Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Lading en uitvlokking van suspensoiden

https://hdl.handle.net/1874/288744

Aqu 192, 1927

LADING EN UITVLOKKING VAN SUSPENSOIDEN

DOOR

P. C. VAN DER WILLIGEN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

LADING EN UITVLOKKING VAN SUSPENSOIDEN

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2378 570 6

Diss. Utrecht 1927

LADING EN UITVLOKKING VAN SUSPENSOIDEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS, DR A. NOORDTZIJ, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 4 APRIL 1927, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

PAUL CHRISTIAAN VAN DER WILLIGEN
GEBOREN TE VELP (GLD.)

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXVII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN VROUW

Het voltooien van dit proefschrift is voor mij een welkome gelegenheid om U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn hartelijken dank te betuigen, voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

U, Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, geldt deze dank wel in het bijzonder. Gij hebt door Uw bezielend voorbeeld en Uw toewijding mijn belangstelling in kolloidchemische problemen in hooge mate opgewekt. Steeds waart Gij bereid en door Uw groote kennis in staat te helpen bij moeilijkheden, ook doordat Gij in bijzondere mate de eigenschap bezit door U aan een Uwer collega's toegedacht: het snel aanvoelen van het essentiëele van problemen, en het richting geven om tot opheldering te komen.

Reeds eenige jaren ben ik een Uwer leerlingen, den laatsten tijd Uw assistent. Het voorrecht dat daarin gelegen is ben ik mij, mede door het feit dat Gij voor mij een oudere vriend waart, in die jaren steeds meer bewust geworden.

Hooggeleerde Van Romburgh, U dank ik voor het vele, dat ik op colleges en op practica van U heb mogen leeren.

U, Hooggeleerde Cohen, ben ik dank verschuldigd voor het onderricht en de leiding, die Gij mij bij mijn studie gegeven hebt. Gij hebt door Uw groote werkkracht en vriendschappelijken omgang, op het laboratorium een geest van samenwerking geschapen, die niet genoeg te waardeeren is.

Ook U, Hooggeleerde Ornstein, geldt mijn dank voor het onderwijs in de theoretische natuurkunde.

INHOUD

Blz.

INLEIDING 1

Eerste deel: Stroomingspotentialen

HOOFDSTUK I

HISTORISCH OVERZICHT 3

HOOFDSTUK II

APPARATUUR EN METHODIEK 8

HOOFDSTUK III

KEUZE DER ELECTRODEN, KAPILLAIREN EN ELECTROLYT-OPLOSSINGEN 15

HOOFDSTUK IV

METINGEN 28

HOOFDSTUK V

BESPREKING DER RESULTATEN 35

Tweede deel: De stabiliteit van Suspensoiden

HOOFDSTUK VI

INLEIDEND OVERZICHT 44

HOOFDSTUK VII

Methodiek der Kataphoresemetingen bij Suspensoiden 55

HOOFDSTUK VIII

Onderzoek aan het Seleensol 80

HOOFDSTUK IX

Onderzoek aan het Arseentrisulfidesol 84

HOOFDSTUK X

Onderzoek aan het Kwiksulfidesol 92

HOOFDSTUK XI

Onderzoek aan Solen der Edele Metalen 100

HOOFDSTUK XII

Onderzoek aan Glassolen 105

HOOFDSTUK XIII

Theoretische Beschouwingen 113

HOOFDSTUK XIV

Stabiliteit van Suspensoiden bij Verdunning . . . 126

Samenvatting 132

INLEIDING

De kennis van de electrische lading van kolloide deeltjes is van groot belang, daar deze lading de oorzaak van de stabiliteit dier deeltjes is, althans voor de klasse der suspensoiden; wordt door electrolyttoevoeging de electrische lading weggenomen, dan zal steeds de kolloide oplossing haar stabiliteit verliezen, de deeltjes zullen uitvlokken. Bij de klasse der emulsoiden is nog een tweede factor van belang. Emulsoide deeltjes zijn gehydrateerd, en na het wegnemen der electrische lading kan het systeem nog stabiel zijn, uitsluitend door de hydratatie.

In dit proefschrift worden onderzoekingen beschreven, die gedaan zijn uitsluitend aan wanden en deeltjes, die niet of zeer weinig gehydrateerd zijn, die dus kunnen gerangschikt worden in de klasse der suspensoiden. Het voordeel van een dergelijke beperking is duidelijk. Bij de bespreking der resultaten zal men met één factor te maken hebben, die de stabiliteit beinvloedt: de electrische lading, die zijn zetel heeft in de dubbellaag tusschen wand en vloeistof. Hierbij stellen we ons op het klassieke standpunt van Hardy, Powis e. a. In hoeverre dit standpunt vol te houden is, zal in dit proefschrift een punt van bespreking uitmaken. Men moet tweeërlei potentiaalsprong onderscheiden: den thermodynamischen of Nernstschen potentiaalsprong ε en den electrokinetischen potentiaalsprong ζ. Bij den tegenwoordigen stand van de kolloidchemie is de eerste van minder belang dan de tweede. Hier zal dan ook, wanneer gesproken wordt van lading, steeds den electrokinetischen potentiaalsprong bedoeld worden.

Het onderzoek in dit proefschrift beschreven bestaat uit

twee deelen. Het eerste deel zal handelen over den potentiaalsprong tusschen glaswanden en electrolytoplossingen, door stroomingspotentialen gemeten. Het tweede deel beschrijft onderzoekingen over den potentiaalsprong tusschen suspensoide deeltjes en electrolytoplossingen, gemeten door kataphoreseproeven, waarbij tevens de stabiliteit werd nagegaan door uitvlokkingsproeven. Getracht werd voor de verschijnsels, die in den loop van dit onderzoek naar voren traden, een bevredigende verklaring te geven.

EERSTE DEEL

Stroomingspotentialen

HOOFDSTUK I

Historisch overzicht

In 1859 heeft Quincke [1]) voor de eerste maal potentiaalverschillen waargenomen, die optreden wanneer men gedistilleerd water perst door een laag of prop, bestaande uit een dielectricum. Hij noemde ze diaphragmastroomen. Hij vond dat de potentiaalverschillen, die hij mat door voor en na de prop een electrode in de vloeistof te plaatsen, evenredig waren met den gebruikten druk. De doorgestroomde hoeveelheid water was ook evenredig met den druk; blijkbaar gold voor zijn poreuze diaphragma's de wet van Poiseuille. Het potentiaalverschil voor een gegeven druk was onafhankelijk van de dikte van het diaphragma.

Quincke nam reeds waar, dat door toevoeging van zuren of zouten de potentiaalverschillen sterk afnamen, echter niet van teeken veranderden. Diaphragma's gemaakt van verschillende stoffen werden gebruikt; zwavel bleek de grootste potentiaalverschillen (kortweg E genoemd) te geven. Ontegenzeggelijk is het meten van potentiaalverschillen aan wanden van verschillende chemische samenstelling met de „prop-methode" eenvoudig uit te voeren; bij electro-endosmose proeven, waarbij men een potentiaalverschil aanbrengt en men de vloeistofbeweging meet, heeft Quincke deze methode ook gebruikt, en later velen na hem. De reproduceerbaarheid echter laat veel te wen-

[1]) Pogg. Ann. **107,** 1 (1859); **110,** 38 (1860); **113,** 513 (1861).

schen over, men ondervindt bij het uitwasschen van de electrolyten groote moeilijkheden; deze bezwaren doen zich niet voor bij het gebruik van een enkele, glazen kapillair.

Tot het gebruik daarvan ging Zöllner [1]) over. Het was hem er om te doen de bron op te sporen van de potentiaalverschillen, die optreden in zenuwen en spieren. Hij verkreeg uitkomsten, analoog aan die van Quincke. Zöllner heeft niet kunnen vermoeden, dat proeven over stroomingspotentialen later via de kolloidchemie, voor de physiologie van belang zouden worden. Door het gebruik van een enkele kapillair wordt de reproduceerbaarheid der uitkomsten veel beter.

Om een indruk te geven van de potentiaalverschillen, die ontstaan bij stroomingspotentiaal-experimenten, moge hier alvast vermeld worden, dat wij bij het persen van zuiver water door een glazen kapillair door middel van een druk van 50 c.m. kwik een potentiaalverschil aan de electroden van $\pm$ 40 Volt vonden. De hoeveelheid electriciteit, die op deze wijze vervoerd wordt, is echter buitengewoon klein; de stroomsterkte is zoo klein, dat zelfs een gevoelige spiegelgalvanometer geen uitslag vertoonde.

Merkwaardig is het, dat men vroeger [2]) ernstige pogingen heeft gedaan electrische energie voor practisch gebruik op te wekken door water door een diaphragma te laten stroomen. Men kende toen blijkbaar de uiterst geringe stroomsterkte nog niet. Tegenwoordig spreekt men dan ook niet meer van stroomingsstroomen, maar van stroomingspotentialen.

Vele onderzoekingen [3]) werden in het laatste deel der vorige eeuw verricht; steeds werd water onder constanten druk geperst door glazen kapillairen, waarvan de afmetingen wisselden.

---

[1]) Pogg. Ann. **148**, 640 (1873).

[2]) Quincke, Pogg. Ann. **110**, 38 (1860).

[3]) Haga, Wied. Ann. **2**, 326 (1877).
Clark, Wied. Ann. **2**, 335 (1877).
Edlund, Wied. Ann. **1**, 161 (1877); **3**, 486 (1877).
Dorn, Wied. Ann. **5**, 20 (1878); **9**, 513 (1880); **10**, 46 (1880).

Aan het begin en einde der kapillair waren 2 platinadraadjes ingesmolten, waartusschen het potentiaalverschil door middel van een quadrant of binant electrometer gemeten werd. De uitkomsten, die verkregen werden, waren vaak met elkaar in strijd. Wat was de reden daarvan? In 1879 had Helmholtz [1]) een theorie gegeven over den potentiaalsprong ζ in het grensvlak vast-vloeistof. Hier zij slechts het resultaat van zijn beschouwingen gegeven, uitgedrukt in de formule:

$$\zeta = 4\pi \frac{E}{P} \frac{\eta \varkappa}{D}$$

waarin:

E = het gemeten potentiaalverschil tusschen de electroden
P = de gebruikte druk
η = de viscositeit van de vloeistof
$\varkappa$ = het specifiek geleidingsvermogen van de vloeistof
D = de dielectrische konstante.

Bij de afleiding van deze formule is aangenomen, dat de wet van Poiseuille geldt voor de strooming der vloeistoffen in de kapillairen

$$v = \frac{\pi h g s r^4 t}{8 l \eta}$$

waarin:

v = het doorgestroomde volume
h = de druk, die een kolom water van die lengte uitoefent
g = de versnelling van de zwaartekracht
s = het soortelijk gewicht der vloeistof
r = de straal van de kapillair
t = de doorstroomingstijd
l = de lengte van de kapillair
η = de viscositeit der vloeistof.

Inderdaad bleek uit de oudere onderzoekingen, dat bij kapillairen, die de wet van Poiseuille volgden, de E practisch evenredig

---

[1]) Wied. Ann. **7**, 337 (1879).

was met de P; wanneer de kapillairen wijder genomen werden, nam, bij vergrooting van P, de E iets langzamer toe [1]); de berekende ζ was voor deze gevallen ook kleiner. Doordat steeds de metingen aan *water* werden verricht, was de nauwkeurigheid niet groot (zie blz. 25); ook de hoedanigheid van het water heeft een grooten invloed op de ζ water-glas. Al deze overwegingen verklaren de tegenspraak in de oudere literatuur.

De hier vermelde onderzoekingen zullen verder voorbijgegaan worden; zij waren voor ons alleen van belang door de gegevens, die zij voor methodiek, enz. leverden. Voor de kolloidchemie belangrijk is de vraag, hoe toegevoegde electrolyten de lading van den glaswand beïnvloeden.

Gouré de Villemontée [2]) ging den invloed na van toegevoegde sulfaten van eenige zware metalen; als electroden werden de zware metalen zelf gebruikt. Hij vond geen potentiaalverschillen, blijkbaar waren de concentraties (10 gram per Liter) te hoog. Bij zijn onderzoek werd voor het eerst een kapillair-electrometer als nulinstrument in een Poggendorff-schakeling gebruikt.

Grumbach [3]) gebruikte Ag-AgCl electroden bij een 1 m.mol KCl oplossing, die hij als vergelijkingsobject nam. Hij onderzocht nauwkeurig den invloed van den tijd op het bereiken van het evenwicht in de dubbellaag tusschen glas en bovengenoemde oplossing.

Riéty [4]) gebruikte uiterst dunne kapillairen en hooge drukken. Hij kon daardoor bij hooge electrolytconcentraties nog metingen verrichten. Hij vond een omlading van den glaswand bij toevoeging van 0.1 N. $Cu(NO_3)_2$, hetzelfde met $Zn(NO_3)_2$. KOH zou de lading van den glaswand verminderen van 0.0025 tot 0.01 N.

---

[1]) Dorn l. c. blz. 4.
[2]) Journ. de Phys. (3) **6**, 59 (1897).
[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (8) **24**, 433 (1911).
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. (8) **30**, 1 (1913).

Het belangrijkste onderzoek is dat van Kruyt [1]; hij onderzocht den invloed van kationen van verschillende waardigheid op de lading van den glaswand. Dezelfde volgorde en dezelfde groote verschillen, die bij de uitvlokking van negatief geladen solen zoo opvallend zijn, werden ook bij de verlaging van de potentiaal van den glaswand waargenomen. Onderzocht werden HCl, p-chlooranilinechloride, KCl, $BaCl_2$ en $AlCl_3$; dit laatste gaf reeds bij een concentratie van 0.8 μ mol (0.8 millioenste mol) volledige ontlading; bij hoogere concentratie volgde omlading van den glaswand. Evenals bij de uitvlokking vielen het H-ion en de organische kationen buiten het kader; de ontladende werking was grooter dan men op grond van de waardigheid verwacht zou hebben.

Het onderzoek leerde verder, dat de ζ - c curven, dus de curven, die het verband aangeven tusschen grensvlakpotentiaal en concentratie van de toegevoegde electrolyt, voor een- en tweewaardige kationen een maximum passeerden. Dit was in overeenstemming met het feit, dat toevoeging van sommige electrolyten aan solen menigmaal een ladingsverhooging tengevolge heeft. Het vinden van de vèrgaande analogien tusschen het onderzochte zuiver electrokinetische verschijnsel en de uitvlokking heeft veel ertoe bijgedragen de fundamenten van de electrische stabiliteitstheorie der suspensoiden te versterken.

Freundlich en Ettisch [2] onderzochten aan hetzelfde glas de verandering van ε en ζ (zie Inleiding) onder invloed van toegevoegde electrolyten. De gebruikte apparatuur was bijna dezelfde die Freundlich en Rona [3] hadden gebruikt bij een onderzoek, waarvan de numerieke gegevens niet werden gepubliceerd. Gevonden werd, dat $La(NO_3)_3$ evenmin als $Co(NH_3)_6Cl_3$

---

[1]) Versl. Kon. Akad, Wet. A'dam **23**, 252 (1914); **25**, 1038 (1916); Koll. Z. **22**, 81 (1918).

[2]) Z. Physik. Chem. **116**, 401 (1925).

[3]) Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. **20**, 397 (1920); afbeelding in Freundlich, Kapillarchemie (1923) blz. 335.

in staat waren bij een concentratie van 100 μ mol den glaswand om te laden. Op verschillen in apparatuur en uitkomsten met het onderzoek van Kruyt zal in de volgende hoofdstukken nog teruggekomen worden.

Lachs en Kronman [1]) gebruikten ook kapillairen van kwarts, waarmee zij analoge uitkomsten kregen als met glas. Zij onderzochten de verandering met den tijd van $\frac{E}{P}$; deze grootheid bleek te dalen, waaruit zij concludeerden, dat ζ zou verminderen met den tijd, een gevolg van het dikker worden (zwellen) van de vastzittende laag op den glaswand. Hun conclusie is niet gerechtvaardigd: het dalen van $\frac{E}{P}$ kan, vooral bij sterk verdunde oplossingen, het gevolg zijn van verhooging van het geleidingsvermogen $\varkappa$; hierbij behoeft ζ niet noodzakelijk te verminderen.

HOOFDSTUK II

Apparatuur en methodiek

De apparatuur van Kruyt [2]) werd voor het onderzoek gebruikt, met eenige kleine wijzigingen, die hieronder zullen worden besproken. Het voordeel van deze apparatuur boven die van Freundlich en Rona [3]) is, dat de vloeistof uitsluitend in aanraking is met den glaswand; het gebruik van slijpstukken, hetgeen ook grootere breekbaarheid met zich brengt, is bij deze apparatuur vermeden. Aan de hand van fig. 1 zal zij beschreven worden.

De proeven werden gedaan gedurende de jaren 1924—1926 in de koude jaargetijden (zie blz. 11); in den loop van het onderzoek werden nog verbeteringen aangebracht.

---

[1]) Bull. de l'Ac. Polonaise, serie A (1925) blz. 289.
[2]) l. c. blz. 7.
[3]) l. c. blz. 7.

De twee Woulffsche flesschen F_1 en F_2 (inhoud 750 c.c. elk) zijn verbonden door een tweemaal gebogen buis Kap, waarvan een been uit een aangesmolten kapillair bestaat. Op F_1 bevindt zich een buisje a, waardoor stikstof in de flesch geperst kan worden; verder nog de electrode E_1. De uitgekookte caoutchouc stoppen zijn met koperdraad-ligaturen stevig op de halzen bevestigd. In F_2 bevindt zich de electrode E_2 en het natronkalkbuisje N, waardoor de lucht in F_2 in verbinding is met de buitenlucht.

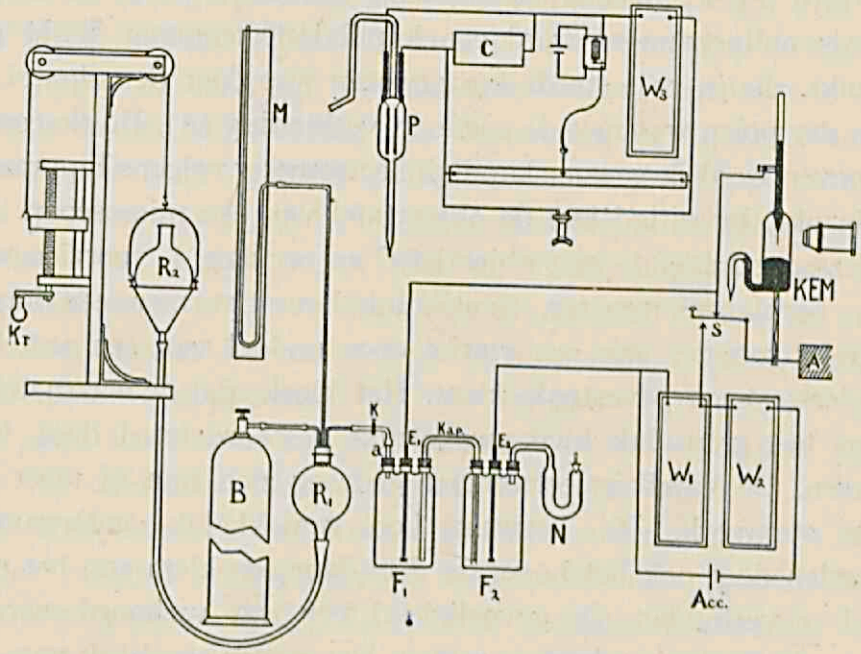


Fig. 1.

Tijdens het overpersen van de vloeistof moet een constanten druk uitgeoefend kunnen worden. Dit wordt aldus bereikt: men laat uit een stikstofbom B stikstof toe in R_1, waardoor het kwik voor een deel in R_2 zal stroomen. Nadat het kwik voor het grootste deel in R_2 is gedrukt, sluit men de kraan van de stikstofbom en kan men den druk aflezen op den open manometer M. Men verbindt vervolgens R_1 met F_1 door middel van a; de druk zal wat minder worden, wanneer men de knijpkraan K

opent. Door draaien der kruk Kr kan men op een bepaalden druk instellen, en dezen door bijregelen constant houden.

Het potentiaalverschil, dat ontstaat tijdens het stroomen der vloeistof door de kapillair, werd gemeten door middel van de methode van Poggendorff. W_1 en W_2 zijn twee weerstandsbanken; Acc. zijn een aantal accumulatoren, waarvan een of meerdere naar willekeur ingeschakeld konden worden. De E. M. K. van de accu's werd dagelijks vergeleken met die van een Weston normaalelement, dat dan in plaats van de stroomingspotentiaalbatterij F_1 F_2 in den stroomkring gebracht werd.

Als nulinstrument werd een kapillairelectrometer KEM gebruikt, die in rust steeds kortgesloten was door den sleutel S; een der polen was met de aarde in verbinding (A). Bij de eerste proeven werd de gewone kapillairelectrometer volgens Lippmann gebruikt, bevestigd aan de objecttafel van een microscoop. De aflezing geschiedde met objectief C en occulair 4, voorzien van een occulairmicrometer. Gewoonlijk bevestigt men een kapillairelectrometer aan een statief door middel van een aan het onderste been bevestigde klem. Het bleek, dat de waarneming van het grensvlak kwik-zwavelzuur gestoord werd door trillingen. De kapillairelectrometer gedroeg zich min of meer als een stemvork. Dit bezwaar kon gemakkelijk ondervangen worden door ook het bovenste deel door een klem aan het statief te verbinden. De gevoeligheid kon wat verhoogd worden door de kapillair scheef te zetten, b.v. onder een hoek van 30° met den horizon.

Bij de latere proeven werd de kapillairelectrometer volgens Verzàr gebruikt; deze heeft een vele malen grootere gevoeligheid, doordat de kapillair uiterst dun is (ongeveer 0.03 m.m. inwendige diameter). Tegenover het voordeel van de groote gevoeligheid staat het nadeel dat de kapillair gemakkelijk verstopt geraakt door verontreinigingen uit de bovenstaande kwikkolom. Men moet dan ook de uiterste zorg besteden aan de zuivering van het te gebruiken kwik. Dubbel gedistilleerd

kwik, dat vele malen door zeemleer gefiltreerd was, werd ervoor gebruikt. Het open boven- en ondereinde van den kapillairelectrometer werd voorzien van fijne kapillairtjes om het indringen van stof te voorkomen. Het kwikoppervlak kan gemakkelijk vernieuwd worden door een druppeltje uit de kapillair te laten loopen. Hoewel de electrometer in rust steeds kortgesloten was bleek toch de gevoeligheid na eenigen tijd geringer te worden. In zoo'n geval werd gedurende eenige minuten het kleine kwikoppervlak verbonden met de negatieve pool, het groote kwikoppervlak met de positieve pool van een element van 1 Volt [1]).

Doordat de hoeveelheid electriciteit bij stroomingspotentialen zoo gering is, moet de uiterste zorg besteed worden aan de isolatie in den stroomkring van de batterij F_1 F_2. De draden werden zoo kort mogelijk gehouden, en door de lucht direct van de electroden E_1 en E_2 naar weerstandsbank en electrometer geleid. Deze laatste werd, met de microscoop waaraan hij bevestigd was, omgeven door een dradennet, verbonden met de aarde. Onder het microscoop bevond zich een blad staniol (aequipotentiaaloppervlak) [2]). De batterij F_1F_2 stond op een plaat caoutchouc en het horizontale gedeelte der buis Kap was ten overvloede met een paraffinelaagje bedekt.

Niettegenstaande deze voorzorgen was meten gedurende den zomer meestal onmogelijk; de meeste metingen geschiedden dan ook tusschen November en Mei, wanneer de centrale verwarming in werking was, en de schommelingen van de temperatuur en de vochtigheid in het lokaal binnen enge grenzen gehouden konden worden.

In het kort zal het verloop van een meting beschreven worden. Eerst werden de beide Woulffsche flesschen met chroomzuur schoongemaakt. Hiertoe werden ze met warm chroomzuur gevuld, dat er een dag in bleef; vervolgens werden ze vele

---

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen (1925) blz. 425.
[2]) White, Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 2011 (1914).

malen met water uitgespoeld en een nacht met gedistilleerd water gevuld gelaten. Reeds gebruikte flesschen werden niet steeds opnieuw uitgestoomd; dit geschiedde alleen met geheel nieuwen. De kapillairen, die eerst van caoutchouc stoppen voorzien waren, werden eveneens inwendig schoongemaakt met chroomzuur, daarna werd water gedurende langen tijd doorgeperst. F_1 en F_2 worden nu gevuld, en de batterij kan worden samengesteld. De kapillair wordt in F_1 gebracht; door even druk toe te laten wordt zij gevuld en vervolgens ook in F_2 gebracht; de onderkant der kapillair bevond zich 1 c.m. boven den bodem. Pas den volgenden dag werd de meting der stroomingspotentiaal uitgevoerd [1]). Het was vooral bij de sterk verdunde oplossingen gewenscht, alvorens tot meting over te gaan, eerst de vloeistof eenige malen heen en weer te persen, om zekerheid te hebben, dat de oplossing in beide flesschen identiek was.

Nadat de stroom der accu's reeds een tijdlang door de weerstandbanken is gegaan, wordt a verbonden met R_1. Door openen van de klemkraan wordt stikstof toegelaten (vooral bij alkalische vloeistoffen en sterke verdunningen is het gebruiken van koolzuurvrije lucht of stikstof noodzakelijk). Wanneer men door draaien der kruk Kr den druk op b.v. 50 c.m. kwik gebracht heeft, schakelt men door middel van de sleutel S een oogenblik den kapillairelectrometer in. Wanneer hierbij het kwikoppervlak beweegt, verwisselt men zoo lang de stoppen van W_1 en W_2 totdat stilstand is verkregen. Onderwijl regelt men den druk bij, daar er steeds stikstof van R_1 naar F_1 stroomt als gevolg van de verplaatsing der vloeistof.

De druk, die afgelezen wordt op den manometer, is slechts de werkelijk heerschende druk op het oogenblik dat de vloeistofspiegels in F_1 en F_2 op gelijke hoogte zijn; bij het einde der proef zal méér druk moeten worden gegeven, en wel het

---

[1]) Kruyt, l. c. blz. 7.

niveauverschil in F_1 en F_2, gedeeld door het soortelijk gewicht van kwik; bij het begin der proef zal omgekeerd minder druk gegeven moeten worden.

Men moet zorg dragen de meting beeindigd te hebben, voordat de vloeistof in F_1 tot 1 c.m. boven den bodem is gedaald; het toetreden van stikstof in de kapillair moet vermeden worden, omdat men daarna geen constante waarden meer verkrijgt. Bij de metingen met de wijdste kapillairen (zie blz. 20) duurde het overstroomen van F_1 naar F_2 ongeveer $2\frac{1}{2}$ minuut, een tijd ruim voldoende voor de meting.

Nadat de klemkraan is gesloten, wordt a bij F_1 losgemaakt en verbonden met een vacuumflesch om de vloeistof van F_2 naar F_1 terug te zuigen.

Wanneer een aantal malen het potentiaalverschil voor, een bepaalden druk is gemeten en constant bevonden, wordt het natronkalkbuisje N weggenomen en de electrodenpipet P ervoor in de plaats gebracht. Deze heeft een inhoud van $\pm$ 10 c.c.; de aan den wand vastgesmolten platinablikjes van 4 c.m.^{2} oppervlak, onderlinge afstand 1.5 m.m., waren niet geplatineerd [1]). De electrodenpipet werd driemaal uitgespoeld met vloeistof uit F_2; de weerstand werd dan bepaald door middel van de brug van Wheatstone, die op fig. 1 schematisch is weergegeven. Parallel aan de electrodenpipet werd somtijds een condensator C in de schakeling gebruikt ter verbetering van het minimum. De capaciteit van P werd gemeten met behulp van 0.001 N.KCl oplossing. Zij bleek te zijn 0.03098 Ohm^{-1}.

Zooals reeds is opgemerkt (blz. 11) werd getracht de temperatuur der kamer zooveel mogelijk constant te houden tijdens de metingen. Op verschillende dagen was de temperatuur niet dezelfde, ze wisselde tusschen 16 en 20°. Het was noodig het geleidingsvermogen te leeren kennen bij 18°. Direct nadat op de meetlat het minimum was gevonden, lieten wij de vloeistof uit

---

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen (1925) blz. 509.

de electrodenpipet stroomen op een thermometer (Anschütz) die zich bevond in een klein bekertje. Voordat de electrodenpipet met vloeistof uit F_2 was gevuld, was de temperatuur in F_2 opgenomen. Het gemiddelde van deze en van de bepaalde temperatuur werd in rekening gebracht bij de herleiding van het geleidingsvermogen op 18°, waarbij de temperatuurcoëfficienten uit de tabellen van Landolt-Börnstein gebruikt werden.

Bij de bepaling van punten der ζ-c curven voor een bepaalde electrolyt werd bij dit onderzoek bij de laagste concentraties begonnen. Wanneer na een serie metingen een vloeistof met een hoogere electrolytconcentratie in de flesschen gebracht moet worden, doet men dit als volgt. De kapillair met caoutchouc stoppen wordt voorzichtig uit de flesschen gelicht en in denzelfden stand in twee bekerglaasjes gezet, waarin een laagje der electrolytoplossing aanwezig is; men draagt zorg dat geen luchtbelletjes in de kapillair geraken. Vervolgens worden F_1 en F_2 leeggeschonken en eenige malen met de nieuwe oplossing uitgespoeld, daarna gevuld. Dan wordt de kapillair met een been in F_1 gezet, men laat de vloeistof eenige minuten uitdruppelen om den inhoud der kapillair door de sterkere electrolytoplossing te vervangen, en plaatst dan het tweede been in F_2.

Wanneer de ζ-c curven voor electrolyten met meerwaardige kationen zijn bepaald, kan men door uitspoelen van de flesschen en de kapillair met water de oorspronkelijke ζ voor een KCl-oplossing (zie blz. 24) niet reproduceeren. Het is noodzakelijk de geadsorbeerde meerwaardige kationen door middel van chroomzuur van den glaswand te verwijderen. Dit verschijnsel werd reeds door von Elissafoff [1]) waargenomen; Freundlich [2]) geeft een verklaring, waarbij hij er op wijst, dat door de zeer sterke adsorptie bij kleine concentraties deze meerwaardige kationen practisch geheel aan de vloeistof worden onttrokken.

---

[1]) Z. Physik. Chem. **79**, 385 (1912).
[2]) Kapillarchemie (1923) blz. 358.

Men kan het verschijnsel ook toeschrijven aan de vorming van slecht oplosbare silicaten, die door „Austausch" van b.v. Na^+ of K^+ met de meerwaardige kationen zijn ontstaan (zie blz. 118). Bij toevoeging van een sterk zuur zullen deze silicaten worden ontleed, waarbij de meerwaardige kationen door vorming van oplosbare zouten van het sterke zuur geheel in de vloeistof overgaan.

Bij deze laatste verklaring wordt een chemische binding, waarbij dus hoofdvalenties in het spel zijn, op den voorgrond gesteld, in tegenstelling met de verklaring van Freundlich, waarbij adsorptie, dus de werking van nevenvalenties, als de oorzaak van het verschijnsel wordt aangemerkt. Freundlich's verklaring kan niet doen inzien waarom juist een sterk zuur voor de verwijdering van de driewaardige kationen benoodigd is; adsorptieverdringing zou evengoed met een geconcentreerde zoutoplossing of een base kunnen plaats hebben.

Eenwaardige kationen worden wel door water geheel verwijderd van den glaswand; toch wordt de behandeling met chroomzuur in die gevallen eveneens toegepast, daar het voor verwijdering van stofdeeltjes en andere toevallige verontreinigingen gewenscht is geregeld de flesschen en kapillairen schoon te maken.

HOOFDSTUK III

KEUZE DER ELECTRODEN, KAPILLAIREN EN ELECTROLYT-OPLOSSINGEN

De electroden

Bij de eerste proeven, waarbij uitsluitend chloriden werden onderzocht, werden Ag-AgCl electroden gebruikt [1]). Een zilverdraad werd in een glaskapillair door middel van piceïne be-

[1]) Kruyt, l. c. blz. 7.

vestigd; het uitstekende deel werd eerst verzilverd in een bad van $KAg(CN)_2$ en daarna met een uiterst dun laagje AgCl bedekt. De electroden werden daartoe in zoutzuur gehangen en verbonden met de positieve pool van een accumulator; als negatieve electrode fungeerde een platinablikje. Om de Ag-AgCl electroden tegen het licht te beschutten werden de flesschen van buiten met een laagje roodgekleurde gelatine bedekt.

Het somtijds losraken van de piceïne van het glas werd als een bezwaar ondervonden; het manifesteerde zich doordat er vloeistof zichtbaar werd boven de piceïne in de glaskapillair. Wanneer daarenboven geen chloriden worden gebruikt bestaat het voordeel van de omkeerbaarheid niet meer. Bij latere proeven met hydroxyden, sulfaten, enz. werden electroden gebruikt, bestaande uit een glazen buis met ingesmolten platinadraad en daaraan bevestigd platina-blikje. Ook bij chloriden gaven deze electroden geen onregelmatigheden door polarisatie. Het is begrijpelijk, dat bij de zeer kleine stroomsterkte en gedurende het korte oogenblik, dat de stroomkring gesloten wordt, de polarisatiespanning slechts een uiterst kleine waarde zal hebben bereikt. Wanneer metingen aan water worden verricht, zal de eventueele polarisatiespanning daarenboven slechts enkele procenten bedragen van het ontstane hooge potentiaalverschil.

Kapillairen en voorproeven

Het leek gewenscht naast metingen aan Thüringer glas (kortweg gewoon glas genoemd) en aan kwarts ook metingen aan Jenaglas te verrichten. Bij de onderzoekingen van Horovitz en Schiller [1]) over den thermodynamischen potentiaalsprong ε glas-electrolytoplossing was gebleken, dat Jenaglas zich anders gedroeg dan gewoon glas. Haber en Klemensiewicz [2]) vonden

---

[1]) Z. f. Physik **15**, 369 (1923).
[2]) Z. Physik. Chem. **67**, 385 (1909).

dat gewoon glas zich zoowel in zuur als in alkalisch milieu als een waterstofelectrode gedroeg. Jenaglas gedraagt zich in zuur milieu hoofdzakelijk als een waterstofelectrode, in alkalisch milieu daarentegen als een Na-, resp. K-electrode. Van alle onderzochte soorten manifesteerde zich dit gedrag bij Jenaglas 59III het sterkste. Het leek daarom van belang na te gaan of men bij dit glas en bij gewoon glas in alkalisch milieu een belangrijk verschil in het verloop der ζ-c curven kan waarnemen.

De kapillairen werden aldus gemaakt: van een standaardkapillair werden gelijke stukken afgesneden, aan de uiteinden trechtervorming uitgeblazen en daarna met een dubbelomgebogen buis van $\pm$ 0.4 c.m. diameter tot een U-vorm vereenigd.

Zooals in het historisch overzicht is vermeld, heeft Helmholtz [1]) zijn formule voor de stroomingspotentialen afgeleid, aannemende dat de kapillairen de wet van Poiseuille volgen. Wanneer men in de formule van Poiseuille (zie blz. 5) invoert de gemiddelde stroomsnelheid ω, d. i. het doorgestroomde volume per tijdseenheid gedeeld door de doorsnede der kapillair, dus $\frac{v}{\pi r^2 t}$, dan vindt men:

$$\omega = \frac{h\, g\, s\, r^2}{8\, l\, \eta}. \qquad (1)$$

Wanneer zullen zich nu afwijkingen van de wet van Poiseuille voordoen? Grüneisen [2]) heeft ten dienste der viscosimetrie nagegaan in hoeverre de strooming van water in een kapillair aan bovengenoemde wet voldoet bij variatie van de afmetingen van die kapillair. Afwijkingen zullen o.a. optreden wanneer de stroomlijnen in de kapillair niet langer evenwijdig zijn; door het uitstroomende water zullen aan het einde der kapillair

[1]) l. c. blz. 5.

[2]) Wissensch. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt **4**, 151 (1905).

wervelingen ontstaan; men kan deze wervelingen verminderen door de kapillair geleidelijk te verwijden aan de uiteinden. Bij vergrooting der stroomsnelheid zal de afwijking der wet van Poiseuille nog toenemen, daar de wervelingen nu steeds verder binnen en buiten de kapillair hun storenden invloed zullen doen gevoelen.

In het algemeen wordt de gemiddelde stroomsnelheid, waarbij gelijke procentische afwijkingen van de wet van Poiseuille optreden, voor buizen van verschillende afmeting, door de volgende vergelijking weergegeven:

$$\omega = \frac{\eta}{d\,s}\, f\left(\frac{l}{d}\right).$$

waarin d = diameter van de kapillair = 2r.

Voor een bepaalde temperatuur is $\frac{\eta}{s}$ constant, en men krijgt:

$$\omega d = f\left(\frac{l}{d}\right). \qquad (2)$$

Grüneisen berekende, uit de proeven van Poiseuille en uit eigen metingen, bij welke afmetingen der kapillair voor water van 10° de afwijking van de wet van Poiseuille 0.05, 0.01 en 0.001 bedraagt. De stroomsnelheden, waarbij deze afwijkingen optraden, werden aangegeven door $\omega_{0{\cdot}05}$, $\omega_{0{\cdot}01}$ en $\omega_{0{\cdot}001}$. De uitkomsten werden weergegeven in een grafiek, waarin de abcis log. $\frac{l}{d}$, de ordinaat log. ωd voorstelde; de drie curven, die het verband tusschen beide grootheden aangeven, stellen ons in staat af te lezen hoe groot de stroomsnelheid mag zijn in een kapillair van gegeven lengte en diameter, opdat daarbij een der drie bovengenoemde afwijkingen van de wet van Poiseuille optreden.

Een formule, die zich onderscheidt van (2), doordat de functie berekend is uit de proeven van Poiseuille, werd door Grüneisen slechts gegeven voor het speciale geval, waarbij de afwijking 0.001 bedraagt. Zij luidt voor water van 10°:

$$\omega_{0\cdot001} = \frac{6{,}6.10^{-6}}{d}\left(\frac{l}{d} - 4.5\right)^{2\cdot08}.$$

Voor de viscosimetrie is deze formule van groot belang voor het bepalen van de afmetingen der kapillairen. Ons was het er slechts om te doen na te gaan, of de gebruikte kapillairen bij benadering de wet van Poiseuille volgden bij de meest voorkomende drukken.

Een der kapillairen van gewoon glas was 19.3 c.m. lang, diameter 0.0467 c.m. (afgekort kap. A), dus $\frac{l}{d} = 413$ en log. $\frac{l}{d} =$ $= 2.616$. In de grafiek, die op water van 10° betrekking heeft, werd voor de correspondeerende waarde bij benadering afgelezen voor log. $\omega_{0\cdot01}\, d = 0.67$ waaruit $\omega_{0\cdot01} = 235$ c.m. per seconde; voor water van 18° : $235 \frac{0.0108}{0.0131} = 194$ c.m. per seconde. waarbij het verschil van de soortelijke gewichten van water van 18° en 10° verwaarloosd is. In deze kapillair moet dus de stroomsnelheid < 194 c.m./sec. blijven, opdat de afwijking van de wet van Poiseuille $< 1\ \%$ zij.

De stroomsnelheid van water van 18° onder een druk van 40 c.m. kwik in kapillair A kan men door middel van vergelijking (2) berekenen.

$$\omega = \frac{h\, g\, s\, r^2}{8\, l\, \eta} = \frac{40\ .\ 13{,}6\ .\ 981\ .\ 1\ .\ 0.02335^2}{8\ .\ 19{,}3\ .\ 0{,}0108} = 175 \text{ c.m./sec.}$$

Bij dezen druk zijn de afwijkingen van de wet van Poiseuille volgens Grüneisen dus < 0.01. Experimenteel vonden wij een iets grootere afwijking. De flesch F_1 (fig. I) werd gevuld met water van 18°; bij constanten druk werd water geperst door de kapillair, waarvan het uiteinde in de lucht uitmondde. Op den tijd 0 werd snel een bekerglas onder het uiteinde geschoven, na een bepaalden tijd, die op een chronometer werd afgelezen, werd het glas weer weggetrokken en de uitgevloeide hoeveelheid bepaald. Tabel I geeft de uitkomsten bij verschillende drukken.

Tabel I

Druk in c.m. Hg.	Tijd in sec.	Volume in c.c	Vol.gev. per min in c.c.	Vol.ber. per min. in c.c.	$\frac{\text{Vol.gev.}}{\text{Vol. ber.}}$
40	824	242.0	17.62	17.92	0.983
70	491	243.6	29.77	31.38	0.949

Bij een druk van 70 c.m. kwik is de afwijking dus al 0.05; de stroomsnelheid is hier al ver boven het toegestane maximum gestegen.

De kapillairen van Jenaglas 59III waren 13.4 c.m. lang en hadden een diameter van 0.0334 c.m. Bij deze afmetingen zullen practisch geen afwijkingen van de wet van Poiseuille optreden bij bovengenoemde drukken. De kwartskapillairen, die van de firma Heraeus waren betrokken, bestonden geheel uit een kapillair van ongeveer 0.1 c.m. diameter, die tweemaal rechthoekig omgebogen was tot een U-vorm. De diameter van deze kapillairen kan niet gegeven worden, omdat men de diameter niet kent in de stukken, waar de buis is omgebogen. De strooming in deze kapillairen week af van de wet van Poiseuille; dit kan men met zekerheid reeds zeggen, wanneer bij den gebruikten druk de vloeistof in een straaltje uitvloeit.

Ook kapillairen van gewoon glas, lang 14.5 c.m., diameter 0.0884 c.m. (afgekort kap. B) werden gebruikt. Het spreekt van zelf, dat de vloeistofstrooming in deze kapillairen sterk afweek van de wet van Poiseuille. Wanneer men met deze kapillairen metingen der stroomingspotentialen verricht, en men berekent ζ door middel van de formule van Helmholtz, dan kan men aan de aldus bepaalde ζ een absolute waarde niet toekennen. Metingen aan de kapillairen, die niet of zeer weinig van de wet van Poiseuille afwijken, die dus voldoen aan de voorwaarde bij de afleiding van de formule gesteld, zullen ζ-waarden opleveren, die wel een absolute waarde hebben. Zooals reeds in het historisch overzicht is opgemerkt, zijn deze absolute

waarden voor ons doel van weinig belang; het onderzoek is uitsluitend gedaan om den invloed te leeren kennen van electrolyten op ζ.

Het was nu van belang na te gaan welken invloed de afwijkingen van de wet van Poiseuille hadden op de stroomingspotentialen en op het verloop der ζ-c curven. Daartoe werd eerst bij de kapillairen A en B de evenredigheid van E en P onderzocht. De metingen werden verricht aan een oplossing van 500 μ mol KCl; de uitkomsten bevestigden die van Dorn [1]). Tabel II geeft de gemeten stroomingspotentialen E bij verschillende drukken P, en de daaruit berekende $\frac{E}{P}$.

Tabel II

Kapillair A.			Kapillair B.		
P in c.m. Hg.	E in millivolt.	$\frac{E}{P}$	P in c.m. Hg.	E in millivolt.	$\frac{E}{P}$
40	486	12.15	40	340	8.50
50	605	12.10	50	412	8.24
60	725	12.08	60	472	7.87
70	834	11.91	70	534	7.63
80	943	11.79	80	592	7.40

Bij kapillair A zijn bij de lagere drukken E en P evenredig binnen de proeffout; wanneer men naar hoogere drukken gaat neemt de E iets langzamer toe, en de waarde $\frac{E}{P}$ neemt af. Bij kapillair B is $\frac{E}{P}$ in het geheel niet constant; voor een drukverschil van 10 c.m. kwik neemt zij ongeveer 3 % af. Er is dus een parallelisme tusschen het volgen van de wet van Poiseuille en

[1]) l. c. blz. 4.

de evenredigheid van E met P. Om voor verschillende vloeistoffen onderling vergelijkbare $\frac{E}{P}$-waarden te verkrijgen, zal men bij deze kapillair steeds bij eenzelfden druk moeten meten. Ook bij de andere kapillairen werd tijdens het geheele onderzoek uitsluitend de E gemeten voor een druk van 50 c.m. kwik. Wel werden ook bij andere drukken E's bepaald, maar deze dienden alleen ter controle en werden niet bij de berekening gebruikt.

Een tweede belangrijk punt was om na te gaan of de afmetingen der kapillairen ook van invloed waren op het karakter der ζ-c curven. Van te voren was reeds te voorspellen, dat de ζ-waarden voor kapillair B kleiner zouden zijn dan voor kapillair A, immers $\frac{E}{P}$ was kleiner (tabel II). Bij zeven verschillende KCl-concentraties werden voor de kapillairen A en B bij een druk van 50 c.m. kwik $\frac{E}{P}$ en $\varkappa$ bepaald. Tabel III geeft de uitkomsten [1]).

Tabel III

conc. KCl in μ mol.	$\frac{E}{P}$ voor A	$\frac{E}{P}$ voor B	$\varkappa_{18} \cdot 10^5$ in Ohm.$^{-1}$	ζ voor A in millivolt.	ζ voor B in millivolt.
10	395	272	0.24	107	73
25	220	149	0.43	112	72
50	127	81	0.76	109	70
100	69.4	42.6	1.40	110	67
250	25.9	16.7	3.28	96	62
500	12.1	7.9	6.47	89	58
1000	5.6	3.6	12.9	81	52

[1]) In de verhandeling van Kruyt l. c. is de lading uitgedrukt in C. G. S. eenheden; de dielectrische constante werd niet in rekening gebracht. Om ζ in Volts te verkrijgen, moeten zijn getallen dus met $\frac{300}{81}$ worden vermenigvuldigd.

Figuur 2 geeft de ζ-c curven voor de beide kapillairen grafisch weer. Men ziet dat het karakter der curven hetzelfde is: KCl doet de lading van den glaswand langzaam dalen, bij 1000 μ mol is die lading nog ongeveer 73 % van de oorspronkelijke. De onregelmatigheden bij de kapillair A in de laagste concentraties zijn aan proeffouten (zie hieronder) toe te schrijven. Deze fouten zijn niet te vermijden, zij treden op hoofdzakelijk in de kleinste concentraties, het sterkste bij metingen aan zuiver water (voor numerieke gegevens zie blz. 25). In tabel III zijn de beide waarden voor water dan ook niet gegeven.

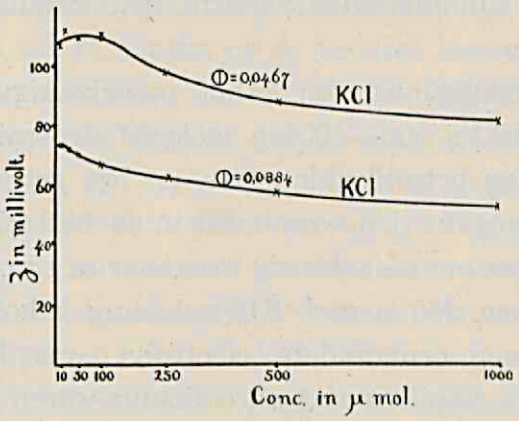


Fig. 2.

De volgende punten geven de redenen aan der onnauwkeurigheid van metingen aan water, resp. electrolytoplossingen van slechts enkele μ mol per Liter:

1. Bij de bepaling van het geleidingsvermogen worden fouten gemaakt; wanneer dat van water werd bepaald, was de ligging van het minimum op de meetlat moeilijk vast te stellen en onscherp. Hierbij moet opgemerkt worden, dat bij al onze proeven het gebruikte water dubbel gedistilleerd was, de tweede maal door een zilveren koeler. Het werd bewaard in groote uitgestoomde kolven van Jenaglas, het geleidingsvermogen wisselde van 0.11—0.12 . 10^{-5} Ohm^{-1}.

2. De onnauwkeurigheid in de meting van $\frac{E}{P}$ moet worden

toegeschreven aan den zeer grooten weerstand in de batterij F_1 F_2. Dezè weerstand zal grooter zijn, naarmate de diameter kleiner en de lengte van de kapillair grooter is. Bij den aanvang van het onderzoek beschikten wij nog niet over den zeer gevoeligen kapillairelectrometer volgens Verzàr. Om toch een voldoende nauwkeurigheid te verkrijgen werd besloten de metingen aan gewoon glas aan kapillair B te verrichten, waarbij, om vergelijkbare waarden te verkrijgen, alle metingen bij een druk van 50 c.m. kwik gedaan werden. De getallen in de tabellen in hoofdstuk IV voor de stroomingspotentiaalmetingen aan gewoon glas, zijn dus allen verricht met kapillairen van d = = 0.0884 c.m.

De concentraties, waarbij ζ het nauwkeurigst kan worden bepaald, liggen bij 100—1000 μ mol; de stroomingspotentialen zijn hierbij nog betrekkelijk groot, en het geleidingsvermogen der vloeistof maakt den weerstand in de batterij kleiner en is voldoende groot om nauwkeurig meetbaar te zijn. Als ijkconcentratie werd een 250 μ mol KCl-oplossing gekozen. Nadat de ζ-c curve voor een andere electrolyt was bepaald en de flesschen en de kapillair met chroomzuur waren uitgewasschen, werd door middel van deze ijkoplossing nagegaan, of de oorspronkelijke ζ voor deze oplossing weer was teruggekregen.

Aan kapillairen van de afmetingen van kapillair B werden zeer vele metingen verricht; op blz. 12 is reeds vermeld, dat per dag slechts één meting werd verricht, omdat wij na de vulling de batterij een nacht lieten staan. Het was daarom noodzakelijk meerdere kapillairen en flesschen in gebruik te nemen. De kapillairen werden allen van hetzelfde stuk afgesneden en met een wijdere buis tot een U-vorm vereenigd. Nochtans werden slechts enkelen van de aldus gemaakte kapillairen in gebruik genomen, n.l. degenen, die met bovengenoemde ijkoplossing gelijke stroomingspotentialen gaven.

Om een indruk te geven van de nauwkeurigheid der ζ-metingen bij bovengenoemde concentraties, zal hier een schatting van de

proeffouten gemaakt worden. Wanneer bij een P van 50 c.m. kwik een constante E was gevonden, was de fout van de nulpuntsbepaling < 1 %; dit kon gemakkelijk gecontroleerd worden door verplaatsen van de stoppen van W_1 en W_2. Hierin is tevens begrepen de fout van den druk, die tijdens de meting op 50 c.m. kwik gehouden moest worden en die eenige millimeters daarvan kon afwijken. De fout in de bepaling van het geleidingsvermogen werd veroorzaakt door: 1. De temperatuur van de vloeistof tusschen de electroden zal bij benadering 0.2° afwijken van de gemeten temperatuur, hetgeen een fout van 0.4 % in het geleidingsvermogen beteekent. 2. De fout in de bepaling van het minimum op de meetlat kan op 0.3 % gesteld worden. Wanneer men nu nog den onbekenden invloed in rekening brengt, die maakt, dat de ζ voor 250 μ mol KCl in dezelfde batterij op verschillende tijden gemeten, vaak iets verschilt, dan kan de totale fout op $\pm$ 2 % gesteld worden. Deze fout kan verminderd worden door vele malen de ζ-c curve voor dezelfde electrolyt te bepalen en het gemiddelde in rekening te brengen. Van de kapillairen van Jenaglas 59III en van kwarts werden slechts 2 stuks gebruikt, die niet dezelfde stroomingspotentialen gaven. De metingen werden in duplo gedaan, en het gemiddelde van de uitkomsten in de tabellen vermeld.

De fouten bij de metingen met „geleidingsvermogenwater" waren veel grooter; de oorzaken werden al op blz. 23 besproken. Tabel IV geeft uitkomsten van metingen met water in kapillair B, die op maanden uiteenliggende tijdstippen werden gevonden.

Tabel IV

$\frac{E}{P}$	$\varkappa_{18} \cdot 10^5$ in Ohm^{-1}	ζ in millivolt
500	0.114	64
525	0.112	66
560	0.114	72
640	0.115	80
590	0.115	74

Het gemiddelde van deze ζ-waarden zou men in de tabellen in hoofdstuk IV kunnen invullen. Wij geven er de voorkeur aan dit niet te doen, omdat de onderlinge verschillen zoo groot zijn en wij niet weten welke fouten het zwaarste tellen: die welke een verlaging, of die welke

een verhooging van ζ teweegbrengen. Op een andere verklaring van de onregelmatigheden, die bij de bepalingen met water optreden, zal op blz. 41 nog worden gewezen.

De electrolytoplossingen

Het leek gewenscht na te gaan, of alle kationen van gelijke waardigheid eenzelfden invloed op de grensvlakpotentiaal hebben. Gekozen werden HCl en de chloriden der alkalimetalen, de chloriden van Mg, Ba en die van Al, La en Ce. Verder werden $ThCl_4$ en eenige complexe Co- en Pt-zouten. onderzocht. Ook de invloed der anionen was tot dusverre niet nagegaan; wanneer er een invloed op de ζ bestond, zou deze waarschijnlijk bij zouten met eenwaardige kationen het sterkste optreden. Kaliumzouten met de volgende anionen werden onderzocht: Cl^-, SO_4^{--}, $Fe(CN)_6^{---}$, $Fe(CN)_6^{----}$, en OH^-. Aan de zuiverheid der stoffen moest veel aandacht worden besteed; het geleidingsvermogen, dat van alle oplossingen werd gemeten en vergeleken met de gegevens uit de tabellen van Landolt-Börnstein en het handboek van Abegg, was een controle op de zuiverheid; van enkele electrolyten waren gegevens over het geleidingsvermogen niet in de literatuur te vinden.

Het KCl was een Kahlbaum-preparaat. Het werd omgekristalliseerd, gegloeid en in een exsiccator bewaard. Het NaCl was met alcohol uit de oplossing neergeslagen en verwarmd in een porceleinen kroes. RbCl en CsCl waren zuivere Kahlbaum-preparaten. LiCl is hygroscopisch; het laboratoriumpreparaat werd gezuiverd door oplossen in water, filtreeren, indampen en drogen in een HCl-stroom, waarbij de temperatuur niet te hoog mag stijgen daar LiCl reeds bij 600° smelt.

Het $MgCl_2$ was een preparaat van Merck; het werd opgelost in water en de concentratie werd bepaald door titratie van het chloor met $AgNO_3$. Het $BaCl_2$, $2H_2O$ was een Kahlbaum-preparaat.

Droog $AlCl_3$ werd gemaakt volgens Stockhausen en Gattermann [1]). Aluminiumblaadjes werden in een stroom droog HCl verhit en het gevormde $AlCl_3$ direct gesublimeerd in een stopflesch, die na afloop snel gesloten en in een exsiccator bewaard werd boven zwavelzuur.

Voor de bereiding van $LaCl_3$ werd uitgegaan van $La(NO_3)_3$. Dit werd opgelost in water en met NaOH neergeslagen. Het gevormde $La(OH)_3$ werd goed uitgewasschen en opgelost in HCl. Nadat eenige malen met HCl op een waterbad was ingedampt, werd tot slot gedroogd in een chlooratmosfeer. $CeCl_3$ werd verkregen uit het hydraat, dat in zoutzuur werd opgelost. De oplossing werd eenige malen gefiltreerd en ingedampt. Het drogen geschiedde in een buis, waarbij onder zachte verwarming droog HCl werd overgeleid. Het $CeCl_3$ werd in een exsiccator naast stukken CaO bewaard. Het $ThCl_4$ was een preparaat van Kahlbaum. Daar het niet geheel droog was, werd er een oplossing van gemaakt, waarin het thorium als ThO_2 werd neergeslagen en bepaald. Ook een chloorbepaling werd gedaan en uit deze gegevens de concentratie berekend.

Het $Co(NH_3)_6Cl_3$, luteocobaltchloride, was een zuiver preparaat van Kahlbaum; de andere complexe cobaltzouten $\left\{(NH_3)_4\,Co\langle^{OH}_{OH}\rangle Co\,(NH_3)_4\right\}Cl_4$ (afgekort: diolzout) en $\left[Co\left\{^{OH}_{OH}\right\rangle Co\left(^{CH_2\,.\,NH_2}_{CH_2\,.\,NH_2}\right)_2\right\}_3](NO_3)_6$ (afgekort: hexolzout) waren door Dr. Dubsky welwillend ter beschikking gesteld. Prof. Dr. F. M. Jaeger was zoo vriendelijk een preparaat van het Tri-aethyleendiamine-platenitraat $Pt(Aeïn)_3(NO_3)_4$ (afgekort: Pt-zout) af te staan.

Het K_2SO_4 was een preparaat van Kahlbaum, terwijl tenslotte de beide bloedloogzouten omgekristalliseerde laboratoriumpreparaten waren.

Van een 1000 μ mol oplossing uitgaande, maakten wij de

[1]) B. B. **25**, 3521 (1892).

verdunningen in een maatkolf van 1 Liter door middel van pipetten. Het gebruikte water („geleidingsvermogenwater") was dubbel gedistilleerd (zie blz. 23). De NaOH was een CO_2-vrij laboratoriumpreparaat, dat opgelost werd in geleidingsvermogenwater, dat van te voren was uitgekookt. Van de standaardoplossing, die gesteld was met oxaalzuur, werden verdunningen gemaakt door middel van een buret.

HOOFDSTUK IV

METINGEN

In dit hoofdstuk zullen de uitkomsten van de metingen met electrolyt-oplossingen worden gegeven. In tabel V zijn naast ζ ook $\frac{E}{P}$ en $\varkappa$ gegeven; deze laatste was de door eigen meting (zie blz. 13) gevonden waarde. Voor de uitgangsoplossing van 1000 μ mol zijn tevens in de tabellen tusschen haakjes de getallen van Kohlrausch aangegeven, waarbij het geleidingsvermogen van het water ($0.12 \cdot 10^{-5}$) is opgeteld. In de overige tabellen hebben wij volstaan met het opgeven van ζ.

In fig. 3, waar de ζ-c curven voor de alkalimetaalchloriden en HCl worden gegeven, is, evenals in fig. 2, om de op blz. 25 vermelde reden, naar de concentratie o geëxtrapoleerd; voor KCl is dus een maximum niet geteekend, voor LiCl wel; hetzelfde geldt voor de ζ-c curven voor KCl uit fig. 6 en fig. 7. Om fouten, die door kleine ongelijkheden van verschillende kapillairen kunnen optreden, uit te sluiten, werden alle metingen met alkalimetaalchloriden aan dezelfde kapillair gedaan; hetzelfde moet opgemerkt worden voor de metingen met $MgCl_2$ en $BaCl_2$, die in tabel VI worden weergegeven. In deze tabel zijn de gevallen, waarbij de glaswand werd omgeladen (dus positief geladen werd t.o.v. de vloeistof), aangegeven door een + teeken voor de betreffende ζ-waarde.

Tabel V

Invloed eenwaardige kationen op ζ water-gewoon glas.

Electrolyt	Conc. in μ mol p. L.	$\frac{E}{P}$	$\varkappa_{18} \cdot 10^5$ in Ohm^{-1}.	ζ in millivolt.
LiCl	10	303	0.21	72
	25	190	0.35	75
	50	111	0.59	74
	100	60.7	1.07	73
	250	24.2	2.51	69
	500	11.0	4.84	60
	1000	5.3	9.65 (9.77)	58
NaCl	30	147	0.43	71
	50	93	0.66	69
	100	49	1.20	66
	250	19.8	2.80	63
	500	9.7	5.36	59
	1000	4.6	10.52 (10.72)	55
KCl	10	272	0.24	73
	25	149	0.43	72
	50	81	0.76	70
	100	42.6	1.40	67
	250	16.7	3.28	62
	500	7.9	6.47	58
	1000	3.6	12.90 (12.80)	52
RbCl	50	76	0.78	67
	100	39.5	1.42	63
	250	15.1	3.40	58
	500	7.7	6.60	57
	1000	3.6	13.1 (13.12)	53
CsCl	25	115	0.47	61
	50	66.8	0.78	59
	100	33.9	1.44	55
	250	13.2	3.40	51
	500	6.5	6.63	49
	1000	3.0	13.2 (13.19)	45
HCl	10	189	0.35	75
	25	54.4	0.92	57
	50	23.6	1.84	49
	100	11.0	3.64	45
	500	1.63	18.9	35
	1000	0.65	38.0 (37.7)	28

Bij electrolyten, zooals luteocobaltchloride en het Pt-zout, die juist in staat zijn den glaswand om te laden, werd steeds het volgende verschijnsel waargenomen. De eerste meting had tot resultaat, dat b.v. $\zeta = +20$ millivolt werd gevonden; bij de tweede en volgende metingen, direct daarna verricht, bleek de ζ aanmerkelijk kleiner te worden, en bij b.v. de vijfde meting was de positieve lading van den glaswand in een negatieve overgegaan. Wanneer men de batterij eenige uren in rust liet staan, en men mat opnieuw, dan bleek de beginwaarde weer ongeveer

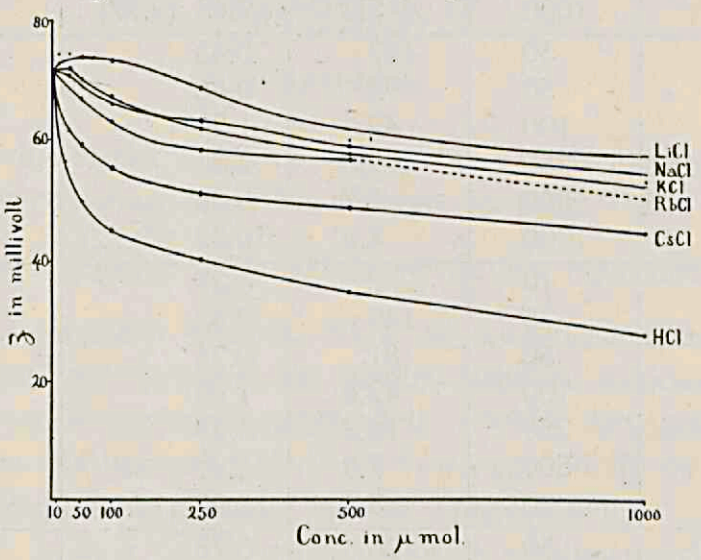


Fig. 3.

hersteld te zijn. De getallen in tabel VI hebben betrekking op de eerste of tweede meting. Hetzelfde verschijnsel werd ook waargenomen bij het diolzout, maar is hier wellicht van anderen aard. Het zout is instabiel; wanneer men een oplossing van 100 μ mol een dag laat staan, worden kleine vlokjes gevormd. Ook de omlading, die de versche oplossing teweegbrengt, is na een dag verdwenen. De metingen aan dit zout moesten dan ook steeds met versche oplossingen, 2—3 uren na vulling der batterij, plaats hebben. Omdat het licht de ontleding bevordert, werden de metingen bovendien in het donker uitgevoerd. Het hexolzout, dat een zeswaardig kation heeft, is

stabiel; wanneer de meting plaats had 2 uren na vulling werden dezelfde stroomingspotentialen gevonden als een dag na vulling.

Tabel VI

Invloed meerwaardige kationen op ζ water-gewoon glas.

conc. in μ mol p.L.	ζ in millivolt	conc. in μ mol p. L.	ζ in millivolt	conc. in μ mol p. L.	ζ in millivolt	conc. in μ mol p. L.	ζ in millivolt
$Ba\,Cl_2$		$Mg\,Cl_2$		$Ce\,Cl_3$		$La\,Cl_3$	
				20	20	10	21
10	52	10	58	50	15	20	17
25	51	25	53	200	8	50	13
				2000	+ 4	200	6
50	47	50	49	4000	+13	2000	+27
100	43	100	44	$Co(NH_3)_6Cl_3$		$Al\,Cl_3$	
250	36	250	38	10	16	0.5	± 0
				20	11	1	+18
500	32	500	35	50	9	2	+28
1000	28	1000	39	100	7	5	+31
				200	4	10	+31
100000	nog neg.	42000	nog neg.	500	±0	20	+48
				1000	+1.5	100	+44

Diolzout 4-waardig		Pt-zout 4-waardig		$Th\,Cl_4$		Hexolzout 6-waardig	
		1	18				
		2	16	0.25	10	0.5	27
		5	13	0.5	+ 23	1	+ 16
		10	8	1	+ 29	2	+ 24
2.5	+ 17	20	5	5	+ 66	5	+ 26
5	+ 24	50	0.2	10	+ 71	10	+ 29
10	+ 17	100	+ 5.5	20	+ 80	20	+ 33
20	+ 15	200	+ 15	50	+ 78	50	+ 34
50	+ 16	500	+ 20	200	+ 64	125	+ 33

Dat omlading van een negatief geladen wand met Al- of Th-zouten zou veroorzaakt worden door de hydroxyden van die metalen, door hydrolyse gevormd, is een meening, die vele

malen is uitgesproken en tegengesproken [1]). Ook bij dit onderzoek werd bewezen, dat vorming van hydroxyden niet noodzakelijk is om tot omlading te komen; het Al-ion is zelf tot om-

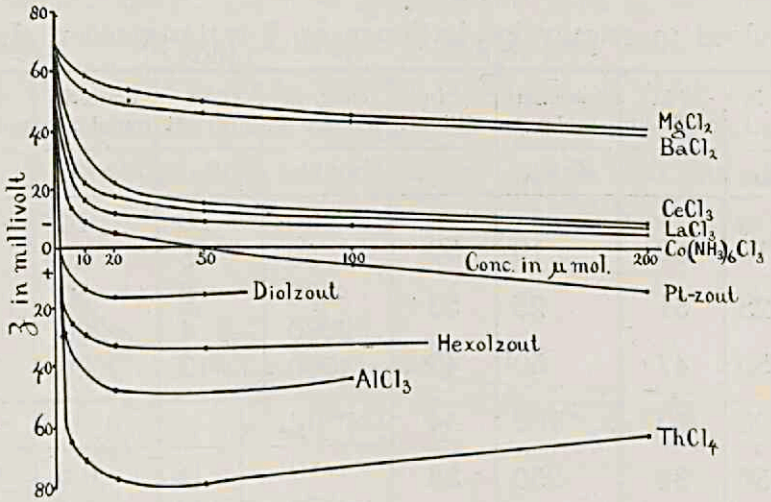


Fig. 4.

lading in staat. Uitgegaan werd van 5 μ mol $AlCl_3$; de oplossing gaf een $\zeta = +31$ (zie Tabel VI). Metingen werden gedaan met toenemende hoeveelheden HCl, terwijl de concentratie van $AlCl_3$ dezelfde bleef. Met een vijftienvoudige hoeveelheid HCl (75 μ mol) waarbij de hydrolyse practisch geheel was teruggedrongen, was de glaswand nog omgeladen.

Uit tabel VII volgt, dat de invloed van de valentie van het anion klein is: KCl, $\frac{K_2SO_4}{2}$ en $\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$ (V) geven binnen de proeffout dezelfde ζ-c curve. Hierbij moet opgemerkt worden dat bij het laatste zout de letter V aanduidt, dat voor iedere vulling een versche oplossing werd gemaakt; na de vulling bleef de batterij totdat de meting werd verricht in het donker, met het doel de photochemische ontleding tegen te gaan. Het laagje roodgekleurde gelatine op de flesschen van de batterij diende in deze en andere gevallen ook als bescherming

[1]) Zie Kruyt en Mej. Adriani, Versl. Kon. Akad. v. Wet. A'dam **27**, 658 (1918); Rec. Trav. Chim. **39**, 609 (1920).

van de oplossing tegen de inwerking van het licht. De letter W in tabel VII duidt aan, dat werd uitgegaan van een standaardoplossing van 1000 μ mol, die in een glazen kolf aan het daglicht blootgesteld, bewaard werd gedurende de dagen, die de metingen in beslag namen. Voor deze oplossing werden hoogere ζ-waarden gevonden, hetgeen ook blijkt uit fig. 5, waar de ζ-c curve gestippeld is aangegeven (W).

De verschillen tusschen een versch bereide en in het donker bewaarde oplossing en een aan het licht blootgestelde oplossing van eenige dagen oud kunnen gemakkelijk verklaard worden. Kolthoff [1]) toonde aan, dat eerstgenoemde oplossing phenolphtaleïne niet rood kleurt, laatstgenoemd daarentegen wel; de oplossing wordt in het licht dus alkalischer. De aanwezigheid van zuurstof is niet noodzakelijk. Hoe meer OH-ionen in de oplossing aanwezig zijn, hoe meer de ζ-c curve naar die van NaOH zal verschoven worden. NaOH geeft, zooals tabel VII en fig. 5 doen zien, een sterke verhooging van de lading van den glaswand; ook bij Jenaglas 59III en kwarts werd ditzelfde gevonden (zie tabel VIII en IX en fig. 6 en 7).

Tabel VII

Invloed anionen op ζ water-gewoon glas

conc. in μ mol p. L.	ζ uitgedrukt in millivolt					
	K Cl.	$\frac{K_2SO_4}{2}$	$\frac{K_3Fe(CN)_6}{3}$	$\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$ W	$\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$ V	Na OH
25	72	—	68	66	—	92
50	70	—	66	74	69	97
100	67	68	55	76	68	94
250	62	62	46	72	63	81
500	58	54	52	65	55	77
1000	52	52	46	62	52	—
1250	—	—	—	—	—	69

[1]) Z. Anorg. Chem. **110**, 147 (1920).

Tenslotte moet nog gewezen worden op het afwijkende gedrag van het $Fe(CN)_6^{---}$. Met rood bloedloogzout werden lagere ζ-waarden verkregen dan voor de andere kaliumzouten, hetgeen ook blijkt uit fig. 5, waar de ζ-c curve voor dit zout gestippeld is en aangegeven door de letter R. De oplossing, waarvan was

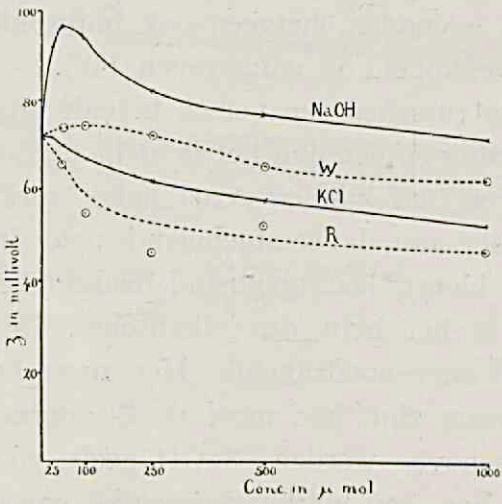


Fig. 5.

uitgegaan, was in daglicht bewaard. Bij het zoeken naar een verklaring moet, naast de mogelijkheid van een spoor ijzerzouten in het uitgangspreparaat, ook de invloed van de photochemische ontleding onder het oog gezien worden. Driewaardige Fe-ionen in een concentratie van enkele tienden μ mol, die analytisch niet zijn aan te toonen, zullen hun sterk ontladenden invloed kunnen doen gelden. In verband met de onderzoekingen van Baur [1]) lijkt de aanwezigheid van Fe^{+++}, ontstaan door photochemische ontleding van het $Fe(CN)_6^{---}$-complex, niet onmogelijk:

$$Fe(CN)_6^{---} \underset{\text{licht}}{\overset{\text{donker}}{\rightleftarrows}} Fe^{+++} + 6(CN)^-$$

[1]) Helv. Chem. Act. **8**, 403 (1925).

Tabel VIII

Invloed anionen op ζ water-Jenaglas 59III.

conc. in μ mol p. L.	ζ in millivolt	
	KCl	NaOH
25	104	—
50	107	118
100	105	137
250	95	120
500	86	112
1000	72	100

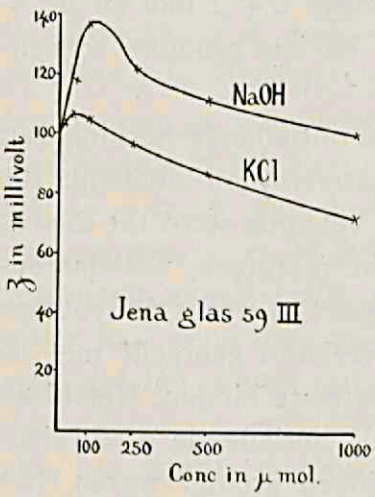


Fig. 6.

Tabel IX

Invloed anionen op ζ water-kwarts.

conc. in μ mol p.L.	ζ in millivolt	
	KCl	NaOH
25	91	—
50	91	118
100	92	113
250	88	101
500	83	87
1000	75	84

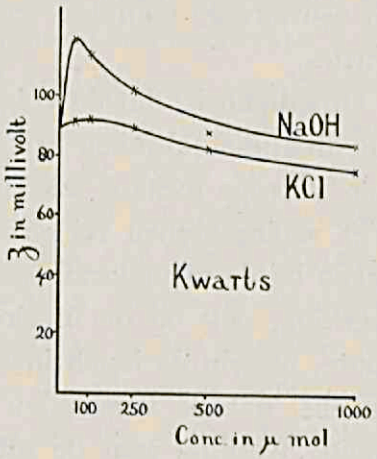


Fig. 7.

HOOFDSTUK V

Bespreking der resultaten

De invloed van de valentie van het kation trad bij het hier beschreven onderzoek, evenals bij oudere onderzoekingen, sterk op den voorgrond. De ζ-c curve voor de chloriden van de al-

kalimetalen vormen een bundel, het H-ion neemt een uitzonderingspositie in; de curve voor HCl valt ongeveer tezamen met die van $MgCl_2$ en $BaCl_2$, die een tweede bundel vormen. De drie- en hoogerwaardige kationen hebben allen hun sterk ontladenden invloed gemeen; ook laden zij allen den glaswand om, waartoe de tweewaardige kationen, zelfs bij zeer hooge concentraties, niet in staat zijn. De concentratie, waarbij omlading plaats heeft, is zeer verschillend en bedroeg voor de chloriden van de driewaardige Ce-, La-, $Co(NH_3)_6$- en Al-ionen bij benadering 1400, 700, 500 en 0.5 μ mol. De drie eerstgenoemde kationen vormen weer een bundel; een uitzonderingspositie wordt door het Al-ion ingenomen, dat zelfs bij een veel geringere concentratie den glaswand omlaadt dan het vierwaardige complexe Pt-ion. $ThCl_4$ geeft omlading bij ongeveer 0.4 μ mol en de 4- en 6-waardige complexe cobaltzouten bij iets grootere concentraties.

Opvallend is, dat de volgorde van de ontladende werking van de alkalimetaal-ionen en van het waterstof-ion duidelijk die der lyotrope reeks is (zie fig. 3). Deze volgorde werd tot dusver niet waargenomen bij electrokinetische metingen, wel daarentegen bij de uitvlokking van solen. Algemeen wordt de lyotrope werking, ook bij de uitvlokking, in verband gebracht met de mate, waarin de ionen in staat zijn water te binden. Het bleek tevens, dat de verschillen tusschen de ontladende of uitvlokkende werking van de alkalimetaal-ionen grooter waren, hoe meer gehydrateerd het sol was. Bij het hydrophobe Au-sol (volgens Donau bereid, door inleiden van CO in een $HAuCl_4$-oplossing) vonden Freundlich en Scholz [1]) de volgende grenswaarden uitgedrukt in m.molen per Liter: LiCl 30, NaCl 25, KCl 18, CsCl 13 en HCl 11. Bij een As_2S_3-sol vonden zij voor dezelfde zouten resp. 96, 93, 75, 48 en 44. Freundlich en Leonhardt [2]) vonden bij de gehydrateerde Mo_2O_5- en V_2O_5-solen nog veel

[1]) Koll. Beih. **16**, 267 (1922).
[2]) Koll. Beih. **7**, 172 (1915).

grootere onderlinge verschillen; voor het V_2O_5-sol waren de grenswaarden: LiCl 130, NaCl 50, KCl 17 en RbCl 7.7. Bij het hydrophile zwavelsol van von Weimarn liggen volgens Freundlich en Scholz [1]) de grenswaarden voor de alkalimetaal-chloriden tusschen LiCl 34 en CsCl 30; bij het hydrophile zwavelsol van Odén tusschen LiCl 300 en CsCl 75.

Freundlich [2]) meent, dat sterk gehydrateerde ionen, zooals Li-ionen, een stabiliseerenden invloed op het S-sol van Odén hebben, omdat deze ionen een deel van het hen vergezellende water aan de deeltjes afstaan, waardoor de hydratatie resp. de stabiliteit vergroot zou worden. Bij uitvlokking met sterk gehydrateerde ionen (Li) zal een grootere concentratie benoodigd zijn dan met minder sterk gehydrateerde ionen (Cs).

Deze verklaring voor het optreden van de lyotrope reeks bij de uitvlokking is anders dan men zich moet voorstellen op grond van de uiteenzettingen van Fajans en von Beckerath [3]). Zij beschouwen de vrije valenties op het kristalrooster van kolloide deeltjes (die in het algemeen een kristallijnen structuur hebben) als de oorzaak van de ionenadsorptie. Er wordt op gewezen dat, wanneer ionen in het kristalrooster van het deeltje worden getrokken, noodzakelijk een verplaatsing van het hydratatiewater naar eene zijde moet plaats hebben. Hierbij is verondersteld dat het deeltje zelf niet gehydrateerd is. De conclusie uit deze theorie is gerechtvaardigd, dat de adsorptie minder zal zijn, hoe grooter de watermantel van het ion is die moet worden verschoven.

Het H-ion heeft bij zuiver electrokinetische verschijnsels, evenals bij de uitvlokking van de meeste solen, een sterker ontladenden invloed dan de alkalimetaal-ionen. Men moet aannemen, op grond van de zeer groote bewegelijkheid van het

---

[1]) Koll. Beih. **16**, 234 (1922).
[2]) Fortschritte der Kolloidchemie (1926) blz. 64.
[3]) Z. Physik. Chem. **97**, 478 (1921).

H-ion en op grond van de proeven van Washburn [1]), dat het H-ion minder gehydrateerd is dan de ionen van de alkalimetalen, hetgeen de sterkere adsorbeerbaarheid, resp. ontladende werking van het H-ion kan verklaren. Bij beschouwingen over de hydratatie van het H-ion moet men overigens groote voorzichtigheid in acht nemen. Lorenz [2]) meende, dat het kleine Li-ion meer water vasthoudt dan de grootere gelijksoortige ionen, omdat het electrische veld om het kleinste ion het sterkste is. Dat de straal van het Li-ion, in tegenstelling met den schijnbaren straal (Li-ion + watermantel), inderdaad de kleinste is, volgt ook weer uit het onderzoek van Born [3]). In dezen gedachtengang zou men het kleine H-ion een sterke hydratatie moeten toeschrijven, geheel in tegenstelling met de bovengenoemde feiten.

Tegenwoordig beschouwt men de watermoleculen als polariseerbaar; wordt een ion in water gebracht, dan zullen door het electrische veld om het ion de dipolen van het water gericht worden, waarbij warmte, de hydratatiewarmte van het ion, vrijkomt [4]). Aan de verschillen tusschen de hydratatiewarmten van gelijksoortige ionen schrijven Lachs en Lachmann [5]) de verschillen in ontladende werking toe. De ontlading is een gevolg van adsorptie van het kation, waarbij het hydratatiewater van het ion moet worden verschoven (Fajans); hiervoor moet energie geleverd worden, bij benadering de hydratatiewarmte. Inderdaad heeft het Li-ion de grootste, het Cs-ion de kleinste hydratatiewarmte; ook het Mg-ion heeft een grootere hydratatiewarmte dan het Ba-ion. Het H-ion past niet in deze beschouwingen, daar het een hydratatiewarmte heeft grooter dan die van de alkalimetaal-ionen. Wij kunnen het

---

[1]) Z. Physik. Chem. **66,** 513 (1909).
[2]) Z. Physik. Chem. **73,** 252 (1910).
[3]) Z. Physik **1,** 45 en 221 (1920).
[4]) Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21,** 549 en 709 (1919).
[5]) Z. Physik. Chem. **123,** 303 (1926).

bovenstaande niet toepassen op de volgorde in de bundel voor de driewaardige kationen, die door ons werden onderzocht, omdat gegevens over de hydratatiewarmten ontbreken.

Resumeerende meenen wij dat, ook bij de uitkomsten van onze metingen, de verschillen in ontladende werking van gelijkwaardige ionen bij electrokinetische verschijnsels het beste kunnen worden verklaard door de theorie van Fajans en von Beckerath [1]). De mate van hydratatie kan men leeren kennen uit de schijnbare straal der ionen, zooals die kan worden berekend uit de bewegelijkheid [2]). Hoe grooter de schijnbare straal, resp. het schijnbare volume van het ion, hoe kleiner de ladingsdichtheid, resp. de ontladende werking zal zijn. Wij nemen aan, dat de schijnbare straal van het H-ion kleiner is dan die der alkalimetaal-ionen; de bovengenoemde onderstelling, dat het H-ion zeer sterk gehydrateerd zou zijn, wordt tegengesproken door de feiten, de groote bewegelijkheid en de proeven van Washburn. De schijnbare straal van het Al-ion is volgens Heydweiller [3]) grooter dan die van het La-ion, immers hij vond voor de bewegelijkheden resp. 40.10^{-5} en 50.10^{-5}. Indien zijn cijfers juist zijn, zou de uitzonderingspositie van het Al-ion onopgehelderd blijven.

Voortgaande op deze theorie moet het mogelijk zijn tot inzicht te komen over de reden, waarom bij gehydrateerde wanden of deeltjes de verhouding tusschen de ontladende werking van gelijksoortige ionen zooveel grooter is dan bij niet of weinig gehydrateerde wanden of deeltjes. Men zal er rekening mee moeten houden, dat bij de adsorptie van ionen niet alleen het hydratatiewater van de ionen, maar ook dat van de deeltjes verschoven moet worden. Hierop kan thans niet verder worden ingegaan.

---

[1]) l. c. blz. 37.
[2]) Lorenz, l. c. blz. 38.
[3]) Z. Physik. Chem. **89**, 281 (1915).

Op blz. 16 is gewezen op de wenschelijkheid het verloop der ζ-c curven niet alleen bij gewoon glas en kwarts, maar ook bij Jenaglas 59III na te gaan. Fig. 5, 6 en 7 laten duidelijk zien, dat een diepgaand verschil in het verloop der ζ-c curven voor NaOH niet werd waargenomen; NaOH geeft bij alle drie een sterke ladingsverhooging, gevolgd door een verlaging. Ook von Elissafoff [1]) vond bij zijn electro-endosmose proeven aan kwarts een sterke, aan glas een zwakke verhooging der lading met NaOH [2]). „Das Glas ist als fester Stoff anscheinend insofern ausgezeichnet, als sein Alkaligehalt derart ist, dass die maximal mögliche Konzentration an vielwertigem anion, d. h. die grösstmögliche negative Ladung von vornherein vorhanden ist." Hierbij moet opgemerkt worden, dat glas alleen de alkalische bestanddeelen (b.v. natriumsilicaat) uit de oppervlaktelaag aan water kan afgeven. Het zal van de aanwezige hoeveelheid water afhangen, welke alkaliconcentratie zal worden bereikt. Bij de proeven van von Elissafoff was een druppel water in een kapillairtje opgesloten; de concentratie van de opgeloste bestanddeelen van het glas zal bij zijn opstelling grooter zijn geweest dan bij de door ons en door anderen gebruikte opstelling bij stroomingspotentiaal-metingen, waar een relatief klein glasoppervlak in aanraking was met een groote hoeveelheid water.

Het spreekt van zelf, dat de voorbehandeling van het glasoppervlak een groote rol zal spelen; wanneer de wand langen tijd in aanraking is geweest met een sterk zuur, zullen daarna nog slechts uiterst weinig alkalische bestanddeelen aan water kunnen worden afgegeven.

Wat zal nu de rol zijn, die de opgeloste bestanddeelen spelen bij het tot stand komen van de electrische dubbellaag tusschen glas en water? Nemen wij aan, dat het glas een spoor Na_2SiO_3 aan het water heeft afgestaan. Het binnenbelegsel van de

[1]) Z. Physik. Chem. **79**, 385 (1912).

[2]) Zie de kritiek op zijn berekening bij: Kruyt, Koll. Z. **22**, 93 (1918).

dubbellaag zal bestaan uit SiO_3-ionen en door hydrolyse gevormde OH-ionen, benevens de anionen van het water (OH^-). Er tegenover bevinden zich H- en Na-ionen. Wanneer NaOH wordt toegevoegd, zal de concentratie van de OH-ionen en SiO_3-ionen worden vergroot. Indien nog niet alle plaatsen op den glaswand door deze anionen zijn ingenomen (men kan bij glas niet spreken van een kristalrooster, zie blz. 97) dan zal de lading nog kunnen worden verhoogd tot een, het glas kenmerkende, maximale oplading met NaOH; hierbij zullen de vrije plaatsen op den glaswand geheel of gedeeltelijk bezet zijn. Het maximum is gekenmerkt, doordat de negatieve lading van den glaswand zoo groot is geworden, dat de voorkeur voor de anionen overgaat in een voorkeur voor de positieve kationen, die thans, als gevolg van de groote negatieve lading, zeer sterk door den glaswand worden aangetrokken.

De absolute waarde van den potentiaalsprong ζ water-glas kan, zooals uit het voorgaande volgt, dus afhankelijk zijn van den aard van het glas, de hoedanigheid van het water, de voorbehandeling van den glaswand en de verhouding tusschen glasoppervlak en de hoeveelheid water. Het is mogelijk, dat de onregelmatige uitkomsten van de metingen aan water (zie blz. 25) voor een deel aan deze invloeden moeten worden toegeschreven. In overeenstemming met bovenstaande voorstelling vonden wij bij de glassolen (blz. 111), waarin een groot glasoppervlak in aanraking is met een relatief kleine hoeveelheid water, slechts een geringe ladingsverhooging met NaOH; het sol zelf droeg reeds een vrij hooge lading, een gevolg van de aanwezige alkaliconcentratie.

Wanneer in plaats van NaOH nu NaCl of KCl aan het water worden toegevoegd zal een verhooging der lading kunnen plaats hebben, wanneer de voorkeur van den glaswand voor het Cl-ion groot genoeg is, m.a.w. wanneer het Cl-ion voldoende adsorbeerbaar is; dat die adsorbeerbaarheid kleiner is dan van het OH-ion, is een welbekend feit. Wij vonden een zwakke ver-

hooging van de lading van den glaswand door toevoeging van KCl bij Jenaglas 59III en kwarts en bij kapillair A, niet daarentegen bij kapillair B. Met $BaCl_2$ werd een maximum niet gevonden; bij dit zout is het optreden van een maximum ook minder waarschijnlijk (zie blz. 52).

Kruyt [1]) vond een sterk uitgesproken maximum, zoowel met KCl alsook met $BaCl_2$ en HCl. Bij de berekening van ζ werd echter het geleidingsvermogen van het water niet in rekening gebracht; in een noot werd er op gewezen, dat men dit misschien wel moest doen. „Die Leitfähigkeit des Wassers spielt ja in gewissem Sinne gleichfalls eine Rolle." Brengt men het geleidingsvermogen van het water niet in rekening, dan zou men ζ water-glas $= 0$ moeten invullen; dat een lading met zuiver water aanwezig was, leerden de proeven. In de hooge concentraties, b.v. 1000 μ mol waar $\varkappa_{18} = 12.7 \cdot 10^{-5}$, zal het in rekening brengen van $\varkappa_{water} = 0.13 \cdot 10^{-5}$ de berekende ζ slechts weinig, in dit geval met 1 % verhoogen; in de lage concentraties, b.v. 50 μ mol waar $\varkappa_{18} = 0.65 \cdot 10^{-5}$, zal de berekende ζ daarentegen een 20 % hoogere waarde verkrijgen. Het karakter der ζ-c curven kan hierdoor sterk gewijzigd worden.

Op blz. 7 werden de uitkomsten van het onderzoek van Freundlich en Ettisch [2]) aan Jenaglas 16III reeds vermeld, voor zoover het de hoogerwaardige kationen betreft; onze uitkomsten bevestigen de gegevens over de drie daar genoemde zouten. De ζ-c curven voor KCl en $BaCl_2$ worden door hen geteekend met een maximum, dat zich voor $BaCl_2$ bij een concentratie van 10^{-7} mol $= 0.1$ μ mol bevindt; tevens was dit de laagst bepaalde concentratie. Het maximum berust op de ζ-waarde, die voor water werd gevonden; deze ζ was buitengewoon laag, n.l. slechts 14 millivolt. Aan groote zuiverheid van

---

[1]) Koll. Z. **22**, 81 (1918).
[2]) Z. Physik. Chem. **116**, 401 (1925).

het water kan deze opmerkelijk lage waarde niet worden toegeschreven, immers werd vermeld dat gewoon gedistilleerd water voor het onderzoek werd gebruikt. In verband met de ondervindingen, bij onze onderzoekingen opgedaan, meenen wij de exactheid van deze 14 millivolt te moeten betwijfelen; ook hebben wij nog een tweede bezwaar. Het is totaal onbegrijpelijk, dat toevoeging van 0.1 μ mol KCl de ζ op meer dan het dubbele n.l. op 35 millivolt kan doen stijgen. Laten wij onderstellen, dat het geleidingsvermogen van het water hetzelfde was als van het bij onze onderzoekingen gebruikte dubbel gedistilleerde water, n.l. $0.13 . 10^{-5}$. Het geleidingsvermogen bij 18° van 0.1 μ mol KCl is $0.0013 . 10^{-5}$; door de toevoeging van KCl wordt dat van het water dus slechts 1 % verhoogd. De ionen, die het geleidingsvermogen aan het water geven, zijn de ionen van het water en die van het opgeloste glas, en eventueel de ionen van aanwezig koolzuur. Nu zou toevoeging van 1 Cl-ion aan 100 aanwezige anionen de lading van den glaswand op meer dan het dubbele doen stijgen. Dit is onaannemelijk, temeer daar het Cl-ion een minder sterk opladende werking heeft dan het OH- en het SiO_3-ion. Hetzelfde geldt voor de 1 μ mol KCl-oplossing; ook zijn in de buurt van deze concentraties de proeffouten zeer groot. Hierbij komt nog dat het geleidingsvermogen in de concentraties onder 1000 μ mol door extrapolatie werd berekend; hierdoor was het onmogelijk om na te gaan of tijdens de proef sporen electrolyt (b.v. uit de agar-hevels of uit de slijpstukken) veranderingen teweegbrachten.

Sinds eenigen tijd wordt op dit laboratorium door L. W. Janssen een onderzoek verricht met een geheel gewijzigde en verfijnde apparatuur; hiermee is het mogelijk gebleken ook in de uiterst kleine concentraties nauwkeurige metingen te verrichten.

Hier moet nog verwezen worden naar blz. 111, waar de uitkomsten van kataphoreseproeven aan glassolen worden vergeleken met de uitkomsten der stroomingspotentiaal-metingen.

TWEEDE DEEL

De Stabiliteit van Suspensoiden

HOOFDSTUK VI

Inleidend overzicht

Onder grenswaarde van een kolloid verstaat men de electrolytconcentratie, die juist in staat is in een afgesproken tijd algeheele uitvlokking te bewerkstelligen. In de kolloidchemische literatuur zijn over deze waarde zeer veel gegevens te vinden voor de meeste bekende kolloiden met electrolyten van ver uiteenloopend karakter.

Wanneer men echter nagaat, wat bekend is over den invloed van electrolytmengsels op de stabiliteit van kolloiden, dan blijkt dat onze kennis daarvan niet zeer groot is. Weliswaar kan men iedere uitvlokking beschouwen als te zijn veroorzaakt door twee electrolyten. Ten eerste de electrolyt, die aan de deeltjes een electrische lading geeft, welker ionen de dubbellaag opbouwen, de z.g. peptiseerende electrolyt, en ten tweede de uitvlokkende electrolyt, welke de electrische lading der deeltjes doet afnemen. De peptiseerende electrolyt is veelal in uiterst geringe concentratie aanwezig; indien zij niet aanwezig is, draagt het deeltje geen electrische lading en dientengevolge is de stof in kolloide dispersie niet stabiel. Ze is dus een noodzakelijk kwaad men heeft nooit een stabiel sol in handen, zonder dat er sporen electrolyt aanwezig zijn. Wanneer we spreken over de stabiliteit van kolloiden onder invloed van twee electrolyten, zullen we in het vervolg steeds de electrolyten bedoelen, die aan een stabiel kolloid worden toegevoegd.

Reeds Linder en Picton [1]) onderzochten de uitvlokking van het As_2S_3-sol met electrolytmengsels. Zij vonden het volgende merkwaardige feit. Zij bepaalden bij een As_2S_3-sol de grenswaarde voor KCl en $SrCl_2$. Indien zij eerst de helft der grenswaarde van KCl aan het sol toevoegden, dan was ongeveer het dubbele der grenswaarde van $SrCl_2$ noodig om tot uitvlokking te geraken. Het gevondene is geheel tegengesteld aan wat men zou verwachten: de uitvlokkende kationen K^+ en Sr^{++} zullen elkaar kunnen vervangen, de grenswaarden nagenoeg additief zijn. Inderdaad vonden Freundlich en Pape [2]) dat dit laatste het geval is bij kalium- en natriumzouten, dus bij kationen van gelijke waardigheid, niet echter bij kationen van verschillende waardigheid, b.v. K^+ en Ba^{++}.

Pas in de laatste vijf jaren is meer aandacht besteed aan deze verschijnsels; zooals voor vele vraagstukken in de biologische wetenschappen, werd ook voor het vraagstuk der z. g. ionenantagonismen een oplossing verwacht van de kolloidchemie.

Het woord *antagonisme* is door de kolloidchemie overgenomen voor die verschijnsels, waarbij de som van de werking van een aantal electrolyten boven de additieve ligt. Wanneer ze daarentegen beneden de additieve ligt, zal het woord *sensibilisatie* gebruikt worden.

Zeker zijn vele van de antagonistische verschijnsels in de physiologie, enz. van gansch anderen aard, waarbij we denken aan het antagonisme tusschen Na en K, waarbij de radioactiviteit van het laatste een rol kan spelen. Ook heeft men daar met systemen te doen, welke van zeer veel gecompliceerder aard zijn dan de systemen, waarbij men in de kolloidchemie antagonismen waarneemt. Hier toch heeft men tot dusver uitsluitend suspensoiden, min of meer gehydrateerd, onderzocht. In de biologie heeft men steeds te maken met kolloiden, die in de klasse der

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **67**, 67 (1895).
[2]) Z. Physik. Chem. **86**, 458 (1914).

emulsoiden gerangschikt worden, waar een tweede stabiliteitsvoorwaarde, de hydratatie, een groote rol speelt. Het ligt voor de hand eerst bij de suspensoiden een afdoende verklaring te zoeken; deze kan dan als uitgangspunt dienen voor het onderzoek van biologische antagonismen.

Odén [1]) had in 1913 gevonden, dat op het zwavelsol, dat ontstaat door inwerking van H_2S op SO_2, zuren een beschermende werking uitoefenen. Ook LiCl en NH_4Cl oefenden een beschermende werking uit, hoewel in mindere mate. Dat de stabiliteit grooter werd, toonde hij aan door de grenswaarde van KCl na te gaan onder invloed van bovengenoemde toegevoegde electrolyten. Figuur 8 geeft zijn uitkomsten overzichtelijk weer.

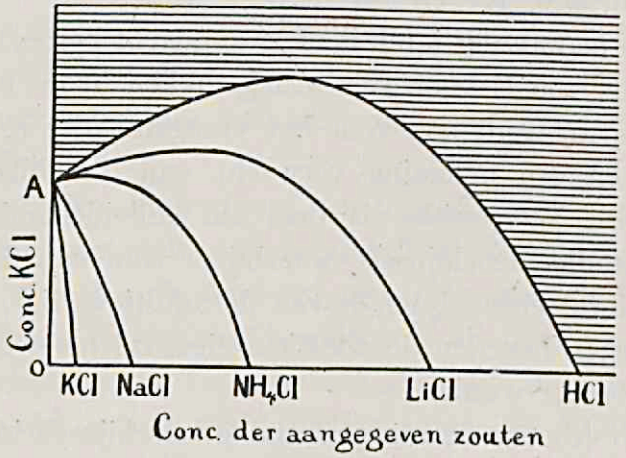


Fig. 8.

De ordinaat geeft de voor uitvlokking noodige hoeveelheid KCl aan; de abcis de concentratie der toegevoegde electrolyten. Zonder toevoeging is de grenswaarde voor KCl = A; de curve A-HCl geeft de verandering van de grenswaarde aan bij toevoeging van HCl, welks eigen grenswaarde in de figuur wordt aangegeven door het punt, waar de curve de abcis bereikt. De figuur wordt dus door elke curve voor de bijbehoorende electrolyt met KCl, verdeeld in een nietvlokkings- en een vlok-

[1]) Diss. Upsala (1913).

kingszone (in de figuur gearceerd voor de vlokking met KCl + HCl). Uit de figuur blijkt, dat NH_4Cl nog juist in staat is de grenswaarde van KCl boven de oorspronkelijke te doen stijgen. Wij zouden hier dus nog van antagonisme van NH_4Cl en KCl kunnen spreken [1]).

Odén geeft een verklaring, die ongeveer aldus luidt: we kunnen door vermeerdering van de concentratie van een electrolyt, waarvan het anion sterk beschermend werkt en waarvan het kation relatief zwak uitvlokkend werkt, de stabiliteit van een negatief geladen sol verhoogen ten opzichte van een electrolyt met sterk uitvlokkend kation. Eindelijk zal echter, omdat we niet in staat zijn alleen maar anionen toe te voegen, de som van de uitvlokkende werkingen van de kationen grooter worden dan de beschermende werking van het anion.

Toen Freundlich en Scholz [2]) vonden, dat bij een zwavelsol, gemaakt volgens de methode van von Weimarn (door uitgieten van een alcoholische zwaveloplossing in water), geen antagonismen voorkomen, concludeerden zij dat de hydrophilie, dus de hydratatie van de deeltjes, de oorzaak is van het optreden van antagonismen bij de uitvlokking [3]). Immers het zwavelsol van Odén draagt een hydrophiel karakter, het zwavelsol van von Weimarn daarentegen is uitgesproken hydrophoob. Het bleek ook, dat bij het goudsol, het prototype van een hydrophoob sol, geen antagonismen voorkomen met de electrolyten LiCl, KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$. Dat was wel het geval bij het As_2S_3-sol, waar het verschijnsel bijzonder sterk optrad, wanneer eerst LiCl werd toegevoegd, en de uitvlokking daarna met $MgCl_2$ plaats had.

---

[1]) In de praktijk spreken wij van antagonisme, wanneer de grenswaarde van de electrolyt, die het strekst uitvlokkend werkt, nog juist boven de oorspronkelijke stijgt, zooals in dit geval door invloed van NH_4Cl. Wanneer, zooals in dit geval met NaCl, de som van de werking slechts enkele procenten boven de additieve ligt, zullen wij dit woord niet gebruiken.

[2]) Koll. Beih. **16**, 267 (1922).

[3]) Zie ook Freundlich, Kapillarchemie (1923) blz. 635.

Weiser [1]) bestudeerde het As_2S_3-sol, waarbij ook hij antagonismen waarnam; niet daarentegen bij het Fe_2O_3-sol, dat hij uitvlokte met mengsels van KCl en $K_2C_2O_4$. In een latere publicatie [2]) bestrijdt Weiser de meening van Freundlich en Scholz. Volgens hem kan hydrophilie niet de oorzaak zijn, omdat $Cr(OH)_3$-, SnO_2- en Fe_2O_3-sol, die allen sterk gehydrateerd zijn, geen antagonismen vertoonen.

De oorzaak zou veeleer gezocht moeten worden in de verschillende adsorptie van de ionen. In het algemeen werd bij de bestudeering van de uitvlokking wel veel aandacht geschonken aan de adsorptie van het ion, dat een tegengestelde lading draagt als het deeltje, weinig of geen aandacht daarentegen aan het ion dat een gelijk ladingsteeken draagt. De in het algemeen hooge grenswaarde van LiCl zou niet toe te schrijven zijn aan geringe adsorptie van het Li-ion, maar aan het feit, dat het Cl-ion ook wordt geadsorbeerd.

Adsorptiemetingen werden verricht aan As_2S_3 met LiCl en $BaCl_2$; het bleek, dat bij toevoeging van LiCl, barium minder werd geadsorbeerd dan men additief zou verwachten. Dit zou dan de grootere grenswaarde van $BaCl_2$ verklaren.

Ook Mukherjee [3]), Ghosh en Dhar [4]) en Sen [5]) zochten een verklaring uit overwegingen, ontleend aan de adsorptieleer. Zij wijzen er steeds weer op, dat men bij de uitvlokkende werking van electrolyten rekening moet houden zoowel met de adsorptie van het ion met tegengesteld ladingsteeken, alsook met die van het ion met gelijk ladingsteeken. Solen, die antagonismen vertoonen, adsorbeeren veel ionen met gelijk ladingsteeken; het is dan mogelijk, dat de stabiliteit eerst grooter

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **25**, 665 (1921).
[2]) Journ. Chem. Soc. **28**, 232 (1924).
[3]) Journ. Indian Chem. Soc. **1**, 213 (1924).
[4]) Journ. Phys. Chem. **29**, 435 en 659 (1925).
[5]) Z. Anorg. Chem. **142**, 345 (1925); **149**, 139 (1925) en **152**, 221 (1926). Journ. Phys. Chem. **29**, 517 (1925). Koll. Z. **39**, 234 (1926).

wordt, om pas bij verdere electrolyttoevoeging kleiner te worden. Hier kan al vast opgemerkt worden, dat merkwaardigerwijze steeds over de stabiliteit en over beschermende werking van gelijkgeladen ionen gesproken wordt en niet over de electrische lading. Ook wij beschouwen zeker de verschillen in ionenadsorptie als de oorzaak van het optreden van antagonismen, maar wij [1]) willen toch een anderen gedachtengang volgen, waarop wij hierna nader zullen ingaan.

Het is experimenteel buitengewoon moeilijk aan de deeltjes van een sol adsorptiemetingen te verrichten van beide ionensoorten; men zou eigenlijk beider adsorptie-isothermen moeten bepalen. Men slaat dikwijls een anderen weg in, door niet met het sol metingen te verrichten, maar door poeder van de stof te nemen, waaruit de deeltjes bestaan en hieraan te adsorbeeren. Het spreekt vanzelf, dat men daardoor reeds bij het begin een fout maakt. Ook de overige fouten zijn groot; de waarde van de geadsorbeerde hoeveelheid verkrijgt men als het verschil van twee getallen, die vaak uiterst weinig verschillen.

Het getal der solen, waarbij antagonismen werden gevonden, is betrekkelijk klein; het zijn de reeds genoemde As_2S_3- en S(Odén)-solen, en voorts Sb_2S_3- en $Cu_2Fe(CN)_6$-solen.

Vaak werd gewezen op het feit, dat bij deze solen ook onregelmatigheden bij verdunning optreden. Kruyt en van der Spek [2]) vonden, dat bij verdunnen van het As_2S_3-sol de grenswaarde van KCl stijgt, daarentegen daalt van $BaCl_2$ en $AlCl_3$; zij vonden, dat bij verdunnen van het Fe_2O_3-sol de grenswaarden allen daalden; antagonismen werden bij dit sol ook niet gevonden [3]). In hoofdstuk XIV zullen wij nog terugkomen op den invloed van verdunning op de stabiliteit van solen, in verband met

---

[1]) Kruyt en van der Willigen, Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. **34**, 1240 (1925).

[2]) Koll. Z. **25**, 1 (1919); Diss. Utrecht (1918).

[3]) Weiser l.c. blz. 48.

metingen van de kataphoretische snelheid van verdunde solen.

Er zijn nog twee verschijnsels, die vaak tegelijk met bovengenoemden werden onderzocht, en waarmee analogien werden gevonden.

Bij het z.g. verouderen van een sol vindt men soms een stijging, soms een daling der grenswaarden. Sen [1]) vond dat de grenswaarde van KCl voor een koperferrocyanidesol, nadat het sol twee maanden gestaan had, $\frac{5}{3}$ maal zoo groot was dan de oorspronkelijke.

Het z.g. acclimatiseeren van een sol is het verschijnsel, dat meer electrolyt noodig is voor de uitvlokking wanneer men de electrolyt bij kleine hoeveelheden toevoegt, dan wanneer men ze tegelijkertijd toevoegt.

Wij zullen thans, aan de hand van uitkomsten van Mukherjee [2]) bij het As_2S_3-sol, een aantal feiten naar voren brengen.

Tabel X

As_2S_3-sol.

eerste toegevoegde.	tweede toegevoegde.			
Na-benzoaat	$BaCl_2$	$CaBr_2$	Ca-benzoaat	$MgCl_2$
0	100 (1.5)	100 (1.7)	100 (1.8)	100 (2.0)
20	134	159	175	182
33	138	179	190	203
50	130	170	180	195
66	100	141	146	155
100 (170)	0	0	0	0

In de eerste kolom wordt aangegeven, hoeveel procent van de grenswaarde van een zout eerst wordt toegevoegd (deze grenswaarde is bepaald bij afwezigheid van een tweede zout).

[1]) Journ. Phys. Chem. **29**, 530 (1925).

[2]) l. c. blz. 48.

In de tweede, resp. volgende kolommen wordt aangegeven, hoeveel procent van de grenswaarde van een ander zout nu nog noodig is om tot uitvlokking te komen. Tusschen haakjes wordt in de tabellen bovendien de hoeveelheid aangegeven in millimolen per liter.

Tabel XI

As_2S_3-sol

eerste toegevoegde.	tweede toegevoegde		
NaCl	$BaCl_2$	$CaBr_2$	$MgCl_2$
0	100 (1.55)	100 (1.7)	100 (2.0)
20	134	138	135
33	—	—	135
50	115	125	125
66	80	94	104
100 (75)	0	0	0

Op blz. 54 wordt de uitvlokking met mengsels van NaCl en $MgCl_2$ (tabel XI) in een figuur (fig. 10) weergegeven.

Wij zien uit deze cijfers de resultaten van Linder en Picton bevestigd: voegen we eerst 50 % der grenswaarde van NaCl toe (tabel XI), dan blijkt de grenswaarde voor $BaCl_2$ gestegen tot 115 %. Uit tabel X volgt dat die stijging, voor het geval we eerst Na-benzoaat toevoegen, grooter is, n.l. tot 130 %. Dit verschil kan slechts toe te schrijven zijn aan het anion van de eerst toegevoegde electrolyt; door adsorptie van gelijk geladen ionen wordt de stabiliteit grooter. Blijkbaar wordt het benzoaat-ion beter geadsorbeerd dan het Cl-ion, hetgeen ook tot uiting komt in de grenswaarde, die voor Na-benzoaat meer dan tweemaal hooger is dan voor NaCl. Hieruit volgt, dat men bij electrolyten met eenwaardige kationen (voor het geval we negatief geladen solen uitvlokken) terdege rekening moet houden met den

aard van het anion; hoe beter adsorbeerbaar dit laatste is, hoe sterker de antagonistische verschijnsels zullen optreden.

Bij electrolyten met tweewaardige kationen speelt het anion een veel kleinere rol; de grenswaarden voor $CaBr_2$ en Ca-benzoaat verschillen onderling slechts enkele procenten, en met de andere zouten ook slechts weinig [1]). Deze verschillen tusschen electrolyten met een- en tweewaardige kationen kunnen we ons als volgt voorstellen. Wanneer we een sol met NaCl uitvlokken, zullen we een groote hoeveelheid noodig hebben; de Na- en Cl-ionen worden beiden geadsorbeerd, en alleen de grootere adsorptie van Na^+ maakt, dat men tot uitvlokking kan komen. In het $BaCl_2$-molecuul is tweemaal zooveel chloor; nu worden Ba-ionen niet tweemaal sterker geadsorbeerd dan Na-ionen (in welk geval we dezelfde grenswaarde, uitgedrukt in aequivalenten, zouden vinden), maar eenige tientallen malen sterker. Naast de uitvlokkende werking van het Ba-ion speelt de stabiliseerende werking van het Cl-ion nog slechts een kleine rol; variatie van het anion zal dus ook weinig effect hebben.

Wij zien verder uit de tabellen, dat het maximale antagonistische verschijnsel optreedt, wanneer 33 % Na-benzoaat aan het sol is toegevoegd; voor NaCl ligt het maximum tusschen 20 en 33 %.

Boven is reeds gewezen op de groote moeilijkheden die men ontmoet bij quantitatieve adsorptiebepalingen van ionen; van de gedachte uitgaande, dat ongelijke adsorptie van kationen en anionen noodzakelijk tot uiting moet komen in de electrische lading der deeltjes, hebben wij er de voorkeur aan gegeven rechtstreeksche onderzoekingen te verrichten over het verband tusschen antagonistische verschijnsels en electrische lading. Wij spreken in het vervolg bij een negatief geladen sol dus niet meer over adsorbeerbaarheid van het anion, maar over opladende werking van het anion, daarbij wel beseffende, dat het laatste een gevolg van het eerste kan zijn.

[1]) Zie ook Freundlich, Kapillarchemie (1923) blz. 576.

Wanneer wij aan een sol een electrolyt toevoegen, die de lading verhoogt, zal er van een tweede electrolyt, die sterk ontladend werkt, meer dan de grenswaarde noodig zijn om de kritische potentiaal te bereiken.

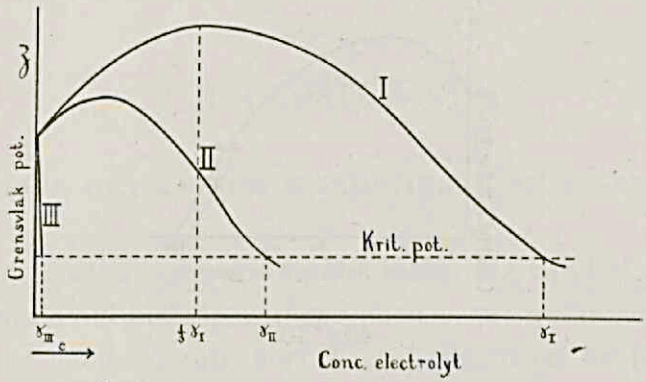


Fig. 9.

Fig. 9 stelt voor de verandering der lading ζ van een willekeurig sol onder invloed van toegevoegde electrolyten I, II en III; γ_1, γ_2 en γ_3 zijn resp. de grenswaarden dier electrolyten. Voegen we aan het sol $^1/_3$ der grenswaarde van I toe ($^1/_3\gamma_1$), dan heeft het sol een hoogere lading verkregen, en zal méér van III noodig zijn, om de kritische potentiaal te bereiken. Nemen we nu aan, dat fig. 9 de ζ-c curven weergeeft voor het As_2S_3-sol, voor het geval van tabel X en XI blz. 50 en 51. I zou dan gelden voor Na-benzoaat, II voor NaCl en III voor de sterk ontladende electrolyten $BaCl_2$ enz. De curve II brengt tot uitdrukking, dat de grenswaarde en het maximale antagonistische verschijnsel voor NaCl bij lagere concentraties liggen dan voor Na-benzoaat (curve I).

Wanneer men in fig. 10 op de abcis de hoeveelheid toegevoegd NaCl uitzet, op de ordinaat de daarbij behoorende grenswaarde van $MgCl_2$ (de getallen zijn genomen uit tabel XI blz. 51), dan geeft de curve een indruk van de verandering der stabiliteit, resp. der electrische lading, onder invloed van toegevoegd NaCl. Op blz. 91 zal nog even op deze curve teruggekomen worden.

Is een dergelijke ladingsverhooging mogelijk bij solen? In het algemeen is zij bij negatief geladen solen te verwachten, wanneer een electrolyt met een eenwaardig kation en een polyvalent of sterk adsorbeerbaar anion wordt toegevoegd.

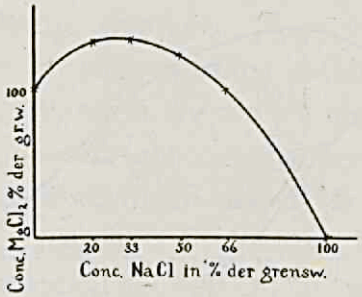


Fig. 10.

Ellis [1]) vond, dat het OH-ion bevorderlijk is voor de lading van olie-emulsies, Powis [2]), dat hetzelfde het geval is voor $K_4Fe(CN)_6$; Limburg [3]) vond een oplading van paraffineolie-emulsies door toevoeging van K_2CO_3, resp. KCl; Kruyt en van Arkel [4]) vermelden een verhooging der lading van het Se-sol met KOH, resp. hydrazine, terwijl Freundlich en Zeh [5]) hetzelfde vonden bij het As_2S_3-sol, wanneer zij $K_4Fe(CN)_6$ toevoegden.

Door fig. 9 werd ons de vraag opgedrongen, of verhooging der electrische lading door Na-benzoaat, resp. NaCl bij het As_2S_3-sol gevonden is. Deze vraag moest in ontkennenden zin worden beantwoord: Freundlich en Zeh vonden een dalende curve voor KCl, terwijl gegevens voor Na- of K-benzoaat ontbreken.

Ons onderzoek had nu ten doel bij verschillende solen uitvlokkingsproeven met twee electrolyten te verrichten, en door

---

[1]) Z. Physik. Chem. **80,** 597 (1912).
[2]) Z. Physik. Chem. **89,** 91 (1915).
[3]) Diss. Delft (1924).
[4]) Rec. Trav. Chim. **40,** 170 (1921).
[5]) Z. Physik. Chem. **114,** 65 (1925).

kataphoresemetingen de verandering der electrische lading onder invloed van die electrolyten na te gaan.

Alvorens de resultaten der proefnemingen te vermelden, is het gewenscht een hoofdstuk aan de methodiek der kataphoresemetingen te wijden.

HOOFDSTUK VII

Methodiek der kataphoresemetingen bij suspensoiden

Tot voor korten tijd werd bij de berekening van het potentiaalverschil in de dubbellaag van een deeltje, uit metingen der kataphoretische snelheid (afgekort K. S.) algemeen de formule gebruikt, die door Helmholtz [1]) is afgeleid. Hij beschouwde de dubbellaag als een condensator, met als platenafstand de moleculdoorsnede; voor de snelheid v in c.m. per sec. vond hij:

$$v = \frac{\zeta E D}{4\pi\eta}$$

waarin: ζ = het potentiaalverschil der dubbellaag
E = het potentiaalverval per c.m.
D = de dielectrische constante
η = de viscositeit.

Debye en Huckel [2]) wezen erop, dat bovenstaande formule voor cylindervormige deeltjes geldt, niet voor bolvormige deeltjes. Bij solen heeft men met deze laatsten te maken, althans met deeltjes, die den bolvorm naderen. De 4 in den noemer van bovenstaande formule moet vervangen worden door een 6. De aldus gewijzigde formule werd bij de berekening van ζ uit de kataphoretische snelheden gebruikt (zie blz. 112)

$$\zeta = \frac{6\pi\eta v}{ED}.$$

---

[1]) Wied. Ann. **7**, 337 (1879).
[2]) Physik. Z. **25**, 49 (1924).

Na Helmholtz is de theorie van de dubbellaag door anderen [1]) aangevuld en verbeterd; hun beschouwingen verdiepen ons inzicht over den bouw van de dubbellaag en den invloed die electrolyten op haar hebben; het is echter nog niet mogelijk geweest de formules, die als vrucht der nieuwe theorien gegeven zijn, experimenteel te toetsen. Tendeloo [2]) heeft in zijn dissertatie een overzicht gegeven, waarnaar hier verwezen kan worden.

Voor de bepaling der K. S. van suspensoiden is in principe zoowel de macroscopische, als de microscopische methode bruikbaar. Omdat bij onze proeven de K. S. direct in verband met uitvlokkingsproeven gemeten werd, was in sommige gevallen de solconcentratie te groot om nog een duidelijk ultramicroscopisch beeld te verkrijgen; de K. S. van het HgS-sol werd dan ook alleen macroscopisch bepaald; evenzoo die van het As_2S_3-sol, waarbij nog komt het feit, dat dit sol meestal amicroscopisch is.

Aan den anderen kant werd de K. S. van het glassol en het seleensol alleen microscopisch bepaald; deze solen, vooral het glassol, waren onvoldoende gekleurd en in te geringe concentratie om een grensvlak scherp te kunnen waarnemen.

Het goudsol werd volgens beide methoden onderzocht; de uitkomsten, die ons in staat stellen de methoden quantitatief te vergelijken, zullen op blz. 78 weergegeven worden.

Macroscopische methode

De metingen van de K. S. hadden plaats in het toestel van Burton [3]) Fig. 11 geeft een schets van de opstelling. Het toestel is opgesteld in een vierkanten glazen bak, gevuld met water.

[1]) Zie o.a. Lamb, Phil. Mag. (5) **25**, 52 (1888). Gouy, Journ. de Phys. (4) **9**, 457 (1910). Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).

[2]) Diss. Utrecht (1926) blz. 54.

[3]) Phil. Mag. (6) **11**, 425 (1906); zie Burton, The Physical Properties of Colloidal Solutions (1916) blz. 130.

De beenen van de kataphorese-buizen zijn voorzien van een schaalverdeeling, 8 c.M. verdeeld in m.M., zoodat men bij scherpe grensvlakken 0.1 m.M. kan schatten. De aflezing geschiedt, evenals bij een buret, met behulp van een vlak spiegeltje dat, draaibaar om een verticale as, is opgesteld achter den glazen bak. Voorts is achter den bak een groot stuk wit of zwart carton aangebracht; bij het Au- en HgS-sol is een witten, bij het As_2S_3-sol een zwarten achtergrond gewenscht voor een nauwkeurige aflezing van het scheidingsvlak. Aan de kranen zijn glazen staven vastgesmolten, om opening onder water mogelijk te maken.

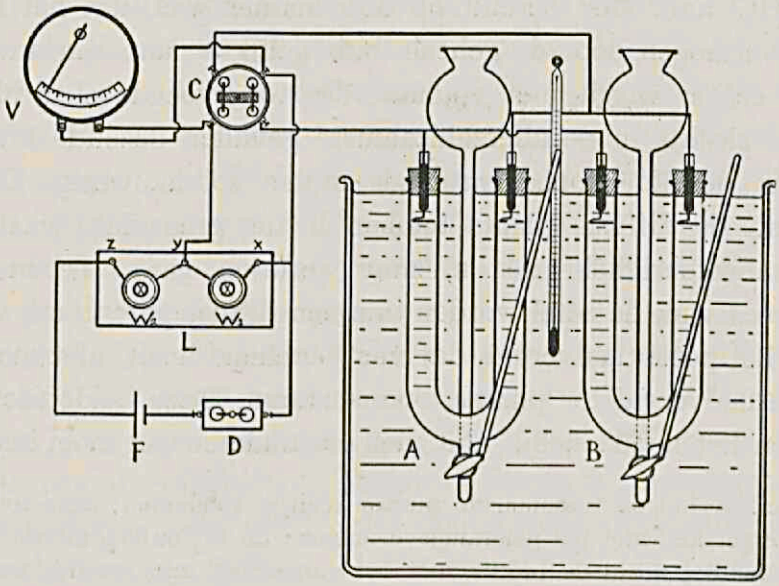


Fig. 11.

F is de stroombron, de stadsgelijkstroom van 220 Volt; D is een schakelaar; de stroom gaat door een lampenweerstand L, voorzien van lampen W_1 en W_2. Tusschen deze twee lampen wordt de stroom afgetakt naar een commutator C en een voltmeter V. De beide kataphorese-buizen zijn naast elkaar geschakeld, zij staan dus beiden onder de spanning, die de voltmeter aanwijst[1]).

[1]) Bij het inschakelen der buizen door middel van den commutator C zal

Bij de macroscopische methode is een buitengewoon belangrijke vraag, welke vloeistof boven het sol gebracht moet worden. Burton geeft aan, dat men een oplossing moet nemen, die hetzelfde geleidingsvermogen heeft als het sol [1]). Voor de berekening van het potentiaalverval per c.M. wordt het aangelegde potentiaal verschil gedeeld door den afstand tusschen de electroden. Dit mag men doen, mits het geleidingsvermogen door de geheele buis gelijk is.

Welke electrolyten men moet toevoegen aan het water om het even sterk te doen geleiden als het sol, wordt door Burton in het midden gelaten. Mukherjee [2]) beveelt hiertoe het gebruik van HCl aan. Men bereikt op deze manier wel, dat het geleidingsvermogen door de geheele buis gelijk is, aan een anderen eisch echter wordt niet voldaan. De toegevoegde electrolyten zullen slechts in de allerzeldzaamste gevallen dezelfde kunnen zijn in dezelfde concentratie als in het sol aanwezig. Er zal dus steeds diffusie plaats hebben in het grensvlak, waardoor de nauwkeurigheid der aflezing verloren gaat. Tevens zal het grensvlak de zetel worden van een diffusiepotentiaal, waardoor het potentiaalverval, dat men berekend heeft, niet met het potentiaalverval ter plaatse overeenstemt. Deze beide factoren maken het noodzakelijk, dat men een anderen weg moet inslaan.

---

het gel. vermogen tusschen de punten x en y toenemen; deze toename zal, vergeleken met het geleidingsvermogen van W_1 en W_2, uiterst gering zijn voor het geval de buizen met het zuivere sol zijn gevuld; wanneer het geleidingsvermogen door electrolyttoevoeging aan het sol sterk is vergroot, zal op het moment van inschakelen de spanning tusschen x en y belangrijk afnemen. Om deze afname niet te groot te doen zijn (wij wilden ± 75 Volt gebruiken), is het gewenscht lampen met een groot geleidingsvermogen te gebruiken. Steeds werd direct na het inschakelen der buizen de stand der Voltmeter genoteerd.

[1]) Freundlich en Scholz, Koll. Beih. **16**, 262 (1922) gebruikten bij een S-sol als bovenstaande vloeistof water, dat 10° warmer was dan het sol, waardoor het geleidingsvermogen voldoende groot was. Het behoeft geen betoog dat deze oplossing niet juist kan zijn; zij wordt hier alleen als merkwaardigheid vermeld.

[2]) Proc. Roy. Soc. London A **103**, 102 (1923).

Zooals bij de microscopische methode de beweging van het deeltje in zijn eigen milieu wordt waargenomen, is dit ook mogelijk bij de macroscopische methode. Men moet daartoe de intermicellaire vloeistof boven het sol brengen. Om deze te verkrijgen zijn twee methoden mogelijk: door ultrafiltreeren en door centrigufeeren. De laatste methode is met de gebruikelijke centrifuges niet uitvoerbaar waar het geldt ultramicronen uit een vloeistof af te scheiden; slechts voor grove suspensies (b.v. van glas, kool) en voor emulsies is zij bruikbaar.

Nu vonden Bechhold en König [1]) een apparaat, waarmee het mogelijk bleek de tot dusverre zeer groote moeilijkheden, die zich bij ultrafiltratie voordeden, te overwinnen.

De ultrafiltratiekroes bestaat uit aardewerk, dat van buiten alleen aan de zijkanten geglazuurd is. De kroes dient als steunlaag voor een colloidion-membraan, die aan de binnenzijde wordt aangebracht. De impregneervloeistof bestond uit collodion (de Haën), opgelost in gelijke deelen alcohol en aether. Bij het gebruik van slechts $\frac{1}{2}$ % oplossing werd van de meeste solen reeds een helder filtraat verkregen.

De werkwijze was aldus: de kroes werd op een zuig-erlenmeyer bevestigd, en water werd doorgezogen; was het water weggeloopen, dan werd de kroes met de collodionoplossing gevuld en daarna weer geledigd. Nadat de kroes 5 minuten aan de lucht had gedroogd, werd water doorgezogen om resten alcohol en aether te verwijderen. Het voordeel van het gebruik van collodionoplossing in alcohol en aether boven een in ijsazijn, is gelegen in het feit dat thans geen electrolyt uitgewasschen behoeft te worden. Steeds werden bij de ultrafiltratie van het sol de eerste 200 c.c. weggeworpen. Bij het gebruik van den ultrafiltratiekroes, die den vorm van een Büchner-trechter heeft, was het mogelijk, bij een druk van 2—4 c.m. kwik, per uur $\frac{1}{2}$—1 Liter sol te ultrafiltreeren. Hoe langer men door

---

[1]) Z. Angew. Chem. **37**, 494 (1924).

eenzelfde filter filtreert, hoe langzamer de filtratie verloopt. Wil men de laag, die de afgefiltreerde deeltjes hebben gevormd, verwijderen, dan laat men den kroes drogen; na een of twee dagen zal de collodion-membraan ingedroogd zijn, in de laag vertoonen zich scheuren en het geheel kan men dan gemakkelijk verwijderen. Het vooraf doorzuigen van water bij het ingebruiknemen van den kroes had tot doel, de porien gedeeltelijk met water te vullen. Wanneer dit werd nagelaten, werd de collodionmembraan niet op de oppervlakte, maar in het materiaal der kroes gevormd. Na indrooging is zij dan niet te zamen met de deeltjes door uitscheuren te verwijderen.

Wil men den kroes weer volkomen schoon hebben, dan wordt hij met warm salpeterzuur of koningswater behandeld. Het is onmogelijk het zuur na afloop door uitwasschen met water te verwijderen; de hoeveelheid die geadsorbeerd is aan het materiaal van den kroes wordt slechts uiterst langzaam afgegeven. Men moet de laatste sporen zuur verwijderen door den kroes gedurende eenigen tijd te verhitten op 300°.

Bij alle solen werd het geleidingsvermogen van sol en intermicellaire vloeistof gemeten. De metingen geschiedden in een vaatje met blanke platina-electroden in een thermostaat bij 25°; de capaciteit bedroeg 0.1582.

Tabel XII geeft een overzicht van het geleidingsvermogen bij 25° van Au-, HgS- en As_2S_3-solen in verschillende verdunningen (1 volume sol op x vol. mengsel). Voor de bereiding en eigenschappen van deze solen kan verwezen worden naar de hoofdstukken, die over deze solen handelen. Voor het As_2S_3-sol, dat 22 gram per Liter bevat, en de daaruit gemaakte verdunningen zie men hoofdstuk XIV; evenals voor het hieronder vermelde Au-sol.

Uit de tabel volgt, dat de geleidingsvermogens van sol en intermicellaire vloeistof (afgekort int. vl.) bij het Au-sol slechts uiterst weinig verschillen. Hoofdzakelijk is dit toe te schrijven aan de geringe concentratie van dit sol.

Tabel XII

Concentratie sol	$\varkappa_{sol}$ $\times 10^5$ in Ohm^{-1}	$\varkappa_{int.\ vl.}$ $\times 10^5$ in Ohm^{-1}	Opmerkingen
Au-sol (0.13 gr. p. L.) 1 op 4	7.6	7.57	
HgS-sol (7.5 gr. p. L.) onverd.	5.95	5.43	
„ 1 op 5	1.42	1.27	3 uren na menging gemeten.
As_2S_3-sol (22 gr. p. L.) onverd.	10.76	8.55	sol 2 dagen oud.
„ „ „	16.15	6.30	sol 6 dagen oud.
„ 1 op 2	8.42	2.74	5 uren na menging gemeten.
„ 1 op 5	3.51	1.68	5 „ „ „ „
„ 1 op 10	2.04	1.42	5 „ „ „ „
„ 1 op 20	1.03	0.74	5 „ „ „ „
„ „	1.57	0.95	5 „ „ „ „
„ „	1.88	—	1 dag „ „ „
„ „	1.99	1.23	3 dagen „ „ „
As_2S_3-sol (6 gr. p. L.) onverd.	21.0	19.3	
„ „ „	20.8	17.9	

Geleidingsvermogen 10 m.mol KCl per Liter = $141.3 . 10^{-5}$ Ohm^{-1}.

Het verschil is ongeveer 10 % bij het HgS-sol; in dit zooveel geconcentreerdere sol zijn meer deeltjes, die dus meer aan het geleidingsvermogen bijdragen.

Bij het As_2S_3-sol, dat uitvoeriger is onderzocht, bleek het beeld niet zoo eenvoudig te zijn als bij de twee bovengenoemde solen. Het geleidingsvermogen van het sol neemt toe met den tijd; dit is een gevolg van hydrolyse van het As_2S_3. Ook de verhouding van het geleidingsvermogen van het sol en dat van de int. vl. is niet constant. In den loop van het onderzoek bleek zij min of meer afhankelijk te zijn van verschillende factoren: de dikte van de collodion-membraan, de bereidingswijze van het sol, het gehalte aan vasten stof, de deeltjesgrootte, het electrolytgehalte; bij verdunningen, van den tijd, die sinds het verdunnen verloopen is, en misschien ook van de snelheid van filtreeren. Ook was van belang, of de kroes van een nieuw collodionmembraan was voorzien, of reeds bedekt met een laag As_2S_3-deeltjes van vorige filtraties. Voor het filtraat van een As_2S_3-sol werd in het eerste geval gevonden $\varkappa = 2.36 . 10^{-5}$, in het

tweede geval $\varkappa = 1.45 \cdot 10^{-5}$. De invloed van de dikte van de collodion-membraan komt op dezelfde manier tot uiting. Het As_2S_3-sol bevat, in tegenstelling met de vorige solen, zeer veel amicronen; het zal van de dikte (porienwijdte) afhangen, hoeveel hiervan zal kunnen passeeren. De deeltjes dragen veel aan het geleidingsvermogen bij, zooals blijkt uit de getallen in de tabellen.

Ware oplossingen kunnen een collodion-membraan passeeren; een oplossing van 2 m.mol KCl had bij 18° een gel.verm. $\varkappa = 23.1 \cdot 10^{-5}$; na filtratie door een 1.5 % collodion-filter was het gel.verm. hetzelfde gebleven: $\varkappa = 23.2 \cdot 10^{-5}$. Hetzelfde heeft ook Malfitano [1]) waargenomen.

Hoe meer electrolyten aan sol en intermicellaire vloeistof worden toegevoegd, hoe geringer de verschillen tusschen de geleidingsvermogens worden. Aan de tabel is de waarde van het geleidingsvermogen van 10 m.mol KCl per Liter bijgevoegd, ter vergelijking met de waarden voor de solen.

Wij zullen thans het verloop van eenige kataphoresemetingen volledig weergeven; in de volgende hoofdstukken, waar de invloed van electrolyten, en in hoofdstuk XIV, waar de invloed van verdunning van het sol op de K.S. wordt gegeven, zullen slechts de einduitkomsten worden vermeld.

Tabel XIII

HgS-sol + H_2O.

Tyd.	Volt.	linkerbeen A		rechterbeen A		linkerbeen B		rechterbeen B		Temp.
4.33	+ 77	65.7	8.9	64.1	8.1	64.8	9.1	66.9	7.8	15.3
4.48	+ 77	56.8		72.2		55.7		74.7		15.3
4.51	— 77	56.8	16.9	72.2	18.1	55.7	17.0	74.7	18.0	15.4
5.21	— 78	73.7		54.1		72.7		56.7		15.4

$\varkappa_{sol} = 5.35 \cdot 10^{-5}$ $\varkappa_{int.vl.} = 4.97 \cdot 10^{-5}$.

[1]) Compt. rend. **139**, 1221 (1904).

Het gebruikte voltage vraagt eenige nadere toelichting. De Jong [1]) bepleitte het gebruik van kleine potentiaalverschillen; neemt men het potentiaalverschil n-maal zoo klein, dan wordt de per tijdseenheid ontwikkelde warmte n^2 maal zoo klein. Om eenzelfde kataphorethische verschuiving waar te nemen, moet men nu echter de proef n maal zoo lang laten duren. De ontwikkelde warmte is dus in totaal n maal zoo klein en verdeeld over een n maal zoo langen tijd. De Jong gebruikte 14 Volt bij zijn metingen. Nu zijn er twee factoren, die het voordeel van de geringere warmteontwikkeling weer te niet doen, en die de reden zijn, dat bij onze proeven een voltage van omstreeks 75 Volt werd gebruikt. Bij het gebruik van b.v. 15 Volt zou elke meting ongeveer 4 uren in beslag nemen; afgezien van het geringe aantal metingen, dat zoodoende op een dag kan geschieden, brengt ook de diffusie van de aan de electroden gevormde electrolyten storingen met zich. Gedurende de metingen zullen zij het grensvlak bereiken en een scherpe aflezing zal niet meer mogelijk zijn.

Dat de electrolyseproducten bij onze metingen de grensvlakken niet bereikten, kon zeer goed waargenomen worden in het geval van het HgS-sol met $K_4Fe(CN)_6$ als toegevoegde electrolyt. Na omkeering der stroom werd aan een der electroden Berlijnschblauw gevormd. Na de 20 minuten, die de proef nog in beslag nam, was de blauwe kleur in alle gevallen nog enkele centimeters van het grensvlak verwijderd. Hierbij dient opgemerkt, dat de stroom 10 minuten in de eene richting, en vervolgens 20 minuten in de andere richting gesloten werd bij alle metingen met toegevoegde electrolyten (zie tabel XVI). Bij de metingen aan de zuivere solen waren die tijden resp. 15 en 30 minuten (zie b.v. tabel XIII). Hier speelt de warmteontwikkeling door den stroom geen rol, zooals uit het volgende zal blijken. Met een milli-ampèremeter werd de stroomsterkte tijdens de proef

---

[1]) Diss. Utrecht (1921), blz. 62.

gemeten; deze bedroeg voor elke buis 0.1 milliampère. De warmteontwikkeling in 30 minuten is $W = 0.24iEt = 0.24 \times 0.1 \times 10^{-3} \times 77.5 \times 30 \times 60 = 3.35$ calorien.

De inhoud der buizen was ongeveer 33.5 c.c. Wanneer warmteuitwisseling met de omgeving niet plaats had, zou in 30 minuten de vloeistof in de buis dus 0.1° C. in temperatuur stijgen.

Ook bij de metingen aan verdunde solen speelt de warmteontwikkeling geen rol.

Bij Tabel XIII moeten nog eenige opmerkingen gemaakt worden.

2 volumina sol, resp. intermicellaire vloeistof werden met 1 volume water, resp. electrolytoplossing verdund. Met het sol werden de trechters van de buizen A en B tot en met de kraan gevuld, en de intermicellaire vloeistof werd boven de kraan in de U-buizen gebracht tot een bepaalde deelstreep (zie blz. 68). Nadat A en B de temperatuur van het water in de bak hadden aangenomen, werden de kranen langzaam geopend. Het opstijgen nam ongeveer een half uur in beslag. De temperatuur van het water varieerde van 14–16° C.; zij veranderde gedurende een meting nooit meer dan 0.1° C.

De deelstreep 0 bevindt zich boven aan de buizen, de electroden zijn steeds gesteld op de deelstreep 5; de afstand tusschen de electroden was in A steeds 236 m.m., in B steeds 229 m.m.

Het valt op, dat de afgelegde afstand in het linker been gedurende de eerste 15 minuten grooter is dan die in het rechter been. Het stijgende grensvlak beweegt dus sneller dan het dalende grensvlak. Het eerste beweegt in een milieu, dat een kleiner geleidingsvermogen heeft dan het sol. Het potentiaalverval per c.m. zal er dus grooter zijn. Bij het HgS-sol is het verschil in snelheid niet groot, de geleidingsvermogens verschillen hier weinig. Bij het As_2S_3-sol treedt het verschijnsel sterk op, zooals uit tabel XIV blijkt.

Tabel XIV

As_2S_3-sol

Tijd.	Volt.	linkerbeen A	rechterbeen A	linkerbeen B	rechterbeen B	Temp.
4.28	+ 75	66.3 } 13.5	64.9 } 5.1	54.0 } 12.0	53.5 } 5.6	13.9
4.43	+ 74	52.8 }	70.9 }	42.0 }	59.1 }	13.9
4.47	— 75	52.8 } 19.3	70.9 } 19.4	42.0 } 17.1	59.1 } 18.3	13.9
5.17	— 77	72.1 }	50.6 }	59.1 }	40.8 }	13.9

$\varkappa_{sol} = 16.15 \cdot 10^{-5}$. $\varkappa_{int.vl.} = 6.21 \cdot 10^{-5}$.

Vooral bij het As_2S_3-sol valt het op, dat het sol, daar waar het gestegen is boven het oorspronkelijke grensvlak, steeds doorzichtiger en verdunder is dan de rest van het sol. Dit is begrijpelijk; de beweging van het grensvlak heeft hier sneller plaats dan in het sol; het sol zal ter plaatse min of meer „uitgerekt" worden.

Wij kunnen nu voor de eerste 15 minuten voor elk der beenen de snelheid berekenen. Het potentiaalverval per c.m. is omgekeerd evenredig met het geleidingsvermogen der vloeistof. De lengte der intermicellaire vloeistofkolom kunnen we uit de tabel nagaan; de electroden zijn op 5 m.m. aangebracht, dus de lengte is voor buis A = 61 + 60 = 121 m.m. (tienden van m.m. zijn verwaarloosd), de lengte van de solkolom is dan 236 — 121 = 115 m.m.

Stellen we het potentiaalverval per c.m. in de intermicellaire vloeistof = x, dat in het sol = y Volt per c.m., dan hebben we de volgende vergelijkingen:

$$12.1\ x + 11.5\ y = 75$$

$$x : y = 6.21 : 16.15$$

waaruit x = 4.55 Volt per c.m. en y = 1.75 Volt per c.m.

De snelheid in het linker been is dan per sec. per Volt per c.m.:

$$\frac{1.35}{900 \times 4.55} = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ c.m.} = 3.3\ \mu$$

voor het rechter been vindt men:

$$\frac{0.51}{900 \times 1.75} = 3.2\,\mu$$

Burton [1]) hield geen rekening met de verplaatsing gedurende de eerste 10 of 15 minuten stroomdoorgang. Hij geeft aan dat men de verplaatsing gedurende 20 minuten na omkeering der stroomrichting moet meten; het potentiaalverschil per c.m. wordt berekend uit het aangelegde potentiaalverschil, gedeeld door den afstand tusschen de electroden.

Een reden, waarom de berekening aldus moet plaats hebben, wordt door Burton niet genoemd. Waarschijnlijk berust zijn aangifte op de ervaring, dat voor de verplaatsing van het grensvlak in beide beenen gedurende die laatste 20 minuten waarden werden gevonden, die bevredigend met elkaar overeenstemden. Wij zullen hier beredeneeren, dat men inderdaad de rekenwijze van Burton mag toepassen, mits aan een voorwaarde voldaan is.

Voor het geval uit tabel XIV zullen we dus de beweging nagaan nadat de stroom is omgekeerd. In het linker been van buis A daalt het grensvlak gedurende 30 minuten, in het rechter been stijgt het. Men zou nu kunnen verwachten dat de daling zeer veel kleiner zou zijn dan de stijging; de eerste heeft plaats in sol, het potentiaalverval zou daar y zijn, de tweede heeft geheel plaats in intermicellaire vloeistof, waarin het potentiaalverval x zou zijn. De verplaatsingen zouden zich dus moeten verhouden als 6.21 : 16.15. Deze verwachting wordt niet bevestigd; de daling en stijging zijn, zooals uit de tabel volgt, bijna aan elkaar gelijk. Blijkbaar mogen we de kolom, waarin de daling heeft plaats gehad, voor de berekening niet geheel als sol beschouwen. De onderste helft is nooit anders dan sol geweest, het potentiaalverval is hier dus y; de bovenste helft daarentegen was bij den aanvang van de proef intermicellaire vloeistof en is dat in haar gedrag, wat het potentiaalverval

[1]) l. c. blz. 56.

betreft, ook gebleven nadat er gedurende de eerste 15 minuten deeltjes in gekomen zijn. Dat deze teekening van den toestand maar ten deele juist is, zal blijken uit de gegevens van tabel XV. We moeten aannemen dat een deel van de stroomgeleidende deeltjes of electrolyten, die door ultrafiltratie aan het sol worden onttrokken, niet aan het electrisch transport meedoen.

Tabel XV

As_2S_3-sol + H_2O

Tijd	Volt	linker been A	rechter been A	Temp.
4.40	+ 72	65.1 } 16.9	65.9 } 5.8	15.1
4.55	+ 73	48.2 }	71.7 }	15.1
4.58	— 73	14.5 { 48.2 } 21.5	8.0 { 71.7 } 19.7	15.1
5.13	— 75	62.7 }	63.7 }	15.1
5.16	— 75	7.0 { 62.7 }	11.7 { 63.7 }	15.1
5.31	— 75	69.7 }	52.0 }	15.0

$\varkappa_{sol} = 8.42 \cdot 10^{-5}$ $\varkappa_{int.vl.} = 2.74 \cdot 10^{-5}$.

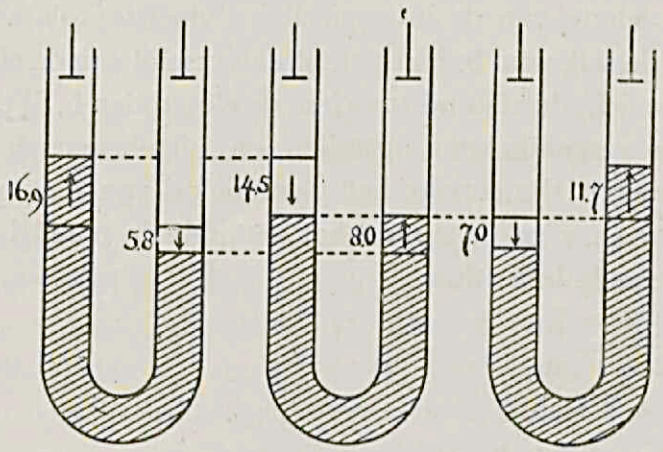


Fig. 12.

Tabel XV geeft aan de verplaatsing van een As_2S_3-sol, dat met een volume water verdund was. De gang van de meting was dezelfde als in vorige gevallen, alleen werd de stroom

halverwege de laatste 30 minuten verbroken, en een aflezing verricht. In fig. 12 is de stand van de grensvlakken, afgelezen na de drie opeenvolgende verplaatsingen, overzichtelijk weergegeven. In het linker been is de verplaatsing bij de stijging 16.9 m.m.; bij de daling in hetzelfde tijdsverloop 14.5 m.m. De deeltjes loopen iets langzamer, het potentiaal verval is dus iets kleiner dan x geworden.

In de laatste 15 minuten is de verplaatsing in het linker been 7.0 m.m., dat is meer dan we in het rechter been waarnemen, waar de verplaatsing 5.8 m.m is bij de beweging der deeltjes in het zuivere sol; het potentiaalverval is bij deze verplaatsing dus iets grooter dan y geworden.

Bij benadering mogen wij bij de verplaatsing in de laatste 30 minuten het gemiddelde van x en y nemen. Is dit nu hetzelfde als het gemiddelde potentiaalverval over de geheele buis, zooals door Burton wordt aangegeven?

Stellen wij, evenals boven, het potentiaalverval in de intermicellaire vloeistof = x Volt per c.m., dat in het sol = y; zij voorts de lengte van de intermicellaire vloeistofkolom a in elk been, van de solkolom b. Het potentiaalverschil aan de electroden aangelegd zij E, de afstand tusschen de electroden h. We kunnen nu eenige vergelijkingen opstellen en uitrekenen, hoe groot a en b moeten zijn, opdat het gemiddelde van de potentiaalvervallen x en y gelijk zij aan het gemiddelde potentiaalverval over de geheele buis, dus:

$$\frac{x + y}{2} = \frac{E}{h}$$

$$2a + b = h$$

$$2ax + by = E$$

hieruit: $b = 2a$.

De som van de lengten van de beide kolommen intermicellaire vloeistof in de beide beenen moeten dus gelijk zijn aan de lengte van de solkolom. Het is dus van belang bij het vullen van de buizen steeds eenzelfde, vooraf bepaalde hoeveelheid

intermicellaire vloeistof te gebruiken, zoo, dat aan bovenstaande eisch ten naastenbij is voldaan. Voor buis A was dit verwezenlijkt, wanneer bij het begin der meting het grensvlak zich op deelstreep 64 bevond. Wanneer de geleidingsvermogens van sol en int.vl. gelijk zijn, zal natuurlijk de manier van vullen de uitkomsten *niet* beïnvloeden.

Het berekenen der uitkomsten had verder op de gewone wijze plaats; de verplaatsingen voor de laatste 30 minuten in tabel XIV waren voor buis A resp. 19.3 en 19.4 m.m., het potentiaalverval voor die buis $\frac{76}{23.6} = 3.22$ Volt per c.m., dus de snelheid $v = \frac{19.3}{1800 \,.\, 19.3} = 3.33\ \mu$ en $\frac{19.4}{1800 \,.\, 3.22} = 3.35$. Voor buis B vindt men op dezelfde wijze $v = 2.86\ \mu$ en $v = 3.06\ \mu$.

Alle metingen werden in duplo verricht; de waarde voor de K.S. in de tabellen is dus steeds het gemiddelde van 4 snelheden. De waarden geven steeds de K. S. aan bij 14° C.; door middel van de temperatuurcoëfficient van de viscositeit zijn zij uit de waargenomen verplaatsingen bij temperaturen tusschen 14 en 16° omgerekend.

Over de metingen aan solen, waaraan electrolyten zijn toegevoegd, moeten hier nog eenige opmerkingen gemaakt worden. Er zijn twee methoden, volgens welken men zou kunnen handelen: 1e aan het sol de electrolytoplossing toevoegen en dan filtreeren, en het aldus verkregen ultrafiltraat als bovenstaande vloeistof gebruiken, of: 2e aan het sol en aan de intermicellaire vloeistof de electrolytoplossing toevoegen; men filtreert het sol dan van te voren. Bij toevoeging van 20 m.mol KCl werd volgens beide methoden voor de K.S. 4.1 μ gevonden. De meer eenvoudige 2e methode werd verkozen.

De warmteontwikkeling door den electrischen stroom is hier niet, zooals bij de zuivere solen, te verwaarloozen. De storingen worden grooter, naarmate de electrolytconcentratie grooter is. De hoogste concentratie, waarbij nog metingen werden verricht,

was 60 m.mol bij het As_2S_3-sol; bij zeer hooge concentraties verstoppen de kranen van het toestel menigmaal, waardoor het vullen bemoeilijkt wordt; dichtbij de grenswaarde gaat de bezinkingssnelheid ook een rol spelen. In het algemeen kan men boven 80 % der grenswaarde niet meer voldoende nauwkeurig meten. Tabel XVI geeft als voorbeeld het verloop der metingen aan het HgS-sol, waaraan 20 m.mol KCl is toegevoegd.

Tabel XVI

HgS-sol + 20 m.mol KCl

Tijd	Volt.	linkerbeen A		rechterbeen A		linkerbeen B		rechterbeen B		Temp.
1.20	+ 76	66.1	6.1	63.6	5.7	64.1	6.1	66.7	5.9	15.7
1.30	+ 77	60.0		69.3		58.0		72.6		15.7
1.34	— 77	60.0	14.0	69.3	14.5	58.0	15.0	72.6	15.6	15.7
1.54	— 75	74.0		54.8		73.0		57.0		15.8

stroomsterkte in elke buis 12.5 milliampère.

Terwijl het gestegen grensvlak nog zeer scherp is af te lezen na den stroomdoorgang, is het gedaalde grensvlak minder scherp; de afleesfout bedraagt hier ongeveer 0.4 m.m. De warmteontwikkeling maakt zich tijdens de proef kenbaar, doordat het grensvlak een vorm aanneemt zooals fig. 13 laat zien. Een snellere warmteuitwisseling met het water van de bak wordt bevorderd door de U-buizen zoo dunwandig mogelijk te maken.

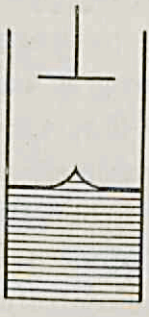


Fig. 13.

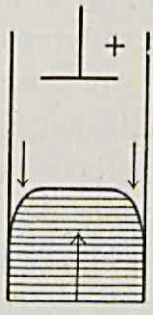


Fig. 14.

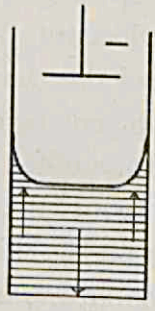


Fig. 15.

Kruyt [1]) wees er op, dat men ook bij het toestel van Burton de electro-endosmose aan den glaswand onder het oog moet zien. Ze is wellicht de reden, dat bij alle proeven werd waargenomen, dat het stijgende grensvlak buitengewoon scherp, het dalende daarentegen minder goed af te lezen was. Fig. 14 en fig. 15 maken duidelijk, dat de aflezing in het geval van fig. 14 (stijgend grensvlak) nauwkeuriger kan geschieden dan in het geval van fig. 15 (dalend grensvlak).

Uit de gegevens van tabel XVI kan de warmteontwikkeling berekend worden. Deze is $0.24 \times 12.5 \times 10^{-3} \times 76 \times 20 \times 60 = 274$ calorien. Zonder warmteuitwisseling met de omgeving zou dus in 20 minuten de temperatuur van de vloeistof in de buis $\frac{274}{33.5} = 8°$ stijgen. Om een indruk van de werkelijke temperatuur-stijging te krijgen werd, nadat de meting beeindigd was, naast een der electroden een dunne Anschütz-thermometer in de buis geplaatst, zoodat de kwikbol zich ongeveer ter hoogte van het grensvlak bevond. Nadat de temperatuur binnen gelijk was geworden aan die van het water in de bak (15.8°), werd de stroom opnieuw aangezet en de temperatuur binnen en buiten gecontroleerd. Het bleek, dat in eenige minuten de temperatuur in de buis tot 16.5° steeg, om van dan af ongeveer constant te blijven. De afgevoerde warmte is dan gelijk aan de ontwikkelde warmte. In de 20 minuten van stroomdoorgang was de temperatuur van het water in de bak 15.9° geworden. Het blijkt dus dat ongeveer 91 % der warmte door het buitenwater wordt afgevoerd.

De fout, door de warmteontwikkeling ontstaan, werd bij de berekening niet in rekening gebracht. Zij bedroeg bij de grootste electrolytconcentraties niet meer dan 1—2° C., hetgeen overeenkomt met een fout van 2—4 % in de K.S. Uit de tabellen en figuren van hoofdstuk IX en X zal blijken, dat het karakter van de ζ-c curven er niet door veranderd kan worden.

[1]) Koll. Z. **37**, 359 (1925).

Microscopische methoden

Bij het onderzoek van het alkalisch reageerende seleensol werd gebruik gemaakt van de cuvette, die door van Arkel [1]) beschreven is. De deeltjes worden zichtbaar gemaakt met behulp van een paraboloidcondensor. De oorspronkelijke cuvette van The Svedberg [2]), die gebruikt wordt in de opstelling van de spleet-ultramicroscoop, had het nadeel onpolariseerbare electroden te bevatten, terwijl het kleine kamertje aan alle zijden afgesloten was. Deze cuvette is zeer goed bruikbaar voor solen, die weinig of geen electrolyt bevatten; bij de bepaling van ζ-c curven, waarbij het er dus om te doen is den invloed van zoo groot mogelijke electrolytconcentraties op de K. S. van de soldeeltjes na te gaan, bleek de cuvette van van Arkel te verkiezen. Zij is voorzien van koper-koperoxyde electroden, en van eenige openingen aan de zijkanten, waardoor gasbelletjes minder storend worden.

Om den invloed der Brownsche beweging uit te schakelen moeten steeds vele metingen verricht worden, terwijl tusschen iedere meting de stroom door middel van een commutator gekeerd wordt, om de electrolyse aan de electroden zoo klein mogelijk te doen zijn en om eventueel een ongelijkheid van de beweging in beide richtingen te kunnen constateeren.

De hoogte van de cuvette was 0.88 m.m.; er werden uitsluitend metingen verricht op de halve hoogte; hierbij wordt weliswaar niet de ware K.S. gemeten en men moet den electro-endosmotischen tegenstroom in rekening brengen om absolute getallen te verkrijgen. In hoofdstuk VIII, waar de uitkomsten worden meegedeeld, zal blijken, dat voor ons alleen van belang was de vraag, of de lading door toevoeging van electrolyten verlaagd dan wel verhoogd wordt.

---

[1]) Diss. Utrecht (1920).

[2]) Nova Acta Upsaliensis (4) **2**, no. 1 (1907).

Bij de metingen over den invloed van $K_4Fe(CN)_6$ werden geen kloppende cijfers verkregen; de K.S. veranderde steeds gedurende een reeks waarnemingen. Het bleek, dat de electroden de storing veroorzaakten; waarschijnlijk worden ze bedekt met een laagje koperferrocyanide, dat het potentiaalverval beinvloedt. Noodgedwongen werd weer overgegaan tot het gebruik van platina-electroden, waarbij de storing zich niet meer voordeed.

In het algemeen zijn solen zeer gevoelig voor verontreinigingen, die er van buitenaf in komen. Dit is dan ook de reden, waarom, als het geldt solen te bewaren, steeds zooveel zorg moet besteed worden aan het schoonmaken van het glaswerk, dat het moet bevatten. Bij de tot dusver in gebruik zijnde ultramicroscopische cuvetten is dat schoonmaken onmogelijk; het kitmiddel (bij ons piceïne) laat het gebruik van een sterk schoonmakend middel, zooals chroomzuur, alcoholische loog, enz., niet toe. Het schoonmaken der cuvetten moest steeds geschieden door spoelen met water, hoogstens met heel weinig alcohol.

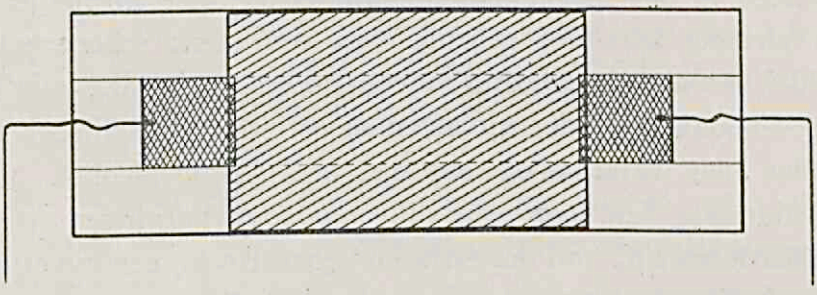
Gedurende den loop van dit onderzoek ontvingen wij een publicatie van K. van der Grinten [1]), waarin hij een cuvette beschreef, die samengesteld was zonder gebruik van een kitmiddel De metingen aan het glassol hadden in deze cuvette plaats. Zij is uiterst eenvoudig samengesteld. Op een objectglas bevinden zich twee reepen glas, van gelijke lengte. Tusschen deze twee reepen is een open ruimte, die aan den bovenkant over een lengte van 4 c.m. door een objectglas wordt afgesloten; in de openingen, die nu nog overblijven aan de zijkanten worden platinablikjes geschoven, die met de polen van een 8 Volts accubatterij worden verbonden. In de oorspronkelijke verhandeling is het bovenglas op de teekening niet aangegeven, waarom hier de cuvette in bovenzicht nog eens wordt weergegeven; het bovenglas is gearceerd (fig. 16).

Het vullen geschiedt door middel van een pipet, die op een

---

[1]) Diss. Zürich (1925).

der blikjes wordt gehouden. Wanneer de cuvette eenmaal gevuld is, houden de kapillaire krachten de vloeistof binnen. Het schoonmaken geschiedt door de glaasjes in een bekerglas te overgieten met warm chroomzuur. Na een dag wordt het zuur vervangen door dubbel gedistilleerd water. Wanneer de glaasjes hier nog een dag in hebben gestaan, worden zij afgespoten met warm dubbel gedistilleerd water, en op filtreerpapier bij 100° gedroogd. Men kan dus met een cuvette slechts een meting in twee dagen verrichten. Daarom is het noodzakelijk een aantal cuvetten in gebruik te hebben van gelijke afmetingen. De electroden, die men snel kan schoonmaken en drogen, behoeft men niet in groot aantal te hebben.



Ware grootte. Fig. 16.

In het algemeen is bij de microscopische methoden tot dusver aan den invloed van de temperatuur weinig aandacht geschonken. Dat het van groot belang is de temperatuur te kennen, waarbij de K.S. gemeten is, hebben wij bij de macroscopische methode reeds besproken. De fout bedraagt voor 1° temperatuurverschil tennaastebij 2 %. De temperatuurmeting kan slechts heel ruw geschieden. Naast het microscoop werd een thermometer opgesteld en hierop het kamertemperatuur afgelezen. Men maakt dan echter bij het zuivere sol zeker nog een fout van omstreeks 1°, die moeilijk is uit te sluiten. Het volume van de vloeistof in de cuvette is zeer klein; zij kan door warmtestralen gemakkelijk in temperatuur toenemen. Deze warmtestralen kunnen afkomstig zijn van het lichaam van den waarnemer;

die van de booglamp worden zooveel mogelijk tegengehouden door een planparallel glaasje, gevuld met water, in den lichtstraal te brengen.

Ook bij deze cuvette werden uitsluitend metingen op de halve hoogte verricht. Van der Grinten bewijst voor zijn cuvette, dat de snelheid op die hoogte gelijk is aan de ware K. S., mits de hoogte van de cuvette grooter is dan 0.5 m.m. Aan deze voorwaarde werd voor onze metingen voldaan; de hoogten der cuvetten waren tusschen 0.52 en 0.64 m.m Bij het gebruik van een olie-immersie tusschen paraboloidcondensor en de cuvette, en objectief 4C van Reichert en occulair 18 kon bij de hoogste cuvette nog juist den onderkant van het bovenglas bereikt worden.

De mogelijkheid, dat men bij een cuvette op de halve hoogte de ware K. S. meet, is gebaseerd op de volgende gronden. Men moet onderscheid maken tusschen een gesloten en een open cuvette. Bij de eerste moet het electro-endosmotisch vloeistoftransport aan den wand gecompenseerd worden door een tegenstroom op de halve hoogte der cuvette. De snelheid van die tegenstroom hangt o.a. af van de hoogte van de cuvette. Von Smoluchowski [1]) heeft berekend, hoe men uit de snelheid van deeltjes op verschillende hoogten de ware K. S. kan berekenen.

Bij een open cuvette, waarbij geen krachten werken aan de uiteinden, zal de geheele vloeistof naar de negatieve pool stroomen, met een snelheid die overal gelijk is. Dit geval zal bij de gebruikelijke cuvetten nooit voorkomen; steeds zullen kapillaire krachten aan de uiteinden van de vloeistofmeniscus werken. Het geval van een gesloten cuvette zal alleen voorkomen bij een cuvette zooals The Svedberg samenstelde. De tusschengevallen zullen de normale zijn; hierbij kan de snelheid van de electro-endosmotische tegenstroom grooter, gelijk of kleiner zijn dan de snelheid van de vloeistof aan den wand. Heel toevallig zijn bij de cuvette van van der Grinten [2]) die snelheden

[1]) Graetz Handbuch der Electr. und Magn. Band II (1914) blz. 379.
[2]) l. c. blz. 73.

gelijk, zoodat ten opzichte van den wand de vloeistof op de halve hoogte van de cuvette stilstaat. De waargenomen snelheid van de deeltjes op die hoogte is dan dus de ware snelheid.

Uit de gegevens op blz. 78 zal volgen, dat de waargenomen snelheden in het midden van de cuvette voor dezelfde solen steeds grooter zijn dan men vindt in het toestel van Burton. Dit doet vermoeden, dat bij onze metingen in de cuvette de waargenomen snelheid niet de ware K.S. was. De reden zal wel gelegen zijn in de beinvloeding van de kapillaire krachten aan de uiteinden van de cuvette door de manier van vullen en de plaatsing der Pt-blikjes, die bij onze metingen niet op volkomen dezelfde wijze verricht zal zijn als bij de onderzoekingen van van der Grinten.

Tegenover het voordeel van de afwezigheid van een kitmiddel en het daardoor mogelijke zuiverder werken bij deze cuvette staat het nadeel van het geringe aantal metingen op een dag en de lastige methodiek.

Bij de latere metingen werd een cuvette gebruikt, waarvan de beschrijving aan de hand van fig. 17 hier volgt. Ook Mattson [1]) deed metingen met een dergelijke cuvette, die echter eenigszins anders geconstrueerd was.

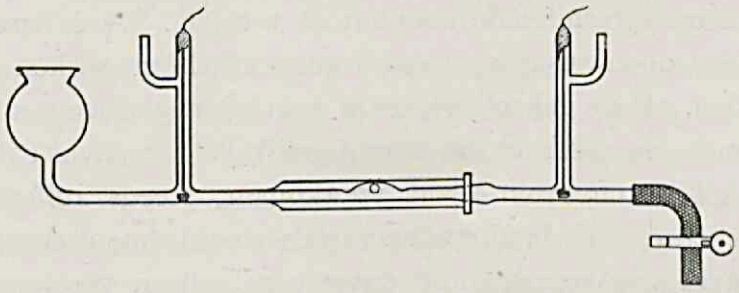


Fig. 17.

Aan de gebruikelijke cuvette voor waarnemingen aan de spleet-ultramicroscoop zijn aan weerskanten zijbuisjes aangesmolten van den vorm, zooals fig. 17 laat zien. In de buisjes, die van boven open zijn, bevinden zich platinadraden, die van onderen

[1]) Koll. Beih. **14**, 309 (1922).

spiraalvormig gewonden zijn. Aan de bovenzijde zijn ze vastgekit. Op het trechtertje werd een horlogeglas gelegd om stof buiten te sluiten. Het vullen en doorspoelen geschiedt op de gebruikelijke manier door middel van de klemkraan. Het uitspoelen van de ruimte om de electroden in de zijbuisjes heeft zeer degelijk plaats, doordat bij het openen van de klemkraan het niveau van de vloeistof plotseling daalt, om na sluiting weer plotseling te stijgen. Met deze cuvette kunnen in korten tijd een groot aantal metingen aan verschillende solen verricht worden.

Het te gebruiken potentiaalverschil aan de electroden moet vrij groot genomen worden ($\pm$ 80 Volt), omdat de afstand tusschen de electroden 12.2 c.m. bedraagt. De doorsnede van de buis tusschen de beide electroden is niet overal even groot; zij is recht onder het microscoop het grootste, doordat de buis daar is uitgeblazen en dunne venstertjes zijn ingekit. Het potentiaalverval in dit wijde deel zal kleiner zijn dan elders, dus moet, om de K. S. voldoende groot te doen zijn, het potentiaalverschil aan de electroden groot genomen worden. Doordat men het potentiaalverval niet kent op de plaats van waarneming, is een absolute waarde aan de gevonden getallen niet toe te kennen. Deelt men het potentiaalverschil aan de electroden door den afstand tusschen haar en brengt men het aldus berekende potentiaalverval per c. m. in rekening, dan vindt men een lage waarde voor de K. S., een waarde die ongeveer drie maal kleiner is dan men in bovengenoemde cuvetten vindt. (zie blz. 78) De cuvette is uitsluitend bruikbaar om een verhooging of een verlaging van de lading te constateeren; met toegevoegde electrolyten tot $\pm$ 5 m. mol per Liter krijgt men zeer goed overeenstemmende waarden. Zeer goed leent zij zich, om den invloed van meerwaardigen kationen na te gaan. De metingen over den invloed van $BaCl_2$, $AlCl_3$, en $ThCl_4$ op de K.S. van het glassol hadden uitsluitend met deze cuvette plaats. Na de metingen met Al- en Th-zouten was het niet mogelijk, door uitspoelen met water, de oorspronkelijke waarde van het sol te herstellen.

Dit is een verschijnsel, dat steeds wordt waargenomen bij electro-kinetische proeven, waarbij glaswanden in aanraking komen met meerwaardige kationen (zie blz. 14). De waarde van het sol kon wel hersteld worden, door een tijdlang $\frac{1}{10}$ of $\frac{1}{100}$ N. HCl door te spoelen, gevolgd door water gedurende langen tijd.

Bij spleet-ultramicroscopen worden in den regel sterke objectieven gebruikt; dit was hier niet mogelijk omdat daarmee het midden der cuvette niet kon worden bereikt. Met objectief 4C van Reichert bleek dit wel mogelijk. Gecombineerd met occulair 18 werden zeer goede beelden verkregen. Speciale aandacht diende geschonken te worden aan vaste opstelling. Bij onze metingen bevond het spleet-ultramicroscoop zich op een in den muur gemetselde steenen tafel. Ook bij de metingen met deze cuvette werd in den lichtstraal een met water gevuld glaasje opgesteld om de warmtestralen tegen te houden.

Ter vergelijking van de waarden voor de K.S., gemeten door middel van de macroscopische en de microscopische methode, geven wij hier de uitkomsten aan een goudsol, bevattende 0.03 gram goud per Liter. Metingen in het toestel van Burton gaven als gemiddelde waarde voor de K. S. bij 14° : 3.7 μ.

In de cuvette van van der Grinten werd als gemiddelde 4.8 μ gevonden; de overwegingen, vermeld op blz. 79, leidden ons er toe de eerstgenoemde waarde te verkiezen boven de laatstgenoemde.

Wanneer de snelheid uit waarnemingen in de ultramicroscopische cuvette werd berekend, werd als gemiddelde 1.6 μ gevonden. Een absolute waarde is aan dit getal absoluut niet toe te kennen, zooals op blz. 77 werd uiteengezet. Bij het glassol werden metingen in deze cuvette uitgevoerd; om de uitkomsten beter vergelijkbaar te maken met die, verkregen met de cuvette van van der Grinten, werden de getallen op deze laatste omgerekend. Voor een glassol waren de betreffende getallen resp.

1.2 μ en 3.7 μ; de uit metingen in de ultramicroscopische cuvette berekende waarden werden hier dus met $\frac{3.7}{1.2}$ vermenigvuldigd.

Resumeerende verkiezen wij voor *absolute* metingen der K. S. de macroscopische methode, waar zij bruikbaar is, boven de microscopische methode. Met de eerste meet men de K. S. van deeltjes van alle grootten, terwijl men met de laatste, vooral bij gebruik van de paraboloidcondensor, alleen de ultramicronen kan zien. Ook is vaak, zooals bij het goudsol, de Brownsche beweging zoo sterk bij de kleinere deeltjes, dat men ze niet in het oog kan houden; tengevolge van de verplaatsing in verticale richting gebeurt het telkens, dat de kleine deeltjes uit het gezichtsveld verdwijnen.

Bij de eerste methode is de temperatuur tot op 0.1° C bekend; bij de tweede methode zal dit uiterst moeilijk te verwezenlijken zijn.

De complicatie, die de electro-endosmose aan den glaswand bij de microscopische methode teweegbrengt, speelt bij de macroscopische methode slechts een uiterst kleine rol, doordat de doorsnede van de buis hier zoo groot is.

Op blz. 16 zijn eenige opmerkingen gemaakt over polarisatie aan blanke platina-electroden. Het is een open vraag, of men bij kataphoresemetingen aan zuivere solen volgens de microscopische methode de polarisatiespanning van water (1.8 Volt) in rekening moet brengen gedurende de enkele seconden, dat de stroom gesloten is. Bij de microscopische methode, waarbij een potentiaalverschil van 8 Volt gebruikt wordt, zal bij het in rekening brengen van deze 1.8 Volt het potentiaalverval, resp. de berekende K. S. in veel sterkere mate veranderd worden dan bij de macroscopische methode, waarbij een potentiaalverschil van 80 Volt gebruikt wordt.

HOOFDSTUK VIII

Onderzoek aan het Seleensol

Voor zoover ons bekend is werd de uitvlokking met mengsels van electrolyten bij dit sol nog niet bestudeerd. De bereiding van het sol geschiedde volgens de fraaie, eenvoudige methode door Gutbier [1]) voor het eerst toegepast en door Kruyt en van Arkel [2]) verbeterd.

90 c.c. gedistilleerd water worden met 5 c.c. hydrazine oplossing, bevattende 1.5 mol per Liter, tot 100° verhit. Na wegnemen der vlam wordt toegevoegd 3.5 c.c. SeO_2-oplossing, bevattende 0.1 mol per Liter; wanneer de vloeistof geel gekleurd is, nogmaals 1.5 c.c. Na 10 minuten afkoelen wordt verdund met 300 c.c. dubbel gedistilleerd water. De bereiding volgens dit voorschrift werd eenige malen herhaald; het standaardsol werd in het donker bewaard; voor het gebruik moet het omgeschud worden, omdat de grootere deeltjes steeds wat uitzakken.

De proeven werden aldus uitgevoerd: aan 10 c.c. sol in een uitgestoomd uitvlokglaasje werd onder omschudden 1 c.c. van de eerste electrolyt toegevoegd, vervolgens 5 c.c. van de tweede electrolyt in wisselende concentraties; het totale volume in het uitvlokglaasje was dus steeds 16 c.c. De beoordeeling kon het beste geschieden na een nacht staan (16 uren); bij uitvlokking waren de deeltjes gedeeltelijk bezonken en bevond zich een laag heldere vloeistof in het glaasje. Wanneer de toevoeging van beide electrolyten tegelijkertijd plaats vond, werden dezelfde uitkomsten verkregen (hetzelfde werd aan een As_2S_3-sol door Weiser [3]) waargenomen).

De beteekenis van de cijfers in de tabellen is dezelfde als die

---

[1]) Z. Anorg. Chem. **32**, 106 (1902).
[2]) Rec. Trav. Chim. **39**, 656 (1920); van Arkel, Diss. Utrecht (1920).
[3]) l. c. blz. 48.

op blz. 6. Duidelijk treden bij het Se-sol antagonismen op. Wanneer $K_4Fe(CN)_6$ is toegevoegd aan het Se-sol, wordt om uitvlokking te bewerkstelligen meer $MgCl_2$ vereischt dan zonder toevoeging. Ook met $K_3Fe(CN)_6$ (niet in de tabellen opgenomen) treedt een verhooging der grenswaarde van $MgCl_2$ op. Antagonisme treedt eveneens in geringe mate op, wanneer eerst K_2SO_4 wordt toegevoegd; het effect is afwezig bij KCl en bij K-acetaat.

Tabel XVII

Se-sol

$\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$	$MgCl_2$
0 (0)	100 (3.0)
8 (5)	112 (3.4)
16 (10)	116 (3.5)
25 (15)	122 (3.7)
33 (20)	122 (3.7)
50 (30)	100 (3.0)
100 (60)	0 (0)

Tabel XVIII

Se-sol

$\frac{K_2SO_4}{2}$	$MgCl_2$
0 (0)	100 (3.0)
7.5 (3)	100 (3.0)
15 (5)	103 (3.1)
100 (40)	0 (0)

Tabel XIX

Se-sol

KCl	$MgCl_2$
0 (0)	100 (3.0)
3 (1.25)	100 (3.0)
5 (2)	100 (3.0)
13 (5)	97 (2.9)
26 (10)	90 (2.7)
53 (20)	60 (1.8)
100 (38)	0 (0)

Tabel XX

Se-sol

K-acetaat	$MgCl_2$
0 (0)	100 (3.0)
6 (2.5)	100 (3.0)
12.5 (5)	100 (3.0)
25 (10)	80 (2.5)
37.5 (15)	66 (2.0)
100 (40)	0 (0)

Uit de onderzoekingen van Kruyt en van Arkel was ons bekend, dat KOH de lading van het seleensol verhoogt. Volgens

de overwegingen, uiteengezet in hoofdstuk VI, zou antagonisme moeten optreden bij KOH en een sterk uitvlokkende electrolyt. Onze verwachting werd bewaarheid voor de combinatie KOH met $BaCl_2$; de grenswaarde van dit laatste werd tot bijna het dubbele verhoogd, zooals uit tabel XXI blijkt. De combinatie KOH met $MgCl_2$ leverde daarentegen een verrassing op. Tabel XXII geeft aan, dat tot en met 3 m.mol met KOH geen verhooging der grenswaarde van $MgCl_2$ optreedt; bij toevoeging van 4, resp. 5 m.mol KOH daalt die grenswaarde zeer snel en bedraagt nog slechts 3 % van de oorspronkelijke, wanneer aan dat sol 5 m.mol KOH is toegevoegd.

Men heeft hier klaarblijkelijk met een geval van sensibilisatie te doen. Bij de solen der edelmetalen en de glassolen werd dit laatste verschijnsel ook waargenomen, zooals hieronder zal blijken; in hoofdstuk XIII zal er een verklaring voor gegeven worden.

Table XXI

Se-sol

KOH	$BaCl_2$
0 (0)	100 (2.1)
3.7 (3)	120 (2.5)
6 (5)	175 (3.7)
12.5 (10)	192 (4.0)
25 (20)	165 (3.5)
55 (45)	100 (2.1)
100 (80)	0 (0)

Table XXII

Se-sol

KOH	$MgCl_2$
0 (0)	100 (3.0)
1.2 (1)	100 (3.0)
2.5 (2)	100 (3.0)
3.7 (3)	97 (2.9)
5 (4)	30 (0.9)
6 (5)	3 (0.1)
12.5 (10)	<0.3 (<0.01)
25 (20)	<0.3 (<0.01)
100 (80)	0 (0)

In tabel XXIII en fig. 18 geven wij de uitkomsten van de metingen der K.S. aan het Se-sol; de metingen worden verricht volgens de ultramicroscopische methode van Kruyt en van Arkel (zie blz. 72). Inderdaad stemmen de metingen overeen met de uitkomsten van de uitvlokkingsproeven. KOH en $K_4Fe(CN)_6$ geven een verhooging der lading; zij geven antagonismen met

$BaCl_2$, dat zelf onmiddellijk de lading verlaagt; toevoeging van KCl aan het Se-sol doet de lading dalen en antagonismen werden dan ook niet waargenomen.

Tabel XXIII

Kataphoretische snelheid van het Se-sol in dezelfde verdunning als bij de uitvlokkingsproeven.

De snelheid in microns per sec. per Volt/c.m.

Samenstelling	K.S.	Samenstelling	K.S.
sol + H_2O	5.6 μ	sol + H_2O	5.6 μ
sol + 3 m.mol KOH	5.9 μ	sol + 2 m.mol KCl	5.5 μ
sol + 5 m.mol KOH	6.1 μ	sol + 5 „ „	5.4 μ
		sol + 10 „ „	5.4 μ
sol + H_2O	5.6 μ	sol + 20 „ „	4.7 μ
sol + 5m.mol $\frac{K_4FeCN_6}{4}$	6.0 μ	sol + H_2O	5.6 μ
sol + 10 m.mol „	6.4 μ	sol + 1.2 m.mol $BaCl_2$	3.0 μ

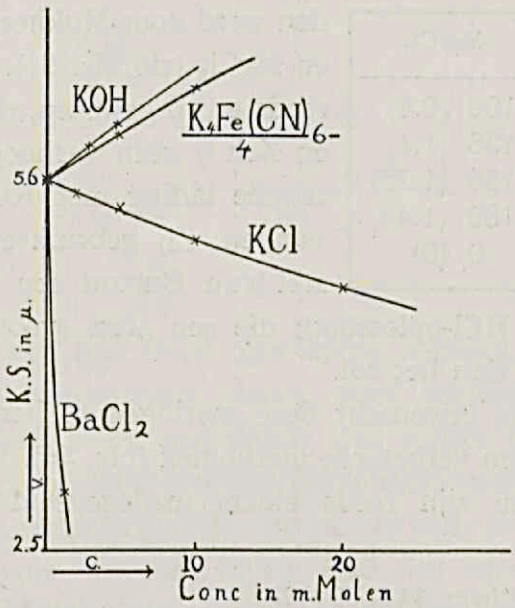


Fig. 18.

HOOFDSTUK IX

Onderzoek aan het Arseentrisulfidesol

Om de resultaten van vorige onderzoekers te bevestigen werd een serie metingen verricht met LiCl en $MgCl_2$ aan het As_2O_3-sol. Dit sol werd op de gebruikelijke manier gemaakt door een As_2O_3-oplossing uit een scheitrechter in water te laten druppelen, waar een H_2S-stroom doorgeleid werd. Na afloop werd het overtollige H_2S door inleiden van H_2 verwijderd, en het sol gefiltreerd. Het sol bevatte 6 gram per Liter. De beoordeeling kan hier in korteren tijd plaats hebben. Wanneer de glaasjes 2 uren hadden gestaan, werden ze omgeschud en na een half uur beoordeeld; een helder vloeistoflaagje boven de vlokken gaf de uitvlokking aan. Tabel XXIV geeft de uitkomsten weer; LiCl en $MgCl_2$ geven een buitengewoon sterk antagonistisch verschijnsel, sterker dan gevonden werd door Mukherjee voor NaCl en $MgCl_2$ (zie blz. 51). Op blz. 54 is reeds er op gewezen, dat Freundlich en Zeh [1]) geen verhooging der electrische lading met KCl hebben gevonden. Zij gebruikten in het toestel van Burton een bovenstaande vloeistof (een HCl-oplossing), die een „iets grooter geleidingsvermogen had dan het sol."

Tabel XXIV

As_2S_3-sol

Li Cl	Mg Cl_2
0 (0)	100 (0.8)
25 (24)	138 (1.1)
50 (48)	156 (1.25)
72 (69)	180 (1.45)
100 (96)	0 (0)

Het leek ons gewenscht deze metingen te herhalen met de reeds beschreven verbeterde methodiek (blz. 56). De uitkomsten dezer metingen zijn reeds elders medegedeeld [2]).

---

[1]) Z. Physik. Chem. **114**, 65 (1925).

[2]) Kruyt, Roodvoets en van der Willigen, Colloid Symposium IV, (1926) blz. 304.

Tabel XXV

Kataphoretische snelheid van het As_2S_3-sol
De snelheid in microns per seconde per Volt/c.m.

Samenstelling	K.S.	Samenstelling	K.S.
sol + H_2O	3.1 μ	sol + H_2O	3.1 μ
sol + 5 m.mol KCl	3.5 μ	sol + 20 m.mol $\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$	4.7 μ
sol + 10 „ „	4.0 μ		
sol + 20 „ „	4.1 μ	sol + 60 „ „	5.1 μ
sol + 40 „ „	4.2 μ	sol + 100 „ „	5.1 μ
sol + 55 „ „	4.3 μ		
sol + 66 „ „	4.4 μ	sol + 1 m.mol $BaCl_2$	1.7 μ

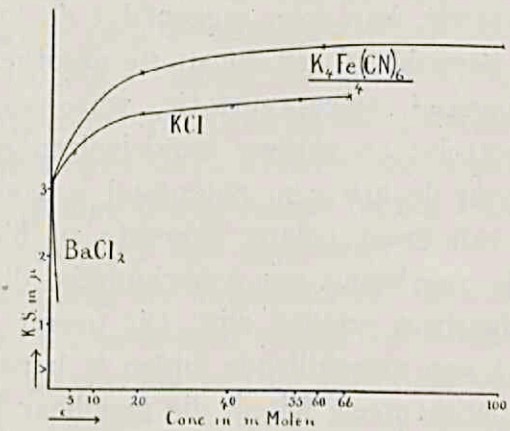


Fig. 19.

De curve voor KCl werd uitvoeriger bepaald, omdat wij bij elke hoogere concentratie steeds weer verwachtten, dat de curve zou gaan dalen; een daling had echter niet plaats! De grenswaarde voor KCl bedroeg 80 m.mol, zoodat een meting op 83 % van de grenswaarde nog plaats had. Het resultaat beantwoordde voor wat het linker deel der curve betreft, aan onze verwachtingen, gegrond op de antagonistische verschijnsels; het verloop van het rechter deel daarentegen was een

verrassing. Ook de curve voor $K_4Fe(CN)_6$ vertoonde geen daling bij hoogere electrolytconcentraties.

Deze uitkomsten schijnen onvereenigbaar met de klassieke theorie over de uitvlokking van suspensoiden. Powis [1]) wees op de onjuistheid van de door Hardy [2]) uitgesproken meening, dat de uitvlokking plaats heeft, wanneer de deeltjes het isoelectrische punt hebben bereikt, dus volledig ontladen zijn. Hij bepaalde door kataphoreseproeven de lading van een olie-emulsie bij verschillende electrolytconcentraties. Uitvlokking bleek reeds op te treden, wanneer de lading was gedaald beneden een zekere waarde. Ook Galecki [3]) had aan het goudsol eenzelfde waarneming gedaan. De kritische potentiaal is de potentiaal, waarbij volkomen uitvlokking plaats vindt. De theorie streng doorvoerende, kan men zeggen dat de kritische potentiaal voor een bepaald sol een constante grootheid is, wanneer men uitvlokkingstijd, solconcentratie, wijze van vermenging van sol en electrolyt en verdere handelwijzen gelijk houdt.

De theorie van de kritische potentiaal is voor de moderne kolloidchemie van groot belang geweest; zij bleek een hulpmiddel voor de verklaring van verschijnsels, die zonder haar kennis onverklaarbaar zouden zijn. Dit neemt niet weg, dat haar geldigheid van verschillende zijden is betwist, naar aanleiding van experimenteele feiten, die met haar in tegenspraak schenen te zijn.

Powis zelf [4]) nam waar bij onderzoekingen aan het As_2S_3-sol, dat de uit de K. S. volgens de formule van Helmholtz berekende kritische potentiaal voor $BaCl_2$, $AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$ 0.026 Volt bedroeg; voor KCl daarentegen trad een afwijking op, ze bedroeg hier 0.044 Volt. Voor HCl werd gevonden 0.05 Volt. Men begrijpe wel, dat Powis natuurlijk niet rechtstreeks potentialen gemeten

---

[1]) Z. Physik. Chem. **89**, 186 (1915).
[2]) Z. Physik. Chem. **33**, 385 (1900).
[3]) Z. Anorg. Chem. **74**, 174 (1912).
[4]) Journ. Chem. Soc. **109**, 734 (1916).

heeft, maar deze berekend heeft uit de K. S. volgens de formule van Helmholtz, in de onderstelling dat K.S. en potentiaal evenredig waren. De metingen der K.S. werden verricht bij electrolytconcentraties dichtbij de grenswaarden; door extrapolatie werden hieruit de getallen voor de K.S. bij de grenswaarden berekend.

Freundlich en Scholz [1]) vermelden dat bij toevoeging van NH_4OH aan een S-sol volgens Odén de K.S. steeg, hoewel uitvlokking plaats had.

Ook Limburg [2]) vond een stijging van de K. S. bij een parafineolie-emulsie bij toevoeging van K_2CO_3; de v-c curve bleek ook hier geen neiging tot dalen te vertoonen; wanneer werd geëxtrapoleerd naar de concentratie, waarbij de emulsie instabiel werd, leek het onwaarschijnlijk dat de K. S. beneden die van de zuivere emulsie zou dalen.

Freundlich en Zeh [3]) vonden, dat de K.S. van een As_2S_3-sol door $K_4Fe(CN)_6$ werd verhoogd; bij 60 % der grenswaarde had zij nog dezelfde waarde als de K.S. voor het sol alleen. Eenzelfde verschijnsel werd door hen gevonden bij het Fe_2O_3-sol, waaraan een complex cobaltzout was toegevoegd.

Bij het zoeken naar een verklaring van deze afwijkingen werden bij vorige onderzoekingen steeds K.S. en electrische lading vereenzelvigd; de oorzaak van de afwijkingen zou gelegen zijn in een onbekenden invloed, die naast de electrische lading de stabiliteitsvoorwaarden bij suspensoiden beheerscht. Merkwaardigerwijze werden afwijkingen van de theorie der kritische potentiaal alleen gevonden bij zouten met zwak uitvlokkende kationen, waarvan de grenswaarden dus groot waren. De onbekende invloed maakt zich dus kenbaar uitsluitend bij zouten zooals KCl, K_2CO_3, enz. Dit bracht Limburg [4]) tot zijn onder-

---

[1]) Koll. Beih. **16**, 262 (1922).
[2]) Diss. Delft (1924).
[3]) l. c. blz. 54.
[4]) l. c.

stelling, dat het groote geleidingsvermogen in deze gevallen de factor zou zijn naast de electrische lading, waarmee men rekening moet houden bij de uitvlokking van solen. Freundlich [1]) vermoedde dat de onbekende invloed met de hydratatie samen zou hangen, en zag een verband met de antagonistische verschijnsels bij de uitvlokking.

De grondslag van onze verklaring is, dat de kataphoretische snelheid niet in alle gevallen evenredig zal zijn met de electrische lading. Wij zullen uitgaan van de formule (zie blz. 55):

$$\zeta = \frac{6\pi\eta}{D} v$$

waarin v = de snelheid in c.m. per seconde voor een potentiaalverval van 1 Volt per c.m.

ζ zal evenredig zijn met v, wanneer η en D constant zijn. Voor η moet men dit wel aannemen; de viscositeit van electrolytoplossingen van eenige tientallen millimolen per Liter is practisch gelijk aan die van water. Er zijn nu echter aanwijzingen in de jongste literatuur dat de dielectrische konstante van electrolytoplossingen niet gelijk aan die van water te stellen is. Aan de meting van de D van goed geleidende oplossingen zijn groote moeilijkheden verbonden; sommige onderzoekingen werden niet bij hoogere concentraties dan enkele millimolen verricht.

Fürth [2]) vond voor NaCl-oplossingen tot 5 m.mol een daling, daarna een stijging van de D tot ongeveer de waarde voor water. De uitkomsten bleken afhankelijk te zijn van de gebruikte spanning, zoodat een groote waarde niet aan dit onderzoek gehecht kan worden.

Walden, Ulich en Werner [3]) onderzochten vooral de verandering van de D van organische oplosmiddelen. De aanvankelijk, in vergelijking met water, lage D werd door toevoeging van

[1]) Kapillarchemie (1923) blz. 574.
[2]) Physik. Z. **25**, 676 (1924).
[3]) Z. Physik. Chem. **116**, 261 (1925).

electrolyten (b.v. $N(C_3H_7)_4J$) aanvankelijk iets verlaagd, door iets grootere concentraties sterk verhoogd. Het geringe geleidingsvermogen van deze oplossingen maakte het mogelijk bij vrij hooge electrolytconcentraties nog metingen uit te voeren. Zij bepaalden ook de D van waterige electrolytoplossingen. Met de gebruikte methode bleek het slechts mogelijk metingen te verrichten onder $1\frac{1}{2}$ m.mol per Liter. Tot deze concentratie bleek voor KCl en $BaCl_2$ de D ongeveer 4 % te dalen.

Bij latere onderzoekingen vonden Walden en Werner [1]) verlagingen en een enkele maal zwakke verhoogingen van de D van organische vloeistoffen bij toevoeging van electrolyten. Bij dit onderzoek werden vloeistoffen gebruikt, die een D hadden (20 — 30), die hooger was dan bij hun vorige onderzoekingen.

Hellmann en Zahn [2]) deden hoofdzakelijk metingen der D van electrolytoplossingen in water. De D van de onderzochte electrolytoplossingen werd vergeleken met de D van HCl-oplossingen, die eenzelfde geleidingsvermogen hadden, en waarvan de D geheel willekeurig gelijk aan die van water werd gesteld. Er bleken twee groepen van electrolyten te zijn: die met een D kleiner dan die van HCl, waarvan als voorbeelden NaCl en LiCl gegeven worden, en die met een D grooter dan die van HCl; vooral $CuSO_4$ en andere sulfaten bleken bij deze tweede groep te behooren. Op blz. 747 wordt ook door hen op de mogelijkheid gewezen, dat de D van de HCl oplossingen grooter is dan die van water.

De hierboven genoemde onderzoekingen zijn nog slechts enkele jaren oud, en de eerste schreden op een weg, waar de te overwinnen moeilijkheden bijzonder groot moeten zijn. De uitkomsten zijn nog onzeker en zullen nog bevestigd en aangevuld moeten worden door latere onderzoekingen; voor onze volgende beschouwingen geldt hetzelfde.

---

[1]) Z. Physik. Chem. **124**, 405 (1926).
[2]) Ann. der Physik **81**, 711 (1926).

Het verloop van de D-c curve is dus in vele gevallen gekenmerkt door een geringe daling, gevolgd door een stijging boven de D van het oplosmiddel (zie fig. 20). Ook voor water als oplosmiddel lijkt ons in verband met de bovenstaande onderzoekingen, een dergelijke D-c curve waarschijnlijk. Het minimum zou dan bij $\pm$ 5 m.mol gelegen zijn, terwijl de D boven $\pm$ 10 m.mol grooter dan die van water zou worden.

Uit de formule $\zeta = \frac{6\pi\eta}{D}$ v volgt dat, bij inachtneming van de veranderlijkheid van D, de curven voor de K.S. v en de daaruit berekende electrische lading ζ een verloop zullen kunnen hebben, zooals in fig. 21 schematisch is geteekend.

Fig. 20.

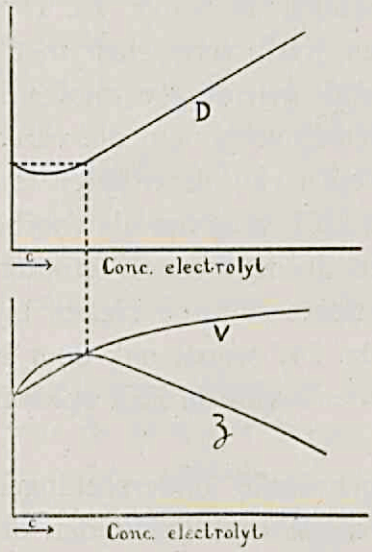


Fig. 21.

Zooals uit het onderzoek van Walden, Ulich en Werner volgt, is de verandering van de D door toevoeging van 1 m.mol $BaCl_2$ slechts 2—3 %. De grenswaarde van $BaCl_2$ voor verschillende solen is meestal $<$ 1 m.mol; bij kataphoretische metingen met $BaCl_2$ zal men dus practisch evenredigheid van v en ζ mogen

aannemen. Voor $AlCl_3$ en $ThCl_4$ geldt hetzelfde in nog sterker mate. Inderdaad treden bij deze 3 electrolyten afwijkingen van de theorie der kritische potentiaal niet op.

Wij hebben, zooals algemeen gebruikelijk is, de dielectrische konstante van het *milieu* ingevoerd bij onze beschouwingen. Of dit juist is, willen wij in het midden laten; mogelijk moet men de dielectrische konstante in de *dubbellaag* (die men zich volgens Gouy [1]) diffuus moet denken) in rekening brengen, in welk geval een hoogere waarde voor D waarschijnlijk wordt.

Uit het bovenstaande blijkt, dat kataphoresemeting, de eenige methode, die ten dienste staat om de electrische lading van suspensoiden te leeren kennen, niet tot het doel voert voor het geval we aan het sol zouten hebben toegevoegd, die een zwak uitvlokkende werking hebben. De kennis omtrent de antagonistische verschijnsels kan hier van dienst zijn. Zooals op blz. 53 werd uiteengezet kan men uit grenswaarde-bepalingen met 2 electrolyten een indruk krijgen van de verandering van de electrische lading onder invloed van een zwak uitvlokkende electrolyt; in fig. 10 werd dit grafisch weergegeven.

Resumeerende kunnen wij, in tegenstelling met vorige onderzoekers (blz. 86 en 87) de juistheid van de theorie van de kritische potentiaal blijven erkennen. De afwijkingen van de theorie bij hoogere electrolytconcentraties worden veroorzaakt door het feit, dat bij deze concentraties de electrische lading niet evenredig is met de K.S., een gevolg van de verandering der dielectrische konstante. De stabiliteit van suspensoiden wordt dus uitsluitend beheerscht door de electrische lading. De invloed van de oppervlaktespanning, daar waar de gedispergeerde faze een vloeistof is (b.v. bij olie-emulsies), wordt hier buiten beschouwing gelaten. Het verdient aanbeveling deze systemen als een aparte groep van kolloiden te beschouwen; het goed recht van een rangschikking in de groep der suspensoiden, resp.

[1]) l. c. blz. 56.

emulsoiden wordt geheel bepaald door den aard van de peptisator, die zoowel een lyophoob alsook een lyophiel karakter kan dragen.

HOOFDSTUK X

Onderzoek aan het kwiksulfidesol

Over den invloed van twee electrolyten op het HgS-sol zijn geen onderzoekingen bekend. De bereiding van het sol had plaats volgens de door Freundlich en Schucht [1]) aangegeven methode. 13.6 gram $HgCl_2$ werd opgelost in 400 c.c. warm water. Na afkoeling werd H_2S ingeleid en de vloeistof boven het gevormde HgS-neerslag werd eenige malen gedecanteerd en het HgS zorgvuldig op een filter uitgewasschen. Vervolgens werd het neerslag in een kolf gebracht met 1500 c.c. gedistilleerd water en H_2S ingeleid. De peptisatie gelukte steeds, meestal nadat het inleiden ongeveer een uur had plaats gehad. Nog een tijdlang werd het inleiden voortgezet, waarna door zuivere waterstof de overmaat H_2S werd verdreven. Men mag hierbij niet zoover gaan als in het geval van het As_2S_3-sol; wanneer de reuk naar H_2S geheel is verdwenen blijkt het sol zeer instabiel te zijn, na een dag is het dan vaak reeds te gronde gegaan. De ervaring leerde weldra, hoever men kan gaan met het uitdrijven van H_2S. De levensduur van onze solen bedroeg 1—2 weken; zij is afhankelijk van het H_2S gehalte [2]). Een HgS-sol, waaruit het H_2S niet was verdreven en in een kolf van Jenaglas met caoutchouc stop werd bewaard, was na een jaar nog onveranderd; wel waren de deeltjes door de werking van de zwaartekracht eenigszins naar beneden gezakt, maar door omschudden liet het sol zich weer gemakkelijk herstellen.

---

[1]) Z. Physik. Chem. **85**, 643 (1913).
[2]) Freundlich en Schucht l. c.

Na afloop der bereiding werd het sol gefiltreerd door goed uitgewasschen glaswol; het sol bevatte 7.5 gram HgS per Liter. De beoordeeling van de uitvlokking geschiedde op dezelfde wijze als bij het As_2S_3-sol (blz. 84).

Niet alleen de levensduur, maar ook de grenswaarden zijn afhankelijk van het H_2S-gehalte van het sol. Voor onze standaardsolen, versch bereid, bedroeg de grenswaarde voor KCl 30 m.mol per Liter; na ongeveer een week was de grenswaarde gedaald tot 16, de reuk naar H_2S was verminderd (sol α). Een sol met dezelfde eigenschappen werd verkregen door bij de bereiding het inleiden van waterstof zeer lang door te laten gaan.

In het sol α werd nu gedurende 2 minuten H_2S geleid (sol β); de reuk naar H_2S was thans zeer sterk, veel sterker dan bij ons standaardsol. De grenswaarde voor KCl bleek nu ongeveer 50 te bedragen, Ook de K.S. en het geleidingsvermogen van de solen α en β werden bepaald; tabel XXVI geeft de uitkomsten.

Tabel XXVI

Kataphoretische snelheid in μ	sol α : 2.60	sol β : 2.87
Geleidingsvermogen in Ohm^{-1}	sol α : $5.93 . 10^{-5}$	sol β : $6.53 . 10^{-5}$
Grenswaarde KCl in m. mol	sol α : 16	sol β : 50

In de tabellen XXVII t.e.m. XXX zijn de uitkomsten weergegeven van de uitvlokkingsproeven met twee electrolyten. Ook hier treden antagonismen weer duidelijk op; het effect is sterker, naarmate de valentie van het anion grooter is.

Tabel XXVII

HgS-sol

$\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$	$Mg\ Cl_2$
9 (0)	100 (1.0)
12.5 (10)	180 (1.8)
20 (15)	190 (1.9)
25 (20)	200 (2.0)
44 (35)	230 (2.3)
62 (50)	60 (0.6)
100 (80)	0 (0)

Tabel XXVIII

HgS-sol

$\frac{K_3Fe(CN)_6}{3}$	$Mg\ Cl_2$
0 (0)	100 (1.0)
33 (10)	130 (1.3)
66 (20)	60 (0.6)
100 (30)	0 (0)

Tabel XXIX

HgS-sol

$\frac{K_2SO_4}{2}$	$Mg\ Cl_2$
0 (0)	100 (1.0)
16 (5)	110 (1.1)
33 (10)	120 (1.2)
100 (30)	0 (0)

Tabel XXX

HgS-sol

KCl	$Mg\ Cl_2$
0 (0)	100 (1.0)
16 (5)	110 (1.1)
33 (10)	120 (1.2)
100 (30)	0 (0)

De metingen der K. S. hadden plaats in het toestel van Burton. Het zwartbruine HgS-sol geeft zeer fraaie scheidingsvlakken, een van de redenen waarom dit sol in het onderzoek werd betrokken. Als een bezwaar van het HgS-sol is de reeds vermelde beperkte levensduur te noemen; de metingen aan eenzelfde sol moeten in een paar dagen beëindigd worden. In tabel XXXI en fig. 22 vindt men de uitkomsten.

In de kleine electrolytconcentraties is het verloop van de v-c curven in overeenstemming met de gevonden antagonismen: zoowel door $K_4Fe(CN)_6$ alsook in mindere mate door KCl wordt de K.S. van het HgS-sol vergroot. In de hoogere concen-

traties wordt, evenals bij het As_2S_3-sol, geen maximum bereikt: de curven blijven een stijgend verloop behouden tot dicht bij de grenswaarde [3]). De gestippelde curve geeft het verloop voor $K_4Fe(CN)_6$ bij gelijktijdige toevoeging van een constante hoeveelheid $MgCl_2$ (0.7 m.mol).

Tabel XXXI

Kataphoretische snelheid van het HgS-sol bij 14° in dezelfde verdunning als bij de uitvlokkingsproeven.
De snelheid in microns per seconde per Volt/c.m.

Samenstelling	K.S.	Samenstelling.	K. S.
sol + H_2O	2.85 μ	sol + H_2O	2.85 μ
sol + 5 m.mol $\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$	3.67 μ	sol + 5 m.mol KCl	3.21 μ
sol + 20 „ „	3.78 μ	sol + 10 „ „	3.40 μ
sol + 40 „ „	4.0 μ	sol + 20 „ „	3.67 μ
sol + 60 „ „	4.3 μ	sol + 25 „ „	3.75 μ

Samenstelling	K.S.
sol + H_2O + 0.7 m.mol $MgCl_2$	1.23 μ
sol + 5 m.mol $\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$ + 0.7 „ „	2.56 μ
sol + 20 „ „ + 0.7 „ „	2.82 μ

[3]) In de verhandeling van Kruyt en van der Willigen (l.c. blz. 49) hebben de snelheden v in de hoogere electrolytconcentraties lagere waarden; de curve passeert een maximum. Bij het herhalen van de metingen met de verbeterde methodiek bleken de vroegere uitkomsten in de groote electrolytconcentraties onjuist. Het feit, dat wij (en ook Powis (l. c. blz. 86) en Freundlich en Zeh (l. c. blz. 54) bij het As_2S_3-sol) een daling van de v-c curve waarnamen, moet toegeschreven worden aan het gebruik van verkeerde bovenstaande vloeistoffen. Bij onze vroegere metingen met water als bovenstaande vl. waren in de hoogere electrolytconcentraties de grensvlakken zoo diffuus, dat de aflezing zeer onnauwkeurig was. Bij de herhaling met de intermicellaire vloeistof waren de grensvlakken bij die concentraties nog vrij goed (zie blz. 70).

De verhooging van de stabiliteit van een HgS-sol door toevoeging van $K_4Fe(CN)_6$ kon ook nog op de volgende wijze worden aangetoond. In een serie uitgestoomde Jena-kolfjes van 100 c.c. werd 50 c.c. sol gebracht, daarna 25 c.c. water, resp. $\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$, zoodat de eindconcentraties 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70 m.mol waren. De kolfjes werden met caoutchouc stoppen afgesloten en in het donker weggezet. Na een dag was de inhoud van het kolfje met 70 m.mol uitgevlokt, na 2 dagen dat met 50 m.mol. Na een week was het sol zelf uitgevlokt, na 3 weken dat met 40 m.mol. De toestand was dus toen zoo, dat aan de

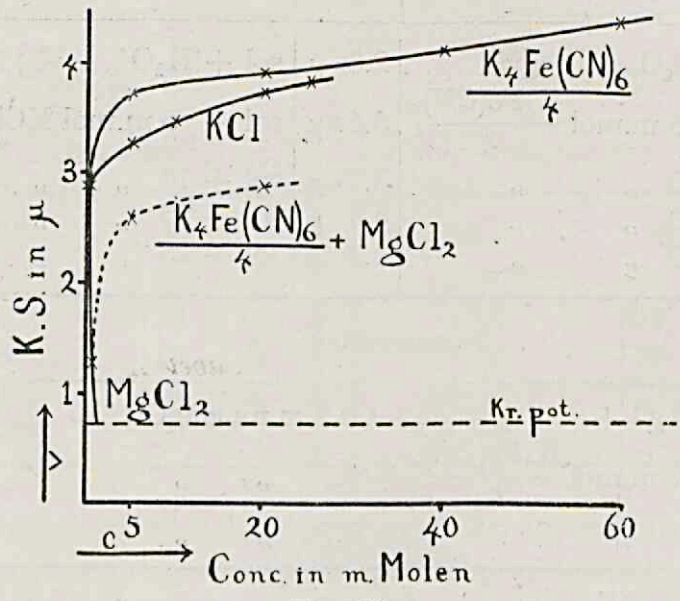


Fig. 22.

beide uiteinden van de reeks uitvlokking had plaats gehad. (zie fig. 23). Het sol in de middelste kolfjes was na een jaar nog stabiel en door omschudden te herstellen. De electrische lading is hier blijkbaar voldoende verhoogd om de stabiliteit van het sol te waarborgen.

De vraag kan nu gesteld worden: is het mogelijk een HgS-neerslag, verkregen uit $HgCl_2 + H_2S$, na uitwasschen direct te peptiseeren door middel van $K_4Fe(CN)_6$?

Een zorgvuldig uitgewasschen HgS-neerslag werd eenige uren geschud in een schudmachine met een oplossing van 5 m.mol $\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$, echter tevergeefs. Ook met een meer geconcentreerde oplossing werd een sol niet verkregen, evenmin door verwarmen.

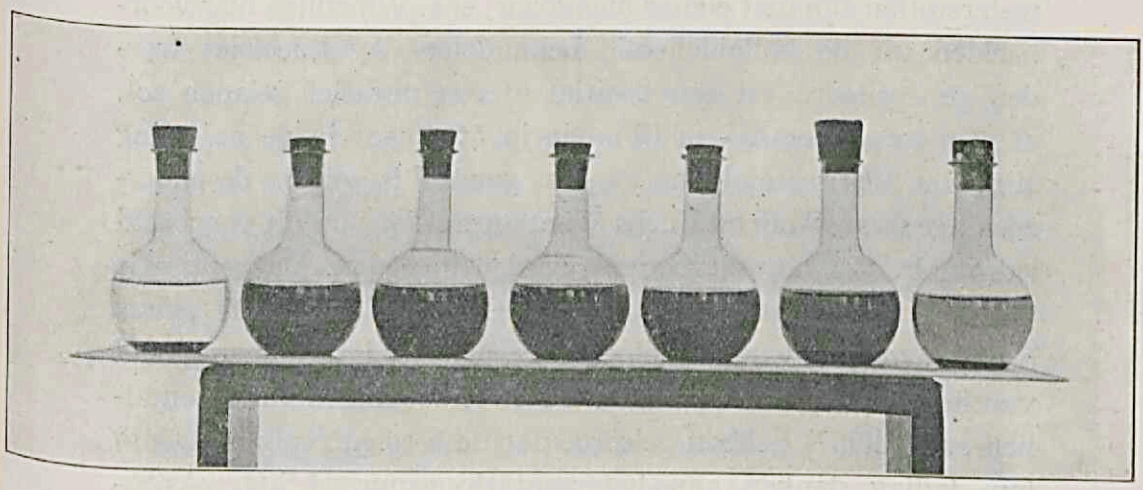


Fig. 23.

Over peptisatie en oplading

De moderne beschouwingen over oplading werpen eenig licht op dit gedrag van HgS. Dat kolloide deeltjes veelal een kristallijnen structuur hebben heeft Scherrer [1]) bewezen door gebruikmaking van de methode van kristalanalyse door middel van Röntgen stralen. Hij toonde de identiteit van de structuur van kolloidaal en kristallijn goud aan.

In verband met de beschouwingen van Fajans en von Beckerath [2]) moet men aannemen, dat slechts de ionen, die in het kristalrooster van het deeltje passen, door de onverzadigde valenties aan de buitenzijde daarvan voldoende worden aangetrokken om een electrische dubbellaag te vormen. Een chemische verwantschap tusschen de moleculen van het deeltje en de mole-

[1]) Göttinger Nachr. (1918), ook in Zsigmondy (1920) 3e druk blz. 387.
[2]) Z. Physik. Chem. **97**, 478 (1921).

culen in oplossing is noodzakelijk. De chemische verwantschap is het, die bij twee vaste stoffen een gemeenschappelijk kristalrooster mogelijk maakt en een noodzakelijke voorwaarde voor isomorfie is. Ook bij oplossingsverschijnsels speelt chemische verwantschap een rol: zwavel is oplosbaar in sulfiden, koolwaterstoffen zijn met elkaar mengbaar, enz. Wij zullen hier voorbeelden uit de kolloidchemie behandelen. AgCl-deeltjes worden gepeptiseerd tot een positief of een negatief geladen sol, al naar gelang er Ag- of Cl-ionen in overmaat in de oplossing zijn. Het peptiseerende ion van het goudsol is volgens de onderzoekingen van Pauli en Fuchs [1]) het auraat-ion; op dit voorbeeld zal op blz. 122 nog uitvoeriger worden ingegaan. De peptisatie van het ferrocyaankoper en het Berlijnsch-blauw heeft plaats door toevoeging van geel bloedloogzout; hier is de aanwezigheid van het $Fe(CN)_6$-ion vereischt. De onderzoekingen van Freundlich en Scholz [2]) hebben geleerd, dat de S-solen (volgens Odén) hun lading danken aan het pentathionzuur $H_2S_5O_6$. As_2S_3-deeltjes worden gepeptiseerd door H_2S; de S- en SH-ionen worden meestal als de peptiseerende ionen beschouwd; misschien moet men het anion van het sulfo-arseenzuur, ontstaan uit H_2S en As_2S_3, als zoodanig beschouwen [3]). Naar analogie hiermee kan men bij het HgS-sol het bestaan van een onbestendig sulfozuur aannemen, welks anion de oplading bewerkstelligt. Het HgS is een der sulfiden, die in staat zijn vrij bestendige sulfozouten te geven; de bijbehoorende sulfozuren zijn in het algemeen onbestendig [4]).

Ook in gevallen, waar oogenschijnlijk geen chemische verwantschap tusschen deeltjes en peptiseerende electrolyt bestaat, leert een nadere beschouwing, dat dit toch indirect het geval is.

---

[1]) Koll. Beih. **21**, 195 (1925).

[2]) Koll. Beih. **16**, 234 (1922), zie ook Freundlich, Kapillarchemie (1923) blz. 844.

[3]) Rabinowitsch, Z. Physik. Chem. **116**, 108 (1925).

[4]) Zie Ephraim, Anorganische Chemie (1922) blz. 412.

SnO_2-deeltjes worden gepeptiseerd door KOH; het peptiseerende ion is nochtans niet het OH-ion, maar het SnO_3-ion, afkomstig van het gevormde kaliumstannaat (Zsigmondy en medewerkers). Ook de peptisatie van bloedkool door loog is waarschijnlijk niet aan adsorptie van het OH-ion zonder meer toe te schrijven (hierover zijn onlangs in dit laboratorium door G. S. de Kadt onderzoekingen verricht); de vorming van kaliumzouten door inwerking van KOH op aschbestanddeelen, geadsorbeerde organische zuren, resp. koolzuur, welker anionen een electrische lading aan de kool zouden geven, is hier zeer goed mogelijk. Ook de lading van de solen van de edele metalen, zooals die gemaakt worden volgens de electrische verstuivingsmethode van Bredig, is niet toe te schrijven aan de OH-ionen van de toegevoegde loog. Hierop zal op blz. 103 nog nader worden ingegaan.

Freundlich [1]) staat op het standpunt, dat „die aufladende Wirkung der Ionen, wie sie sich im Maximum der ζ-c Kurve äuszert, wesentlich für die peptisierende Wirkung verantwortlich ist." Dit standpunt is juist te noemen, maar men moet oppassen het niet verkeerd te interpreteeren. Uit het bovenstaande volgt, dat chemische verwantschap bestaat tusschen het peptiseerende ion en het deeltje; deze is noodzakelijk wil er primair een dubbellaag gevormd kunnen worden. De lading van die dubbellaag kan dan verder verhoogd worden door gelijkgeladen ionen, die polyvalent of sterk adsorbeerbaar zijn.

Het door ons onderzochte geval van het HgS-sol met $K_4Fe(CN)_6$ als voorbeeld nemende, zullen wij nagaan, hoe we ons de adsorptie aan de deeltjes moeten voorstellen. We kunnen aannemen dat de deeltjes gepeptiseerd worden door S-ionen, of (en) door het anion van het onbestendige sulfozuur (b.v. H_2HgS_2). De onverzadigde valenties aan den buitenkant van het kristalrooster van het HgS-deeltje vormen de aanhechtingsplaatsen voor de chemisch verwante negatieve S-, resp. HgS_2-ionen, die het

---

[1]) Kapillarchemie (1923). blz. 654.

binnenbelegsel van de dubbellaag vormen; met andere woorden: de anionen worden geadsorbeerd door de deeltjes. In het buitenbelegsel van de dubbellaag staan er positieve H-ionen tegenover. We hebben nu een stabiel sol verkregen. Hetzelfde was niet te bereiken met $K_4Fe(CN)_6$; de afwezigheid van eenige chemische verwantschap, het niet passen in het kristalrooster van het HgS, moet er de reden van zijn.

Wij komen nu voor de vraag te staan, waarom het $Fe(CN)_6$-ion nu wel in staat is de lading van de reeds gevormde dubbellaag te vergrooten, zooals uit de kataphoresemetingen blijkt. Een gedeeltelijke uitwisseling tusschen de S-resp. HgS_2-ionen op het deeltje en de vierwaardige $Fe(CN)_6$-ionen, waardoor de lading zou stijgen, is niet aan te nemen; KCl is evengoed in staat de lading van een HgS-sol te verhoogen, hoewel het Cl-ion slechts eenwaardig is. Ook bedenke men, dat door uitwisseling van de peptiseerende ionen met andere ionen de instabiele toestand weer gedeeltelijk hersteld zal worden. De onderstelling, dat een adsorptie van $Fe(CN)_6$-ionen nu wel kan plaats hebben aan de nog niet door S-, resp. HgS_2-ionen bezette plaatsen op het kristalrooster, is waarschijnlijker, maar niet door argumenten te steunen.

Het zal moeilijk zijn het bovenvermelde standpunt voor alle voorkomende gevallen te toetsen, zoolang onze kennis omtrent de peptiseerende ionen bij vele solen nog zoo gering is. In hoofdstuk XIII op blz. 122 zullen, naar aanleiding van nieuwe feiten, nog eenige theoretische beschouwingen volgen.

HOOFDSTUK XI

Onderzoek aan de solen der edele metalen

De bereiding van de solen had plaats door middel van electrische verstuiving van de zuivere metalen volgens Bredig; de aldus verkregen solen munten uit door een gering electrolytgehalte; de stroomsterkte bedroeg 3—4 Ampères.

Het onderzoek van Beans en Eastlack [1]) aan het goudsol heeft geleerd, dat toevoeging aan het water van een uiterst kleine hoeveelheid van de chloriden of hydroxyden van de alkalimetalen, ook zelfs van bariumchloride, bevorderlijk is voor de vorming van een stabiel sol. Onze proeven wezen hier ook op; met dubbel gedistilleerd water werd bij de verstuiving een paarsrood, grofdispers sol verkregen, dat na eenige dagen grootendeels bezonken was. Het sol, in 0.1 m.mol KCl gemaakt, was rood en pas na eenige weken paars gekleurd, terwijl in 1 m.mol KCl een fraai rood sol werd verkregen, dat na maanden nog onveranderd was.

Het platinasol werd verkregen door verstuiven in 0.2 m.mol KOH. In water werd een stabiel sol ook verkregen, maar met minder goede opbrengst.

Bij de bereiding van het zilversol is de toevoeging van electrolyten onnoodig; het bruingroen gekleurde sol is uiterst bestendig. Kohlschütter [2]) maakte Ag-solen door H_2 te leiden door water, waarin Ag_2O fijn verdeeld was. Hij vond, dat solen uitsluitend in glazen- of kwarts-vaten, niet in vaten van platina gemaakt konden worden. Mogelijk gaf de wand van het vat stoffen af, die bij de vorming van het sol een rol spelen; Kohlschütter ziet den oorzaak meer in een begunstiging van de solvorming door den wand. Wij verstoven Ag-electroden in water, direct opgevangen uit een zilveren koeler in een platinaschaal; het sol bleek bestendig te zijn. In de electrische lichtboog tusschen Ag-electroden onder water zijn de omstandigheden blijkbaar gunstig voor het ontstaan van die complexen, die de Ag-deeltjes een lading geven. Men moet bij het Ag-sol het bestaan van complexe ionen aannemen, die de dubbellaag opbouwen; hiervoor spreekt alleen al het feit, dat zilver zeer tot complexvorming geneigd is. Ook kan men wijzen op het Au-sol, waar het auraat-ion

---

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 2667 (1915).
[2]) Z. Electrochem. **14**, 49 (1908).

de lading geeft. Dat bij de verstuiving ook complexen goudverbindingen ontstaan, daarop wijst ook het onderzoek van Beans en Eastlack. Zooals reeds vermeld werd, wordt de vorming van het sol bevorderd door hydroxyden, chloriden en ook bromiden en jodiden, stoffen waarmee gemakkelijk complexe goudverbindingen gevormd kunnen worden; hetzelfde werd daarentegen niet waargenomen met nitraten, chloraten en sulfaten.

De lading van het Au-sol is niet aan adsorptie van het chloorion zonder meer toe te schrijven; wanneer dit wel zoo was, zou het onverklaarbaar zijn waarom het sulfaation niet tot peptisatie in staat is; dit ion is bivalent en heeft, zooals uit electrokinetische proeven aan glas en andere materialen volgt, een even sterke of sterkere opladende werking dan het chloorion; een chemische verwantschap, in den zin van de beschouwingen op blz. 97, tusschen de genoemde anionen en het goudatoom bestaat niet; ook dit feit zou er op wijzen, dat het chloorion niet het peptiseerende ion kan zijn. Tegen het OH-ion als peptiseerend ion worden op blz. 103 argumenten aangevoerd.

Beans en Eastlack [1]) wijzen op het feit, dat de toename van het geleidingsvermogen bij de bereiding in water van het Au-sol kleiner is dan bij het Pt-sol. Nu is deze toename bij het Ag-sol grooter dan bij laatstgenoemd sol. De oxydeerbaarheid van de edele metalen stijgt eveneens in deze volgorde, en de toename van het geleidingsvermogen moet men toeschrijven aan de gevormde metaal-zuurstofverbindingen. In overeenstemming hiermee werd gevonden, zooals bij de bespreking van de solen afzonderlijk is vermeld, dat men voor de bereiding van een stabiel Au-sol meer electrolyt moet toevoegen dan voor een Pt-sol; bij het Ag-sol is een electrolyttoevoeging overbodig, omdat bij de bereiding voldoende zilver-zuurstofverbindingen worden gevormd, die een peptiseerende werking op de deeltjes uitoefenen. Rebière [2]) en Kohlschütter [3]) toonden aan, dat het

[1]) l. c. blz. 101.
[2]) Compt. rend. **148,** 354 (1909) en **154,** 1540 (1912).
[3]) l. c. blz. 101.

door verstuiving verkregen Ag-sol een gehalte aan oxyde heeft, dat varieert tusschen 15 en 45 %.

Reeds Freundlich en Scholz [1]) hadden bij het Au- sol gevonden, dat daarbij geen antagonistische verschijnsels voor den dag komen. Wij kunnen dat bevestigen, ook voor het platina- en het zilversol, behoudens een straks te maken opmerking over de bloedloogzouten.

De beoordeeling van de uitvlokking bij deze solen had plaats na 16 uur staan; ook bij het goudsol, waar de beoordeeling mogelijk is na korten tijd door de kleuromslag van rood in paars, werd de eerste methode om haar grootere nauwkeurigheid verkozen. Gewoonlijk meent men, dat het hydroxyl-ion de stabiliteit van negatief geladen solen verhoogt. Men wordt daarin bevestigd door een aangifte van Freundlich [2]) voor het platinasol, welks grenswaarde voor NaOH 130 m.mol zou zijn, terwijl die voor NaCl slechts $2\frac{1}{2}$ bedraagt. Merkwaardigerwijze is voor het goudsol het soortgelijke getal in de literatuur niet te vinden. Tot onze verbazing vonden wij bij het goudsol als grenswaarde na 16 uur beoordeeld voor KCl 26 m.mol, voor KOH 20 m.mol. Deze lage grenswaarde voor loog, vergeleken met die voor KCl, is niet specifiek voor het door verstuiving verkregen sol; een goudsol bereid volgens Temminck Groll [3]) gaf hetzelfde te zien. Toevallig gaf het zilversol dezelfde grenswaarden voor KCl en KOH. Ook Freundlich en Loening [4]) hadden in den loop van een onderzoek een lagere grenswaarde voor KOH dan voor KCl gevonden; aan deze mededeeling is tot dusver in de literatuur niet voldoende aandacht geschonken.

Onze uitvlokkingsproeven aan het platinasol doen ons eenigszins twijfelen, of aan het getal van Freundlich voor dit sol wel

---

[1]) Koll. Beih. **16**, 267 (1922).
[2]) Z. Physik. Chem. **44**, 152 (1903).
[3]) Chem. Weekblad **13**, 617 (1916).
[4]) Koll. Beih. **16**, 1 (1922).

een waarde mag worden toegekend, zooals wij zooeven beschreven hebben. De grenswaarde, die men vindt is in het algemeen eenigszins afhankelijk van den tijdsduur, die tusschen de toevoeging van de electrolyt en de waarneming aan het sol verloopt; het bleek ons nu, dat juist in het geval van KOH deze tijdsduur van den grootsten invloed is. Na een nacht staan vonden wij een grenswaarde van 140 m.mol, na twee dagen was de uitvlokconcentratie echter naar een waarde van ongeveer 20 m.mol verschoven. De grenswaarde voor neutrale zouten is volstrekt niet in die mate van den tijdsduur afhankelijk.

De proeven over uitvlokking met 2 electrolyten wezen uit dat de grenswaarden voor LiCl en $MgCl_2$ nagenoeg additief zijn. Werd KOH eerst toegevoegd en daarna $MgCl_2$ of $BaCl_2$, dan werd een sterke sensibilisatie waargenomen, evenals in een geval bij het Se-sol (blz. 82). Toevoeging van 2 m.mol KOH deed de grenswaarde voor $MgCl_2$ tot op enkele procenten van de oorspronkelijke zakken.

Onderzoekingen met geel- en roodbloedloogzout aan de edelmetaalsolen leerden ons het volgende: de beoordeeling moet na korten tijd geschieden, omdat vrij spoedig een chemisme tusschen deeltjes en electrolyt merkbaar wordt (vorming van oplosbare complexe zouten). Alleen bij het goudsol is een beoordeeling na 5 minuten mogelijk; in dit geval echter belemmerde de gele kleur van de oplossing een juiste beoordeeling van de kleuromslag in hooge mate. Nochtans, bij globale beoordeeling der kleur, kregen wij den indruk, dat een antagonistische werking van bloedloogzout en $MgCl_2$ wel plaats heeft.

Resumeerende kunnen wij dus zeggen, dat bij de edelmetaalsolen de volgende feiten op den voorgrond treden:

1°. de abnormaal lage grenswaarden voor loog.

2°. de sensibilisatie door loogtoevoeging bij de uitvlokking met $MgCl_2$ en $BaCl_2$.

Wij zullen na de bespreking van de glassolen voor beide feiten een verklaring trachten te geven; hier wijzen wij er nog op.

dat men door het bovenstaande versterkt wordt in de meening, dat de lading van de edelmetaalsolen niet is toe te schrijven aan geadsorbeerde hydroxylionen (blz. 99).

HOOFDSTUK XII

Onderzoek aan glassolen

De metingen werden gedaan aan solen, die gemaakt waren van Thüringer glas en van Jenaglas 59III, dezelfde glassoorten, die bij de stroomingspotentiaalmetingen waren gebruikt.

Van der Grinten [1]) verpoederde dekglaasjes in een agaten mortier; na dit eenige uren voortgezet te hebben werd het poeder in water gedispergeerd.

Een eenigszins andere werkwijze voerde ons in korteren tijd tot hetzelfde doel. De glazen buizen werden door middel van de blaasvlam plaatselijk hoog verhit en snel uitgeblazen; hierbij ontstaan uiterst dunwandige bollen, die gemakkelijk in een agaten mortier tot een fijn poeder kunnen worden vermalen. Dit poeder, in dubbel gedistilleerd water gebracht, geeft een sol, dat het uiterlijk heeft van met alcohol gedehydrateerd zetmeelsol. Met tusschenpoozen van een dag, waarin de grove deeltjes van het sol bezonken, werd eenige malen gedecanteerd; voorts werd eenige malen nog een weinig glaspoeder toegevoegd. In het aldus gemaakte standaardsol had nog eenige bezinking plaats; bij het gebruik werd het sol steeds door omschudden gehomogeniseerd [2]). Men kan misschien beter spreken van een glassuspensie; de afmetingen van de deeltjes zijn vrij groot, vergeleken met de reeds

---

[1]) Diss. Zürich (1925) blz. 33.

[2]) De concentratie van de glassolen was gering en kon niet vergroot worden; bij indampen op een waterbad bleken ze 0.2—0.25 gram glas per Liter te bevatten.

onderzochte solen, zooals blijkt uit het ultramicroscopische beeld en uit de geringe Brownsche beweging. Als gevolg hiervan leent het glassol zich bijzonder goed voor het meten van de kataphoretische snelheid volgens de microscopische methode; de deeltjes zijn goed zichtbaar en blijven in het gezichtsveld gedurende het doorloopen van den afstand tusschen de streepen van de occulairschaal.

De waarden voor de K.S. in de tabellen zijn verkregen uit metingen met de cuvette van van der Grinten; op blz. 79 werd reeds vermeld, hoe de uitkomsten met de ultramicroscopische cuvette verkregen, werden omgerekend op die, verkregen met de cuvette van van der Grinten.

Zooals te verwachten is, heeft de hoedanigheid van het glas een grooten invloed op de eigenschappen van het sol. Dit bleek alreeds duidelijk uit metingen van het geleidingsvermogen; bij 25° was dit: 11.0×10^{-5} voor een gewoon glassol (afgekort G.G.-sol), dat 6 maanden oud was. De P_H, colorimetrisch bepaald, bleek te zijn: 9.7. Het groote geleidingsvermogen is toe te schrijven aan door het water opgeloste bestanddeelen van het glas. Nemen wij aan, dat het natriumsilicaat Na_2SiO_3 is, dan kunnen wij uit de getallen van Kahlenberg en Lincoln [1]) een indruk krijgen van de electrolytconcentratie in ware oplossing. Zij bedraagt ongeveer 1 m.mol, berekend voor Na_2SiO_3. De P_H voor deze oplossing zou dan ongeveer 11 moeten zijn; zij is in werkelijkheid minder door koolzuuropname uit de lucht.

Geheel andere uitkomsten werden verkregen bij het Jenaglas-sol (afgekort J.G.-sol). Het geleidingsvermogen bedroeg bij 25°: 1.65×10^{-5} voor een sol, dat den vorigen dag gemaakt was; na 3 maanden was het geleidingsvermogen meer dan verdubbeld: 3.8×10^{-5}. De P_H was 6.6, waaruit volgt dat Jenaglas 59III niet of zeer weinig alkalische bestanddeelen aan water afgeeft. De solen waren vaak in aanraking met de lucht, waar-

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 77 (1898).

door de P_H door koolzuuropname verlaagd werd. Door dialyse op een Stern-dialysator gedurende eenige dagen (laatsten dag tegen dubbel gedistilleerd water), was het mogelijk het geleidingsvermogen van dit sol tot 0.4×10^{-5} te verlagen. De K.S. bleek hierbij ook te dalen, van 6.0 μ op 5.1 μ. De in ware oplossing aanwezige bestanddeelen van het glas (silicaten) kunnen dus door dialyse grootendeels worden weggenomen; uit het dalen van de K.S. bleek tevens, dat met dit wegnemen een daling van de lading gepaard gaat.

Onze standaardsolen waren niet gedialyseerd; de reden hiervan was, dat het sol daardoor meer het karakter van een SiO_2-sol zou aannemen, hetgeen buiten onze bedoeling lag.

De uitvlokkingsproeven werden bij de glassolen op dezelfde wijze verricht als bij de voorafgaande solen; de beoordeeling geschiedde ook hier na een nacht staan. Groote moeilijkheden werden hierbij echter ondervonden, zooals uit het volgende blijken moge. De deeltjes zijn niet gekleurd en bezinken na een nacht staan in de uitvlokkingsglaasjes reeds aanmerkelijk. Bij de uitvlokking met $BaCl_2$ en NaCl had de beoordeeling met schuin invallend licht plaats, waarbij de sterkte van het Tyndall-licht als maatstaf gold. Bij toevoeging van KOH werd het sol helderder. De bepaling van de grenswaarde werd hierdoor bemoeilijkt en met groote fouten behebt. Duidelijk kwam het verschijnsel tot uiting, wanneer na een nacht staan het uitgevlokte sol werd omgeschud; was voor de uitvlokking NaOH gebruikt, dan bleek de suspensie veel helderder dan wanneer $BaCl_2$ was gebruikt. De oorzaak is gelegen in het oplossend vermogen van KOH voor de glasdeeltjes; op dit verschijnsel zal hierna nader worden ingegaan.

Getracht werd door andere beoordeelingsmethoden de grenswaarde beter vast te leggen. Een smalle lichtbundel van een booglamp werd vertikaal in het uitvlokkingsglaasje geworpen; de waarneming van het Tyndalllicht, ook door middel van een nicol, bleek een scherpere beoordeeling niet mogelijk te maken.

Iets betere resultaten werden verkregen bij gebruikmaking van het spleet-ultramicroscoop; een deel van het gezichtsveld was afgegrensd door een Ehrlichsche blende. Telling van het aantal deeltjes, dat na een nacht staan in de opeenvolgende glaasjes nog aanwezig was, leverde een maat voor de uitvlokking.

De tabellen XXXII en XXXIII geven de uitkomsten bij een J.G.-sol weer.

Tabel XXXII

Sol van Jenaglas 59III

NaOH	NaCl.
0 (0)	100 (500 ± 50)
1.5 (2)	80 (400)
4 (6)	60 (300)
15 (20)	30 (150)
45 (65)	10 (50)
100 (150 ± 50)	0 (0)

Tabel XXXIII

Sol van Jenaglas 59III

NaOH	$BaCl_2$
0 (0)	100 (5.0 ± 0.4)
0.3 (0.5)	80 (4.0)
0.7 (1)	40 (2.0)
1.5 (2)	20 (1.0)
4 (6)	8 (0.4)
15 (20)	4 (0.2)
100 (150 ± 50)	0 (0)

Bij proeven met NaCl en $BaCl_2$ bleken de grenswaarden nagenoeg additief te zijn.

De lage grenswaarde voor NaOH, vergeleken met die voor NaCl, en de sterke sensibilisatie bij een mengsel van NaOH en $BaCl_2$, zijn ook bij het J.G.-sol opvallend; een geringe sensibilisatie zou ook uit Tabel XXXII volgen; er dient echter op gewezen, dat de onnauwkeurigheid van de grenswaarde voor NaOH een dergelijke conclusie hier eenigszins twijfelachtig maakt.

De volgende grenswaarden werden bij het G.G.-sol gevonden: NaOH 6, KCl 100, $BaCl_2$ 1.1. De lage grenswaarde voor NaOH is hier nog veel opvallender.

Er zij op gewezen, dat de grenswaarden bij de glassolen sterk afhankelijk zijn van den ouderdom van het sol; een versch ge-

maakt J.G.-Sol gaf een grenswaarde voor $BaCl_2$ van 4.8; na 3 maanden was ze ongeveer verdubbeld.

De tabellen XXXIV en XXXV en fig. 24 en 25 geven de metingen van de K.S. aan het J.G.-sol.

Tabel XXXIV

Kataphoretische snelheid bij 18° van het sol van Jenaglas 59III in dezelfde verdunning als bij de uitvlokkingsproeven

Samenstelling.	K.S.	Samenstelling	K.S.
sol + H_2O	6.0 μ	sol + 0.25 m.mol KCl	6.0 μ
sol + 0.25 m.mol NaOH	6.1 μ	sol + 0.8 „ „	6.0 μ
sol + 0.5 „ „	6.1 μ	sol + 1.6 „ „	5.8 μ
sol + 1 „ „	6.5 μ	sol + 3.2 „ „	5.6 μ
sol + 2.5 „ „	7.2 μ		
sol + 5 „ „	6.0 μ		
sol + H_2O	6.0 μ	sol + H_2O	6.0 μ
sol + 0.5 m.mol $BaCl_2$	3.1 μ	sol + 0.5 m.mol NaOH + 0.3 m.mol $BaCl_2$	3.3 μ
sol + 1 „ „	2.9 μ	sol + 0.5 „ „ + 1 „ „	3.1 μ
sol + 2.2 „ „	2.6 μ	sol + 0.5 „ „ + 2 „ „	2.0 μ
sol + 5 „ „	2.1 μ	sol + 0.5 „ „ + 5 „ „	(1.1)μ

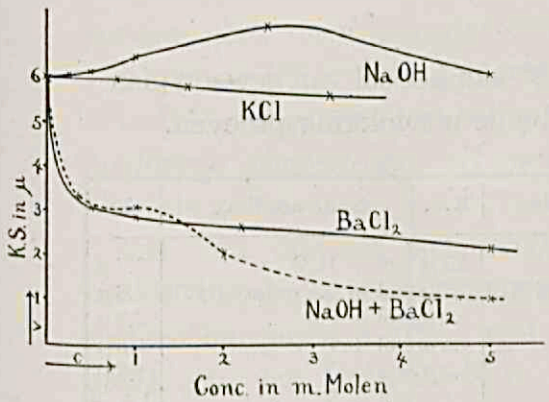


Fig. 24.

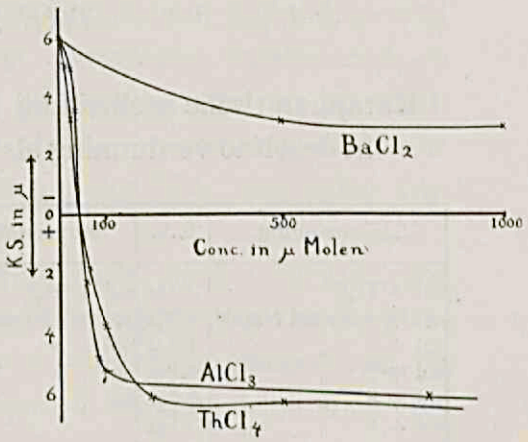


Fig. 25.

De haakjes om de waarden voor de K.S. geven aan dat de grenswaarde bereikt is; de K.S. werd gemeten aan de nog aanwezige deeltjes of aan de kleinste vlokken. (Z.O.Z.).

Tabel XXXV

Samenstelling		K.S.	Samenstelling		K.S.
sol + H_2O	negatief	6.0 μ	sol + H_2O	negatief	6.0 μ
sol + 22 μ mol $AlCl_3$	geladen	4.9 μ	sol + 10 μ mol $ThCl_4$	geladen	5.0 μ
sol + 30 „ „	vlokkings-	(3.4) μ	sol + 20 „ „	vlokkings-	(3.2) μ
sol + 45 „ „	zone	(± 0)	sol + 40 „ „	zone	(± 0)
sol + 60 „ „		(2.3) μ	sol + 66 „ „		(1.9) μ
sol + 83 „ „	positief	4.9 μ	sol + 100 „ „		3.9 μ
sol + 100 „ „	geladen	5.3 μ	sol + 200 „ „	positief	6.2 μ
sol + 830 „ „		6.1 μ	sol + 500 „ „	geladen	6.3 μ
			sol + 1250 „ „		6.2 μ
			sol + 5000 „ „		6.1 μ

Wij wijzen hier op het verschijnsel van de z.g. onregelmatige reeks, dat men bij het glassol zeer fraai kan waarnemen bij de uitvlokking met $AlCl_3$ en $ThCl_4$. Opvallend is de uiterst geringe verandering van de K.S. van het positief geladen J.G.-sol tusschen 100 en 5000 μ mol $ThCl_4$; het is een gevolg van het feit dat thans het eenwaardige Cl-ion het uitvlokkende ion is geworden.

Tabel XXXVI

Kataphoretische snelheid bij 18° van het sol van gewoon glas in dezelfde verdunning als bij de uitvlokkingsproeven.

Samenstelling	K.S.	Samenstelling	K.S.	Samenstelling	K.S.
sol + H_2O	3.7 μ	sol + H_2O	3.7 μ	sol + H_2O	3.7 μ
sol + ½ m.mol NaOH	4.3 μ	sol + 1 m.mol KCl	3.9 μ	sol + 0.1 m.mol $BaCl_2$	2.8 μ
sol + 1 „ „	4.3 μ	sol + 3 „ „	4.0 μ	sol + 0.4 „ „	2.2 μ
sol + 3 „ „	4.2 μ	sol + 5 „ „	4.2 μ	sol + 1 „ „	1.8 μ
sol + 4 „ „	4.0 μ	sol + 8 „ „	4.2 μ	sol + 2 „ „	(1.5) μ
sol + 5 „ „	3.1 μ			sol + 5 „ „	(± 0)
sol + 6 „ „	(2.4) μ				

Het G.G.-sol toont het verschijnsel van de lage grenswaarde voor NaOH (6 m.mol) in buitengewoon sterke mate. Dit stelde ons in staat kataphoretische metingen te verrichten tot en met

de grenswaarde, wat bij het J.G.-sol niet uitvoerbaar was. Het linker deel van de v-c curve voor NaOH in fig. 26 toont aan, dat bij geringe toevoegingen de K. S. ook bij dit sol nog verhoogd wordt. Weldra echter treedt een daling in en de figuur laat zien, dat de curve tusschen 3 en 4 mol onder de curve voor KCl zakt.

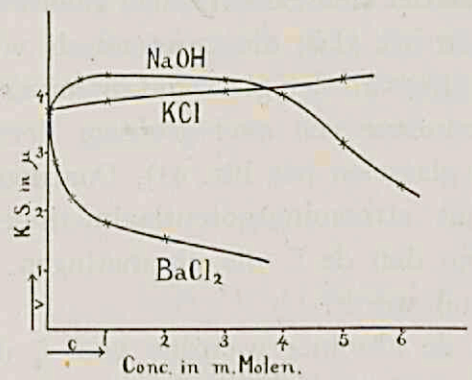


Fig. 26.

Vergelijking van ζ uit stroomingspotentiaal- en kataphoresemetingen

Op deze plaats zullen de ζ-c curven (hoofdstuk IV), verkregen door stroomingspotentiaalmetingen aan kapillairen van gewoon glas, resp. Jenaglas 59III, vergeleken worden met de v-c curven (die in de gemeten kleine concentraties practisch hetzelfde verloop zullen hebben als de ζ-c curven), die in dit hoofdstuk gegeven zijn uit metingen der K.S. van solen van dezelfde glassoorten.

Het valt op, dat het maximum van de ζ-c curven voor NaOH bij de stroomingspotentiaalmetingen voor beide glassoorten bij ongeveer 100 μ mol = 0.1 m.mol is gelegen; bij de beide glassolen bleek de K.S. resp. ζ maximaal bij ongeveer 2 m.mol.

De concentraties, waarbij $AlCl_3$ en $ThCl_4$ een omlading van den glaswand bewerkstelligen, zijn bij het J.G.-sol ongeveer 40 μ mol; een kapillair van gewoon glas werd reeds bij 0.5 μ mol door beide zouten omgeladen.

Het is duidelijk, dat bij glassolen, om hetzelfde effect te bereiken, grootere hoeveelheden electrolyt noodig zijn dan bij glaskapillairen. Bij deze laatsten toch heeft men een klein glasoppervlak, dat met een zeer groote hoeveelheid vloeistof in aanraking is; bij solen is een groot glasoppervlak in aanraking met een relatief kleine hoeveelheid vloeistof. De oplosbare bestanddeelen van het glas, die grootendeels verantwoordelijk zijn voor de oplading van den glaswand in zuiver water, worden bij glaskapillairen over een veel grootere hoeveelheid water verdeeld dan bij glassolen (zie blz. 41). Daardoor zal de ζ, die men berekent uit stroomingspotentiaalmetingen met zuiver water, kleiner zijn dan de ζ, die uit metingen der K.S. van glassolen berekend wordt.

Wanneer men de absolute waarden voor ζ uit stroomingspotentiaal- en kataphoresemetingen wil vergelijken, zal men daarom beter de maximum-waarde kunnen nemen, waartoe loog in staat is den glaswand op te laden.

De maximale K.S. voor het sol van Jenaglas 59III met NaOH was 7.2 μ bij 18° (zie blz. 109); door middel van de formule van Debye en Hückel [1]) kan hieruit de ζ berekend worden:

$$\zeta = \frac{6\pi\eta v}{ED} = \frac{6 \times 3.14 \times 0.0108 \times 7.2 \times 10^{-4}}{\frac{1}{300} \times 81} 300 = 0.163 \text{ Volt.}$$

Tabel VIII op blz. 35 geeft voor de maximale oplading van een kapillair van Jenaglas 59III met NaOH $\zeta = 0.137$ Volt.

Voor metingen volgens twee geheel verschillende methoden, waaruit ζ werd berekend met formules, waarvan de exactheid niet boven alle twijfel is verheven, is de overeenstemming bevredigend. De overeenstemming wordt nog beter, wanneer men bedenkt dat de metingen der K.S. werden verricht in de cuvette van van der Grinten, waarin men, zooals op blz. 78 werd uiteengezet, steeds iets grootere snelheden vindt dan in het toestel van Burton.

---

[1]) l. c. blz. 55.

De hoogste K.S. voor het sol van gewoon glas met NaOH was 4.3 μ bij 18° (zie blz. 110); eenzelfde berekening als boven geeft $\zeta = 0.097$ Volt.

Tabel VII op blz. 33 geeft voor de maximale oplading van een kapillair van gewoon glas $\zeta = 0.097$ Volt.

De overeenstemming is hier inderdaad verrassend; men bedenke echter, dat de waarde voor de K.S. om bovenvermelde reden in werkelijkheid kleiner zal zijn. Overigens pleiten deze uitkomsten voor de geldigheid van de formule van Debye en Hückel.

HOOFDSTUK XIII

Theoretische beschouwingen

Uit het voorgaande is gebleken, dat een lage grenswaarde voor loog en sensibilisatie met loog zoowel bij de edelmetaal-solen als bij de glas-solen wordt waargenomen; ook het Se-sol werd gesensibiliseerd door loogtoevoeging ten opzichte van $MgCl_2$. Daar er een verband moet bestaan tusschen beide verschijnsels, zullen zij in dit hoofdstuk tezamen worden behandeld bij het zoeken naar een verklaring. Een klein historisch overzicht moge eraan voorafgaan.

Overzicht en critiek

Flemming [1]) onderzocht aan NaCl bevattende kiezelzuursolen de uitvlokkingssnelheid; deze was maximaal bij een bepaalde overmaat aan OH-ionen.

Mattson [2]) vond, dat de grenswaarde voor NaOH bij een kaolinesuspensie kleiner was dan die voor NaCl. Bij een kwarts-

[1]) Z. Physik. Chem. **41**, 446 (1902).
[2]) Koll. Beih. **14**, 227 (1922).

suspensie was de grenswaarde voor $Ca(OH)_2$ kleiner dan voor $CaCl_2$; de uitvlokkende werking van het $Ca(OH)_2$ werd ook uitgeoefend door een mengsel van NaOH en $CaCl_2$. Een geval van sensibilisatie werd hier dus waargenomen. Niettegenstaande de opladende werking van het OH-ion, die bij een kwartssuspensie bij toevoeging van NaOH door meting der K.S. werd vastgesteld, bleek toch de grenswaarde van hydroxyden kleiner te zijn dan van chloriden.

Aan de theorie, die Mattson geeft ter verklaring van het verschijnsel, zal een korte beschouwing worden gewijd. Hier zij vermeld, dat hij ontkent, dat na uitvlokking de electrostatische krachten van het kristalrooster de deeltjes tot vlokken vereenigd houden. De schakels tusschen de deeltjes zouden gevormd worden door z.g. „Verbindungsglieder", welk begrip met een voorbeeld verduidelijkt moge worden. Voor het geval een kwarts-suspensie wordt uitgevlokt met $Ca(OH)_2$ worden de OH-ionen primair geadsorbeerd door het deeltje, dat daardoor een sterke negatieve lading verkrijgt. De positieve Ca-ionen zullen nu echter zeer sterk door de negatieve ladingen worden aangetrokken, sterker dan voor het geval Cl-ionen aan de deeltjes zijn geadsorbeerd. Bij een bepaalde kritische lading zijn voldoende OH-ionen geadsorbeerd en is de aantrekking sterk genoeg; het Ca-ion wordt aan beide valenties gebonden door een der OH-ionen van twee verschillende deeltjes en vormt zelf zoodoende het „Verbindungsglied". In deze theorie is de onderstelling van een kritische (in den zin van voldoend hooge) lading, waarbij uitvlokking zou kunnen plaats hebben, met alle tot dusver waargenomen feiten in strijd; voor de uitvlokking met hydroxyden een uitzondering te maken is niet te rechtvaardigen. Overigens is niet goed in te zien, hoe een monovalent Na-ion als „Verbindungsglied" werkzaam kan zijn.

In een onlangs verschenen verhandeling vermelden Freundlich en Cohn [1]) een geval van sensibilisatie bij het gedialyseerde

[1]) Koll. Z. **39**, 28 (1926).

kiezelzuur-sol. Werd aan dit sol KOH toegevoegd, dan bleek de grenswaarde voor NaCl kleiner te worden, meer dan men additief zou verwachten. Wanneer veel KOH werd toegevoegd, werd de grenswaarde voor NaCl weer grooter. Hoe hier nog van een grenswaarde en van een sol gesproken kon worden is niet recht duidelijk; immers wordt tevens vermeld, dat bij deze concentraties het SiO_2 in de KOH opgelost, en een ware oplossing ontstaan was.

De sensibilisatie wordt door Freundlich en Cohn toegeschreven aan de dehydrateerende werking van de OH-ionen, waardoor het sol meer een hydrophoob karakter zou aannemen en als gevolg daarvan een geringere hoeveelheid electrolyt noodig zou zijn om tot uitvlokking te komen. Door meting der K. S. werd vastgesteld, dat de lading van het sol bij toevoeging van KOH toenam, nochtans bleek de viscositeit bij dezelfde toevoeging te dalen. Deze viscositeitsdaling kon niet aan het „quasi-viskeuze effect" van von Smoluchowski [1]) worden toegeschreven; dit effect zou volgens hem juist een viscositeitsverhooging hebben teweeggebracht. De onderstelling van een dehydrateerende werking van KOH zou de viscositeitsdaling kunnen verklaren. Hierbij dient opgemerkt te worden, dat de resultaten van Postma [2]) met bovenstaande uitkomst in strijd zijn; hij vond bij het SiO_2-sol een toename van de viscositeit, gevolgd door een afname met den tijd. Ook Lier [3]) vond een toename der viscositeit en der electrische lading bij het caseïnesol.

Dat overigens een verhooging van de lading bij electrolyt-toevoeging niet noodzakelijk een stijging der viscositeit tengevolge behoeft te hebben, volgt uit de formule van von Smoluchowski [4]), waarin ζ^2 in den teller, $\varkappa$ daarentegen in den noemer voorkomt.

---

[1]) Koll. Z. **18**, 190 (1916).
[2]) Diss. Leiden (1924) blz. 58.
[3]) Diss. Utrecht (1924) blz. 52.
[4]) l. c.

$$\eta_s = \eta_o \left[1 + \frac{5}{2} \varphi \left\{ 1 + \frac{1}{\varkappa r^2 \eta_o} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right\} \right]$$

waarin: η_s = viscositeit van het systeem
η_o = viscositeit van het milieu
φ = relatief volume der deeltjes
$\varkappa$ = electrisch geleidingsvermogen van het systeem
r = straal van het deeltje
D = dielectrische constante
ζ = potentiaalverschil der dubbellaag.

Wanneer ζ verhoogd wordt bij electrolyttoevoeging, hangt het af van de mate, waarin $\varkappa$ verhoogd wordt, of een stijging dan wel een daling der viscositeit het gevolg zal zijn.

Nochtans kon Tendeloo [1]) de zeer sterke daling der viscositeit bij toevoeging van electrolyten aan een sol van Arabische gom (waarbij ζ tegelijkertijd toenam) niet geheel toeschrijven aan de toename van $\varkappa$. Hij moest een afname van de hydratatie der deeltjes door de toegevoegde electrolyten aannemen. Ook Bungenberg de Jong [2]) vond een sterke daling der viscositeit bij toevoeging van NaOH aan een agarsol, een daling, die bijna even groot was als bij toevoeging van HCl. Ook hier zal waarschijnlijk de hydratatie der deeltjes verminderd zijn.

Hier dient opgemerkt, dat von Smoluchowski zijn formule voor suspensoiden afleidde; de toepassing op emulsoiden is dus eigenlijk niet quantitatief geoorloofd.

Uit het bovenstaande volgt, dat bij hydrophile solen gevallen voorkomen, die niet te verklaren zijn door middel van de theorie van het „quasi-viskeuze effect". Met Tendeloo en Freundlich en Cohn moet men een „dehydratatie-effect" in rekening brengen; de dehydratatie zal een kleiner worden der deeltjes (dus van φ) tengevolge hebben, waardoor de viscositeit daalt. Of en in hoeverre het OH-ion ook bij dit dehydratatie-effect een uitzonderingspositie inneemt, valt moeilijk vooruit te zeggen.

[1]) Diss. Utrecht (1926) blz. 36, 78 en 94.
[2]) Diss. Utrecht (1921) blz. 65.

Dat electrolyten niet alleen in groote, maar ook in kleine concentraties de hydratatie verminderen, wordt begrijpelijk in verband met de op blz. 39 gegeven beschouwingen; het is waarschijnlijk, dat bij de adsorptie van ionen aan deeltjes niet alleen de ionen, maar ook de deeltjes gedehydrateerd worden.

Een tweede argument van Freundlich en Cohn voor de dehydrateerende werking van OH-ionen was het uiterlijk der vlokken; deze waren compacter en hadden een hydrophober aanzien, hoe meer KOH voor de uitvlokking was gebruikt. Watergehaltebepalingen van de vlokken werden echter niet verricht; het argument geldt overigens alleen voor de grootere loogconcentraties, die voor uitvlokking noodig zijn.

De eenvoudige voorstelling, dat het omhullen van het oppervlak van het deeltje met uit SiO_2 en KOH gevormd silicaat de reden zou zijn van de dehydratatie, was geheel onaannemelijk; de oplosbare silicaten hebben een veel grootere verwantschap tot het water dan het onoplosbare SiO_2.

Merkwaardig is, dat sensibilisatie niet kon worden teweeggebracht door alcohol, tannine, sterk zwavelzuur; deze feiten zijn argumenten tegen een verklaring, die sensibilisatie uitsluitend aan dehydratatie wil toeschrijven. Ook wij meenen, dat in het door Freundlich en Cohn onderzochte geval de dehydratatie door KOH een rol gespeeld zal hebben; in vele gevallen echter, zeker bij hydrophobe solen, zal men de oorzaken van de sensibilisatie elders moeten zoeken, zooals hieronder duidelijk gemaakt zal worden.

Zooals reeds is vermeld waren de door ons onderzochte solen niet of uiterst weinig gehydrateerd. Bij de hieronder volgende verklaring van sensibilisatie zal de hydratatie dan ook buiten beschouwing blijven.

Verklaring van de sensibilisatie van suspensoiden

Zsigmondy [1]) merkte op, dat de uitvlokking het gevolg kan zijn van de vorming van onoplosbare verbindingen van de ionen der toegevoegde electrolyt met de ionen, die de lading veroorzaken.

Heinz [2]) onderzocht het SnO_2-sol; hij vond, dat van Ca-, Ba-, Al- en Ag-ionen, die onoplosbare stannaten vormen, aequivalente hoeveelheden aan het sol moeten worden toegevoegd om uitvlokking te bewerkstelligen.

Volgens Fajans en von Beckerath [3]) zijn de valenties van het kristalrooster verantwoordelijk voor de ionenadsorptie. Wanneer een dubbellaag gevormd is, hebben we een sol verkregen, bij welks uitvlokking zich verschillende gevallen kunnen voordoen. We moeten onderscheiden de + en — ionen van de dubbellaag aan het deeltje, en de + en — ionen van de opgeloste electrolyt. Nu is het mogelijk, dat het — ion van de dubbellaag (het peptiseerende ion van een negatief geladen deeltje) met het + ion van de electrolyt een verbinding geeft, waarvan het oplosbaarheidsprodukt wordt overschreden. De adsorptie [4]) resp. de uitvlokkende werking zal in dat geval vergroot worden.

Inderdaad zijn in de literatuur talrijke aanwijzingen, die dit laatste bevestigen. De grenswaarden voor electrolyten met monovalent kation bij een HgS-sol worden door Freundlich en Schucht [5]) aldus aangegeven in m.Mol per Liter: KCl 10, $AgNO_3$ 0.44 en $TlNO_3$ 0.14; voor electrolyten met bivalent kation: $SrCl_2$ 0.88, $CuSO_4$ 0.05, $Pb(NO_3)_2$ 0.05. De volgorde waarin de grenswaarden kleiner worden is ook de volgorde, waarin de

[1]) Z. Physik. Chem. **92**, 637 (1918).

[2]) Inaug. Diss. (1914) blz. 27.

[3]) l. c. blz. 97.

[4]) Fajans en von Beckerath wijzen hier op de analogie met het kristalliseeren van een oververzadigde oplossing, dat plaats heeft op ingebrachte deeltjes.

[5]) l. c. blz. 92.

oplosbaarheid van de resp. sulfiden kleiner wordt. Hierbij is aangenomen, dat het S-ion het peptiseerende ion bij het HgS-sol is. In het algemeen is nog weinig bekend over de constitutie van de peptiseerende anionen (zie blz. 98); meestal zijn zij van complexen aard. Ook wanneer wij hunne constitutie kennen zijn de gegevens over de oplosbaarheid van hunne zouten met diverse kationen in de literatuur uiterst zeldzaam.

Het bovenstaande geldt ook voor het As_2S_3-sol, waarbij dient opgemerkt te worden, dat men waarschijnlijk in plaats van de oplosbaarheid van de sulfiden, de oplosbaarheid van de thioarsenieten moet vergelijken, hetgeen bij gebrek aan gegevens niet mogelijk is.

De invloed, die onoplosbaarheid op uitvlokkende werking heeft, werd door bestudeering van een zuiver electrokinetisch verschijnsel door Richard Labes [1]) op fraaie wijze aangetoond. Hij onderzocht de electro-endosmose aan proppen van verschillend materiaal. Bij een $BaSO_4$-prop was de ontladende werking van $Ba > Ag$, terwijl het oplosbaarheidsprodukt $(Ba)(SO_4) < (Ag)^2(SO_4)$. Bij een AgCl-prop vond hij eenzelfde overeenstemming: uitvlokkende werking $Ag > Ba$; oplosbaarheidsprodukt $(Ag)(Cl) < (Ba)(Cl)^2$. De ontladende werking werd dus sterk beinvloed door de oplosbaarheid van de verbinding, die de kationen uit de vloeistof met de anionen van den wand kunnen vormen.

De sensibilisatie van onze solen door loog kan op geheel overeenkomstige wijze verklaard worden. Nemen wij als voorbeeld het sol van Jenaglas 59III met KOH en $BaCl_2$. De glasdeeltjes worden gepeptiseerd door silicaat-ionen (b.v. SiO_3^{--}); er tegenover in de dubbellaag bevinden zich H- resp. K-ionen, de eersten waarschijnlijk in overmaat (de P_H van het sol was 6.6). Bij de uitvlokking met $BaCl_2$ alleen kunnen we de vorming van bariumsilicaat als volgt in vergelijking brengen:

$$BaCl_2 + H_2SiO_3 \rightleftarrows BaSiO_3\downarrow + 2HCl.$$

[3]) Z. Physik. Chem. **116**, 1 (1925).

Heeft de uitvlokking met $BaCl_2$ en KOH plaats, dan kunnen wij schrijven:

$$BaCl_2 + 2KOH + H_2SiO_3 \leftrightarrows BaSiO_3\downarrow + 2KCl + H_2O$$

Bij de reactie in neutraal milieu zal het gevormde zoutzuur het zwakke kiezelzuur uit zijn bariumzout trachten te verdrijven; de reactie zal meer naar links verloopen dan in het geval de reactie in alkalisch milieu verloopt, waarbij geen sterk zuur vrij komt. Het is duidelijk, dat in het laatste geval het oplosbaarheidsprodukt $(Ba)(SiO_3)$ eerder bereikt zal worden dan in het eerste geval; de uitvlokkende werking zal dan ook in het laatste geval grooter zijn.

Het Se-sol biedt een mooi voorbeeld van sensibilisatie met KOH. Wanneer $MgCl_2$ wordt toegevoegd, daalt bij een bepaalde KOH-concentratie (4 m.mol) de grenswaarde zeer snel. Blijkbaar wordt het oplosbaarheidsprodukt van het Mg-ion en het peptiseerende anion van het Se-sol hier overschreden; bij de uitvlokking met $BaCl_2$ wordt het oplosbaarheidsprodukt blijkbaar niet bereikt, en treden geen storingen van de electrokinetische- en de uitvlokkingsverschijnsels op.

Over de grenswaarde van alkalien

Bij de verklaring van de lage grenswaarde van KOH, vergeleken met die voor KCl, stuitten wij op moeilijkheden. Wij meenen de verklaring te moeten zoeken in de oplosbaarheidsvermeerdering door toevoegen van KOH.

Glas wordt veel meer door alkalische vloeistoffen, dan door water of zuren aangetast [1]). Bij het sol van Jenaglas 59III kunnen wij de oplosbaarheidsvermeerdering op de eenvoudigste manier aldus voorstellen: de oppervlaktelaag van het deeltje zal hoofdzakelijk bestaan uit SiO_2 en onoplosbare silicaten. In de omringende vloeistof bevinden zich de oplosbare bestanddeelen

[1]) Abegg's Handbuch der Anorganische chemie III 2 blz. 378.

van het glas: H_2SiO_3 en Na_2SiO_3, de laatste bijna geheel hydrolytisch gesplitst volgens de vergelijking:

$$Na_2^+ SiO_3^{--} + H_2O \rightleftarrows 2Na^+ OH^- + SiO_2.$$

Het SiO_2 zal gedeeltelijk kolloidaal in oplossing zijn. Bij toevoegen van NaOH zal de hydrolyse teruggedrongen worden, het SiO_2 van de oppervlaktelaag van het deeltje zal gedeeltelijk onder vorming van natriumsilicaat in oplossing gaan [1]). Het oplossen in de NaOH zal slechts tot een zekere grens kunnen voortgaan, omdat weldra aan de buitenzijde der deeltjes een beschermende huid, bestaande uit onoplosbare silicaten, zal overblijven.

Gaan wij nu na wat er gebeurt, wanneer de deeltjes geheel bestaan uit in NaOH oplosbare bestanddeelen. Het SnO_2-sol is daar een goed voorbeeld van. Bij geleidelijk toevoegen van NaOH aan een SnO_2-sol wordt de electrische lading grooter, evenals de dispersiteit. De electrische lading zal waarschijnlijk een hoogste waarde bereiken, om daarna weer langzaam te dalen. Het zal duidelijk zijn, dat bij toenemende hoeveelheden NaOH een geleidelijke overgang naar een ware oplossing van natriumstannaat te verwezenlijken is; voor dit geheel in ware oplossing gaan is meer dan de aequivalente hoeveelheid NaOH benoodigd.

Zonder uitzondering kan bij de door ons met loog uitgevlokte solen slechts de buitenste laag van de deeltjes bestanddeelen afgeven, die met loog in ware oplossing gaan. Als gevolg van dit oplossen wordt het sol instabiel, wat blijkt uit de lage grenswaarde voor loog, die lager wordt, hoe langer men met de beoordeeling wacht. De dubbellaag van het deeltje gaat langzamerhand te gronde, de peptiseerende ionen oefenen hun werking in verminderde mate uit. Men kan zich voorstellen, dat de peptiseerende ionen niet meer worden geadsorbeerd, wanneer de huid van het deeltje geheel in loog is opgelost. Wij onderstellen nu, dat dit

[1]) Het gevolg van dit oplossen zal zijn, dat dieper liggende lagen in het glasdeeltje gedeeltelijk vrij komen, die op hun beurt oplosbare bestanddeelen aan de vloeistof kunnen afgeven.

het gevolg is van het feit, dat thans de peptiseerende ionen niet meer in het kristalrooster van het deeltje passen; een chemische verwantschap tusschen de peptiseerende ionen en het „uitgeloogde" deeltje is er niet meer, of in onvoldoende mate.

Wanneer de hier gemaakte onderstelling juist is zouden wij de op blz. 97 gegeven beschouwingen nog iets moeten wijzigen. Nemen we als voorbeeld het ook daar behandelde goudsol. We moeten dan aannemen, dat de peptiseerende auraationen *niet* passen in het kristalrooster van het goud, *wel* daarentegen in het kristalrooster van het goudoxydehuidje, dat we ons aan den buitenkant kunnen denken te bestaan uit auraten. Het niet passen van de auraationen in het kristalrooster van het goud kunnen wij ons ook hier weer voorstellen als te zijn teweeggebracht door een onvoldoende chemische verwantschap.

Deze onderstelling stelt ons nu in staat een volledig beeld te verkrijgen van de verschijnsels, die zich voordoen bij de uitvlokking met NaOH van het goudsol, gemaakt door electrische verstuiving in water, resp. water met een druppel loog. De deeltjes zijn opgebouwd uit een kern van goud, waaromheen zich een huidje bevindt, bestaande uit goudoxyden, b.v. Au_2O_3, dat aan den buitenkant in evenwicht is met het water van de omringende vloeistof volgens de vergelijking:

$$Au_2O_3 + H_2O \leftrightarrows 2HAuO_2 \qquad (1)$$

Wanneer het goudsol is gemaakt in alkalisch milieu, zal een zout van dit zuur gevormd kunnen worden, volgens de vergelijking:

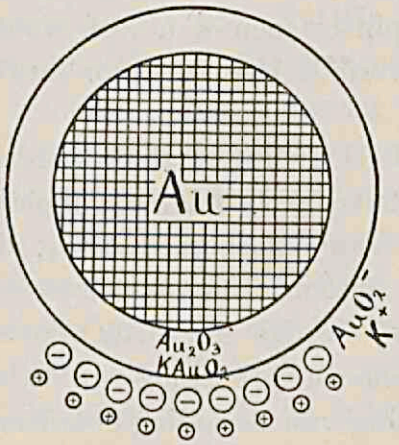
$$HAuO_2 + KOH \leftrightarrows KAuO_2 + H_2O \qquad (2)$$

Hierbij dient opgemerkt, dat het $KAuO_2$ oplosbaar is in water [1]), het is in oplossing evenwel sterk gehydrolyseerd, zoodat de reactie volgens vergelijking (2) ook naar links zal verloopen.

---

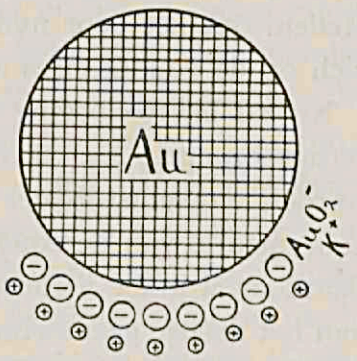
[3]) Over de oplosbaarheid van auraten vindt men in Ephraim, Anorganische Chemie (1922) blz. 352 eenige gegevens. Kaliumauraat $KAuO_2$ is oplosbaar, in oplossing sterk gehydrolyseerd. Het ontstaat uit $Au(OH)^3$ en KOH. Bariumauraat is onoplosbaar.

De dubbellaag van het deeltje wordt opgebouwd door AuO_2^--ionen, die passen in het kristalrooster van het Au_2O_3, resp. $KAuO_2$ of $HAuO_2$ aan de buitenzijde van het deeltje; ertegenover staan K- of H-ionen, die het buitenbelegsel van de dubbellaag vormen. Fig. 27 geeft een beeld van den toestand, waarin zich een stabiel goudsol bevindt.



Stabiele toestand.

Fig. 27.



Instabiele toestand.

Fig. 28.

Vanzelfsprekend moet men zich den stabielen toestand op dezelfde manier denken bij goudsolen, die langs chemischen weg zijn gemaakt, b.v. door reductie van $HAuCl_4$ oplossingen door middel van formaldehyd, waterstof, waterstofperoxyde, enz. Het schijnt op het eerste gezicht onlogisch in een reduceerend milieu het bestaan van een oxyd- of auraathuidje aan te nemen; men kan dit alleen verklaren door te onderstellen, dat de reductie niet volledig heeft plaats gehad. Nu volgt uit proeven van Pauli en Fuchs [1]), dat inderdaad bij de reductie naast goud nog ionogene goudcomplexen overblijven. Zij leidden waterstof in een oplossing van $HAuCl_4$, waaraan juist de stoechiometrische hoeveelheid K_2CO_3 was toegevoegd, waarbij dus $Au(OH)_3$

[1]) Koll. Beih. **21**, 412 (1925).

was gevormd; bij 60° had de reductie tot goud plaats en een sol kon niet worden verkregen. Wanneer echter door toevoeging van een weinig K_2CO_3 het goudion in het complexe auraation was overgegaan, werd bij inleiden van waterstof een stabiel sol verkregen. Blijkbaar wordt het $KAuO_2$ niet volledig gereduceerd, waardoor voldoende AuO_2-ionen overblijven om de gouddeeltjes van een dubbellaag te voorzien. Het overgebleven $KAuO_2$ is sterk hydrolytisch gesplitst; men kan zich voorstellen, dat het door hydrolyse gevormde $HAuO_2$, resp. Au_2O_3 zich op de gouddeeltjes afzet.

Nu zal bij toevoeging van KOH de hydrolyse sterk worden teruggedrongen en tevens het bovengenoemde oxydhuidje worden aangetast onder vorming van oplosbaar $KAuO_2$; de concentratie van de AuO_2-ionen in de omringende vloeistof zal daardoor worden verhoogd; daarbij worden meer AuO_2-ionen aan het deeltje geadsorbeerd, hetgeen een verhooging van de lading tengevolge heeft. De verhooging van de lading door loogtoevoeging is een algemeen voorkomend verschijnsel; ook aan het Au-sol werd zij waargenomen door Pauli en Fuchs [1]).

Bij het voortschrijden van het oplossingsproces, dat eenigen tijd in beslag neemt, zal een oogenblik komen, waarop het oxydhuidje verdwenen is (fig. 28); de peptiseerende AuO_2-ionen passen niet in het kristalrooster van het goud, er kan dus geen dubbellaag meer gevormd worden en het sol vlokt uit.

Dit beeld maakt het ons duidelijk, waarom de grenswaarden voor loog bij tal van solen, waarvan de deeltjes gedeeltelijk in loog oplosbaar zijn, bij betrekkelijk geringe concentraties liggen, hoewel de toevoeging van loog aanvankelijk een sterke oplading teweegbrengt; duidelijk worden deze beide verschijnsels gedemonstreerd door fig. 26 blz. 111, waar bij het glassol de curve voor NaOH na het maximum plotseling gaat dalen, waarbij de curve voor KCl gesneden wordt.

---

[1]) Koll. Beih. **21**, 195 (1925).

Ook wordt ons duidelijk waarom de grenswaarde voor loog, in tegenstelling met die voor zouten en zuren, zoo sterk afhankelijk is van den tijd. De reden is gelegen in het langzaam voortschrijden van het oplossingsproces, waardoor de instabiele toestand (fig. 28) bereikt wordt na een tijd, die afhankelijk is van de dikte van het oxydhuidje. Een mooi voorbeeld werd gegeven op blz. 104 bij het Pt-sol; na 16 uur beoordeeld was de grenswaarde voor NaOH 140 m.mol; na 48 uur was zij nog slechts 20 m.mol. De uitvlokking met NaOH in het geval het oxydhuidje nog aanwezig is, wordt beheerscht door dezelfde wetten, die de uitvlokking met NaCl, enz. beheerschen; hier heeft men dus te maken met gewone ionenadsorptie, resp. terugdringing van de ionisatie van de oppervlaktemolekulen [1]). Deze ionenadsorptie moet men waarschijnlijk in het eenvoudigste geval als een Austausch-adsorptie beschouwen. Wanneer echter een sol wordt uitgevlokt met dezelfde kationen, die het buitenbelegsel van de dubbellaag vormen (b.v. bij een alkalisch goudsol met KCl), dan kan Austausch niet plaats hebben. Het is zeer moeilijk zich een beeld te vormen van de oorzaken, die in deze gevallen ionenadsorptie bewerkstelligen.

Hiernaast zal men bij de uitvlokking met $BaCl_2$, in het algemeen met kationen, die onoplosbare verbindingen kunnen geven met de peptiseerende anionen van negatief geladen solen, nog een verhoogde werking kunnen hebben, indien het oplosbaarheidsproduct wordt overschreden. De gevallen van sensibilisatie, in dit proefschrift beschreven, moeten aan dit laatste geval worden toegeschreven.

Onze voorstellingen over de adsorptie van ionen aan deeltjes en de veranderingen, die als gevolg van die adsorptie in de dubbellaag kunnen plaatsgrijpen, zijn tot dusver niet toereikend om de hier vermelde problemen bevredigend op te helderen (zie

---

[1]) Zsigmondy l. c. blz. 118.

ook hoofdstuk V en X); dit kan pas gebeuren, wanneer ons inzicht verdiept is. Een nauw samengaan van kolloidchemie en physica zal een eerste vereischte zijn.

HOOFDSTUK XIV

Stabiliteit van suspensoiden bij verdunning

De kenmerkende eigenschappen van de ionen, die een ongeladen deeltje van een electrische dubbellaag kunnen voorzien (de peptiseerende ionen), werden reeds in hoofdstuk X besproken. In het algemeen zal de lading bij toevoeging van de peptisator dus stijgen, een maximale waarde bereiken, om daarna waarschijnlijk langzaam te dalen; grafisch gesproken kan men zeggen, dat de ζ-c curve van de peptiseerende electrolyt een maximum vertoont. Wanneer zuivere solen worden gemaakt, welk deel of punt van deze curve zal dan de lading van het sol aangeven; zal het maximum nog niet bereikt of reeds overschreden zijn? Om deze vraag te beantwoorden moest de invloed van verdunning van het sol op de K.S. worden nagegaan; immers zal door verdunning de concentratie van de peptiseerende electrolyt verminderd worden, waardoor de grootte van de lading naar een dichter bij de ordinaat gelegen punt van de ζ-c curve zal worden verschoven.

Tot dusverre is in de literatuur slechts één onderzoek vermeld over den invloed van verdunning van het sol op de lading. Young en Neal [1]) onderzochten het kopersulfide-sol; zij verdunden het sol met het eigen volume H_2S-water; de K.S. bleek daarna bijna verdubbeld te zijn. Hun methodiek was zeer gebrekkig, een groote waarde kan daarom aan de uitkomsten niet worden toegekend; omdat niet werd verdund

[1]) Journ. Phys. Chem. **21**, 14 (1917).

met zuiver water, kunnen de uitkomsten op bovengenoemde vraag geen antwoord geven.

Bij ons onderzoek was het gewenscht van geconcentreerde en donker gekleurde solen uit te gaan, om bij zoo groot mogelijke verdunning nog metingen van de K.S. in het toestel van Burton te kunnen uitvoeren. Een goudsol, gemaakt door electrische verstuiving volgens Bredig, kan niet zeer geconcentreerd gemaakt worden en de kleur is lichter dan van de langs chemischen weg gemaakte solen. De methode van Temminck Groll [1]) werd voor de bereiding gebruikt. Bij 90 c.c. H_2O met 10 c.c. H_2O_2 van 3 % werd druppelsgewijze 1 c.c. $HAuCl_4$-oplossing (1 op 150) toegevoegd, hierna 0.4 c.c. 0.1 N loog en weer 1 c.c. $HAuCl_4$ en 0.6 c.c. loog. Daarna werd wederom 10 c.c. H_2O_2 toegevoegd aan het sol en hetzelfde voorschrift herhaald. Na afloop werden nog eenige druppels loog toegevoegd, zoodat de P_H 7—8 bedroeg. De kleur van het sol was donkerrood, in opvallend licht meer paarsrood; het sol bevatte 0.13 gram Au per Liter. Metingen in het toestel van Burton werden gedaan aan het sol zelf, aan een, dat met het eigen volume gedestilleerd water was verdund (1 : 2) en aan een, dat met driemaal het eigen volume was verdund (1 : 4); bij het laatste sol kon het grensvlak met gebruikmaking van een witten achtergrond nog goed afgelezen worden. Ook de metingen aan de As_2S_3- en HgS-solen werden verricht in het toestel van Burton; evenals bij de bepaling van den invloed van electrolyten op de K.S. werden ook deze metingen steeds in duplo verricht; de waarde in de tabellen is dus het gemiddelde van 4 snelheden (blz. 69).

Alle solverdunningen werden door versche ultrafilters gefiltreerd en het geleidingsvermogen van sol en intermicellaire vloeistof vergeleken (zie blz. 61). Een serie metingen aan het Au-sol werd ook verricht in de ultramicroscopische cuvette

---

[1]) Chem. Weekblad **13,** 617 (1916).

(blz. 76); de hieruit verkregen verhoudingsgetallen werden omgerekend op de K.S. bij 14° van het onverdunde Au-sol in het toestel van Burton. De uitkomsten vindt men in Tabel XXXVII en fig. 20 waar de gestippelde curve op de metingen in de ultramicroscopische cuvette betrekking heeft.

Tabel XXXVII

Concentratie Au-sol	Kataphoretische snelheid bij 14°	
	in toestel van Burton.	in ultramicr. cuvette.
onverdund	3.2_5 μ	3.2_5 μ
1 : 2	3.4 μ	3.3_5 μ
1 : 4	3.7 μ	3.5_5 μ
1 : 10	—	3.8_5 μ

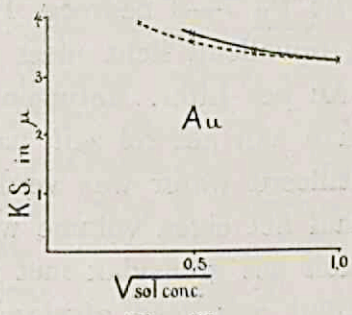


Fig. 29.

Bij dit goudsol heeft een duidelijke ladingsverhooging bij verdunning plaats. Het is mogelijk, dat het NaCl, dat tengevolge van de bereidingswijze in het sol aanwezig is, het verschijnsel beïnvloedt. Dit NaCl is niet de peptiseerende, maar een vreemde electrolyt (zie blz. 102); het effect, dat bij verdunning wordt waargenomen, zal dus eenigszins vertroebeld zijn.

Wij hebben daarna hetzelfde onderzocht aan het As_2S_3- en het HgS-sol; deze solen bevatten geen vreemde electrolyten naast de peptiseerende electrolyt. Het As_2S_3-sol werd op de

gewone manier gemaakt (blz. 84); de concentratie werd ook hier vrij groot genomen, nl. 22 gram per Liter. Nadat het sol een week gestaan had, werden de metingen begonnen. De verdunnningen werden 's ochtends gemaakt, 's middags werd geultraflitreerd en daarna de K.S. gemeten. Tabel XXXVIII en fig. 30 geven de uitkomsten.

Tabel XXXVIII

Conc. As_2S_3-sol	K.S. by 14°.
onverdund	3.2 μ
1 : 2	3.5 μ
1 : 5	3.9 μ
1 : 10	3.6 μ
1 : 20	4.7 μ

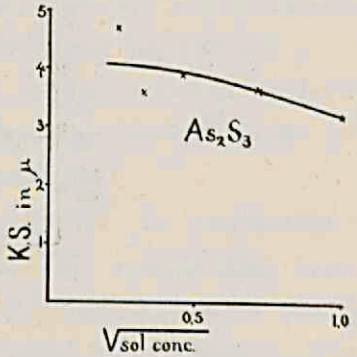


Fig. 30.

Ook bij het As_2S_3-sol werd dus weer een verhooging van de lading bij verdunning waargenomen. Met de verdunning 1 : 20 kunnen nog metingen worden gedaan; natuurlijk zijn de afleesfouten grooter, hoe sterker verdund het sol is. Bij het onderzoek van het zwartbruine HgS-sol was het nog mogelijk de K.S. van de verdunning 1 : 50 te meten. Dit sol werd op dezelfde manier en in dezelfde concentratie gemaakt als het in hoofdstuk X beschreven sol; het standaardsol, 1 dag oud, bevatte dus 7.5 gram HgS per Liter en had een K.S. van 2.8 μ bij 14°. Van een verdunning 1 : 5 was de K.S. hooger, nl. 3.8 μ bij 14°. Deze beide waarden werden op één dag bepaald en zijn dus vergelijkbaar; de uitkomst is dus ook hier weer een verhooging der lading bij verdunning. Wanneer het standaardsol 5 dagen oud was, bleek de K.S. iets minder te zijn, nl. 2.61 μ (sol α blz. 93). Van dit sol werd een verdunning 1 : 20 gemaakt, de K.S. was 2.2 μ. De verdunning 1 : 50, ge-

maakt met gedistilleerd water, was instabiel; reeds na korten tijd werden vlokjes zichtbaar. Wanneer echter werd verdund met dubbel gedistilleerd water (geleidingsvermogenwater), dan bleek het sol zelfs na eenige dagen nog stabiel te zijn; de K.S. van dit sol was 1.6 μ. Fig. 31 geeft de uitkomsten grafisch weer. Het versch bereide sol geeft, evenals de andere onderzochte solen, een verhooging der lading bij verdunning; de lading van het sol wordt dus aangegeven door een punt, dat zich

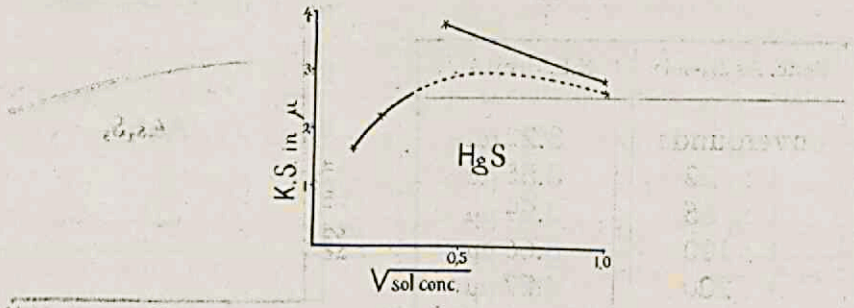


Fig. 31.

bevindt op de ζ-c curve (van de peptiseerende electrolyt) *rechts* van het maximum. Wanneer het sol veroudert, dientengevolge de concentratie van de peptiseerende electrolyt (bv. H_2S) door oxydatie of ontleding vermindert, wordt bij verdunning de lading verlaagd [1]); de lading van het sol α wordt dus aangegeven door een punt, dat zich op de ζ-c curve bevindt *links* van het maximum. Bij verdunning wordt de concentratie van de peptiseerende electrolyt geringer en neemt de lading af. De electrolyten, in gedistilleerd water aanwezig, waren blijkbaar al voldoende om de verdunning 1 : 50, die slechts een K.S. = 1.6 μ had, uit te vlokken [2]).

---

[1]) Aan een As_2S_3-sol, dat ongeveer een maand oud was, hebben wij een serie metingen gedaan, waaruit bleek, dat de lading door verdunning verlaagd werd. Waarschijnlijk was ook hier het verouderen van het sol, waarbij de concentratie van de peptiseerende electrolyt afneemt, de oorzaak van de verlaging.

[2]) Ook de grenswaarden voor KCl en $BaCl_2$ bleken ongeveer op dezelfde manier te veranderen als de lading (zie fig. 31). Op dit merk-

Wat is nu de beteekenis van het gevondene voor de theorie over het verband tusschen de concentratie van een sol en zijn grenswaarde? Deze theorie, die gegeven is door Kruyt en van der Spek [1]), kan in het kort voor een willekeurige electrolyt aldus worden samengevat:

1. Wanneer de uitvlokking een zuiver electrokinetisch verschijnsel was, zooals bv. de stroomingspotentialen, dan zou om gelijke ontlading te bewerkstelligen bij een verdund sol minder electrolyt noodig zijn dan bij het onverdunde sol, immers de geadsorbeerde hoeveelheid zal bij een sol 1 : 1 de helft zijn van een onverdund sol, wanneer dezelfde ont'ading wordt bewerkstelligd. Dit effect zou een verlaging der grenswaarde bij solverdunning teweegbrengen.

2. Nu speelt bij de uitvlokking naast de electrische verschijnsels de botsingskans een rol. Bij verdunning van het sol zal de botsingskans afnemen, en men zal meer electrolyt moeten toevoegen om in denzelfden tijd uitvlokking te bewerkstelligen. Anders gezegd: om de kleefkans te vergrooten, zal men een verdund sol meer moeten ontladen dan een onverdund sol.

De onder 1 en 2 genoemde tegengestelde tendenzen zullen zich doen gelden, afhankeijk van den aard van het uitvlokkende ion; van te voren kan men niet zeggen welke invloed zal overwegen. Nu blijkt dat bij verdunning ook de lading van het sol toeneemt; de onder 2 genoemde verkleinde botsingskans is dus niet de eenige factor, die maakt dat men een verdund sol meer moet ontladen, resp. meer electrolyt moet toevoegen om tot uitvlokking te komen; ook de ladingsverhooging bij verdunning zal de onder 2 genoemde tendens versterken.

---

waardige gedrag zal niet verder worden ingegaan, omdat de metingen nog te onvolledig zijn.

[1]) Koll. Z. **25**, 1 (1919); van der Spek, Diss. Utrecht (1918), blz. 20.

SAMENVATTING

Een historisch overzicht en een kritiek over oudere stroomingspotentiaal-onderzoekingen werden gegeven; eigen onderzoekingen aan kapillairen van gewoon glas toonden aan, dat de ontladende werking van de alkalimetaal-ionen niet gelijk is: Li heeft de kleinste, Cs de grootste ontladende werking. Evenzoo is de ontladende werking van $MgCl_2 < BaCl_2$. Hier werd dus de volgorde van de lyotrope reeks gevonden. HCl ontlaadt ongeveer even sterk als laatstgenoemde zouten. De chloriden van het driewaardige Ce, La, $Co(NH_3)_6$, resp. Al werden onderzocht, verder $ThCl_4$, een vierwaardig complex platinazout en een vier- en een zeswaardig complex cobaltzout. Het Al-ion neemt een uitzonderingspositie in, daar het den glaswand omlaadt bij een eenige honderden malen kleinere concentratie dan de overige driewaardige kationen; de omlading is niet aan hydrolyse toe te schrijven.

De ontladende invloed van kaliumzouten werd niet beïnvloed door variatie van het anion, uitgezonderd het OH-ion, dat een sterke ladingsverhooging teweegbrengt; de ζ-c curve ligt voor KOH dus ver boven die der andere K-zouten. Ook aan kapillairen van Jenaglas 59III en van kwarts werd dezelfde sterke oplading met loog gevonden; het type der ζ-c curve voor loog en KCl was hetzelfde als bij gewoon glas.

Een beschouwing over de verschillen in ontladende werking van gelijkwaardige ionen werd gegeven. De potentiaalsprong zuiver water-glas is afhankelijk van verschillende factoren, hetgeen ook bleek uit kataphoresemetingen aan solen gemaakt van dezelfde glassoorten. De maximale oplading, die NaOH

in staat is zoowel bij kapillairen als bij glassolen teweeg te brengen, is een vergelijkbare waarde; de uitkomsten stemden bevredigend overeen. Overigens waren bij glassolen veel grootere hoeveelheden electrolyt noodig dan bij glaskapillairen, om dezelfde op- of ontlading te bewerkstelligen.

De methodiek der kataphoresemetingen werd besproken, vooral de macroscopische methode, waarbij foutenbronnen en verbeteringen werden aangegeven. De microscopische methode werd vergeleken met eerstgenoemde methode. Bij toevoeging van KCl en $K_4Fe(CN)_6$ aan As_2S_3- en HgS-solen bleek de K.S. bij concentraties dichtbij de grenswaarden grooter te zijn dan van het sol zelf. Deze, en de in mindere mate door vorige onderzoekers waargenomen afwijkingen van de theorie van de kritische potentiaal moeten worden toegeschreven aan het feit, dat in de hoogere electrolytconcentraties de lading niet meer evenredig is met de K.S. Men moet de verandering der dielectrische constante in rekening brengen. Bij kleine concentraties is deze practisch gelijk aan die van water; afwijkingen van de theorie van de kritische potentiaal werden dan ook nooit gevonden bij ontlading met meerwaardige kationen, die steeds een lage grenswaarde hebben.

Een overzicht en een kritiek werden gegeven over de onderzoekingen die tot dusver zijn gedaan over antagonisme en sensibilisatie bij de uitvlokking van solen. Eigen onderzoekingen, uitsluitend aan suspensoiden gedaan, toonden het volgende aan:

1. Wanneer bij de uitvlokking van een sol een antagonistische werking tusschen 2 zouten wordt gevonden, is dat steeds het gevolg van een verhooging der lading door een dier zouten. Bij alle solen kunnen dus antagonismen worden waargenomen, mits een der toegevoegde electrolyten in staat is de lading van het sol te verhoogen. Deze opvatting werd bevestigd door uitvlokkingsproeven en kataphoresemetingen aan Se-, As_2S_3- en HgS-solen.

2. Wanneer uitvlokkingsproeven werden gedaan met loog en een sterk uitvlokkende electrolyt (bv. $MgCl_2$), werden gevallen van sensibilisatie waargenomen aan het Se-sol, de edelmetaalsolen en de glassolen, niettegenstaande loog de lading van deze solen verhoogt. Een verklaring van dit verschijnsel werd gegeven. Bij de solen der edele metalen en de glassolen werden daarnaast opmerkelijk lage grenswaarden voor loog gevonden.

Eenige waarnemingen aan het HgS-sol gaven aanleiding nader in te gaan op de beschouwingen over peptisatie van Fajans en von Beckerath, die antwoord geven op de vraag: *waarom* worden bepaalde ionen aan een ongeladen deeltje geadsorbeerd? Wij breidden hun beschouwingen uit tot eenige bekende solen en het geval van het HgS-sol, en waren tevens in staat een hypothese te geven over de oorzaak van bovengenoemde lage grenswaarden voor loog.

Tenslotte werden metingen gedaan over de lading van solen bij verdunning; het bleek, dat de K.S. steeg bij verdunning van Au-, As_2S_3- en HgS-solen; verouderde solen, waarin de concentratie van den peptisator verminderd was, gaven een verlaging der K.S. bij verdunning.

STELLINGEN

I

De nadere studie van de diëlectrische konstante van electrolyt-oplossingen in water is voor de kennis van de electrische lading van kolloide deeltjes van groot belang.

II

Hoewel de argumenten voor de diphenyl-formule van KAUFLER door de onderzoekingen van R. J. W. LE FEVRE en E. E. TURNER afdoende zijn weerlegd, wijzen de onderzoekingen van R. MEYER, W. MEYER en K. TAEGER er op, dat b.v. in het fluoreen de assen der beide benzolkernen een hoek met elkaar maken.

Journ. Chem. Soc. **128**, 2041 en 2476 (1926). Ber. **53**, 2034 (1920).

III

De onderstelling van BJERRUM, SCHREINER e.a., dat het H-ion zeer sterk gehydrateerd zou zijn (sterker dan Li^+), is onhoudbaar. Het H-ion past zonder meer niet in de electrostatische theorie der ionenhydratatie van FAJANS, BORN. Een oplossing van het vraagstuk moet met H. GOLDSCHMIDT, FAJANS gezocht worden in de onderstelling, dat het H-ion één molecule water gebonden heeft.

Z. Physik. Chem. **89**, 129 (1915); **108**, 121 (1924). Naturwissenschaften **9**, 734 (1921).

IV

De beschouwingen van SEN over de viscositeit van solen, waaraan electrolyten zijn toegevoegd, zijn onjuist.

Koll. Z. **38**, 253 (1926).

V

Aan de cijfers, die HEYDWEILLER geeft voor de bewegelijkheid van de driewaardige kationen, mag niet een groote waarde worden toegekend.

Z. Physik. Chem. **89**, 281 (1915).

VI

De methode van FRANCIS en HILL ter bepaling van meta-, naast para- en orthoverbindingen door bromeeren en daarna titreeren, verdient in vele gevallen de voorkeur boven die van HOLLEMAN.

Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 2498 (1924).

VII

Ten aanzien van den invloed, dien electrolyten op kolloide deeltjes uitoefenen, moet men onderscheid maken tusschen de lading-verhoogende en de peptiseerende werking.

VIII

De formules, die aan de gesubstitueerde dipheenzuren zijn toegekend, kunnen geen inzicht geven omtrent de oorzaak der optische activiteit, die bij eenigen van deze verbindingen is waargenomen.

CHRISTIE EN KENNER, Journ. Chem. Soc. **123**, 779 en 1948 (1923); **128**, 470 en 671 (1926).

IX

Het is voor den chemischen student van groot belang zijn kennis te verrijken van dien modernen tak der chemie, dien Grimm „Atoomchemie" heeft genoemd.

Handbuch der Physik XXIV, 466 (1927).