
$$(t_o)^{30^\circ}_{10\% \text{ alk. sol}} = 114.4; (t_o)^{30^\circ}_{20\% \text{ alk. sol}} = 188.4.$$

Tijdstip	Relatieve viscositeit			
	Oorspr. sol	50% H ₂ O-sol	10% alk. sol	20% alk. sol
na 10 min.	1.713			
1 dag	1.778	1.384	1.385	1.364
4 dagen	2.088	1.250	1.287	1.344
7 „	2.106	1.200	1.250	1.343
11 „	1.912	1.160	1.224	1.359
15 „	1.706	1.131	1.198	1.356
25 „				1.322

Fig. 9 en 10. INVLOED VAN ALKOHOL.



Tijd in dagen
 I. Oorspronkelijk sol. III. 10% alcohol-sol.
 II. 50% H_2O -sol. IV. 20% alcohol-sol.



Tijd in dagen
 I. Oorspronkelijk sol. IV. 40% alcohol-sol.
 II. 50% H_2O -sol. V. 50% alcohol-sol.
 III. 30% alcohol-sol.

Na 1 dag werden het 50 % H_2O -sol en de 10%-en 20 %-ige alcohol-solen bereid ¹⁾; direct na de menging hebben wij den doorlooptijd gemeten en deze voor de 2 laatste solen vergeleken met de reeds eerder bepaalde doorlooptijden van de overeenkomstige alcohol-watermengsels. De veranderingen met den tijd werden nu verder nagegaan.

Het resultaat hebben wij in tabel XXIV en fig. 9 weergegeven. Wij zien dus, dat de relatieve viscositeit van het 10 % alcohol-sol aanvankelijk gelijk is aan die voor het 50 % H_2O -sol, maar daarna langzamer daalt dan dit laatste sol; bij het 20 %-alcohol-sol is de beginviscositeit lager, maar na 3 dagen reeds aanmerkelijk hoger dan bij de beide andere solen; men neemt zelfs nog een geringe stijging in de curve waar.

II. *De invloed van grootere alcoholconcentraties.*

Wij hebben hierbij van de dichtheden afgezien, en de relatieve viscositeiten alleen uit de doorlooptijden berekend.

De uitkomsten vindt men in tabel XXV en figuur 10.

Zooals reeds vroeger gevonden werd, treedt bij grootere alcoholconcentraties een gelatineering op, die zich in de curven uit door een stijging der relatieve viscositeit; bij het 30 % alcohol-sol is deze nog betrekkelijk gering, bij het 50 % alcohol-sol is zij daarentegen zeer sterk.

1) Ter contrôle werd na afloop nog een 50%- H_2O -sol bereid; de doorlooptijd was slechts 0.2 sec. hoger dan van het eerst bereide 50%- H_2O -sol.

Tabel XXV.

Uitgegaan van een 8 %-ige ceri-amm.nitraatopl.,
gedurende 3 dagen bij 30° gedialyseerd.

CeO₂-gehalte : 1.401 % ; sol bij 30° bewaard,

na 1 dag 50 %-H₂O-sol, 30 % alkohol-sol,

40 % alkohol-sol en 50 % alkohol-sol bereid.

$$(t_o)_{\text{oorspr. sol}}^{30^\circ} = 82.8 ; (t_o)_{50\% \text{ H}_2\text{O-sol}}^{30^\circ} = 94.8.$$

$$(t_o)_{30\% \text{ alk. sol}}^{30^\circ} = 178.6 ; (t_o)_{40\% \text{ alk.sol}}^{30^\circ} = 219.8 ;$$

$$(t_o)_{50\% \text{ alk. sol}}^{30^\circ} = 239.0.$$

Tijdstip	Relatieve viscositeit				
	Oorspr. sol	Sol + H ₂ O	30% alk.sol	40%alk.sol	50% alk.sol
na 10 min.	1.676				
1 dag	1.744	1.358 ¹⁾	1.346	1.378	1.483
2 dagen	1.923	1.281	1.368	1.520	2.897
4 „	2.116	1.207	1.418	1.800	9.025
7 „	2.010	1.184	1.490	2.210	niet meer
10 „	1.838	1.160	1.525	2.817	meetbaar
14 „	1.647	1.135	1.566	4.175	↓
25 „	1.365	1.076	1.653	niet meer	geheel ge-
39 „	1.169	1.040	1.650	meetbaar	gelatineerd

1) Ter controle werd na afloop der proeven nogmaals een 50% H₂O-sol bereid; de doorlooptijd was nu 0.4 seconde minder.

HOOFDSTUK XIV.

CONTINU DIALYSEEREN.

Bij alle vroeger beschreven dialyseproeven werd het buitenwater $2 \times$ daags ververscht (verbruik in 24 uur ± 550 c.c.) Wij hebben nu ook een serie proeven verricht, waarbij continu gedialyseerd werd (waterverbruik in 24 uur 6 Liter), en nagegaan welken invloed dit op de ontstane solen uitoefende. In figuur 11 is het daarbij gebruikte toestel schematisch weergegeven. Hierin stellen A en B kristalliseerschalen voor; A staat op een glazen plaat in de thermostaat T van 30° ; bij B is in het midden van den bodem een kleine opening O; de dialysator D, aanvankelijk met een ceri-ammoniumnitraatoplossing, staat in de kristalliseerschaal B. Uit een uitgestoomde 6 Liter Jena-kolf K laat men door een omgebogen capillaire buis C gedistilleerd water in de buitenste kristalliseerschaal A druppelen (gem. stroomsnelheid ± 4 c.c. per minuut). Door de opening O treedt het water uit A in B, en door een speciale inrichting wordt voor constant niveau gezorgd, zoodat het water in de kristalliseerschalen even hoog staat als de vloeistof in den dialysator. Op 3 plaatsen op onderling gelijken afstand wordt de vloeistof even onder het niveau in B overgeheveld, en met behulp van een omgekeerde Büchner-trechter Bt met passende caoutchouckurk naar de inrichting voor constant niveau geleid. Op deze wijze wordt steeds versch aangevoerd water langs het perkamentmembraan geleid en worden de doorgelaten hydrolyseproducten afgevoerd.

De volgende resultaten werden verkregen:

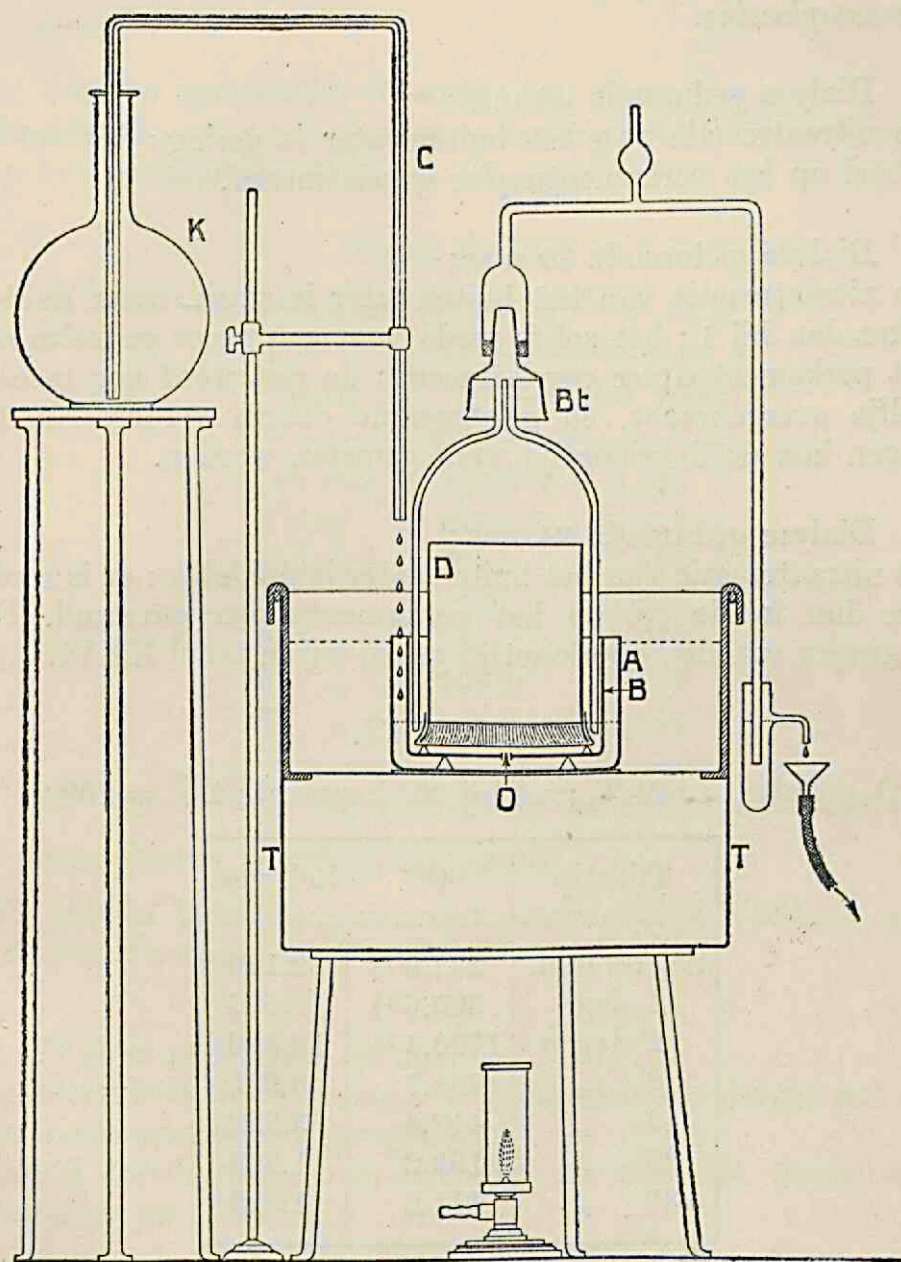


Fig. 11. INRICHTING VOOR CONTINU DIALYSEEREN.

A. *Continu dialyseeren van een 10 %-ige ceri-ammonium-nitraatoplossing.*

1. Dialyse gedurende 48 uur :

De nitraatreactie van het buitenwater is gering ; het sol is geheel op het perkamentpapier gegelatineerd.

2. Dialyse gedurende 30 uur :

De nitraatreactie van het buitenwater is zwak, maar duidelijker dan bij 1 ; het sol is reeds voor een groot gedeelte op het perkamentpapier gegelatineerd ; de rest werd nog in een kolfje overgebracht, en gelatineerde daarin verder. Na 14 dagen kon de doorlooptijd weer gemeten worden.

3. Dialyse gedurende 24 uur :

De nitraatreactie van het buitenwater is duidelijk ; er is reeds een dun laagje gel op het perkamentpapier gevormd. De metingen van den doorlooptijd geven wij in tabel XXVI.

Tabel XXVI.

CeO₂-gehalte : 1.624 % ; sol bij 30° bewaard ; $t_{30}^{\circ} = 109.2$.

Tijdstip	t_{30}°	Rel. visc.
na 10 min.	237.6 ¹⁾	2.176
1 dag	390.6 ¹⁾	3.577
2 dagen	1790.4 ¹⁾	16.396
9 „	754.7	6.911
13 „	417.4	3.822
25 „	193.2	1.769
38 „	111.2	1.018

Voor het continu dialyseeren blijkt het dus niet geschikt te zijn uit te gaan van 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossingen.

1) Geen goede dubbelbepalingen mogelijk, daar het sol te sterk gelatineerde.

B. *Continu dialyseeren van een 6 %-ige ceri-ammonium-nitraatoplossing.*

1. Dialyse gedurende 48 uur.

De nitraatreactie was gering; er bevond zich een laagje gel op het perkamentpapier.

Tabel XXVII.

CeO_2 -gehalte : 1.190 ; $t_0^{30^\circ} = 94.8$.

Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	319.0 ¹⁾	3.373
1 dag	222.4 ¹⁾	2.346
2 dagen	208.5	2.196
5 „	172.6	1.821
12 „	119.2	1.257
16 „	109.4	1.154
28 „	98.8	1.042

Voor al den eersten dag neemt men een sterke afneming van $\frac{\eta}{\eta_0}$ waar, daarna wordt zij langzamer.

Wij hebben hier een geval, dat overeenkomst vertoont met dat van Fernau en Pauli.

2. Dialyse gedurende 36 uur.

De nitraatreactie is gering; er heeft zich een laagje gel op het perkamentpapier gevormd.

Hierbij treedt weer overeenkomst op met het geval van Fernau en Pauli.

1) Geen goede dubbelbepalingen mogelijk door sterke vermindering van den doorlooptijd.

Tabel XXVIII.

CeO₂-gehalte : 1.265 % ; $t_0^{30^\circ} = 94.8$.

Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	211.2 ¹⁾	2.228
1 dag	161.4	1.625
3 dagen	140.0	1.477
10 „	115.8	1.222
14 „	107.8	1.137
26 „	98.2	1.036

3. Dialyse gedurende 24 uur.

De nitraatreactie is vrij duidelijk ; er bevindt zich geen laagje op het perkamentpapier.

De volgende tabel geeft een overzicht van de viscositeitsmetingen :

Tabel XXIX.

CeO₂-gehalte 1.314 % ; $t_0^{30^\circ} = 94.8$.

Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	132.0	1.209
1 dag	135.6	1.242
2 dagen	141.4	1.295
3 „	143.7	1.316
4 „	142.4	1.304
7 „	133.0	1.218
14 „	120.8	1.106
18 „	116.4	1.066
30 „	110.4	1.011

1) Geen goede dubbelbepalingen mogelijk door sterke afneming van den doorlooptijd.

Hierbij wordt een stijging van de relatieve viscositeit gedurende de eerste dagen waargenomen; na het bereiken van een maximum treedt een daling op. Wij hebben hier dus overeenkomst met het door ons vroeger gevonden algemeene geval, maar de nitraatreactie is nog te sterk. Daarom hebben wij nu ook een dialyse gedurende 30 uur ingezet.

4. Dialyse gedurende 30 uur.

De nitraatreactie is gering; op het perkamentpapier is niets gegelatineerd. Wij zijn hier dus in een gunstige conditie. De viscositeitsmetingen leverden het volgende resultaat:

Tabel XXX.

CeO_2 -gehalte : 1.295 ; $t_0^{30^\circ} = 109.2$.

Tijdstip	t^{30°	Rel. visc.
na 10 min.	170.5	1.561
1 dag	178.2	1.632
2 dagen	184.6	1.690
4 „	192.0	1.758
5 „	191.8	1.756
6 „	190.2	1.742
8 „	179.4	1.643
10 „	169.0	1.548
12 „	160.6	1.471
20 „	136.1	1.246
36 „	111.3	1.021

Ook in dit geval is dus overeenkomst met het vroeger gevonden algemeene geval.

Daar wij hier in een gunstige conditie zijn, hebben wij deze proef herhaald om de reproduceerbaarheid na te gaan. Het resultaat wordt in tabel XXXI weergegeven.

Tabel XXXI.

CeO_2 -gehalte : 1.284 % ; $t_o^{30^\circ} = 94.8$.

Tijdstip	$t_o^{30^\circ}$	Rel. visc.
na 10 min.	153.8	1.622
1 dag	160.6	1.694
2 dagen	165.9	1.750
4 „	173.0	1.825
5 „	174.1	1.837
6 „	172.8	1.823
8 „	164.0	1.730
10 „	155.6	1.641
12 „	147.7	1.558
20 „	123.4	1.302
36 „	98.0	1.034

Gezien de groote schommelingen, die wij bij het niet-continu dialyseeren waarnamen, mogen wij de reproduceerbaarheid hier vrij goed noemen.

THEORETISCH GEDEELTE.

HOOFDSTUK XV

BESPREKING DER RESULTATEN.

Na mededeeling van al onze uitkomsten kunnen wij er toe overgaan deze aan een nadere beschouwing te onderwerpen. De bereiding van het sol (door dialyse) zal het eerst besproken worden, vervolgens het verouderen van het sol en ten slotte de verschillende invloeden, die wij op het sol uitgeoefend hebben.

1. *Wat gebeurt er tijdens de dialyse?*

Bij de hydrolyse-dialyse van het ceri-ammoniumnitraat spelen vier factoren een rol:

- 1°. het uittreden van het moleculair-opgeloste dubbelzout,
- 2°. de hydrolyse van het zout,
- 3°. het wegvoeren van de hydrolyseproducten HNO_3 en NH_4NO_3 ,
- 4°. de vorming van het CeO_2 -sol.

Werkt men met een goed doorlaatbaar membraan (collodium-membraan of dun perkamentpapier), dan kan reeds een groot deel van het dubbelzout naar buiten getreden zijn, voordat de hydrolyse merkbaar voortgeschreden is; men krijgt daardoor een sol met een klein CeO_2 -gehalte. (Vgl. pag. 19; dit moet ook de oorzaak zijn, waarom Pauli en Fernau voor hun solen een lager CeO_2 -gehalte vinden dan wij in ons geval bij gebruik van 0.12 of 0.10 m.M. dik perkamentpapier, wanneer ook van een 10 %-ige ceri-ammoniumnitraatoplossing uitgegaan werd).

In Hoofdstuk II hebben wij gezien, dat de cerizouten in verdunde oplossing gemakkelijk hydrolytisch gesplitst worden; in dit geval ontstaan daarbij HNO_3 , CeO_2 en NH_4NO_3 . Dat

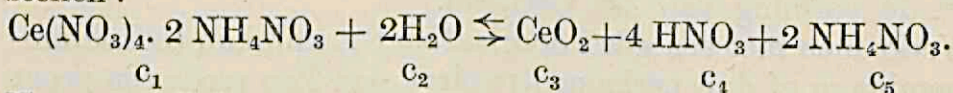
de hydrolyse door HNO_3 tegengehouden wordt, moge uit het volgende blijken :

1°. een ceri-ammoniumnitraatoplossing, waaraan HNO_3 toegevoegd werd, bleef oranje-geel gekleurd ; zonder HNO_3 werd zij met den tijd steeds lichter van kleur, omdat de hydrolyseproducten niet zoo donker gekleurd zijn.

2°. door een 10 %-ige ceri-amm.nitraatoplossing niet tegen water te dialyseeren, maar tegen een 0.3636 n. HNO_3 -oplossing (overeenkomende met de maximale hoeveelheid HNO_3 , die bij de hydrolyse ontstaan kan), was na 2 dagen de gele kleur van de vloeistof in den dialysator verdwenen. De hydrolyse werd door het HNO_3 tegengehouden ; het moleculair-opgeloste dubbelzout kon nu gemakkelijk naar buiten treden ; daar de buitenvloeistof $2 \times$ daags ververscht werd, zal de vloeistof in den dialysator ten slotte grootendeels uit een HNO_3 -oplossing bestaan hebben.

Bij de dialyse moeten wij twee snelheden onderscheiden, n.l. de snelheid, waarmee de hydrolyse plaats heeft, en die, met welke de hydrolyseproducten afgevoerd worden. Wij nemen aan, dat de eerste snelheid grooter is dan de tweede, wanneer de hydrolyse tenminste reeds een eind voortgeschreden is.

De hydrolyse kunnen wij door de volgende vergelijking voorstellen :



Noemen wij de concentraties resp. c_1 , c_2 , c_3 , c_4 en c_5 , dan is :

$$K = \frac{c_3 \times c_4^4 \times c_5^2}{c_1 \times c_2^2} \quad (1)$$

Hierin zijn c_2 en c_3 als constant te beschouwen, zoodat zij onder K gebracht kunnen worden ; verg. (1) gaat daardoor over in :

$$K_1 = \frac{c_4^4 \times c_5^2}{c_1}$$

Door het wegvoeren der hydrolyseproducten HNO_3 en NH_4NO_3

worden de concentraties c_4 en c_5 kleiner ; volgens het bovenstaande moet dit een sterke vermindering van de concentratie c_1 ten gevolge hebben, dus wordt er steeds meer dubbelzout ontleed, en, daar het Ce bij de hydrolyse in het kolloïde systeem CeO_2 overgaat, worden op den duur geen Ce-ionen meer door het membraan doorgelaten.

De weggevoerde hydrolyseproducten HNO_3 en NH_4NO_3 oefenen een zeer verschillende werking op het sol uit ; zelfs in kleine concentraties tracht HNO_3 het gelatineeren van het sol tegen te gaan (verg. pag. 30 ; om dit aan te duiden hebben wij altijd van *peptiseeren* gesproken ; men zou dus hier van HNO_3 als *peptisator* in de beteekenis van *de-gelatinator* kunnen spreken). Zooals wij in hoofdstuk V gezien hebben, bevorderen neutrale zouten juist de gelatineering, zoodat de tegenwoordigheid van NH_4NO_3 in den dialysator misschien oorzaak is van het toenemen der relatieve viscositeit tijdens de dialyse (verg. pag. 69). Toch lijkt ons een andere factor nog een grootere rol te spelen, hetgeen wij door de volgende overweging aannemelijk kunnen maken.

Na een paar dagen dialyseeren begint de nitraatreactie van het buitenwater gering te worden ; hoogstwaarschijnlijk zullen dus de electrolyt-hydrolyseproducten nog slechts in geringe hoeveelheden aanwezig zijn. Vroeger (pag. 78) hebben wij gevonden, dat de dialyse tegen een verdunde NH_4NO_3 -oplossing (van 1 m.Mol per L.) en die tegen gedistilleerd water solen met overeenkomstige viscositeit-tijd-curven opleveren. Kleine hoeveelheden NH_4NO_3 hebben dus blijkbaar niet zoo'n grooten invloed ; kleine hoeveelheden HNO_3 ¹⁾ daarentegen wel. Men kan zich voorstellen, dat een zeker gehalte aan HNO_3 noodig is, om de gelatineering nog tegen te houden ; heeft

1) Waarschijnlijk is een bepaalde H-ionenconcentratie noodig voor de stabiliteit van het sol ; voor enkele solen hebben wij met methyloranje als indicator de p_H bepaald ; zoo werd gevonden :

voor een sol gedurende 2 dagen gedialyseerd was	p_H	3.8
„ „ „ „ 2½ dag „ „ „	4.1	
„ „ „ „ 3 dagen „ „ „	4.3	

men de dialyse zoo lang voortgezet, dat het sol minder HNO_3 bevat, dan kan het gaan gelatineeren.

De combinatie van deze twee factoren zal in ieder geval wel de oorzaak zijn van het toenemen der relatieve viscositeit, nadat zich een voldoende hoeveelheid sol gevormd heeft.

Was de invloed van het NH_4NO_3 het grootst, dan zou men niet kunnen inzien, waarom het sol, dat voor een deel toch ook reeds gedurende de eerste dagen gevormd zal zijn, niet direct gelatineert door de dan nog betrekkelijk groote hoeveelheid aanwezig NH_4NO_3 .

Wij kunnen nu ook een verklaring geven voor het waargenomen feit, dat de dialyse tegen een 0.1818 n. NH_4NO_3 -oplossing (deze normaliteit komt overeen met de NH_4NO_3 -concentratie in een 10 %-ige ceri-amm.nitraatoplossing, waarvan uitgegaan werd) reeds na 1 dag een volkomen gegelatineerd sol opleverde. Het NH_4NO_3 is niet in staat de hydrolyse van het cerinitraat tegen te gaan; er wordt dus sol gevormd, hetwelk door de groote overmaat NH_4NO_3 spoedig gelatineert; er werken hier dan ook 2 factoren in sterke mate samen om de gelatineering te bevorderen, n.l. het wegvoeren van het HNO_3 en de aanwezigheid van een groote hoeveelheid NH_4NO_3 .

Waarom onderscheiden zich nu onze solen van die van Fernau en Pauli? Bij de bereiding heeft de diffusie bij ons minder snel plaats, waardoor volgens het bovenstaande een sol met grooter CeO_2 -gehalte verkregen wordt. Bij de genoemde onderzoekers zal binnen den dialysator een grooter verschil bestaan tusschen de vloeistoflaag, die onmiddellijk aan het perkamentpapier grenst, en de verder verwijderde vloeistoflagen; door het gemakkelijke diffundeeren kan die eerste laag reeds zoo weinig hydrolyseproducten bevatten, dat het HNO_3 -gehalte lager is dan dat, waarbij de gelatineering nog juist tegengehouden wordt; vandaar dat die eerste laag werkelijk gelatineert. De bovenstaande vloeistof is echter nog rijker aan HNO_3 en gelatineert daarom niet tegelijkertijd. Wordt de dialyse nog langer voortgezet, dan diffundeeren de electrolyten door het gel naar het buitenwater, waardoor dus

ook in de aangrenzende laag weer een tekort aan HNO_3 ontstaat, gepaard gaande met een gelatineering van die laag; hoe langer de dialyse voortgezet wordt, des te grooter zal de op het perkamentpapier gegelatineerde laag zijn; op den duur zou de geheele vloeistofmassa gelatineeren ¹⁾.

Bij onze proeven had de diffusie der hydrolyseproducten door het membraan langzamer plaats; haar snelheid zal niet zoo'n groot verschil maken met die van de diffusie in de dialyse-vloeistof zelf als bij het boven omschreven geval. Wordt de dialyse niet te lang voortgezet, dan neemt men geen gegelatineerde laag op het perkamentpapier waar, terwijl bij langer dialyseeren door een tekort aan HNO_3 niet zoozeer alleen de aan het perkamentpapier grenzende laag, maar veel eerder dan in het geval van Fernau en Pauli de geheele vloeistofmassa zal gelatineeren.

Fernau en Pauli schenken de bovenstaande vloeistof van de gegelatineerde laag af; het aldus verkregen sol bevat voldoende HNO_3 om niet alleen de gelatineering te beletten, maar ook het sol nog te *peptiseeren*: direct na het overbrengen van het sol in een kolfje namen zij een hooge viscositeit waar, die vooral den eersten dag sterk afnam. Deze snelle vermindering der viscositeit wordt gevolgd door een langzame afnemng, die aan een dehydratatie der deeltjes toegeschreven moet worden.

Bij onze proeven zal het HNO_3 -gehalte van het sol waarschijnlijk kleiner geweest zijn: wij gingen meestal van minder geconcentreerde solen uit, en zorgden er zooveel mogelijk voor, dat geen gelvorming op het membraan plaats had; de electrolyten kunnen nu veel gemakkelijker naar de buitenvloeistof diffundeeren dan door een gellaag heen. Door een

1) Het feit, dat Fernau en Pauli (zie pag. 8) na 4 dagen dialyseeren een sol verkregen met hoogere viscositeit dan na 6 dagen dialyse verkregen sol, hebben wij niet kunnen verklaren; trouwens uit een latere, particuliere mededeeling van Prof. Pauli blijkt, dat hij voor de bereiding van het sol een dialysetijd van 2 dagen voldoende oordeelt, daar men anders sterk gelatineerende solen verkrijgt.

klein tekort aan HNO_3 begint de viscositeit reeds na een paar dagen in den dialysator tamelijk sterk toe te nemen. Wordt het sol nu overgebracht in een kolfje, dan zal dat streven zich nog doen gelden, maar toch krijgt langzamerhand de dehydratatie der deeltjes weer de overhand. Nadat de viscositeit eerst tot een maximum toeneemt, neemt zij na eenige dagen langzaam af en nadert op den duur de waarde 1.

Het continu dialyseeren van 6 %-ige ceri-amm.nitraatoplossingen heeft er veel toe bijgedragen om ons te brengen tot bovenstaande zienswijze omtrent de kwestie, waarom onze solen zich anders gedroegen dan die van meer genoemde schrijvers.

Door gedurende 30 uur continu te dialyseeren bij 30° werd een sol verkregen, waarvan de viscositeit-tijd-curve overeenkwam met de door ons algemeen gevonden curve; de nitraatreactie was gering, en op het perkamentpapier werd geen gegelatineerde laag waargenomen.

Door langer (36 uur) te dialyseeren werd een sol verkregen, waarvan de viscositeit-tijd-curve overeenkwam met die van de solen van Fernau en Pauli (in hun geval werden de hydrolyseproducten sneller afgevoerd); er had zich nu ook een gegelatineerde laag op het perkamentpapier gevormd. Hoe langer de dialyse duurde, hoe hoger de direct na het afschenken van het sol gemeten viscositeit.

Wij hebben tot nu toe alleen de gevallen beschouwd, waarbij de dialyse, het bewaren van het sol, en de viscositeitsmetingen bij 30° geschieden.

Bij lagere temperatuur (kamertemperatuur) treedt de dehydratatie der deeltjes op den achtergrond; na eenige weken is het sol meestal geheel gegelatineerd zonder meer merkbaar te veranderen.

Bij hogere temperatuur treedt de dehydratatie der deeltjes juist meer op den voorgrond, zoodat b.v. een sol, bij $37^\circ.5$. gedialyseerd, reeds dadelijk een viscositeit van circa 1 heeft

2. *Het verouderen van het sol.*

Zooals wij zoo juist gezien hebben, neemt de viscositeit onder het dialyseeren toe; dit kan zelfs zoo ver voortgaan, dat een vast gel ontstaat. Verschillende omstandigheden, als de concentratie van de ceri-amm.nitraatoplossing, waarvan uitgegaan werd, de dialyseduur en de temperatuur, oefenen hierop een grooten invloed uit. In statu nascendi moeten de soldeeltjes een hydratatievermogen bezitten; het gelatineeren is dan op te vatten als het vormen van grootere aggregaten van die gehydrateerde deeltjes. Bij onze viscosimetrische proeven hebben wij de omstandigheden zoo ingericht, dat ook een andere neiging, n.l. de dehydratie der deeltjes (blijkend uit een langzame afneming der viscositeit) duidelijk te voorschijn trad, waardoor de viscositeit-tijd-curve na het bereiken van een maximum ging dalen, tot de viscositeit na een paar maanden de waarde 1 bereikte. Wij hebben niet kunnen uitmaken, wat de oorzaak is van de dehydratie der deeltjes met den tijd; wel werd geconstateerd, dat de temperatuur bij dit proces een groote rol speelt. Door een sol $\frac{1}{2}$ uur op 100° te verhitten is een geheel verouderd sol (met een viscositeit ± 1) ontstaan.

Zoo'n verouderd sol is werkelijk nog een kolloide oplossing: wanneer wij een dergelijk sol gedurende 30 uur dialyseerden (waarbij het buitenwater $3 \times$ ververscht werd), bleek het CeO_2 -gehalte vóór en na de dialyse hetzelfde; aan het sol konden bovendien nog scherpe grenswaarden bepaald worden (pag. 39 en 40). Had men met een ware oplossing te doen, dan zouden beide feiten onmogelijk zijn.

Het verouderde sol is dus nog kolloid, en wel een zeer eigenaardig tusschengeval tusschen de hydrophobe en hydrophile solen: het is volkomen gedehydrateerd blijkens zijn viscositeit en levert toch een lyotrope reeks voor zijn uitvlokkingswaarden, maar ook de valentie van het tegengesteld geladen ion doet zich in zeer sterke mate gelden. Voor zoover ons bekend is, is een dergelijk sol een unicum in de kolloidchemie.

3. *Invloed van water.*

Zooals wij uit tabel XIX en figuur 5 gezien hebben, blijft de neiging tot gelatineering nog bestaan, wanneer 5 % water aan het CeO_2 -sol toegevoegd wordt; 10 % H_2O veroorzaakt reeds na één dag een merkbare daling der viscositeit-tijd-curve, niet alleen is hier de gelatineering tot stilstand gebracht, maar zelfs heeft de dehydratatie bijna terstond de overhand; 25 % water en meer veroorzaken een onmiddellijke, sterke daling der curve.

Gaan wij nu na, wat er verandert door het toevoegen van water. De concentratie van de intermicellaire vloeistof wordt verminderd, en de afstand van de soldeeltjes wordt vergroot. Dit laatste feit lijkt ons bij het toevoegen van kleine hoeveelheden water (5 à 10 %) de voornaamste factor te zijn. Wij moeten dan aannemen, dat de soldeeltjes op een bepaalden afstand van elkaar gebracht moeten worden om de neiging tot aggregatie, die het oorspronkelijke sol bezit, te doen ophouden; in het onderzochte geval bleek $\pm 10\%$ H_2O in staat te zijn om dit juist te bewerkstelligen, de neiging tot dehydratatie, die reeds in het oorspronkelijke sol aanwezig was, maar nog eerst door het hydratatievermogen overvleugeld werd, komt nu in de curve tot uiting. Bij toevoegingen van meer water wordt de afstand der deeltjes nog groter, en treedt de dehydratatie in nog sterkere mate naar voren.

4. *Invloed van electrolyten.*

Wat de invloed van electrolyten betreft, gaan wij grootendeels mee met de opvatting van F e r n a u en P a u l i. Bij kleine electrolytconcentraties neemt men een spontane vermindering der viscositeit waar, die op een ontlasting der deeltjes berust. Door v o n S m o l u c h o w s k i¹⁾ is n.l. voor suspensoiden theoretisch afgeleid, dat de viscositeit van een geladen sol groter is dan van een ontladen. Dit opheffen van het z.g. *quasi-viskeuze effect* is alleen bij kleine electrolytconcen-

1) M. von Smoluchowski, Kolloid Z. **18**, 190 (1916).

traties waarneembaar, bij groote concentraties ontsnapt zij door sterke gelatineering aan de waarneming. In het eerste geval wordt de spontane daling der viscositeit door een toename gevolgd; deze laat zich het beste verklaren door aan te nemen, dat de nu ontladen, waterrijke deeltjes samenballen; toch is het niet goed in te zien, waarom na enkele dagen de dehydratie der deeltjes toch weer de overhand krijgt.

5. *De synaerese.*

Een gel, ontstaan door toevoeging van electrolyten aan een sol, vertoont na eenigen tijd een sterke synaerese; een uit zich zelf gegelatineerd sol synaeretiseert niet, bij kamertemperatuur blijft het onveranderd, bij 30° wordt het op den duur minder gelatineus, hetgeen toe te schrijven is aan de dehydratie der deeltjes.

Bij de synaerese treedt verlies van hydratatiewater op, waarna een uitvlokking van de gedehydrateerde deeltjes plaats heeft; om dit te bewerken is natuurlijk een zekere hoeveelheid electrolyt noodig.

6. *De zelfpeptisatie.*

Waarschijnlijk kan dit eigenaardige gedrag aldus verklaard worden: het op het gel geschonken sol bevat nog zooveel *peptiseerend* HNO_3 , hetwelk door het gel diffundeert, dat een terugkeer van den geltoestand in den soltoestand veroorzaakt wordt; een argument, dat hiervoor pleit, is het feit, dat een gel, waarop verdund HNO_3 geschonken werd, na korten tijd weer dun vloeibaar werd. Onder de ongunstige omstandigheid van een lage temperatuur (kamertemperatuur) werd de mechanisch nog niet verklaarde dehydratie der deeltjes overwonnen door de gelatineerende werking van nog aanwezig NH_4NO_3 , zoodat het ontstane sol na eenigen tijd toch weer in den geltoestand overging; hadden wij het sol echter bij 30° bewaard, dan zou de dehydratie der deeltjes wel merkbaar geweest zijn.

HOOFDSTUK XVI.

VERGELIJKING MET ANDERE OXYD- EN HYDROXYDSOLEN, VOORAL MET DIE VAN VERWANTE ELEMENTEN.

De oxyd- en hydroxydsolen zijn over het algemeen geen zuiver hydrophobe solen meer ; er komt dan ook een zeer duidelijke overgang naar de hydrophile solen voor den dag. Dit moge uit de volgende feiten blijken.

1. Onder het ultramicroscop kan men meestal moeilijk enkele deeltjes onderscheiden. De deeltjes zijn omgeven door grootere of kleinere watermantels, waardoor het verschil in brekingsvermogen tusschen gedispergeerde stof en dispersiemiddel gering is.
2. De viscositeit is meestal aanmerkelijk groter dan die van het dispersiemiddel, en ook groter dan men met behulp van de formule van Einstein berekent ; deze formule luidt :

$$\eta_s = \eta_o \left(1 + \frac{5}{2} \varphi \right)$$

waarin η_s de viscositeit van het te onderzoeken systeem voorstelt, η_o de viscositeit van het dispersiemiddel, en φ het volumen van de deeltjes, als fractie van het totale volumen.

Deze formule geldt alleen, als de gedispergeerde stof uit bolvormige, onsamendrukbare en ongeladen deeltjes bestaat. Wanneer men de relatieve viscositeit berekent als voor nietgehydrateerde, gedispergeerde deeltjes, komt men tot zeer hoge waarden.

1) Ann. Phys. **19**, 289 (1906) ; **34**, 591 (1911).

3. Bij solen van hetzelfde hydroxyd, maar volgens andere methoden bereid, treden dikwijls groote verschillen der deeltjes op. Zoo bevatten de solen, die door dialyse verkregen zijn ¹⁾, over het algemeen meer waterrijke deeltjes dan de solen, die men door peptiseeren van neergeslagen vlokken in de warmte bereidt ²⁾. Terwijl de laatste meestal troebel, opalesceerend zijn, zijn de door dialyse verkregen solen veel helderder; het verschil in brekingsvermogen tusschen gedispergeerde deeltjes en dispersiemiddel is daar veel geringer. Typisch verschillende solen treffen wij niet aan bij de meer hydrophobe hydroxydsolen, zooals die van Al_2O_3 en van Fe_2O_3 , maar wel bij de meer hydrophile; zoo kent men heldere en melkachtig-troebele solen van SnO_2 , ZrO_2 , ThO_2 en TiO_2 . Wij komen hier dadelijk op terug.

Zien wij dus aan den eenen kant een groote overeenkomst met de hydrophile solen, zoo stemmen toch de meer positieve solen van Al_2O_3 , Fe_2O_3 , enz. in hun stabiliteitscondities weer sterk met de hydrophobe solen overeen. De negatieve oxydsolen, zooals het SiO_2 -sol hebben echter geheel het karakter van de hydrophile solen. Tusschen deze twee uitersten liggen tal van hydroxyd-solen in; het CeO_2 -sol moet ook hiertoe gerekend worden. Overeenkomst met het SiO_2 -sol is het gemakkelijke gelatineeren gedurende de dialyse en het feit, dat bij beide de gelatineering door electrolyten bevorderd wordt. Overeenkomst met het Al_2O_3 -sol is, dat bij de gelatineeringswaarden de valentie van het anion een duidelijke rol speelt; met het Fe_2O_3 -sol bestaat de overeenstemming daarin, dat wij bij de uitvlokkingswaarden voor het warmtesol ook de valentie van het anion een voorname plaats zagen innemen.

Bij de solen van Mo_2O_5 en V_2O_5 ³⁾ ziet men bij de uitvlokking door neutrale zouten een sterke lyotropie optreden; om nu na te gaan, of er tusschen deze solen en het CeO_2 -sol

1) W. Biltz, Ber. **35**, 4435 (1902).

2) A. Müller Z. anorg. Chem. **57**, 311 (1908).

B. Szilard, J. chim. phys. **5**, 488 en 636 (1907).

3) H. Freundlich en W. Leonhardt, Kolloidchem. Beihefte **7**, 172 (1915).

verdere overeenkomst bestaat, hebben wij de viscositeit van een verouderd V_2O_5 -sol gemeten; deze bleek 3.98 te zijn, terwijl wij voor een verouderd CeO_2 -sol meestal de waarde 1.002 vonden. De overeenkomst beperkt zich dus grootendeels tot de sterke lyotropie.

Zooals wij in Hoofdstuk II gezien hebben, staat het vierwaardige Cerium in zijn eigenschappen tusschen Thorium en Zirkonium in. Het zou nu van belang zijn te weten, in hoeverre het CeO_2 -sol overeenstemt met de ThO_2 - en de ZrO_2 -solen. Jammer genoeg staan ons echter weinig gegevens ten dienste. Bij de bereiding van ons peptisatie-sol (pag. 15) hebben wij reeds opgemerkt, dat er verschil bestond met de ZrO_2 - en ThO_2 -solen, die in de warmte met betrekkelijk weinig peptiseerende electrolyt bereid konden worden ¹⁾, terwijl bij ons in de warmte uitvlokking optrad, en daarom in de kou gewerkt werd, waarbij veel peptiseerend HCl noodig bleek. Over het ThO_2 -sol hebben Kohlshütter en Frei ²⁾ eenige onderzoekingen gedaan ³⁾. Zij verkregen een waterhelder sol volgens de methode van A. Müller ¹⁾ door verscheut neergeslagen $Th(OH)_4$ na het uitwasschen door verhitten met verdund HCl te peptiseeren; een melkachtig troebel sol werd verkregen door ThO_2 , hetwelk door voorzichtig gloeien bij 500° — 700° uit Thoriumoxalaat bereid was, met HCl kolloid in oplossing te brengen. Bij enkele electrolyten waren de uitvlokkingswaarden voor het troebele sol lager dan voor het heldere sol, maar voornamelijk de werking van verdunde zuren werd onderzocht, die van neutrale zouten niet systematisch. De relatieve viscositeit van beide solen bleek weinig van 1 te verschillen, dus staan beide aan de kant der hydrophobe solen. Het ThO_2 -sol volgens de dialyse-

1) A. Müller, Z. anorg. Chem. **57**, 311 (1908).

2) V. Kohlshütter en A. Frei, Z. Elektrochem. **22**, 145 (1916).

3) H. P. Stevens, Z. anorg. Chem. **27**, 41 (1901) heeft reeds op een analogie tusschen de thoorzuurisomeren en tinzuurisomeren gewezen, vooral ook om de plaats, die de beide elementen Th en Sn in het periodiek systeem innemen.

methode ¹⁾ is niet onderzocht, zoodat wij geen vergelijking met onze CeO_2 -solen kunnen maken.

Over het ZrO_2 -sol heeft R u e r ²⁾ onderzoekingen gedaan; hij heeft het zirkoonzuursol onderzocht, dat door dialyse van een koud bereide, waterige oplossing van zirkoonoxychloride verkregen was; een dergelijk sol is zoowel in opvallend als in doorvallend licht helder, terwijl het sol volgens de methode van W. B i l t z ³⁾ alleen in doorvallend licht helder is (volgens R u e r bevat het dus waarschijnlijk reeds een bijmengsel van metazirkoonhydroxyd). R u e r nam met neutrale zoutoplossingen een gelvorming waar, die des te gevoeliger was, naarmate het chloor meer weggedialyseerd was. Bij verhitting kreeg hij een troebel sol, dat veel overeenkomst vertoonde met het sol van het metatinszuur ⁴⁾. Kolloid-chemisch is het ZrO_2 -sol niet verder onderzocht; het gedrag tegenover neutrale zouten en bij verwarming wettigen de meening, dat er werkelijk een verder strekkende analogie gevonden zou worden.

Wo. P a u l i en medewerkers ⁵⁾ hebben wel physisch-chemische analyses van eenige metaalhydroxyd-solen, o.a. van het ZrO_2 -sol (door potentiometrische ionenmetingen) uitgevoerd, waardoor zij tot de conclusie komen, dat men die solen als complex-zoutoplossingen moet beschouwen, maar het kolloid-chemische gedrag van die solen zou daarmee niet verklaard kunnen worden. Het is een feit, dat men voor de hydroxydsolen niet met de adsorptie-theorie van F r e u n d l i c h kan volstaan, en dat in de grenslaag die complexvorming misschien aangenomen moet worden.

1) W. Biltz, Ber. 35, **35**, 44 (1902); **37**, 1095 (1904).

2) R. Ruer. Z. anorg. Chem. **43**, 283 (1905).

3) Ber. **35**, 4435 (1902).

4) W. Mecklenburg, Z. anorg. Chem. **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912); **84**, 121 (1914). }

5) Wo. Pauli en J. Matula: Kolloid Z. **21**, 49 (1917).

Mona Adolf en Wo. Pauli, Ibid. **29**, 173 (1921) **29**, 281, (1921).

Zie ook, Wo. Pauli, Kolloid Z. **28**, 49 (1921).

Szillard¹⁾ heeft nog een verschil gevonden tusschen solen, die zonder electrolyt en die met electrolyt gepeptiseerd werden, o.a. voor het ZrO_2 - en het ThO_2 -sol. De eerste werden bereid door het versch bereide hydroxydneerslag (uit nitraat + NH_4OH) zo lang uit te wasschen, dat het ten slotte in een kolloid overgegaan was (meestal 3 à 6 dagen); het sol had dan een melkachtig aanzien. Een dergelijk sol werd reeds door kleine hoeveelheden electrolyt, ook door koolzuur der lucht uitgevlokt.

Veel helderder solen werden verkregen door peptiseeren met een Th-, resp. Zr-nitraatoplossing; deze solen werden door de warmte en het licht niet veranderd; door kleine hoeveelheden electrolyt werden zij niet uitgevlokt.

Uit het bovenstaande blijkt wel, dat men voor het ZrO_2 -sol (waarschijnlijk ook voor het ThO_2 -sol) onderscheid moet maken tusschen peptisatie- en dialyse-sol. De peptisatie-solen komen niet geheel overeen met het CeO_2 -peptisatie-sol; de dialysesolen van het ThO_2 en ZrO_2 zijn nog niet voldoende onderzocht, hoewel uit het onderzoek van Ruer en van ons blijkt, dat er kwalitatief wel overeenkomst tusschen het ZrO_2 -sol en het CeO_2 -sol bestaat²⁾.

Over het TiO_2 -sol³⁾ staan ons nog veel minder gegevens ten dienste, zoodat een vergelijking daarmee absoluut onmogelijk is.

1) B. Szillard, J. chim. phys. **5**, 488 (1907).

2) Zie G. E. Collins en J. K. Wood, J. Chem. Soc. **121**, 441 (1922). Zij nemen aan, dat bij het SnO_2 -sol de tinzuurmoleculen als gevolg van hun amphotere karakter in staat zijn met elkaar te reageeren, en zoodoende grootere of kleinere complexen te vormen; dit zou dan ook gelden voor de solen van TiO_2 en ZrO_2 , dus misschien ook wel voor het CeO_2 -sol. Dit zou dan het voorkomen van verschillende solen bij deze hydroxydsolen kunnen verklaren.

3) Th. Graham, Ann. **135**, 65 (1865).

SAMENVATTING.

Getracht werd het CeO_2 -sol volgens de z.g. peptisatiemethode te bereiden; aldus werd een sol verkregen, dat een negatieve lading had, en met electrolyten en bij verwarming uivlokte. Volgens de dialysemethode werd een sol verkregen, dat een zeer zwakke positieve lading bezat, met electrolyten gelatineerde (met of zonder uitvloeking), en bij verwarming niet uivlokte, maar ook zijn gelatineeringsvermogen ingeboet had. Evenals een geheel verouderd sol had het warmtesol geen helder gele, maar een bleek groengele kleur; beide vertoonden een sterke Tyndall-kegel. Het peptisatie-sol, dat een grootere H-ionenconcentratie en een grootere hoeveelheid cerozout bevatte dan het dialyse-sol, werd niet nader onderzocht. Bij het dialyse-sol werden de gelatineeringswaarden voor verschillende neutrale zouten onderzocht; een lyotrope invloed was duidelijk merkbaar, maar ook de valentie van het anion speelde een rol. Dit wijst er dus op, dat het CeO_2 -sol, evenals de andere metaalhydroxydsolen weer een tusschengeval tusschen de hydrophobe en de hydrophile solen is, ook al is zijn gedrag in vele opzichten verschillend van dat dier andere solen.

Er werd getracht begrijpelijk te maken, wat er tijdens de dialyse gebeurt.

Alkohol werkt in geringe concentraties misschien zwak dehydrateerend, maar grootere hoeveelheden leiden tot een alcohol-gel, dat nog gemakkelijker gevormd wordt dan de hydrogelen. Het dialyse-sol werd viscosimetrisch nagegaan, waarbij de volgende resultaten verkregen werden:

1. De wet van Poiseuille blijkt voor het CeO_2 -sol te voldoen.
2. De viscositeit-tijd-curve van Fernau en Pauli bleek geen algemeene geldigheid te bezitten.

3. Op den duur bereikt de relatieve viscositeit de waarde circa 1 (dit geldt ook voor een verwarmd sol); een dergelijk gedehydrateerd sol blijkt geen suspensoid te zijn, maar is nog altijd een tusschengeval, want bij de uitvlokking door neutrale zouten doet zoowel lyotropie als valentie van het tegengesteld geladen ion (anion) zich gelden; er werd aangetoond, dat een verouderd of warmte-sol geen ware oplossing was.

4. De invloed van water en electrolyten op de viscositeit-tijd-curve werd nagegaan.

Continu dialyseeren bleek beter te voldoen dan dialyseeren met $2 \times$ daags waterverversching; niet alleen leverde dit tijdsbesparing, maar ook werd een betere reproduceerbaarheid van het sol bereikt.

Een vergelijking met andere metaalhydroxydsolen werd getrokken; het CeO_2 -sol bleek een eenigszins aparte plaats in te nemen.

STELLINGEN.

I.

De opvatting van Willstätter over het mechanisme der katalytische hydreeringen met fijn verdeeld Pt is niet algemeen juist.

Ber. 54, 113 (1921).

II.

De verklaring van Ghosh van de groote snelheid van het waterstof-ion is aan bedenking onderhevig.

J. chem. Soc. 113, 790 (1918).

III.

Bij de Beckmann'sche omzetting wisselen niet de *syn*-, maar de *anti*-groepen onderling van plaats.

J. Meisenheimer, Ber. 54, 3206 (1921).

IV.

Het stilstaan der electronen bij het atoommodel van Lewis-Langmuir vormt een bezwaar tegen hun theorie.

G. N. Lewis, J. Am. chem. Soc. 38, 762 (1916).

I. Langmuir, ibid. 41, 868 (1919).

V.

Bij de vaststelling van de rol der hydratatie voor de stabiliteit van een sol staat de door Freundlich en

Scholz voorgestelde methode achter bij die, welke hetzelfde tracht te bereiken met behulp van een waterbindende niet-electrolyt.

Kolloidchem. Beihefte, **16**, 267 (1922).

VI.

De aromatische betoïnen zijn geen *heterocyclische* ring-verbindingen.

P. Pfeiffer, Ber. **55**, 1762 (1922).

VII.

Voor de bepaling der kalkhardheid van water verdient de oleaatmethode van Winkler geen aanbeveling.

Z. anal. Chem. **40**, 82 (1901).
53, 409 (1914).

VIII.

Wanneer de Röntgen-analyse op één bepaalde kristalstructuur wijst, is toch de mogelijkheid niet uitgesloten, dat een polymorph bijmengsel aanwezig is.

R. M. Bozarth, J. Am. chem. Soc. **44**, 2232 (1922).
