



Uitvlokkingsnelheid van het seleensol

<https://hdl.handle.net/1874/272541>

1920

Uitvlokkingsnelheid van het
seleensol



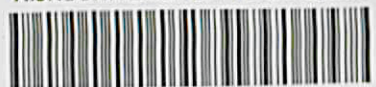
A. E. VAN ARKEL

A. qu.
192



UITVLOKKINGSSNELHEID VAN HET SELEENSOL

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2375 431 4

UITVLOKKINGSSNELHEID VAN HET SELEENSOL

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN
DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG
VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR. H. VISSCHER,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGE-
LEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 1 JULI 1920,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR

ANTON EDUARD VAN ARKEL

GEBOREN TE 'S-GRAVENZANDE



ELECTRISCHE DRUKKERIJ „DE INDUSTRIE“, J. VAN DRUTEN — UTRECHT

MCMXX

AAN MIJNE OUDERS

EN

AAN MIJNE AANSTAANDE VROUW.

Bij de voltooiing van dit proefschrift is het mij een behoefte, U, Hoogleraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn dank te betuigen, voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

Allereerst geldt deze dank U, hooggeleerde Kruyt, hooggeachte Promotor.

Wees ervan overtuigd, dat de steun, die gij mij voortdurend hebt verleend, en de belangstelling, die gij mij steeds hebt bewezen, steeds in dankbare herinnering zullen blijven.

Het jaar, dat ik als uw assistent werkzaam mocht zijn, beschouw ik als het mooiste van mijn studietijd.

Zeer erkentelijk ben ik ook U, hooggeleerde van Romburgh, en U, hooggeleerde Cohen, voor al, wat ik door uw onderricht en voorbeeld heb kunnen leeren.

Ook aan U, hooggeleerde Ornstein, mijn dank voor de groote welwillendheid, die gij mij steeds betoond hebt.

INHOUD.

HOOFDSTUK I.

	Bladz.
Inleiding	1

HOOFDSTUK II.

Bereiding en eigenschappen van het colloïdeseleen.	
a. Bereiding	3
b. Eigenschappen.	8

HOOFDSTUK III.

Theorie van de uitvlokkingsnelheid.	18
---	----

HOOFDSTUK IV.

Uitvlokking door kaliumchloride.	
a. Bereiding van een geschikt sol	29
b. Methode van onderzoek	30
c. Uitvlokkingsnelheid bij versch. KCl-concentraties.	32
d. Uitvlokkingsnelheid bij versch. sol-concentraties	46

HOOFDSTUK V.

Uitvlokking met bariumchloride.	
a. Invloed van de electrolyt-concentratie.	49
b. Invloed van de sol-concentratie.	54

HOOFDSTUK VI.

Bepaling van de grensvlakpotentiaal	60
---	----

HOOFDSTUK VII.

Vergelijking der resultaten met de theorie en met de waarnemingen van vroegere onderzoekers	76
--	----

HOOFDSTUK VIII.

Over concentratiewisselingen in kleine sol-volumina	87
SAMENVATTING.	97
STELLINGEN	99

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

De vele onderzoekingen, die in de laatste jaren aan colloïde oplossingen zijn gedaan, hebben aan het licht gebracht, dat er een nauw verband bestaat tusschen de stabiliteit der solen en de electrische ladingen, die de gedispergeerde deeltjes dragen: alle invloeden, die de lading doen afnemen, verminderen ook de stabiliteit.

Wel het meeste onderzocht is de invloed, die electrolyten op de bestendigheid van colloïde oplossingen uitoefenen. Voegt men aan een sol, dat op zichzelf onbepaalden tijd onveranderd blijft, electrolyten toe, dan treedt ontlading der deeltjes in, zooals blijkt uit de bepalingen van de snelheid, waarmede deze zich in een electrisch veld bewegen, welke snelheid een maat is voor de electrische lading; tegelijkertijd begint het sol uit te vlokken.

De verklaring, die men in 't algemeen aan dit verschijnsel geeft, is deze, dat de electrische lading (of beter dubbellaag) der deeltjes een vereeniging belet, doch dat zoodra de lading is opgeheven, aantrekkende krachten van capillairen aard het aaneenkleven der deeltjes veroorzaken, zoodra deze ten gevolge van hun Brownsche beweging in elkaars onmiddellijke nabijheid gekomen zijn.

Het geheele probleem van het uitvlokkingsproces bestaat dus uit twee deelen: in de eerste plaats moet men vragen: „Waarom werkt electrolyttoevoeging ontladend op de deeltjes?” en ten tweede: „Op welke wijze vereenigen zich de ontladen deeltjes tot grootere complexen?”

Met het eerste vraagstuk hebben zich talrijke onderzoekers bezig gehouden en de verkregen resultaten hebben geleid tot het opstellen van een theorie, bekend als de theorie van de selectieve ionenadsorptie, van FREUNDLICH, die in zeer veel gevallen een verklaring kan geven van de verschijnselen, die zich bij inwerking van electrolyten op colloïde oplossingen voordoen.

Betrekkelijk klein daarentegen is het aantal dergenen, die getracht hebben de tweede vraag tot oplossing te brengen. Uitgaande van de voorstellingen, die men zich over het wezen van den colloïden toestand had gemaakt, gelukte het in 1916 aan von SMOLUCHOWSKY, streng mathematisch een theorie op te stellen, die een volledig inzicht geeft in de veranderingen, die een sol ondergaat, nadat op de een of andere manier de stabiliseerende elektrische ladingen zijn opgeheven.

Het onderzoek, dat den inhoud van dit proefschrift zal uitmaken, heeft nu ten doel na te gaan in hoeverre deze theorie met de waargenomen feiten in overeenstemming is. Op grond van waarnemingen, door vorige onderzoekers verricht, ¹⁾ kon worden verwacht, dat voor een dergelijk onderzoek het seleen-sol de gewenschte eigenschappen zou bezitten, zoodat besloten werd door metingen aan dit sol de uitkomsten van de theorie aan het experiment te toetsen.

In de volgende hoofdstukken zal eerst een beschrijving gegeven worden van de bereidingswijzen en eigenschappen van het colloïde seleen.

Dan volgt een beknopt overzicht van de theorie zooals deze door v. SMOLUCHOWSKY is ontwikkeld, en van de onderzoekingen, die reeds door anderen op dit gebied zijn verricht, terwijl het laatste deel zal bevatten een bespreking van de gevolgde methode en de gevonden resultaten.

¹⁾ The SVEDBERG, Koll. Zeitschr. 5. 318—323 (1909).

HOOFDSTUK II.

Bereidingswijzen en eigenschappen van het colloïde seleen.

Men vindt in de literatuur talrijke methoden beschreven om colloïde seleenoplossingen te bereiden. Om een gemakkelijk overzicht te krijgen worden hier al deze bereidingswijzen in twee groepen behandeld, omvattende:

A: methoden, die seleensolen opleveren, waarbij water als dispersiemiddel optreedt.

B: diegene, volgens welke solen in ander milieu dan water worden verkregen.

Groep **A** kan dan weer worden onderverdeeld in de volgende afdeelingen, al naar mate de methoden berusten op:

- a) reductie van een oplossing van seleendioxyde;
- b) uitstorten van ware seleenoplossingen in water;
- c) ontleding van seleenverbindingen;
- d) electro-synthese;
- e) bereiding volgens een der voorgaande methoden, doch onder toevoeging van andere colloïden, om aan de systemen grooter stabiliteit te verleenen.

Voor een deel zijn de hierbij verkregen solen opnieuw gemaakt en ultramicroscopisch waargenomen. In het volgende is dan steeds medegedeeld, wat hierbij te zien kwam.

a. Reductiemethoden.

I. Door reductie van seleendioxyde met SO_2 volgens H. SCHULZE ¹⁾ worden stabiele solen verkregen, wanneer oplossingen van SeO_2 en SO_2 in bepaalde verhouding gemengd

¹⁾ H. SCHULZE, J. f. prakt. Chem. [2] 32. 390—407 (1885).

worden. GUTBIER en HEINRICH ¹⁾ onderzochten, hoe de eigenschappen van de verkregen solen veranderden, wanneer de uitgangsstoffen in verschillende concentratie werden bijeengevoegd. De kleur varieerde van geelrood in opvallend en geel in doervallend licht tot helrood in opvallend en zuiver blauw in doervallend licht.

Bij ultramicroscopisch onderzoek bleken deze solen te bestaan uit deeltjes van zeer ongelijke kleur, wat dus op een verschil in grootte wijst.

Een zuiveringsmethode van de aldus verkregen solen is door CHOLODNY ²⁾ uitgewerkt. Door toevoeging van NH_4OH tot zwak alkalische reactie werden eventueel aanwezige seleenzwavelverbindingen ontleed; de overmaat ammoniak werd met oxaalzuur geneutraliseerd en het seleen vervolgens door centrifugeeren afgescheiden. Dit neerslag wordt door water, onder vorming van een sol, met bloedroode kleur opgenomen.

II. Door inwerking van Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ op oplossingen van SeO_2 gelukte het aan GUTBIER en HEINRICH ³⁾ in enkele gevallen solen te verkrijgen, die eenigen tijd houdbaar waren. Meestal trad zeer spoedig een vlokkeg afcheiding van seleen op.

Voornamelijk wanneer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als reductiemiddel was gebruikt, gelukte het deze vlokken in colloide oplossing te brengen, door de electrolyt-houdende vloeistof af te schenken en te vervangen door zuiver water.

III. GUTBIER ⁴⁾ verkreeg zeer stabile Se-solen door reductie van SeO_2 -oplossingen met hydrazinehydraat onder zachte verwarming. Deze solen zijn oranje in opvallend, geel in doervallend licht. Ze bestaan uit deeltjes, die, ultramicroscopisch bezien, onderling geen verschillen in kleur en lichtsterkte vertoonen en dus waarschijnlijk alle dezelfde grootte hebben. De achtergrond blijft geheel donker; daaruit is af te leiden

¹⁾ A. GUTBIER en FR. HEINRICH, Koll. Beih. 4. 413—457 (1913).

²⁾ P. CHOLODNY, J. russ. physik. chem. Ges. 38. Phys. Teil 127—148 (1906). C. B. II. 1571 (1906).

³⁾ A. GUTBIER en FR. HEINRICH, Koll. Beih. 4. 413—457 (1913).

⁴⁾ A. GUTBIER, Z. f. anorg. Chem. 32. 106—107 (1902).

dat amiconen niet of slechts in zeer geringe hoeveelheid aanwezig zijn.

Ook zouten van hydrazine ¹⁾ kunnen de reductie bewerken. Alleen onder zeer bepaalde omstandigheden werden solen verkregen, die zeer grof dispers en weinig bestendig waren.

IV. Verdere methoden, berustend op de reductie van seleendioxyde zijn die van SARASON ²⁾, die op seleendioxyde seleenwaterstof liet inwerken, en

V. van OECHSNER DE CONINCK ³⁾, die van organische stoffen als CH_2O , suikers enz. als reductiemiddel gebruik maakte.

b. Uitstorten van seleenoplossingen in water.

I. J. MEYER ⁴⁾ maakte zeer bestendige solen door een weinig seleendioxyde te verhitten met eenige druppels hydrazinehydraat en het mengsel uit te gieten in veel water.

MEYER vermoedt dat bij inwerking van hydrazine op seleen een chemische verbinding wordt gevormd, die bij uitgieten in water weer wordt ontleed. Is deze opvatting juist, dan zou de beschreven methode onder c moeten worden gerangschikt.

II. Op hetzelfde principe berust een bereidingswijze die door JANNEK ⁵⁾ is beschreven. Hierbij wordt SeO_2 met hydrazinehydraat verhit: het seleendioxyde wordt daarbij gereduceerd tot seleen, dat in de overmaat hydrazine oplost. Deze oplossing levert nu bij uitgieten in water solen die geheel gelijk zijn aan die, welke volgens de methode van J. MEYER verkregen worden.

Wij vonden, dat deze solen bestaan uit onderling gelijke deeltjes, waarvan de kleur sterk afhankelijk was van de totaal aanwezige hoeveelheid seleen.

c. Ontleding van seleenverbindingen.

I. Een zeer merkwaardig sol ontstaat wanneer men volgens

¹⁾ A. GUTBIER en FR. HEINRICH, Koll. Beih. 4. 413—437 (1913).

²⁾ SARASON, D. R. P. 262457. C. B. II. 552 (1913).

³⁾ W. OECHSNER DE CONINCK en CHAUVINET, Bull. Ac. Roy. Belg. 51—52. (1906).

⁴⁾ JULIUS MEYER, B. B. 46. 3089—3091 (1913).

⁵⁾ JANNEK en J. MEYER, Z. f. anorg. Chem. 83. 78 (1913).

J. MEYER¹⁾ een weinig van een verdunde oplossing van natrium-selenosulfaat uitgiet in water, dat even is aangezuurd. Er ontstaat dan een oogenblikkelijk een oranjekleurig sol, dat ook in opvallend licht geheel helder is.

Neemt men meer geconcentreerde oplossingen, dan ontstaan zeer donkergekleurde solen, die bij doervallend licht nog geheel helder zijn, maar in opvallend licht eenige troebeling vertoonen.

Eigen waarnemingen leerden, dat de verdunde solen geheel amicroscopisch zijn. Een sterk TYNDALL-effect bracht echter terstond de colloïde natuur van het systeem aan het licht.

II. Een vormingswijze, die eveneens op ontleding van een seleenverbinding berust, is die door ontleding van kaliumsele-nide met water²⁾.

Waarschijnlijk ontstaat hier eerst seleenwaterstof door hydrolyse, welke verbinding vervolgens door de zuurstof der lucht geoxydeerd wordt.

d. Electrosynthese.

I. Door verstuiwing van amorph seleen verkregen MÜLLER en NOWAKOWSKY³⁾ een bestendig sol.

POCHETTINO⁴⁾ heeft deze vormingswijze nader bestudeerd, en de methode verder uitgewerkt.

II. Door electrolyse van seleendioxyde werd door POUCHETTINO⁴⁾ een oplossing verkregen, die naast seleenwaterstof colloïd seleen bevatte.

Eenigszins gewijzigd is deze bereidingsmethode later toegepast door GUTBIER en WEISE⁵⁾.

Naarmate langer geelectrolyseerd werd, ontstonden meer geconcentreerde solen, terwijl uit de beschrijving is op te maken, dat tegelijkertijd de dispersiteitsgraad afnam.

Op welke wijze het seleen gevormd wordt is bij de laatste bereidingswijze niet geheel duidelijk.

¹⁾ JULIUS MEYER, Z. f. Electrochem. 25. 80—82 (1919).

²⁾ POUCHETTINO, Atti R. Accad. Lincei [5] 20. I. 428—433 (1911).

³⁾ E. MÜLLER en R. NOWAKOWSKY, B.B. 28. 3779—3780 (1905).

⁴⁾ POUCHETTINO, Atti R. Accad. Lincei [5] 18. II. 544—551 (1910).

⁵⁾ A. GUTBIER en G. L. WEISE, B.B. 52. 1374—1375 (1919).

e. Toevoeging van beschermende colloïden.

Op deze wijze verkregen solen hebben voor de kennis van het colloïde seleen als zoodanig slechts geringe beteekenis.

Alleen terwille van de volledigheid werden de verschillende voorschriften in dit overzicht opgenomen.

I. GUTBIER en ENGEROFF ¹⁾ ontleedden seleenhexabromeaten met water. Het gevormde seleen kon door toevoeging van Arabische gom in colloïde oplossing worden gehouden.

II. Een zeer, hoog dispers sol verkreeg SVEDBERG ²⁾ door eerst aan een oplossing van seleendioxyde gelatine toe te voegen en vervolgens met hydrazine te reduceeren.

III. Als beschermende stoffen worden verder nog genoemd eiwitten, ³⁾ protalbinezuurnatrium ⁴⁾ en glycerine. ⁵⁾

B. Solen waarbij het dispersiemiddel *niet* water is.

I. A. GUTBIER en EMSLÄNDER ⁶⁾ verkregen alco- en glycerosolen door uitgieten van een oplossing van seleen in hydrazine in alcohol of glycerine.

II. Allerlei organosolen worden door P. P. v. WEIMARN en MALYSCHEW ⁷⁾ beschreven. Deze waren verkregen door uitgieten van oplossingen van Se in zwavelkoolstof in verschillende organische vloeistoffen.

III. POCHETTINO ⁸⁾ smolt seleen samen met organische stoffen, die bij gewone temperatuur vast zijn, als naphtaline, fluoreen, naphtylamine, naphtol etc. Daarbij werd het seleen colloïd gedispergeerd. Bij oplossen van deze vaste colloïden in organische vloeistoffen werden vloeibare organosolen verkregen.

IV. Door P. FENAROLI ⁹⁾ werden natrium-calcium-silicaatglazen

¹⁾ A. GUTBIER en ENGEROFF, Koll. Zeitschr. 15. 193—202 (1914).

²⁾ THE SVEDBERG en N. PIHLBLAD, Z. f. physik Chem. 74. 513—536 (1910).

³⁾ Chem. Fabrik v. HEYDEN D. R. P. 164664. C. B. II 1754 (1905).

⁴⁾ C. PAAL, B. B. 38. 256 (1905).

⁵⁾ L. SARASON, D. R. P. 2161825. C. B. I. 213 (1910).

⁶⁾ A. GUTHIER en R. EMSLÄNDER, B. B. 47. 266—267 (1914).

⁷⁾ P. P. v. WEIMARN en B. MALYSCHEW, J. russ. physik. chem. Ges. 42, 484—487 (1910).

⁸⁾ A. POCHETTINO, Atti R. Accad. Lincei [5] 20. I. 428—433.

⁹⁾ P. FENAROLI, Chem. Zeitung 36. 1150 (1912).

gemaakt, die door toevoeging van kleine hoeveelheden seleen rood gekleurd waren. Microscopisch kon de aanwezigheid van seleendeeltjes worden aangetoond. Deze deeltjes waren zeer klein, $\pm 20 \mu$ straal, en hadden een blauwgroene kleur.

Op dezelfde manier werden boraxglazen gemaakt, die colloïd seleen als kleurstof bevatten.

Eigenschappen der hydrosolen.

De solen, zooals die volgens verschillende methoden verkregen worden, vertoonen groot onderscheid in dispersiteitsgraad.

Deeltjes
grootte. Dit blijkt direct bij ultramicroscopisch onderzoek. De solen, bereid door ontleding van natriumselenosulfaat, zijn geheel amicroscopisch, wanneer de uitgangsstoffen in zeer kleine concentratie gemengd worden.

Bij ontleding van meer geconcentreerde solen ontstaan steeds meer groote deeltjes.

Door reductie van verdunde SeO_2 -oplossingen met hydrazine ontstaan solen met een zeer fraai ultramicroscopisch beeld van heldergroene deeltjes op een donkeren achtergrond.

Zijn de SeO_2 -oplossingen meer geconcentreerd, dan zijn de gevormde deeltjes grooter en hebben dan een gele of roode kleur.

Ook bij de reactie tusschen zwaveldioxyde en seleendioxyde ontstaan, afhankelijk van de beginconcentraties, solen die sterk in deeltjesgrootte variëren.

In één praeparaat wijken de deeltjes onderling niet sterk in grootte af; bijna steeds hebben ze gelijke kleur en beweeglijkheid. De onderlinge afwijkingen zijn het grootst bij de solen, die verkregen zijn door ontleding van het natriumselenosulfaat.

Daarentegen kan men door reductie van SeO_2 met hydrazine solen bereiden, die uit onderling geheel gelijke deeltjes bestaan.

Bij een dergelijk monodispers sol kan op verschillende manieren de grootte der deeltjes bepaald worden. Ten eerste kan men, bij bekende totaal concentratie van het seleen, het aantal deeltjes in een bepaald volume tellen, en zoo door deeling het gewicht van één deeltje bepalen.

Men kan ook de snelheid meten, waarmede het bezinken der deeltjes plaats heeft, en aannemende, dat deze bolvormig zijn, uit de bekende formule van STOKES, de straal (a) berekenen.

De proef kan zoo worden ingericht, dat een buis, waartegen een reep millimeterpapier geplakt is, met sol gevuld wordt. Laat men nu alles rustig staan, dan vormt zich boven in de buis een laag heldere vloeistof, die scherp van de bezinkende deeltjes te onderscheiden is. Men behoeft nu slechts de daling van dit grensvlak in een bepaalden tijd af te lezen.

Als voorbeeld kunnen de volgende waarnemingen dienen, beide verricht aan solen, die verkregen zijn door reductie met hydrazine.

	I	II
a (uit valsnelheid)	0.59×10^{-5}	0.64×10^{-5}
a (door telling)	0.63×10^{-5}	0.72×10^{-5}

De uitkomsten stemmen overeen in orde van grootte. Bizonderer nauwkeurigheid kan men bij deze methode niet verwachten.

Door WESTGREN ¹⁾ is een onderzoek gedaan, dat ten doel had de nauwkeurige bepaling van het getal van AVOGRADO. Hierbij is ook een seleensol onderzocht, waarvan de deeltjesgrootte door directe telling bepaald werd. Door ultramicroscopische waarneming werd verder de valsnelheid van de deeltjes bepaald, en de diffusiecoëfficiënt, een grootheid, die eveneens nauw met de afmetingen der deeltjes samenhangt.

Tevens werd aangetoond, dat voor het gebruikte seleensol de formule van STOKES zeer goed voldoet.

Van een eenmaal gevormd sol kan men nu de deeltjes naar willekeur vergrooten door opnieuw de uitgangsstoffen aan het sol toe te voegen, dus op dezelfde manier als door ZSIGMONDY ²⁾ het eerst bij het goudsol is toegepast. Het seleen dat nu gevormd wordt, slaat geheel op de reeds aanwezige deeltjes neer, zoodat het aantal (ν_0) per cc. daarvan onveranderd blijft.

Dit is afgeleid uit de volgende waarnemingen:

¹⁾ A. WESTGREN, Inaugural Dissertation, Uppsala (1915).

²⁾ R. ZSIGMONDY, Z. f. physik. Chem. 56. 65—76 (1906).

I. Een mengsel van 90 cc. water

5 cc. SeO_2 (0,1 mol per L.)

5 cc. hydrazine (1,5 mol per L.)

werden tot 80° verhit. Het gevormde sol bevatte per cc. 28×10^{10} deeltjes. Hiervan werden nu 85 cc. met 5 cc. SeO_2 oplossing en 5 cc. hydrazine opnieuw verwarmd.

Vóór de reductie bevatte dit mengsel

$$28 \times 10^{10} \times \frac{85}{95} = 25 \times 10^{10} \text{ deeltjes.}$$

Na de verwarming werd gevonden

$$\nu_0 = 26 \times 10^{10}.$$

Terwijl dus de hoeveelheid seleen verdubbeld is, blijft het deeltjesaantal hetzelfde.

II. 50 cc. van een sol, verkregen door toevoeging van 5 cc. seleendioxyde (0.1 mol per L.) aan een mengsel van 90 cc. gedistilleerd water en 5 cc. hydrazine (1.5 mol per L.) dat op 100° was verwarmd, werden verdund tot 200 cc. Gevonden werd: $\nu_0 = 34 \times 10^9$.

Aan een ander deel werd 5 cc. SeO_2 (0.1 mol per L.) toegevoegd, en nadat de reactie was afgelopen, werd eveneens tot 200 cc. verdund.

Voor ν_0 werd gevonden 31.5×10^9 .

Het aantal deeltjes per cc. is dus practisch hetzelfde gebleven hoewel de totale Se-concentratie in het tweede geval driemaal grooter was.

De kleine vermindering is waarschijnlijk toe te schrijven aan een geringe uitvlokking tengevolge van de verwarming bij de tweede reductie.

III. Ook uit de bezinkingssnelheid kan het aangroeien der deeltjes worden bewezen.

Bij deze proef werden drie solen onderzocht, namelijk de twee, die bij de vorige proefneming zijn beschreven en een derde, dat verkregen was door aan 50 cc. van het oorspronkelijk sol toe te voegen 2.5 cc. SeO_2 (0.1 mol per L.), te verwarmen op 100° en vervolgens te verdunnen tot 200 cc.

	I	II	III
Totaal Se-concentratie in mg. per cc.	0.1	0.2	0.3
a (gevonden door uittellen)	0.55×10^{-5}	—	0.81×10^{-5}
a. (uit de valsnelheid berekend)	0.46×10^{-5}	0.56×10^{-5}	0.68×10^{-5}
a. (berekend uit aantal toegevoegde kiemen)	0.55×10^{-5}	0.68×10^{-5}	0.79×10^{-5}

IV. Wanneer werkelijk alle seleen op reeds aanwezige kiemen neerslaat, moet het onverschillig zijn of men een sol verdunt vóór of na dat men het aangroeien doet plaats hebben.

Een sol verkregen door reductie van 5 cc. SeO_2 (0.1 mol. p. L.) in 80 cc. water met 5 cc. hydrazine (1.5 mol per L.) werd tot 100 cc. verdund, en in twee gelijke deelen verdeeld.

Aan de eerste portie werd na verwarming op 80° toegevoegd 3 cc. SeO_2 (0.1 mol per L.) en 5 cc. hydrazine (1.5 mol per L.), en na afloop der reductie verdund tot 100 cc.

De tweede helft werd verdund tot 94 cc, daarna verwarmd, en dezelfde hoeveelheden seleendioxyde en hydrazine toegevoegd.

Wanneer nu inderdaad al het nieuw gevormde seleen op de aanwezige deeltjes wordt afgezet, moeten beide solen eenzelfde aantal deeltjes per cc. bevatten.

Voor het eerste sol werd gevonden:

$$\nu_0 = 6.8 \times 10^9$$

voor het tweede:

$$\nu_0 = 8.7 \times 10^9$$

Blijkbaar zijn dus in het meer verdunde sol nieuwe kiemen gevormd tot een bedrag van 20 % van het oorspronkelijk aantal.

Wel moet echter het grootste deel van het nieuw gevormde seleen op de aanwezige kiemen zijn neergeslagen, zooals ook bleek uit de veranderde kleur van het sol, en de grootere snelheid, waarmede het uitzinken plaats had.

Kleur. De kleur der seleensolen hangt nauw met de dispersiteitsgraad samen. Terwijl de hoog-disperse solen geelrood zijn in

opvallend en geel in doorvallend licht, veranderen deze kleuren, bij toenemende deeltjesgrootte, in bloedrood in opvallend en blauwpaars of blauw, bij zeer grove solen ook wel groen, in doorvallend licht.

Deze kleursveranderingen gaan gepaard met een toenemende troebeling, wanneer men het sol bij opvallend licht beziet. Door GUTBIER en HEINRICH ¹⁾ wordt een zwart, waarschijnlijk zeer grof, sol beschreven.

Eenzelfde sol kan deze kleuren achtereenvolgens aannemen, wanneer men door toevoeging van nieuwe uitgangsstoffen de deeltjes laat aangroeien, doch ook wanneer men de deeltjesvergrooting bewerkt door electrolyttoevoeging.

Licht-absorptie. SVEDBERG ²⁾ heeft de verandering van de lichtabsorptie in het laatste geval nagegaan. Bij een bepaalde deeltjesgrootte trad een maximum op; met toenemende dispersiteitsgraad naderde vanaf dit punt de absorptie steeds meer tot die van een moleculaire seleenoplossing.

Spectrum. Het absorptiespectrum is onderzocht door SVEDBERG en PILHBLAD ³⁾. Ook dit gaat volgens deze onderzoekers continu over in dat van een moleculaire seleenoplossing, wanneer steeds fijnere solen worden onderzocht. Ook FENAROLI ⁴⁾ heeft het spectrum van het seleenol bestudeerd.

Viscositeit. De viscositeit is onderzocht door POCHETTINO ⁵⁾ die voor deze grootheid een waarde vond, die niet merkbaar van die van water verschilde.

Seleenmodificatie. Welke modificatie van seleen in de solen aanwezig is, is niet bekend. Slaat men het door middel van electrolyten neer, dan heeft het een oranje tot paarse kleur, al naar de oorspronkelijke tint van het sol.

Uit geconcentreerde solen (door middel van hydrazine gereduceerd) slaat seleen spontaan in een zwarten, samenhangenden

¹⁾ A. GUTBIER en FR. HEINRICH, Koll. Beih. 4. 413-457 (1913).

²⁾ THE SVEDBERG, Koll. Zeitschr. 5. 318-325 (1909).

³⁾ THE SVEDBERG en N. PIHLBLAD, Z. f. physik. Chem. 74. 513-536 (1910).

⁴⁾ B. FENAROLI, Chem. Zeitung. 36. 1150 (1912).

⁵⁾ A. POCHETTINO, Atti Accad. R. Lincei [5] 18. II. 544-591 (1910).

vorm neer; een dergelijk neerslag ontstaat, wanneer men solen aan het zonlicht blootstelt.

CHOLODNY ¹⁾ bepaalde het soortelijk gewicht en vond hiervoor een waarde, die het meest overeenkwam met die van amorph seleen.

Lading. BILTZ ²⁾ onderzocht de lading van een volgens SCHULZE bereid seleensol. Deze bleek negatief te zijn. Eigen waarnemingen leerden dat ook de volgens andere methoden verkregen solen negatief geladen zijn.

MEYER geeft aan ³⁾, dat het, door ontleding van natrium-seleno-sulfaat gevormde sol, positief geladen zou zijn.

De voornaamste argumenten hiervoor zijn:

1°. In filtreerpapier stijgt het sol niet op, in tegenstelling met het door reductie met hydrazine verkregene.

2°. het verkregen zure sol wordt door het hydrazine-houdende alkalische sol, ook na *gedeeltelijke* verwijdering der electrolyten uit beiden, uitgevlokt.

De eerste waarneming is al zeer weinig bewijskrachtig. Bij het opstijgen in filtreerpapier treden zeer licht storingen op.

Dat bij vermengen van de twee solen werkelijk uitvlokken van tegengestelde geladen deeltjes plaats heeft is lang niet zeker, aangezien de electrolyten slechts gedeeltelijk waren verwijderd.

Leest men MEYERS verhandeling nauwkeurig na, dan blijken de overige waarnemingen juist het tegenovergestelde te bewijzen van wat de schrijver wil aantoonen; wanneer de beschreven proeven juist zijn, dan zou daaruit de conclusie moeten worden getrokken, dat de alkalische solen positief, de zure daarentegen negatief geladen zijn, wat uitermate onwaarschijnlijk is.

Om de kwestie op te lossen hebben wij van beide solen de kataphoresis bepaald; de deeltjes gingen in beide gevallen naar de anode, en waren dus beide negatief geladen.

¹⁾ P. CHOLODNY, J. russ. physik. chem. Ges. 38. Physik. Teil. 127—148, (1906). C. B. II. 1471 (1906).

²⁾ W. BILTZ, B. B. 37. 1095—1096 (1904).

³⁾ JULIUS MEYER, Z. f. Electro-chem. 25. 80—82 (1918).

Wij hebben vervolgens de inwerking van electrolyten op beide solen nagegaan, en overeenstemming gevonden, met wat bij een negatieve lading der deeltjes kon worden verwacht, doch tegenspraak met MEYERS resultaten.

Bevriezen. Een met hydrazine gereduceerd sol, dat door dialyse gezuiverd was, kon zonder uit te vlokken tot bevrozing worden gebracht.¹⁾ Bij het ontdooien werd opnieuw een sol gevormd.

Indampen. Volgens GUTBIER²⁾ kunnen goed gereinigde solen in een exsiccator worden ingedampt tot een vast hydrosol, dat in water weer gedeeltelijk colloïd oplost.

Lichtgevoeligheid. Aan het licht blootgesteld, ondergaan de solen een verandering, waarbij zwarte vlokken ontstaan.

Een uur vol zonlicht veroorzaakte volledige uitvloking.

Werking van electrolyten. Voegt men electrolyten toe, dan heeft eerst de reeds genoemde kleursverandering plaats. Zichtbare vlokken vormen zich eerst, wanneer de grootere deeltjes op den bodem van het vat bezonken zijn, en zich daar vereenigen.

Al naar mate meer electrolyt wordt toegevoegd, treedt de kleuromslag sneller op en wel verandert de tijd, waarin gelijke stadia van uitvloking bereikt worden, geleidelijk met de electrolytconcentratie. De bestudeering van het uitvlokkingsproces door middel van grenswaarde-bepalingen wordt daardoor zeer bemoeilijkt: het is echter duidelijk, dat deze omstandigheid voor een ultramicroscopisch onderzoek der uitvlokkingskinetiek zeer groote voordeelen aanbiedt.

Het gevormde neerslag is zeer weinig volumineus. Blijkbaar zijn dus de deeltjes niet of zeer weinig gehydrateerd, wat in overeenstemming is met het feit, dat de viscositeit niet merkbaar verschilt van die van zuiver water; verder zou in geval van sterke hydratatie de deeltjesradius, bij berekening met behulp van de formule van STOKES uit de bezinkingssnelheid, of uit de diffusiecoëfficiënt, zooals door WESTGREN is gedaan,

¹⁾ A. GUTBIER en F. FLURY, B. B. 41. 4259—4260 (1909).

²⁾ A. GUTBIER, Z. f. anorg. Chem. 32. 106—107 (1902).

veel grooter moeten blijken dan bij berekening uit de bekende totaalconcentratie en het aantal deeltjes.

Iets geheel anders heeft plaats, wanneer aan de alkalische solen volgens J. MEYER of GUTBIER zouten van Al, Th, Fe etc. worden toegevoegd. Er treedt nu geen kleuromslag op, maar er ontstaan terstond groote, geelroode vlokken.

Blijkbaar heeft hier een uitvlokking plaats door uit de toegevoegde zouten gevormde hydroxyden. De juistheid van deze onderstelling blijkt uit de oplosbaarheid van de gevormde vlokken in verdunde zuren, onder vorming van een colloïde seleenoplossing, die echter terstond op de normale wijze uitvlokt.

Geheel dezelfde verschijnselen zijn bij het goudsol waargenomen, namelijk uitvlokking door de overeenkomstige ionen, wanneer zouten van Al, Th etc. worden toegevoegd aan zure goudsolen, maar praecipitatie door de overeenkomstige hydroxyden in alkalisch milieu.¹⁾

Reeds SCHULZE²⁾ merkte op, dat de uitvlokkende werking van verschillende electrolyten zeer sterk afhankelijk is van de waardigheid van de kationen, zooals bij een negatief sol te verwachten is.

Omkeer-
baarheid.

Meermalen vindt men aangegeven, dat het seleenol reversibel zou zijn. Zeker geldt dit niet voor de uitvlokking door toegevoegde electrolyten. Deze is steeds irreversibel; noch door verdunning van het sol met water, noch door uitwassen van het neerslag zijn eenmaal vereenigde deeltjes weer in hun oorspronkelijken toestand terug te brengen.

Hierop is echter één uitzondering. Wanneer men bijeenvoegt verwarmde, geconcentreerde oplossingen van zwavelig-zuur en seleendioxyde, ontstaat een geelrood sol, dat echter zeer spoedig troebel wordt, en waarbij tenslotte alle seleen in fijne vlokken neerslaat. Door verdunning met water gaat dit neerslag weer geheel in colloïde oplossing.

Hetzelfde verschijnsel doet zich nu, volgens GUTBIER,³⁾ hoe-

¹⁾ H. R. KRUYT en Mej. H. G. ADRIANI, Versl. Kon. Ak. van Wetensch. 30 Nov. 1918.

²⁾ H. SCHULZE, (l. c.)

³⁾ A. GUTBIER en FR. HEINRICH, Koll. Beih. 4. 413—457 (1913).

wel minder sterk, voor bij de neerslagen, die ontstaan door reductie van seleendioxyde met natriumhyposulfiet ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), en in zeer geringe mate ook, wanneer zouten van zwavelig-zuur als reductiemiddel worden gebruikt. Volgens denzelfden onderzoeker is echter een neerslag, door reductie met hydrazine ontstaan, geheel irreversibel.

Wij hebben deze laatste proeven herhaald en evenmin eenig spoor van reversibiliteit gevonden.

Gedrag t. o. v. andere solen. Het gedrag ten opzichte van andere solen is door BILTZ ¹⁾ onderzocht. Negatieve solen hadden geen invloed. Toevoëging van positief geladen solen had bij zekere concentraties uitvlokking tengevolge.

Beschut-tende werking. Toevoëging van sommige colloïden als gelatine, Arabische gom etc. aan het alkalische seleensol gaat de uitvlokking door electrolyten tegen. Van deze beschermende werking wordt gebruik gemaakt voor de bereiding van stabiele, zeer geconcentreerde seleensolen ²⁾.

Verdeeling over twee media. REINDERS ³⁾ voegde aan een sol, bereid uit SeO_2 door reductie met zwaveldioxyde, vloeistoffen toe, die zich niet met water mengden, en ging na hoe het seleen zich over beide media verdeelde. BILTZ ⁴⁾ kon waarnemen, dat een wollen draad in zuur seleensol geel gekleurd werd.

Gebruik van colloïd seleen. Colloïde seleenoplossingen vonden soms toepassing in de geneeskunde; o.a. zijn zij wel gebruikt als middel ter bestrijding van tumoren ⁴⁾.

Uit dit korte overzicht blijkt wel, dat het colloïde seleen groote overeenkomst vertoont met de typische metaalsolen. Het seleensol is een echt suspensoid.

Op grond van de groote chemische overeenkomst tusschen zwavel en seleen zou men misschien eenige gelijkenis ook tusschen de colloïde oplossingen van deze elementen verwachten. De eenige eigenschap, die nog herinnert aan het

¹⁾ W. BILTZ, B.B. 37. 1095—1196 (1904).

²⁾ REINDERS, Chem. Weekblad 10. 700—709 (1913) Koll. Zeitschr. 13. 235—241 (1913).

³⁾ W. BILTZ, Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen. 1—15 (1904).

⁴⁾ Tijdschrift voor Geneeskunde. [2] 50. II 244 (1914).

zwavelsol, zooals dat verkregen wordt door inwerking van H_2S op SO_2 -oplossing, of door ontleding van natriumthiosulfaat door zuren, is de bovengenoemde reversibiliteit. In dit opzicht vormt het seleensol een overgang tusschen de typische metaalsolen, die geheel irreversibel zijn, en het zwavelsol waarvan juist de reversibiliteit der electrolytuitvloeking zulk een kenmerkende eigenschap ¹⁾ is.

Nu zijn er ook colloïde zwaveloplossingen bekend, die volkomen irreversibel zijn. Een dergelijk sol wordt verkregen door een weinig zwavel op te lossen in hydrazinehydraat en het mengsel uit te gieten in veel water.

Wat bereidingswijze betreft, is dit sol volkomen analoog aan het seleensol, dat door J. MEYER bereid werd; reeds vroeger werd opgemerkt, dat ook dit laatste volkomen irreversibel is.

Voor een meer nauwkeurige vergelijking zijn echter de eigenschappen van het alkalische zwavelsol nog veel te weinig bekend; wij hebben nog getracht, deze wat nader te leeren kennen, maar de proefnemingen zijn gestaakt, daar wij er niet in konden slagen een eenigszins stabiel sol te verkrijgen.

Eigenschappen der solen waarin het dispersiemiddel niet water is.

Van de eigenschappen van deze solen is uiterst weinig bekend. POCHETTINO ²⁾ geeft op, dat de lading van het seleen positief of negatief is al naar het gebruikte dispersiemiddel. De kleur wordt beschreven als geelrood of rood, soms met metallischen glans ³⁾.

De stabiliteit is meestal niet zeer groot. POCHETTINO ¹⁾ constateerde een versneld te gronde gaan bij belichting. Het afgescheiden seleen was hierbij zwart, evenals bij de waterige solen werd opgemerkt.

FENAROLI ⁴⁾ heeft verder het absorptiespectrum van een hydrosol vergeleken met dat van seleen, gedispergeerd in natrium-calciumsilicaatglas, en hierbij groote overeenkomst tusschen beide gevonden.

¹⁾ SVEN ODEN, Inaugural Dissertation Uppsala. (1913).

²⁾ l.c. ³⁾ l.c. ⁴⁾ l.c.

HOOFDSTUK III.

Theorie van de uitvlokkingsnelheid.

Uit de voorstelling, dat een colloide oplossing haar stabiliteit dankt aan een electrische lading der deeltjes en uitvlokt, zoodra door een of anderen invloed die lading is opgeheven, volgt, dat zich bij de uitvlokkings twee gevallen kunnen voordoen.

In de eerste plaats kan de lading geheel zijn opgeheven. De capillaire krachten, die bij de nadering der deeltjes tot elkaar een vereeniging trachten te bewerken, kunnen zich nu onbelemmerd doen gelden. De snelheid, waarmede het proces van de uitvlokkings zich voltrekt, zal dan een maximum zijn, en men spreekt daarom in dit geval van „snelle” uitvlokkings.

Ten tweede kunnen van de oorspronkelijk aanwezige ladingen nog resten over zijn. Deze restladingen zullen tot gevolg hebben, dat tusschen de deeltjes van het sol afstootende werkingen optreden, die de krachten van capillairen aard geheel of gedeeltelijk kunnen compenseeren.

Onder overigens gelijke omstandigheden zal dus de uitvlokkings minder snel plaats vinden dan in het eerste geval, vandaar de uitdrukking „langzame” uitvlokkings.

Snelle uitvlokkings kan men bewerken door bijv. aan een sol toe te voegen een groote hoeveelheid van een electrolyt. Ze is daardoor gekenmerkt, dat meerdere electrolyttoevoeging in 't algemeen geen verdere verandering van de uitvlokkingssnelheid ten gevolge heeft. In enkele gevallen, wanneer men te doen heeft met zeer sterk electro-capillair-actieve ionen kan het gebeuren, dat door verdere electrolyttoevoeging de deeltjes

opnieuw een elektrische lading krijgen, waarvan het teeken tegengesteld is aan dat van de oorspronkelijke lading.

Langzame uitvlokking heeft daarentegen plaats, wanneer de uitvlokkende electrolyt toegevoegd is in een concentratie, niet groot genoeg om de elektrische lading der deeltjes geheel op te heffen; maar ook het bovengenoemde geval, waar het sol opnieuw een lading krijgt met tegengesteld teeken, moet tot de langzame uitvlokking gerekend worden.

De snelheid van de langzame uitvlokking zal afhankelijk zijn van de concentratie van de toegevoegde electrolyt: immers, met de electrolytconcentratie verandert de lading der deeltjes, zooals blijkt uit waarnemingen van de snelheid, waarmee de deeltjes zich in een elektrisch veld bewegen.

Het is duidelijk, dat de snelle uitvlokking een veel minder gecompliceerd proces is dan de langzame.

De theorie van de uitvlokkingssnelheid is dan ook het volledigst uitgewerkt voor het geval, dat de ladingen geheel zijn opgeheven. Een uiteenzetting van deze theorie is reeds door VON SMOLUCHOWSKY gegeven ¹⁾ en hieraan is toegevoegd een uitvoerige kritiek van de onderzoekingen, waaraan de uitkomsten zouden kunnen worden getoetst, zoodat hier met een beknopt overzicht kan worden volstaan.

Om een exacte berekening te kunnen doorvoeren neemt VON SMOLUCHOWSKY aan, dat het sol voldoet aan drie voorwaarden:

1) De colloïde deeltjes zijn bolvormig en van dezelfde grootte.

2) Vereeniging van twee deeltjes wordt veroorzaakt door aantrekkende krachten van capillaire aard, zoodra door de Brownsche beweging de afstand tusschen beide voldoende klein is geworden. Om een mathematische behandeling mogelijk te maken, worden deze aantrekkende krachten voorgesteld als een aantrekkingssfeer om ieder deeltje. Vereeniging zal dan optreden, zoodra de middelpunten der deeltjes elkaar tot op een afstand R zijn genaderd.

¹⁾ Z. f. physik. Chem. 92. 129—169 (1918). Physik. Zeitschr. 17. 557—571, 583—599 (1916).

3) Heeft eenmaal vereeniging plaats gehad, dan is deze ook van blijvenden aard. De theorie geldt dus alleen voor de irreversibele solen.

Men denkt zich een willekeurig deeltje op één punt stilstaande en berekent het aantal M der deeltjes, die na den tijd t door de diffusie met hun middelpunten in de aantrekkingspheer gekomen zijn. Eenmaal in die sfeer worden de deeltjes voorgoed vastgehouden, zoodat in de onmiddellijke nabijheid van het beschouwde deeltje een concentratie nul heerscht. De gezochte hoeveelheid M wordt dus gevonden uit de diffusievergelijking, die voor het beschouwde bolvormige systeem de vorm aanneemt:

$$\frac{\partial (cr)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (cr)}{\partial r^2}.$$

Deze vergelijking is oplosbaar, wanneer nog twee voorwaarden gegeven zijn; hier zijn dit nu de grensconditie

$$c = 0, \text{ voor } r = R$$

en de beginconditie

$$c = C, \text{ voor } r > R.$$

Hierbij is: r = afstand van het middelpunt van het vastgehouden deeltje,

c = concentratie,

C = beginconcentratie,

D = diffusiecoëfficiënt.

De oplossing is:

$$M = 4 \pi D R c \left[t + \frac{2 R \sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right].$$

Het tweede lid van de vergelijking wordt verwaarloosd; alleen voor zeer kleine tijden, dus in het allereerste begin van het proces, zou deze verwaarloozing een merkbare fout kunnen geven. Vervangen we nu c door c_0 , dan is dus:

$$M = 4 \pi D R c_0 t. \quad (1)$$

In twee opzichten moet de berekening nog worden verbeterd.

1^o. Het als adsorptiekern beschouwde deeltje staat in werkelijkheid niet stil, maar voert eveneens een Brownsche beweging uit.

De relatieve beweging ten opzichte van een tweede deeltje

wordt door eenzelfde formule weergegeven als de werkelijke; alleen moet de diffusiecoëfficiënt worden vervangen door de relatieve diffusiecoëfficiënt $D_{a,b}$, gelijk aan de som van D_a en D_b , de werkelijke diffusiecoëfficiënten van de twee deeltjes.

2°. Bovendien werkt ieder deeltje als adsorptiekern, zoodat ook op grooten afstand ν_0 niet constant blijft, en dus moet worden vervangen door ν_1 , het aantal enkelvoudige deeltjes dat op den tijd t nog over is. Ten slotte vereenigen zich niet alleen enkelvoudige deeltjes onderling, maar ook meervoudige met enkelvoudige, en meervoudige onderling.

Op het moment t verandert dus het aantal enkelvoudige deeltjes met een bedrag

$$- 4 \pi D_{1,1} R_{1,1} \nu_1^2,$$

doordat enkelvoudige deeltjes zich vereenigen met enkelvoudige, doch bovendien met een bedrag

$$- 4 \pi D_{1,2} R_{1,2} \nu_1 \nu_2,$$

doordat enkelvoudige deeltjes zich met dubbele vereenigen etc.

$R_{1,2}$ stelt voor de afstand, waarop een enkelvoudig en een dubbel deeltje moeten komen, opdat vereeniging plaats heeft; deze zal gelijk zijn aan het gemiddelde van R_1 en R_2 .

Voor de totale verandering van het aantal enkelvoudige deeltjes geldt dus:

$$\frac{1}{4 \pi} \frac{\partial \nu_1}{\partial t} = - D_{1,1} R_{1,1} \nu_1^2 - D_{1,2} R_{1,2} \nu_1 \nu_2 \dots \dots (2)$$

en op dezelfde manier voor die van het aantal dubbele deeltjes

$$\frac{1}{4 \pi} \frac{\partial \nu_2}{\partial t} = D_{1,1} R_{1,1} \nu_1^2 - D_{1,2} R_{1,2} \nu_1 \nu_2 - D_{2,2} R_{2,2} \nu_2^2 \dots \dots$$

Een moeilijkheid is nu, dat de meervoudige deeltjes geen bolvorm meer bezitten. Was dit wel het geval, dan zouden de diffusiecoëfficiënten omgekeerd evenredig zijn met de stralen, en zou, in de onderstelling, dat de radiën der werkingsspheren evenredig zijn aan de stralen der deeltjes, gelden:

$$\begin{aligned} D_{i,k} R_{i,k} &= (D_i + D_k) \frac{R_i + R_k}{2} = \frac{D R}{2} \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k} \right) (R_i + R_k) = \\ &= \frac{D R (R_i + R_k)^2}{2 R_i R_k} \end{aligned}$$

en voor gelijke stralen $R_i = R_k$

$$D_{i,k} R_{i,k} = 2 D R. \quad (3)$$

Deze laatste betrekking wordt nu, om de verdere berekening mogelijk te maken, als algemeen geldig aangenomen, zoodat tenslotte een stelsel partieele differentiaalvergelijkingen van het type

$$\frac{1}{8 \pi D R} \frac{\partial \nu_1}{\partial t} = - \nu_1^2 - \nu_1 \nu_2 - \nu_1 \nu_3 \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{1}{8 \pi D R} \frac{\partial \nu_2}{\partial t} = \nu_1 \nu_2 - \nu_2^2 - \nu_2 \nu_3 \dots \dots \dots$$

etc. verkregen wordt.

Deze leveren dan bij integratie een stel vergelijkingen

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{\left(1 + \frac{t}{T}\right)^2} \quad (5a)$$

$$\nu_2 = \frac{\nu_0 \beta t}{\left(1 + \frac{t}{T}\right)^3} \quad (5b)$$

$$\Sigma \nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad (5)$$

waarin is:

$$\Sigma \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3$$

$$\beta = 4 \pi D R$$

$$T = \frac{1}{4 \pi D R \nu_0}, \quad (6)$$

die ons dus in staat stellen het aantal enkelvoudige, dubbele etc. en ook het totale aantal deeltjes ($\Sigma \nu$) na verloop van een bepaalden tijd t te berekenen.

De constante T stelt voor den tijd, waarin het oorspronkelijk deeltjesaantal tot op de helft is verminderd.

Voeren wij voor D de betrekking

$$D = \frac{H \Theta}{N} \frac{1}{6 \pi \eta a} \quad (7)$$

in, dan krijgt men

$$T = \frac{3 N}{2 H} \cdot \frac{\eta}{R \Theta} \cdot \frac{a}{\nu_0} \quad (8)$$

η = abs. viscositeit.

N = getal van Avogadro.

Θ = absolute temperatuur.

H = gasconstante.

Uit deze uitkomst kunnen we de volgende conclusies trekken:

1) De halveeringstijd is omgekeerd evenredig aan de sol-concentratie.

2) De temperatuurinvloed zal gering zijn, omdat de temperatuurcoëfficiënt van R vermoedelijk klein is.

Daar R nauw samenhangt met de oppervlaktespanning, zullen de temperatuur-coëfficiënten van deze twee grootheden wel van dezelfde orde zijn.

Het quotiënt $\frac{\eta}{R \Theta}$ zal dus waarschijnlijk niet sterker door temperatuursverhoging worden veranderd dan de viscositeit. Een invloed van de temperatuur, zooals bij een gewone chemische reactie, is hier niet te verwachten.

3) De grootte der deeltjes heeft geen invloed, aangezien bij de berekening ondersteld is, dat de straal der attractiesfeer met de straal van een deeltje evenredig zou zijn. Het quotiënt $\frac{R}{a}$ zal dus gelijk blijven voor verschillende waarden van a .

Volgens de definitie van R kan $\frac{R}{a}$ nooit kleiner dan 2 worden, welke waarde bereikt wordt in het geval, dat aantrekking eerst plaats heeft bij directe aanraking van twee deeltjes.

Wordt gevonden $\frac{R}{a} < 2$, dan zou dit aantoonen, dat tusschen de deeltjes afstootende krachten werkzaam zijn, wat zou kunnen wijzen op een niet volkomen ontlading. Is de theorie dus juist, dan geeft een waarde van $\frac{R}{a}$, kleiner dan 2, aan, dat wij met niet geheel ontladen deeltjes, dus niet met snelle uitvloeking in engeren zin te doen hebben.

VON SMOLUCHOWSKY meent nu de voor de snelle uitvlokking verkregen resultaten te kunnen uitbreiden voor het geval van langzame uitvlokking, door aan te nemen, dat de overgebleven elektrische ladingen een zoodanigen invloed hebben, dat van alle botsingen tusschen de deeltjes slechts een bepaalde fractie tot vereeniging voert.

Voor de hoeveelheid, die in een bepaalden tijd op één deeltje neerslaat geldt nu inplaats van formule 1 de betrekking

$$M = 4 \pi \varepsilon D R \nu_0 \quad (9)$$

en alle gevonden formules blijven gelden, indien men slechts

T vervangt door de $\frac{T}{\varepsilon}$.

$$\text{De betrekking 5 neemt dus de vorm aan: } \Sigma v = \frac{\nu_0}{1 + \varepsilon \frac{t}{T}} \quad (10)$$

Hierin is ε een functie van de electrolytconcentratie. Wanneer men dus voor verschillende electrolytconcentraties de gevonden Σv waarden als abcissen uitzet, met ν_0 als eenheid, en als ordinaten de tijden, uitgedrukt met de gevonden halveeringstijden als eenheid, dan moeten alle zoo verkregen curven samenvallen.

Als bezwaar tegen die redeneering is aan te voeren, dat, wanneer ε sterk van 1 gaat afwijken, niet meer voldaan is aan den eisch, dat aan de oppervlakte van een deeltje steeds de concentratie nul heerscht. De grensconditie $c=0$, blijft dus niet meer gelden, maar zou moeten worden vervangen door een conditie

$$\bar{c} = \alpha C, \text{ waarin } \alpha < 1 \quad (\text{zie pag. 20})$$

Hierdoor zal de oplossing der diffusievergelijking een geheel andere gedaante aannemen. Voorloopige berekeningen van ORNSTEIN en BURGER hebben dan ook aangetoond, dat op deze manier een geheel andere uitkomst wordt verkregen. Het behoeft dus niet te verwonderen, als de kinetiek van de langzame uitvlokking geheel anders blijkt te zijn, dan de afleiding van VON SMOLUCHOWSKY zou doen verwachten.

Van de onderzoekingen, die geschikt zijn voor een toetsing van de theorie, zijn er twee, die betrekking hebben op de

snelle uitvloeking, n.l. een onderzoek van ZSIGMONDY ¹⁾ en een van WESTGREN en REITSTÖTTER ²⁾.

ZSIGMONDY voegde aan een helderrood goudsol stijgende hoeveelheden electrolyt (Sr Cl_2) toe, en bepaalde den tijd, waarna de kleur was omgeslagen in blauw. Deze tijd daalde eerst met toenemende electrolytconcentratie zeer snel, om vanaf een zeker gehalte aan Sr Cl_2 constant te worden. Hiermede was dus het gebied van de snelle uitvloeking bereikt.

Op verschillende tijden na de electrolyttoevoeging werd nu door uittellen van een bekend volume bepaald, hoeveel enkelvoudige deeltjes nog waren overgebleven. Door hun geelgroene tint waren deze „primaire” deeltjes ultramicroscopisch duidelijk te onderscheiden van de gele of roode meervoudige deeltjes.

Uit de gevonden ν_1 waarden wordt volgens form. 5a de constante β ($= \frac{1}{\nu_0 T}$) berekend.

De waarden vertoonen een geringe toename met den tijd. Opvallend is, dat de eerste getallen steeds veel te hoog zijn; dit kan niet veroorzaakt zijn door toevallige proeffouten, daar te lage waarden van β waarschijnlijker zijn. Voor $\frac{R}{a}$ wordt gevonden een waarde, die schommelt tusschen 2 en 3.

Ook het onderzoek van WESTGREN en REITSTÖTTER is aan een goudsol verricht. Deze onderzoekers bepaalden niet ν_1 , maar $\sum \nu$, dus het totaal aantal deeltjes dat na een zekeren tijd aanwezig is.

Ook hier komen weer vrijwel constante β waarden voor den dag, ook weer met een geringe daling, als het aantal deeltjes sterk is verminderd.

De waarde van $\frac{R}{a}$ wijkt weinig van 2 af. De onderzoekers trekken de conclusie, dat de deeltjes elkaar eerst aantrekken, wanneer ze elkaar genaderd zijn op een afstand, die slechts weinig grooter is dan die, waarbij de deeltjes elkaar aanraken.

¹⁾ R. ZSIGMONDY, Z. f. physik. Chem. 92. 600—640 (1918).

²⁾ A. WESTGREN en J. REITSTÖTTER, Z. f. physik. Chem. 92. 750—762 (1918).

Reeds vóór von SMOLUCHOWSKY zijn theorie had opgesteld, hadden eenige onderzoekers zich met de kinetika van de langzame uitvlokking bezig gehouden.

De meest eenvoudige methode, die door directe telling van het deeltjesaantal, was gevolgd door GALECKI ¹⁾. Het door hem gebruikte goudsol bevatte echter een zekere hoeveelheid amicronen. Daar deze gedurende het uitvlokken zich vereenigen tot grootere, zichtbare complexen, vindt GALECKI eerst een stijging van het deeltjesaantal. Voor een nauwkeurige toetsing zijn de verkregen waarden daardoor niet geschikt.

PAINE ²⁾ onderzocht de langzame uitvlokking van een CuO-sol door te bepalen hoeveel CuO na een bepaalden tijd was neergeslagen.

Door FREUNDLICH en ISHIZAKA ³⁾ is nagegaan de verandering die de viscositeit van een Al_2O_3 -sol ondergaat na toevoeging van electrolyten.

Dit onderzoek is later door GANN ⁴⁾ uitgebreid over meerdere electrolyten en verschillende solconcentraties.

Al deze onderzoeken zijn door von SMOLUCHOWSKY aan een uitvoerige kritiek onderworpen; hij komt daarbij tot de conclusie, dat de verkregen resultaten niet direct met de theoretische uitkomsten te vergelijken zijn.

Het eenige onderzoek, waarbij een dergelijke vergelijking wel mogelijk is, werd door WESTGREN ⁵⁾ verricht, gebruik makende van dezelfde methode, die ook bij de studie der snelle uitvlokking was toegepast.

In 't kort kunnen wij zijn resultaten aldus samenvatten:

1) De verandering die $\sum v$ met den tijd ondergaat wordt ook in het gebied der langzame uitvlokking zeer goed door formule 10 weergegeven zoolang ε niet sterk van 1 afwijkt.

¹⁾ A. GALECKI, Z. f. anorg. Chem. 74. 174 (1912).

²⁾ H. PAINE, Koll. Beih. 4. 24 (1912).

³⁾ N. ISHIZAKA, Z. f. physik. Chem. 83. 97 (1913).

H. FREUNDLICH en N. ISHIZAKA, Koll. Zeitschr. 12. 230. Z. f. physik. Chem. 85. 398 (1913).

⁴⁾ GANN, Koll. Beih. 8. 63 (1916).

⁵⁾ A. WESTGREN, Arkiv f. Kemi. Miner. och Geol. 7. N^o. 6 (1918).

Bij zeer kleine waarden blijken groote afwijkingen op te treden.

2) De dispersiteitsgraad heeft op de uitvlokkingsnelheid geen of slechts een zeer geringen invloed.

3) De uitvlokkende werking van verschillende eenwaardige electrolyten is niet dezelfde.

4) De invloed van de temperatuur is zoodanig, dat niet mag worden aangenomen, dat R van de temperatuur onafhankelijk is.

Dit laatste is trouwens zeer begrijpelijk. Terwijl bij de snelle uitvlokking R alleen kan afhangen van de oppervlakte-spanning, heeft bij de langzame uitvlokking ook de grensvlaklading een invloed. Deze laatste hangt weer af van de hoeveelheid electrolyt, die wordt geadsorbeerd, en deze adsorptie zal door temperatuursverandering aanmerkelijk kunnen worden beïnvloed.

Dat dus het quotient $\frac{\eta}{\Theta R}$ een temperatuurcoëfficiënt zou hebben van de orde van η , is alleen voor de snelle uitvlokking waarschijnlijk.

De verhandeling van WESTGREN was nog niet verschenen, toen dit onderzoek werd begonnen.

HOOFDSTUK IV.

Uitvlokking door kaliumchloride.

BEREIDING VAN EEN GESCHIKT SOL.

Uit de beschrijving, zooals die in Hoofdstuk II gegeven werd, blijkt, dat de solen, die verkregen worden door reductie van seleendioxyde met hydrazine, zeer geschikt zijn voor een onderzoek der uitvlokkingssnelheid.

Ten eerste voldoen ze aan alle eischen, die door von SMOLUCHOWSKY gesteld worden: 1°. de deeltjes hebben alle dezelfde grootte; uit niets blijkt dat ze een gedaante hebben, die van den bolvorm sterk afwijkt; 2°. de uitvlokking door electrolyten is steeds irreversibel. Dan zijn er eenige praktische redenen, die deze solen voor een dergelijk onderzoek geschikt maken. De bereidingswijze is zeer eenvoudig, de deeltjes geven een duidelijk ultramicroscopisch beeld, en de grootte der deeltjes kan met behulp van de beschreven kiemmethode zoo noodig gewijzigd worden. Verder is het gebied der langzame uitvlokking gemakkelijk te bestudeeren, doordat de uitvlokkingssnelheid geleidelijk met de electrolytconcentratie verandert.

Volgt men het oorspronkelijk voorschrift van GUTBIER, dan hebben de aldus bereide solen toch nog enkele gebreken.

De voornaamste fout is dan, dat lang niet alle seleendioxyde gereduceerd wordt, waardoor een nauwkeurige bepaling van de grootte der seleendeeltjes onmogelijk is.

Ook bij toevoeging van overmaat hydrazine bleek altijd een deel van het SeO_2 niet omgezet te zijn, zooals kon worden aangetoond, door het sol met electrolyt uit te vlokken, en

na filtratie met overmaat hydrazine eenigen tijd te koken; geregeld ontstond dan opnieuw een neerslag van seleen.

Ook een eenigszins gewijzigde methode, zooals door SVEDBERG wordt aangegeven ¹⁾, nl. door verwarmen van verdunde SeO_2 -oplossing met hydrazine in groote overmaat op een waterbad, leverde geen beter resultaat. Ook hier was een groot deel van het SeO_2 onaangelast en bij langdurig verhitten vlokten de solen uit.

Het lag nu voor de hand, om, door verhitting op hooger temperatuur, doch gedurende korten tijd, te trachten een volkomen reductie te bewerken.

Bij 90 cc. eener kokende oplossing, bevattend $\frac{1}{200}$ mol SeO_2 , werden gevoegd 10 cc. hydrazine, bevattend $\frac{15}{200}$ mol.

Inderdaad werd nu bijna alle SeO_2 gereduceerd, maar de gevormde solen bestonden uit ongelijke deeltjes.

Daar zeer geringe hoeveelheden H-ionen reeds uitvlokkend werken, en de eerste reductie in zuur milieu plaats vindt, werd nu omgekeerd de SeO_2 -oplossing gevoegd bij de kokende hydrazine-oplossing.

Op deze manier ontstonden solen, die haast aan alle eischen voldeden, alleen waren de deeltjes zeer klein, waardoor het uittellen zeer vermoeiend en daardoor onzeker was. Om nu de deeltjes wat grooter te maken, werd de SeO_2 -oplossing in twee gedeelten toegevoegd.

Zoodoende komen wij tot het volgende recept, dat bij de bereiding der gebruikte solen gevolgd werd:

90 cc. gedistilleerd water worden met 5 cc. hydrazine-oplossing (1.5 mol per L.) tot 100° verhit. Bij deze temperatuur wordt toegevoegd 4 cc. SeO_2 -oplossing (0.1 mol per L.) en nadat het mengsel een donkergele kleur heeft aangenomen wordt nog 1 cc. SeO_2 -oplossing toegevoegd.

Nu neemt men de vlam weg, laat ongeveer 10 minuten afkoelen, en verdunt tot 400 cc. met water, dat door een zilveren koeler is gedistilleerd.

Het gebruikte SeO_2 was verkregen, door zuiver seleen op

¹⁾ The SVEDBERG, Koll. Zeitschr. 5. 318 (1909).

te lossen in salpeterzuur; nadat de overmaat hiervan door verwarming op een waterbad was verdreven, werd het product gezuiverd door herhaalde sublimatie.

Het gebruikte hydrazinehydraat was van KAHLBAUM afkomstig. De volgens dit voorschrift bereide solen bevatten per cc. een aantal deeltjes, dat varieert van 30×10^9 tot 40×10^9 .

Eigenaardig is, dat bij gebruik van gewoon gedistilleerd water veel betere solen ontstaan, dan wanneer men water gebruikt, dat nog eens door een zilveren koeler is gedistilleerd. In het laatste geval ontstaan zeer troebele solen, die in doorvallend licht rood tot paars gekleurd zijn. Ze zijn bestendig, bestaan ook uit onderling gelijke deeltjes, maar tengevolge van de veel geringere dispersiteit bezinken ze zeer snel, waardoor het onderzoek der langzame uitvlokking zeer wordt bemoeilijkt. Het gewone, door een tinnen koeler gedistilleerde, water bevat vermoedelijk nog sporen van verontreinigingen, die de kiemvorming bevorderen. Minimale hoeveelheden kunnen hierbij reeds een belangrijke rol spelen, zooals voor het goudsol is aangetoond door HIEGE ¹⁾.

METHODE VAN ONDERZOEK.

De methode van onderzoek is nu verder zeer eenvoudig. Eén c.M³. van het sol werd tot een geschikte concentratie verdund en het aantal deeltjes in een bepaalde volumen geteld.

Om zeker te zijn, dat het sol tijdens de proeven constant bleef, werd deze telling van tijd tot tijd herhaald. Het bleek dat binnen een tijdsverloop van drie à vier weken het deeltjesaantal niet merkbaar veranderde.

Vervolgens werden afgemeten hoeveelheden sol gemengd met een vaste hoeveelheid electrolytoplossing en nagegaan, hoe het deeltjesaantal na verloop van tijd veranderd was.

Electrolyt en sol werden altijd gemengd in de verhouding 5:1. De toevoeging der electrolytoplossing veroorzaakte een

¹⁾ K. HIEGE, Z. f. anorg. Chem. 91. 145—185 (1915).

verduunning van het sol; voor het aantal deeltjes, dat op den tijd nul aanwezig was, $(\Sigma v)_0$, moet dus worden genomen $\frac{5}{6}$ van de waarde, die bij het standaardsol gevonden werd.

Bij groote electrolytconcentraties, waar het geheele proces zeer snel verloopt, werd uit het mengsel van sol en electrolyt een gedeelte afgepipetteerd en uitgegoten in een verdunde gelatine-oplossing, waardoor de uitvlokking tot stilstand werd gebracht.

Het uittellen geschiedde met behulp van een spleet-ultramicroscop. (Obj. D* Zeiss. Ocul. HUYGENS 4 Zeiss.)

Door middel van een oculair-diaphragma werd een deel van het gezichtsveld afgegrensd; de diepte hiervan is gegeven door de dikte van den lichtbundel; met behulp van een object-micrometer werden nu de afmetingen van het zichtbare vloeistof-volume bepaald; gevonden werd voor de diepte 7.3μ en voor de beide andere afmetingen 72.8μ , zoodat het totaal volume was 38900μ .

Hierbij moet worden opgemerkt, dat de diepte van het veld niet met groote zekerheid kon worden bepaald, omdat de lichtbundel natuurlijk niet absoluut scherp begrensd is. De grootte van het volume is daardoor eenigszins onzeker, en derhalve ook de absolute grootte der deeltjes, zooals die door direct uittellen gevonden wordt. Om alle waarnemingen nu onderling toch te kunnen vergelijken, hebben wij, gedurende het geheele onderzoek, de afmetingen van het gezichtsveld constant gelaten.

WESTGREN ¹⁾ heeft, bij het onderzoek van het goudsol, een eenigszins andere methode gevolgd, waarbij de diepte van het gezichtsveld nauwkeurig was vastgelegd. Het sol was ingesloten in zeer dunne kamertjes; met behulp van een kardioid-ultramicroscop werden de deeltjes zichtbaar gemaakt.

Bij het seleensol voldeed ons deze methode minder goed, doordat de deeltjes groote neiging vertoonen, aan een glaswand uit te vlokken, wat bij het gebruik van zeer dunne

¹⁾ WESTGREN, Inaugural Dissertation, Uppsala blz. 36 (1915).

kamertjes natuurlijk groote fouten kan veroorzaken, waarom wij, ondanks bovengenoemde onzekerheid, toch aan het spleet-ultramicroscop de voorkeur gegeven hebben.

Na telkens 5 sec., aangegeven door een metronoom, werd geteld het aantal deeltjes, dat zich in het gezichtsveld bevond.

Waren 25 waarnemingen gedaan, dan werd van praeparaat verwisseld, door eenige vloeistof uit de cuvette te laten wegvloeien, teneinde den invloed van toevallige concentratie-afwijkingen zooveel mogelijk te elimineeren. Uit acht dergelijke reeksen, dus uit 200 tellingen, meestal door twee waarnemers, ieder voor het halve aantal verricht, werd het gemiddelde deeltjesaantal berekend.

UITVLOKKINGSSNELHEID BIJ VERSCHILLENDE KCl-CONCENTRATIES.

Aan drie solen zijn reeksen waarnemingen verricht over de uitvlokkingsnelheid bij wisselende KCl-concentraties.

De volgende tabellen geven de uitkomsten weer. Onder C zijn aangegeven de concentraties van het KCl in m.molen per L, t is de tijd, die verlopen is na de toevoeging van de electrolyt aan het sol, $\Sigma \nu$ is het aantal deeltjes, dat op den tijd t per cc. nog over is, en T is de halveeringsconstante, zooals die door berekening uit de formule

$$\Sigma \nu = \frac{(\Sigma \nu)_0}{1 + \frac{t}{T}} \quad (9)$$

gevonden wordt. Hierin is $(\Sigma \nu)_0$, het aantal deeltjes op den tijd nul, gelijk aan $5/6 \nu_0$.

TABEL I

Sol 14.a ¹⁾ $\nu_0 = 44.3 \times 10^9$ $a = 62 \mu\mu$

C	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)
10	0	36.9	—
	0.5	37.7	—
	46	33.4	—
	96	32.0	—
	188	32.6	> 1000
20	0	36.9	—
	0.75	34.1	—
	5.75	31.3	—
	25	31.2	—
	51	30.9	—
	124	31.7	> 500
30	0	36.9	—
	0.25	35.0	2.8
	5.25	33.5	51
	28.5	22.3	44
	73	(13.8)	(43)
	241	14.3	157
	337	13.9	200
40	0	36.9	—
	0.5	12.9	0.3
	25	1.37	1.0
50	0	36.9	—
	0.25	2.1	0.015

¹⁾ Opmerking. Sol 14 a is op eenigszins afwijkende manier bereid en bevatte per L. 2.5 m. mol SeO_2 en 37.5 m. mol hydrazine.

TABEL II

Sol 17 b

$$\nu_0 = 40.2 \times 10^9$$

$$a = 50 \mu\mu$$

C	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)	C	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)
20	0	33.5	—	50	0	33.5	—
	0.25	31.2	—		0.25	32.3	—
	96	33.5	—		22.5	28.6	131
	313	30.6	± 3000		42.5	19.1	55
30	0	33.5	—		67.5	14.6	52
	0.25	31.9	—		187.5	7.5	54
	25	31.0	—		239	7.5	68
	72	(35.7)	—		335	4.7	55
	96	33.6	—		1008	1.46	48
	140	30.8	1680	60	0	33.5	—
	264	29.5	1930		0.25	28.0	1.3
	1100	19.6	1550		0.75	27.7	3.4
	2350	15.4	1820		1.25	23.2	2.2
40	0	33.5	—		2.5	21.3	4.3
	0.25	(35.6)	—		20	11.9	10.5
	23	30.8	260		140	7.5	40
	71	28.4	390		189	5.5	37
	95	24.8	270		284	4.5	52
	115	24.7	320		960	1.3	38
	263	23.4	600	65	0	33.5	—
	407	15.9	370		0.1	17.1	0.10
	1080	10.6	510		0.5	7.05	0.13
	2330	5.4	440		1.25	5.8	0.26
					1.6	6.4	0.39
					20.0	1.3	0.80

TABEL II (Vervolg)

C	t (in sec.)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in sec.)	T (gem.)	$\frac{R}{a}$ (gem.)
80	0	33.5	—	—	—
	38.5	11.1	19.0	—	—
	61	8.51	20.7	—	—
	89.6	4.98	15.6	—	—
	185	3.35	20.5	—	—
	303	1.90	18.1	—	—
	617	1.20	23.0	19.5	0.73
100	0	33.5	—	—	—
	28.2	11.4	14.6	—	—
	51.4	8.55	20.6	—	—
	89.2	8.00	27.9	—	—
	156	3.33	17.1	—	—
	261	2.66	22.5	—	—
	604	1.03	19.2	20.3	0.70
180	0	33.5	—	—	—
	43	12.6	26.0	—	—
	67.4	5.85	14.2	—	—
	106.6	3.87	13.9	—	—
	180	3.61	21.7	—	—
	302.6	2.19	21.1	—	—
	600	1.46	27.2	20.7	0.69

TABEL III

Sol 17c

$\nu_0 = 35.7 \times 10^9$

$a = 52 \mu\mu$

C	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)
40	0	29.7	—
	0.05	27.3	—
	25	16.6	31
	44	17.8	65
	122	12.5	89
	165	11.7	107
50	0	29.7	—
	0.66	20.9	1.5
	4.25	19.1	7.6
	19	14.4	18
	43	10.7	24
	73	7.70	25
	167	6.45	46
60	0	29.7	—
	0.25	21.4	0.64
	0.83	16.6	1.05
	1.5	14.5	1.4
	19.5	9.07	8.6
	49.5	5.55	11
	144	3.37	17

C	t (in sec.)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in sec.)	T (gem.)	$\frac{R}{a}$
180	0	29.7	—	—	—
	34.8	9.67	16.7	—	—
	78.2	4.51	14.0	—	—
	144	2.94	15.8	—	—
	264	1.90	18.0	—	—
	418	1.22	17.9	—	—
	600	0.90	18.9	16.9	0.98

Uit deze tabellen blijkt het volgende:

1°. Toevoeging van kleine hoeveelheden KCl heeft slechts een zeer langzame uitvlokking tengevolge. Wordt de electrolytconcentratie verhoogd, dan stijgt de snelheid van uitvlokking zeer snel, om vanaf een zekere concentratie onafhankelijk te worden van verdere electrolyttoevoeging. Deze onafhankelijkheid is kenmerkend voor de snelle uitvlokking. Mogelijk zou nog zijn dat bij nog hogere electrolytconcentratie een *afnemen* van de uitvlokkingssnelheid, dus een toename van T zou optreden, doordat de deeltjes opnieuw geladen werden. In het concentratiegebied van 80—180 m. mol is dit blijkbaar niet het geval. De kleine verschillen in de gemiddelde T-waarden vallen geheel binnen de proeffouten. Dit is in overeenstemming met het feit, dat het tot nu toe nooit gelukt is, een sol om te laden door toevoeging van zouten van éénwaardige, lichte metalen.

2°. Berekent men T uit formule (5) dan blijkt, deze een constante te zijn in het gebied van de *zeer langzame* en in dat van de *snelle* uitvlokking. In het tusschengelegen gebied echter is van een constante geen sprake. Zonder uitzondering stijgt de waarde van T zeer snel met den tijd, die sedert de electrolyttoevoeging is verlopen.

Alvorens nu voor dit eigenaardig verloop van de langzame uitvlokking een verklaring te zoeken, is het noodig alle mogelijke bronnen van fouten na te gaan, die de oorzaak van deze onverwachte uitkomst kunnen zijn.

1°. WESTGREN maakt opmerkzaam op het feit, dat men, bij het gebruik van een spleet-ultramicroscop, gemakkelijk te groote waarden voor $\Sigma \nu$ vindt, omdat de groote deeltjes, die optreden in de laatste stadiën van het proces, reeds zichtbaar zouden zijn in het zwakke, diffuse licht buiten den eigenlijken lichtkegel.

Afgezien nog van het onwaarschijnlijke, dat deze fout de T-waarden zoo geweldig zou beïnvloeden, is niet in te zien, waarom de waarden van T bij de zeer langzame en bij de snelle uitvlokking *wel* constanten zijn, bij de middelbare snelheid daarentegen niet, daar toch deeltjes van dezelfde grootte ook hier optreden.

2°. In de tweede plaats zou men kunnen trachten de lage T-waarden, in den aanvang van de langzame uitvlokking, te verklaren door inhomogene verdeling van electrolyt en sol bij de vermenging van deze beide. De toevloeiende oplossing bevat n.l. zesmaal zooveel electrolyt per volumeneenheid als het mengsel van sol en KCl-oplossing verkrijgt, zoodat, gedurende eenige oogenblikken, gedeelten van het sol zijn blootgesteld aan de inwerking van een zeer geconcentreerde electrolyt, wat natuurlijk plaatselijk een sterke uitvlokking tengevolge heeft.

Echter kan deze storing alleen optreden in de eerste minuten na het vermengen, en men zou constante T-waarden moeten krijgen door in formule 9 voor het oorspronkelijk deeltjesaantal niet te nemen $(\Sigma \nu)_0$, maar $(\Sigma \nu)_1$, dat is het aantal, dat op den tijd t_1 gevonden wordt, en ook de tijd t' te tellen vanaf het moment t_1 .

Als voorbeeld kan dienen de uitvlokking van sol 17b met 60 m. mol KCl (zie Tabel II.)

t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)	t' (in uren)	T' (in uren)
0	33.5	—	—	—
0.25	28.0	1.3	0	—
0.75	27.7	3.4	0.50	—
1.25	23.2	2.2	1.00	4.8
2.50	21.3	4.3	2.25	7.5
20	11.9	10	29.75	15
140	7.5	40	140	51
189	5.5	37	189	46
284	4.5	45	284	55
960	1.3	38	960	46

Onder T' zijn de aldus berekende T-waarden opgegeven. Ook nu zijn deze waarden niet constant, maar vertoonen een gang van dezelfde orde van grootte als de op de gewone manier berekende.

Aangezien na eenige minuten de concentratie overal in de vloeistof gelijk zal zijn geworden, kunnen onregelmatigheden bij het mengen niet de reden zijn van de toeneming, die T' met t' ondergaat.

Van belang is het er op te wijzen, dat deze foutenbron *niet* bestaat bij de *snelle* uitvlokking. Deze is onafhankelijk van de electrolytconcentratie en kan dus door sterke plaatse-lijke concentratie niet versneld worden.

3°. Een derde oorzaak, waardoor de T -waarden met den tijd toenemen, zou men kunnen zoeken in de omstandigheid, dat de grootere deeltjes tijdens de proef bezinken en op den bodem komen te liggen. Door dit uitzakken worden dus een aantal deeltjes aan het proces onttrokken, wat een verlangzaamde uitvlokking, dus stijgende T -waarden, tengevolge kan hebben. Dit verschijnsel treedt bij de snelle uitvlokking niet op, omdat de duur van de proeven in het laatste geval te kort is. Het is niet moeilijk om ook deze storing weg te nemen. Om het bezinken tegen te gaan behoeft men slechts het buisje, waarin de uitvlokking plaats vindt, langzaam om een horizontale as te draaien.

Dit buisje moet daarbij geheel gevuld zijn; een luchtbel zou bij het omdraaien in de vloeistof stroomingen veroorzaken, en een snellere uitvlokking zou daarvan het gevolg zijn.¹⁾

De proef werd nu als volgt ingericht.

Direct nadat sol en electrolyt gemengd waren, werden 6 buisjes met ingeslepen stoppen geheel met het mengsel gevuld.

Nadat de stoppen van buiten met een laag paraffine waren bedekt, werden de buisjes vastgemaakt in den beugel van een fleschjethermostaat, waarin zij door middel van een gasmotor met een snelheid van twee omwentelingen per minuut werden rondgedraaid. Op bepaalde tijden werd uit een der buisjes een hoeveelheid afgepipetteerd en het deeltjesaantal bepaald. Zooveel mogelijk gelijktijdig werd dan bepaald het aantal deeltjes, dat aanwezig was in een deel van hetzelfde mengsel, dat in dezelfde thermostaat was bewaard in een stilstaand buisje.

¹⁾ Zie VON SMOLUCHOWSKY, Physik. Zeitsch. 17. 598 (1916).

Het resultaat vindt men in de volgende tabel.

De letters $\Sigma \nu$ en T hebben betrekking op de stilstaande, $\Sigma \nu_r$ en T_r op de geroteerde buisjes. $C = 50$ m. mol

Sol 17b $\nu_0 = 28.9$ $\Theta = 293^\circ$

(in uren) t	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)	$\Sigma \nu_r \times 10^{-9}$	T_r (in uren)
0	24.1	—	24.1	—
0.5	20.4	4.9	20.4	4.9
8.75	—	—	17.6	24
19.5	—	—	14.7	31
21	15.2	37	—	—
43.5	—	—	10.9	36
45	11.9	44	—	—
68	—	—	8.9	40
69	9.8	47	—	—
95	—	—	7.9	47
96	8.4	51	—	—

Ook bij de geroteerde solen zien we dus eenzelfde sterke toename van de T-waarden.

4°. Bij de bereiding van het sol werd reeds opgemerkt, dat zeer zuiver water, voor dit doel minder geschikt was. Het zou nu denkbaar zijn, dat geringe verontreinigingen van het gebruikte water de eigenaardige afwijking van de T-waarden veroorzaakten.

Om deze mogelijkheid uit te sluiten werd een sol gemaakt met behulp van water, dat niet met glas in aanraking was geweest: het werd gedistilleerd door een zilveren koeler en vervolgens in een platinavat opgevangen. Ook de oplossingen van SeO_2 en hydrazine werden in platina vaten gemaakt. De hydrazine was van te voren door een kwartsen koeler gedistilleerd; eenige druppels van dit preparaat lieten, na verdampen op blank platina, geen rest achter.

Aan een mengsel van 127 gr. water en 0,487 gr. van het

gezuiverde hydrazinehydraat werd nu bij 100° toegevoegd 0,054 gr. SeO_2 in 11 gram water en nadat het sol gevormd was, met 543 gr. water verdund. Per liter bevatte het mengsel voor de reductie 0,89 m. mol SeO_2 en 17.9 m. mol hydrazine; het verkregen sol was minder helder dan de op de gewone manier bereide solen en bovendien was een groot deel van het seleendioxyde niet gereduceerd. Voor ν werd gevonden 7.95×10^9 , dat is dus 4 à 5 maal kleiner dan de waarde, die gewoonlijk gevonden werd. Dus ook hier weer een geringere dispersiteit door het gebruik van uiterst zuiver water.

20 gram van dit sol werd nu gemengd met 6 gr. water waarin opgelost waren 0,092 gr. KCl. Natuurlijk werd ook hierbij iedere aanraking met glas vermeden.

Het aantal deeltjes per cc. daalde door deze verdunning op $6,1 \times 10^9$. De eindconcentratie van het kaliumchloride was 47,6 m. mol.

De volgende tabel geeft nu aan de vermindering van $\Sigma \nu$ met den tijd.

Sol 23.

t (in minuten)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in minuten)
0	6.1	—
12	5.8	44
46	4.4	120
120	3.7	190
210	3.3	250
600	2.1	310
1320	1.4	400

Daar de T-waarden nog in 't geheel niet constant zijn, mogen we uit dit resultaat de conclusie trekken, dat de gang in de waarden der halveeringstijden niet door verontreinigingen van de uitgangsstoffen wordt veroorzaakt.

De langzame uitvlokking verloopt dus geheel anders, dan de theorie verlangt.

Nu zegt VON SMOLUCHOWSKY ¹⁾ uitdrukkelijk, dat, ook wanneer de speciale vergelijking voor de uitvlokking niet geldig zou zijn, toch altijd het verloop der langzame en dat der snelle uitvlokking door affine krommen zou kunnen worden weergegeven, waaruit dus zou moeten volgen, dat ook bij de snelle uitvlokking in de eerste fasen van het proces lagere T-waarden optreden.

Dit nu is aan het bovenvermelde proevenmateriaal niet te toetsen.

Bij de snelle uitvlokking kon de eerste telling eerst verricht worden, wanneer het sol reeds meer dan 30 à 40 seconden aan de inwerking van de electrolyt was blootgesteld. In dezen tijd was het deeltjesaantal reeds op 30 à 40 % van het oorspronkelijk aantal gedaald, en was dus al een groot deel van het proces afgelopen. Mogelijk was dus nog dat in het eerste deel de lage T-waarden verborgen lagen.

Om nu ook tellingen te kunnen verrichten bij solen, die nog slechts enkele seconden met electrolyt waren gemengd, was het noodig het gebruik van pipetten geheel te vermijden. Het opzuigen en laten uitvloeien neemt te veel tijd in beslag, en een tweede nadeel is, dat het vermengen niet plotseling gaat, waardoor het onmogelijk is om nauwkeurig de tijden aan te geven, waarop de uitvlokking begint en waarop deze, door uitgieten van het sol in gelatine, werd stopgezet.

De proef werd aldus ingericht.

Een aantal weegglasjes met 2 cc. gelatine-oplossing van $\frac{1}{2}$ % werden gewogen.

Vervolgens werd aan 25 cc. sol, onder schudden, toegevoegd $\pm$ 5 gram van een KCl-oplossing uit een gewogen weegglas. Zoo snel mogelijk werd nu telkens een weinig van dit mengsel in een der glaasjes met gelatine gegoten.

Door terugwegen kon gemakkelijk bepaald worden de hoeveelheden sol, die ieder buisje bevatte, en de hoeveelheid

¹⁾ VON SMOLUCHOWSKY, Z. f. physik. Chem. 92. blz. 152 (1918).

KCl-oplossing die was toegevoegd. Deze laatste hoeveelheid is overigens van ondergeschikt belang; immers, in het gebied der snelle uitvlokking heeft de de electrolytconcentratie geen invloed ¹⁾).

Na de weging werd het sol uit de weegglasjes quantitatief overgespoeld in maatkolven en op de gewone manier het deeltjesaantal bepaald.

De volgende tabel geeft het resultaat van de proef weer.

Sol 17d

t (in sec.)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in sec.)
0	32.2	—
7	24.2	16.8
15	19.9	24.7
20.2	16.7	21.8
28	14.2	22.0
57	10.1	25.4
167	4.3	25.6

$\Theta = 293^{\circ}$
 $T(\text{gem.}) = 22.6$

Hoewel in het begin de T-waarden wat lager zijn dan op het eind van het proces, is van een zoo sterke stijging als bij de langzame uitvlokking geen sprake; de langzame en snelle uitvlokking verlopen dus geheel verschillend.

Uit Tabel II zou men den indruk krijgen, alsof bij de zeer langzame uitvlokking het proces door formule (5) weer wel juist wordt beschreven.

¹⁾ Aanmerking. De uitvlokkingssnelheid kan alleen beïnvloed worden, wanneer niet precies 5 c.M³. KCl-oplossing werden toegevoegd, omdat daardoor het volume wordt gewijzigd. Bij een der proeven werd in werkelijkheid toegevoegd 5.096 gr. KCl-oplossing van 1080 m. mol per l. Bij een soortelijk gewicht van ongeveer 1.05 heeft deze hoeveelheid een volume van 4.86 c.M³., zoodat het totaal volume is 29.86 c.M³. inplaats van 30 c.M³. Aangezien de snelheid van uitvlokking evenredig is aan de de solconcentratie (zie blz. 46), kan deze fout de waarde van T slechts in de verhouding 29.86 : 30 verkleinen.

Echter mag aan deze waarnemingen van de zeer langzame uitvlokking niet te veel waarde worden gehecht.

Voornamelijk twee oorzaken zijn aan te wijzen, die juist in dit gebied, waar de proeven zoo lang duurden, storingen kunnen veroorzaken.

1°. Bij het onderzoek van de zeer langzame uitvlokking bleven de buisjes, waarin het sol met de electrolyt bewaard werd, soms zoo lang staan, dat alle seleen op den bodem der buisjes bezonk. Het uitvlokkingsproces speelt zich dan in een zeer klein volume af, en zal daardoor veel sneller verlopen, dan wanneer alle deeltjes homogeen in de vloeistof verdeeld waren gebleven.

2°. De gebruikte solen zijn niet geheel onveranderlijk. Het aantal deeltjes per cc. begint na eenige weken een weinig te dalen, zooals uit het volgende overzicht blijkt.

Daarbij zijn aangegeven de ouderdom van het sol in dagen, en het aantal deeltjes, dat achtereenvolgens bepaald werd.

Sol 14a Ouderdom:	3	5	6	7	16	19	30	
$\nu_0 \times 10^{-9}$:	44.8	(51.2)	45.5	44.9	44.4	43.9	43.6	
Sol 17b Ouderdom:	3	4	7	8	15	17	20	21
$\nu_0 \times 10^{-9}$:	40.7	39.6	40.6	39.9	38.8	45.8	36.2	36.5
Sol 17c Ouderdom:	4	4	5	6	18	18	17	20
$\nu_0 \times 10^{-9}$:	36.2	33.2	38.2	36	37.8	32.5	35.7	26.8

Lang voor een merkbare daling in het deeltjesaantal wordt waargenomen, heeft het sol echter reeds een verandering ondergaan, waardoor het veel gevoeliger is geworden tegenover electrolyt-inwerking.

Werd de snelheid van uitvlokking onder invloed van een bepaalde hoeveelheid electrolyt bepaald, wanneer het sol eenige dagen oud was en opnieuw na verloop van eenige weken, dan bleek deze snelheid zeer sterk te zijn toegenomen. Bij alle gebruikte solen vonden wij het verschijnsel terug. Alle proeven, die zich slechts in tijdsverloop van weken laten uitvoeren, geven daardoor geen betrouwbare resultaten.

Wij hebben in één geval het veranderen van een sol gevolgd, door telkens na eenige dagen na te gaan hoeveel het deeltjesaantal in een bepaalde tijd verminderde, wanneer steeds dezelfde hoeveelheid electrolyt werd toegevoegd.

Sol 17d, gemaakt 27 Mei 1919. Temperatuur: 293°.

Datum	$\nu_0 \times 10^{-9}$	$(\Sigma \nu)_0 \times 10^{-9}$	$(\Sigma \nu)_{t=\frac{1}{2}} \times 10^{-9}$
27 Mei	(42)	35	29.9
28 Mei	36.5	30.4	29.3
2 Juni	38.6	32.2	29.9
7 Juni	37.6	31.3	3.0

$\Sigma \nu$ werd bepaald een half uur nadat 60 m. mol KCl toegevoegd was. Gedurende de eerste dagen daalt onder die omstandigheden het deeltjesaantal ongeveer 10%. Op den elfden dag echter is de daling meer dan 90%. Het sol wordt dan in een half uur door 60 m. mol KCl volkomen uitgevlokt.

De beschreven veranderingen treden sneller op, naarmate de temperatuur hooger is; ook belichting had een zeer slechten invloed op de stabiliteit der solen, die dan ook steeds in het donker bewaard werden.

De beide genoemde storingen maken een beoordeeling van de verkregen resultaten moeilijk. Echter dient er op te worden gewezen, dat ze geen oorzaak kunnen zijn van de tegenstelling tusschen middelmatig langzame en snelle uitvlokking, omdat de metingen daarvan in te korten tijd aflopen.

Alles samenvattend, komen we dus tot de conclusie, dat de verandering van het aantal deeltjes met den tijd bij de snelle uitvlokking door de formule

$$\Sigma \nu = \frac{(\Sigma \nu)_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

in hoofdzaak juist wordt weergegeven, doch dat bij de langzame uitvlokking deze betrekking in het geheel niet voldoet.

UITVLOKKINGSSNELHEID BIJ VERSCHILLENDE SOL-CONCENTRATIES.

Volgens de theorie zal de uitvlokkingssnelheid in het geval van snelle uitvlokking evenredig zijn aan de concentratie van het sol. Verdunnen we het sol dus n -maal, dan zal T n -maal grooter worden. Verder volgt uit formule 8 dat de verhouding $\frac{R}{a}$ van de solconcentratie onafhankelijk moet zijn.

Uit Tabel IV blijkt dat de experimenten volkomen met deze verwachtingen in overeenstemming zijn.

Veel ingewikkelder is het verband tusschen snelheid en concentratie bij de langzame uitvlokking.

Tabel V geeft de resultaten van een dergelijke proef. Bij verdunning neemt de snelheid van de uitvlokking eerst toe, daarna treed een daling in.

Bij de snelle uitvlokking wordt bij verschillende sol-concentraties steeds een waarde van $\frac{R}{a}$ gevonden, die aanmerkelijk kleiner is, dan volgens de theorie verwacht zou worden.

Voor een nadere discussie hiervan wordt verwezen naar Hoofdstuk VII.

TABEL IV

Sol 17 d

$\nu_0 = 36.6 \times 10^9$

$\Theta = 293^\circ$

Toegevoegd 180 m. mol KCl.

Sol verduunning.	t (in sec.)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in sec.)	T (gem.)	$\frac{R}{a}$
1 : 1	0	32.2	--	—	—
	7	24.1	16.8	—	—
	15.0	19.9	24.7	—	—
	20.2	16.7	21.8	—	—
	28.0	14.2	22.0	—	—
	57	10.1	25.4	—	—
	167	4.3	25.6	22.7	0.51
1 : 2	0	16.0	—	—	—
	7.4	13.2	35	—	—
	18.6	10.2	31.6	—	—
	42.5	6.4	(28)	—	—
	125	4.8	52.7	—	—
	278	2.6	40.9	—	—
	592	1.5	61.0	$44.0 = 2 \times 22$	0.53
1 : 10	0	3.22	—	—	—
	32.4	2.52	116	—	—
	98.0	1.44	(79)	—	—
	288	1.33	200	—	—
	595	0.98	260	—	—
	908	0.67	260	—	—
	1190	0.53	230	$214.2 = 10 \times 21.4$	0.55

TABEL V

Sol 17 e met 60 m. mol KCl.

Sol verduunning.	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)
1:1	0	24	—
	0.25	17.6	0.7
	4.25	12.4	4.6
	11	9.4	7
	23	10.7	19
	47	8.5	26
	71	5.1	21
1:2	0	12	—
	2	6.6	2.4
	4.5	4.4	2.6
	11.5	2.3	2.6
	23.5	2.0	4.7
	46	1.5	6.8
	70	1.2	8.0
1:4	0	6.0	—
	3	3.8	5.3
	12	2.8	14
	24	2.8	28
	48	2.4	32
	75.	2.0	39
1:8	0	3.0	—
	3.5	2.6	22
	26.5	1.7	37
	50	1.5	53
	72	1.2	51

HOOFDSTUK V.

Uitvlokking met bariumchloride.

Ook bij de inwerking BaCl_2 hebben wij de uitvlokkings-snelheid gemeten bij verschillende electrolyt- en solconcentraties. Uit de volgende tabellen blijkt, dat bij het onverdunde sol weer in hoofdzaak dezelfde verschijnselen als bij de uitvlokking met kaliumchloride zich voordoen.

TABEL VI

Sol 14 a. $\nu_0 = 44.3 \times 10^9$
(Zie pag. 33)

C	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)
1.5	0	36.9	—
	24	32.5	200
	52	31.3	270
	148	24.1	260
2	0	36.9	—
	0.5	34.2	5
	19.5	15.6	13.5
	45	12.2	22
	68	10.2	25
	69	8.7	20
2.5	0	36.9	—
	0.5	21.4	0.7
	24	0.5	0.3

TABEL VII

Sol 17 c $\nu_0 = 35.7 \times 10^9$
(Zie pag. 36) $\Theta = 293^\circ$

C	t (in sec.)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in sec.)
10	0	29.7	—
	32.4	10.5	17.7
	64.4	5.5	14.7
	140	3.2	16.9
	217	1.8	14.0
	302	1.45	15.7
	600	0.6	13.2

TABEL VIII

Sol 26

$$\nu_0 = 29.5 \times 10^9$$

$$a = 56 \mu\mu$$

C	t (in min.)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in min.)	C	t (in sec.)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in sec.)
2	0	24.6	—	4	0	24.6	—
	4.25	21.5	30		14.5	16.9	29
	14	19.0	48		49.5	10.3	34
	41	(11.1)	(33)		134.5	6.4	45
	255	11.9	240		242	4.1	47
	1380	3.1	290		544	1.7	41
3	0	24.6	—	10	0	24.6	—
	5	11.2	4.2		21	11.6	18
	11.2	6.2	3.0		40.2	7.3	16.8
	19.2	3.1	2.9		90.2	4.1	18
	35.5	1.1	1.7		200	2.7	24

Bij hoog electrolytgehalte wordt weer een constante T-waarde gevonden, terwijl bij geringe concentraties een sterke stijging met den tijd optreedt.

Echter vallen ook eenige verschillen terstond op. Ten eerste is de verandering van de uitvlokkingsnelheid met de electrolytconcentratie hier veel geleidelijker dan bij de uitvlokkingsmet kaliumchloride.

In tegenstelling met hetgeen bij de uitvlokkingsmet kaliumchloride gevonden werd, is hier een gebied van langzame uitvlokkingsmet, waar de theorie van von SMOLUCHOWSKY wel voldoet, blijkend uit het vrijwel constant zijn van de waarden van T (Tabel VIII, 4 m.mol). Een duidelijke afwijking in denzelfden zin als bij de uitvlokkingsmet kaliumchloride werd waargenomen, treedt hier eerst op bij 2 m.mol BaCl_2 . Het merkwaardigste is echter, dat bij de tusschenliggende concentratie van 3 m.mol BaCl_2 de T-waarden een duidelijke daling vertoonen. Men zou geneigd zijn deze afwijking voor een

toevallige te houden, maar de proef is eenige malen herhaald en steeds met hetzelfde resultaat.

Sol 26 met 3 m.mol BaCl_2

I $\Theta = 290^\circ$

II $\Theta = 288^\circ$

III $\Theta = 299^\circ$

t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-9}$	T (in uren)
0	24.6	—	0	24.6	—	0	24.6	—
—	—	—	—	—	—	0.18	23.6	8
—	—	—	—	—	—	0.6	16.7	1.2
5	11.2	4.2	4	8.7	2.4	2.5	7.7	1.35
11.2	6.2	3.0	—	—	—	6	4.2	1.3
19.2	3.1	2.9	18	1.8	1.5	12	1.8	1.0
35.5	1.1	1.7	29.5	1.0	1.2	25.5	0.72	0.7

Zie verder: Tabel VI, 2.5 m.mol en Tabel X, 3 m.mol.

Bedenkt men daarbij, dat bij alle metingen met KCl nooit een daling der T-waarden is waargenomen, dan moet men wel aannemen, dat dit dalen van de halveeringstijden niet door toevallige proeffouten kan zijn veroorzaakt.

Tijdens het uitvlokken zou dus de snelheid, waarmee dit plaats heeft, toenemen. Nu meende FREUNDLICH een duidelijk voorbeeld van een dergelijke „autokatalyse” te hebben waargenomen bij het Al_2O_3 -sol, waaraan hij, door middel van viscositeitsbepalingen het proces der langzame uitvlokking bestudeerde. Tegen deze opvattingen heeft von SMOLUCHOWSKY zich verzet, er op wijzende, dat de viscositeit niet als een directe maat voor de graad van uitvlokking kan dienen, zoodat het bij meer nauwkeurige berekening zeer wel mogelijk zou zijn, dat de viscositeitsbepalingen van FREUNDLICH niet meer met de theorie van von SMOLUCHOWSKY in tegenspraak zijn.

Hoe dit ook zij, FREUNDLICH acht een auto-katalytisch verloop van de uitvlokking noodzakelijk, omdat tengevolge van

de verkleining van het oppervlak van de gedispergeerde stof, veroorzaakt door het samenballen der deeltjes, de geadsorbeerde electrolyt voor een deel weer wordt afgegeven; daardoor stijgt de concentratie in het dispersiemiddel. Daar zich echter steeds een adsorptie-evenwicht instelt, zal aan het nog vrije oppervlak der sol-deeltjes een nieuwe hoeveelheid electrolyt worden geadsorbeerd, waardoor de grensvlakpotentiaal daalt, wat weer een daling van T ten gevolge moet hebben.

Een voorbeeld, dat tijdens het uitvlokken de geadsorbeerde electrolyt weer wordt afgegeven, meent FREUNDLICH¹⁾ te hebben gevonden bij het kwiksulfide-sol. Echter mag men hierbij niet vergeten, dat bij het kwiksulfide een verandering van de fijne vlokken in een kristallijne massa plaats heeft, waardoor een vermindering van oppervlak optreedt, die zeer veel grooter is, dan bij eenige uitvlokking alléén ooit zal voorkomen.

HASE²⁾ heeft het verschijnsel uitvoerig onderzocht bij het HgS-sol en het zwavelsol; een duidelijk effect werd alleen waargenomen, wanneer eenige kleurstoffen als uitvlokkende electrolyt gebruikt werden. Bij metaalzouten kon een toename van de electrolytconcentratie niet worden waargenomen.

In het geval van het seleensol, waar de totale hoeveelheid gedispergeerde stof zeer klein is, zal de geheele concentratieverandering wel zeer gering zijn; echter is wel zeker, dat, wanneer de gevonden daling der T -waarden werkelijk aan een concentratieverandering door het loslaten van geadsorbeerde electrolyt moet worden toegeschreven, alle omstandigheden juist bij het onverdunde sol bij een concentratie van 3 m.mol $BaCl_2$ zoo gunstig mogelijk zijn. De verandering van de electrolytconcentratie in het dispersiemiddel zal het grootste zijn, wanneer van de aanvankelijk toegevoegde electrolyt een zeer groot deel wordt opgenomen. Daarvoor is noodig een groot adsorbeerend oppervlak, en een kleine electrolytconcentratie, daar bij kleine concentraties relatief het meeste wordt

¹⁾ H. FREUNDLICH en H. SCHUCHT, Z. f. physik. Chem. 85 660-680 (1913).

²⁾ E. HASE, Dissertation. Braunschweig 1914.

geadsorbeerd. Aan deze twee condities is voldaan, wanneer men bij het onverdunde sol de uitvlokking bewerkt met een sterk uitvlokkende electrolyt, in casu BaCl_2 . Zoo zou het begrijpelijk zijn, dat bij de uitvlokking met KCl een auto-katalyse nooit werd waargenomen, omdat bij deze stof de hoeveelheden, noodig om het sol uit te vlokken, ongeveer 20-maal grooter zijn dan bij het BaCl_2 .

Zal echter de verandering van de vrije electrolytconcentratie tijdens het uitvlokken een duidelijke auto-katalyse veroorzaken, dan moet bovendien nog de uitvlokkingssnelheid zeer sterk veranderlijk zijn met de electrolytconcentratie. En we zien nu, dat bij een concentratie van 3 m.mol BaCl_2 ook aan deze voorwaarde is voldaan, zooals door de volgende redeneering duidelijk zal worden.

Bij 4 m.mol BaCl_2 vinden wij voor T een waarde van 40 sec.; bij 2 m.mol kunnen wij deze waarde niet nauwkeurig opgeven, maar zeker zal bij deze concentraties de uitvlokking langzamer verlopen dan overeen zou komen met een T-waarde van 1800 sec. (30 minuten).

Door een verdubbeling van de electrolytconcentratie wordt de waarde van T dus ongeveer 50 maal kleiner; de daling van T tijdens het uitvlokken met 3 m.mol BaCl_2 zou dus door een concentratieverandering van eenige procenten volkomen verantwoord zijn.

Op dezelfde manier redeneerende voor een concentratie van 4 m.mol BaCl_2 zou gevonden worden, dat hier een concentratieverandering van 100 % nog niet een dergelijk effect zou hebben. Voor een auto-katalytische versnelling is het terugloopen der adsorptie hier niet voldoende.

Wanneer men echter de daling der T-waarden uit een terugloopen der adsorptie wil verklaren, moet men bedenken dat dit laatste effect ongetwijfeld zeer klein zal zijn, omdat de verhouding van de totale hoeveelheid gedispergeerd seleen tot de totale hoeveelheid bariumchloride voor het tot stand komen van het verschijnsel niet gunstig is.

Het sol bevat per L. 75 mgr. Se en 600 mgr. BaCl_2 , waardoor het zeer onwaarschijnlijk wordt, dat een groot gedeelte

van het BaCl_2 zou worden geadsorbeerd. Daardoor zullen ook de concentratieveranderingen door het weer loslaten der geadsorbeerde stof in elk geval zeer klein zijn.

INVLOED VAN DE SOLCONCENTRATIE.

Bij het onderzoek van de uitvlokking van zeer verdunde solen met bariumchloride kwam duidelijk aan het licht, welk een invloed kleine hoeveelheden verontreinigingen op de snelheid der uitvlokking kunnen hebben. Wanneer bijv. het sol verdund werd met gewoon gedistilleerd water, vertoonden de T-waarden een zeer sterke stijging, zelfs na toevoeging van 10 m.mol BaCl_2 , terwijl constanten gevonden werden, zoodra voor de verdunning water werd gebruikt, dat tweemaal, het laatst door een zilveren koeler, was gedistilleerd.

Sol 22

$$\nu_0 = 41.2 \times 10^9$$

C = 10 m.mol.

Verdund met tweemaal ged.
water.

t (in min.)	$\Sigma \nu \times 10^{-7}$	T (in min.)
0	34.0	—
8.75	24.2	21.6
37	9.9	15.2
61	7.2	16.3
120	4.4	17.7

Verdund met ged. water.

t (in min.)	$\Sigma \nu \times 10^{-7}$	T (in min.)
0	34.3	—
6	24.1	14.0
13	24.8	34.0
38	20.8	58.5
103	19.5	130
650	15.3	520
4380	5.1	760

Men ziet hieruit, dat verontreinigingen van het sol aanleiding kunnen geven tot een verandering in de waarde van T, zooals die steeds bij het kaliumchloride werd aangetroffen, en men moet zich dus wel opnieuw de vraag stellen: „Is de stijging, bij de langzame uitvlokking waargenomen, tenslotte toch niet toe te schrijven aan minimale sporen van onzuiverheden, afkomstig van de gebruikte reagentia?” Bij de proeven met KCl zagen we reeds (blz. 40), dat ook bij een sol, dat met

de meeste zorg gemaakt was, toch nog een stijging in de T-waarden werd waargenomen. Natuurlijk kan niet ontkent worden, dat altijd nog sporen van verontreinigingen kunnen achterblijven, maar men zal dan moeten erkennen, dat het vrijwel onmogelijk is ook deze nog te verwijderen.

Men zou misschien de kwestie het gemakkelijkst kunnen uitmaken door te trachten, in gevallen waar de T-waarde zonder toevoeging constant is, door opzettelijke verontreiniging met verschillende stoffen, een stijging van deze waarden te veroorzaken. Het is wel waarschijnlijk, dat de bedoelde verontreinigingen van colloïden aard zijn, waarbij natuurlijk in de eerste plaats gedacht wordt aan SiO_2 of Al_2O_3 , dat afkomstig kan zijn van den wand van het vat waarin het gedistilleerd water bewaard werd.

Eén dergelijke proef hebben wij gedaan door aan het sol toe te voegen een zeer kleine hoeveelheid SiO_2 -sol. Het resultaat was echter negatief: de toevoeging veroorzaakte geen merkbare verandering.

De verschillen tusschen de inwerking van BaCl_2 en die van KCl worden bij verdunning van het sol steeds duidelijker. Dit blijkt al bij het 10-maal verdunde sol (Tabel X), opvallender nog bij het, veel uitvoeriger onderzochte, 100-maal verdunde sol.

Uit de tabellen IX en X ziet men, hoe in een concentratiegebied van 2—100 m.mol BaCl_2 practisch constante waarden voor T gevonden worden, hoewel deze grootheid daarbij varieert van 3000 tot 17 sec.

De daling van T, die bij het tienmaal verdunde sol nog optreedt bij 4 m.mol BaCl_2 , is hier verdwenen, of slechts in zeer geringe mate bij de uitvloeking met 4 m.mol terug te vinden.

TABEL IX

Sol 25

$\nu_0 = 39.7 \times 10^9$

$a = 56 \mu\mu$

Verdund 1 : 100

C	t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-7}$	T (in uren)	C	t (in min.)	$\Sigma \nu \times 10^{-7}$	T (in min.)
2	0	33.0	—	10	0	33.0	—
	20.3	21.2	37		8	25.5	27
	69	13.6	49		16	19.0	22
	117	(15.2)	(100)		197	4.9	35
	169	9.9	83	40	0	33.0	—
	290	5.1	53		5.5	23.1	13
3	0	33.0	—		14	17.1	15
	0.80	28.7	6.0		65	7.6	19
	10	11.8	5.6		230	2.5	20
	20.3	10.0	8.9	100	0	33.0	—
	68	4.2	9.9		6	25.4	20
	117	1.65	6.1		12	19.0	16
4	0	33.0	—		66	9.0	25
	3.0	13.6	2.1		200	3.7	25
	10.5	5.4	2.1		250	3.8	32
	20.3	2.2	1.4				

TABEL X

Sol 26 $\Theta = 289^\circ$

Verdund 1 : 10

Verdund 1 : 100

C	t (in min.)	$\Sigma \nu \times 10^{-8}$	T (in min.)
3	0	24.6	—
	10	23.1	149
	36	19.6	139
	91	16.8	109
	805	7.4	345
4	0	24.6	—
	7.2	20.5	36
	27	7.6	12
	62	2.3	5.4
5	0	24.6	—
	3	16.5	6
	5.5*)	12.7	5.6
	7.5	12.2	7.4
	14.3*)	10.9	11.3
	13.7	9.2	8.1
	45 *)	2.8	5.7

C	t (in min.)	$\Sigma \nu \times 10^{-7}$	T (in min.)
3	0	24.6	—
	131	19.7	520
	454	12.9	480
	1100	8.6	590
	4020	3.0	548
4	0	24.6	—
	137	15.4	288
	300	10.8	233
	770	5.7	241
5	0	24.6	—
	21.5	17.5	52
	42	11.1	34
	193	6.2	64

Bij dit zeer verdunde sol voldoet dus de theorie van von SMOLUCHOWSKY over een zeer groot concentratiegebied.

De uitvlokkingssnelheden, die bij verschillende sol-concentraties gevonden worden bij inwerking van eenzelfde hoeveelheid BaCl_2 , zijn voor het geval van langzame uitvlokking niet evenredig met die sol-concentraties.

*) Onder 5 m.mol zijn twee reeksen van waarnemingen opgenomen. De met * gemerkte behooren bij elkaar.

Het gemakkelijkst blijkt dit door een vergelijking van de waarden van $\frac{R}{a}$, die immers van de verdunning van het sol onafhankelijk moeten zijn.

Sol N ^o .	25	26	26	26	17 c
$\nu_0 =$ C	33.7×10^7	24×10^9	24×10^8	24×10^7	29×10^9
2	0.007 (S)	0.003 (S)	—	—	—
3	0.047	0.1 (D)	0.02 (S)	0.056	—
4	0.18	0.41	< 0.2 (D)	0.12	—
5	—	—	0.37	0.60	—
10	0.79	0.85	—	—	0.84
40	1.30	—	—	—	—
100	0.85	—	—	—	—

(S) en (D) geven aan, dat door een stijging of daling van de T-waarden een nauwkeurige waarde van $\frac{R}{a}$ niet kon worden opgegeven.

We kunnen twee factoren aanwijzen, die de oorzaak kunnen zijn, dat $\frac{R}{a}$ door verdunning van het sol veranderd.

1^o. De uitvlokkingsnelheid kan bij n-maal verdunnen van het sol meer dan n-maal dalen, doordat in het n-maal verdunde sol door de gedispergeerde stof relatief meer electrolyt kan worden geadsorbeerd. Dan vinden we dus bij verdunning een *hoogere* waarde van $\frac{R}{a}$.

2^o. Zoo kan een *lagere* waarde van $\frac{R}{a}$ ontstaan, doordat de uitvlokkingsnelheid bij verdunning minder snel verloopt dan uit de concentratieverandering wordt berekend, omdat bij de verdunning van het standaardsol met zuiver water ook

de daarin voorkomende electrolyten worden verdund. Het is in het laatste geval noodig, dat de electrolyten in het sol aanwezig zijn in een grootere concentratie, dan met het maximum van stabiliteit overeenkomt. Bij een volledig onderzoek van de uitvlokkingsnelheid bij verschillende sol-concentraties zal men dus met deze beide invloeden rekening moeten houden; het hier gegeven proevenmateriaal is veel te klein om den invloed der verschillende factoren te kunnen berekenen.

Evenals bij de uitvlokkung met KCl zien we ook hier weer, dat ook de grootste waarde van $\frac{R}{a}$ nog ver beneden het theoretische minimum blijft. De hoogste waarde, die gevonden werd was 1.30. Een nadere verklaring van dit verschijnsel kan eerst in hoofdstuk VII gegeven worden.

Wij zien ook hier weer een verandering in de electrolyt-gevoeligheid van het sol optreden, blijkend uit den tabel op blz. 51, waar de drie bepalingen verricht zijn resp. 3, 11 en 12 dagen na de bereiding van het sol. Met de ouderdom van het sol daalt de T-waarde bij eenzelfde electrolyt-concentratie.

HOOFDSTUK VI.

Bepaling van de grensvlak-potentiaal.

Een veel ruimer inzicht in de kinetica van het uitvlokkingsproces zou verkregen worden, wanneer in ieder afzonderlijk geval, behalve de snelheid, waarmede het sol uitvlokt, ook nauwkeurig bekend was, hoe groot de ladingen zijn, die de soldeeltjes dragen. Op die manier zou er een verband kunnen worden gelegd tusschen de snelheid van uitvlokken en de potentiaal, die aan het oppervlak der deeltjes bestaat.

De eenvoudigste methode om de grootte van de lading der deeltjes te bepalen berust op de meting van de snelheid, waarmede deze zich in een electrisch veld bewegen.

Dat deeltjes, die in een vloeistof zijn gesuspendeerd, zich in een electrisch veld bewegen, is reeds in 1804 door REUSS waargenomen. Het verschijnsel is daarna nauwkeuriger onderzocht door WIEDEMANN. QUINCKE was de eerste die het verband inzag, dat er bestaat tusschen de beweging van gesuspendeerde deeltjes in een electrisch veld, en de electro-endosmose, dat is de beweging van een vloeistof ten opzichte van een vasten wand. Hij verklaarde beide verschijnselen door aan te nemen, dat aan de grens vast-vloeibaar een electrische dubbellaag aanwezig is.

Uitgaande van deze voorstelling gelukte het nu aan von HELMHOLTZ een mathematische theorie van beide verschijnselen te ontwikkelen. Het is overbodig, hier een overzicht van deze afleiding te geven. Voor nadere bijzonderheden wordt verwezen naar een verhandeling van von SMOLUCHOWSKY, die, voorzien van een litteratuuroverzicht, te vinden is in Graetz's

„Handbuch der Elektrizität und Magnetismus“, Band II blz. 366—428.

Volgens von HELMHOLTZ geldt nu, op grooten afstand van den wand, voor de snelheid bij een potentiaalverval één, onafhankelijk van vorm en grootte der deeltjes.

$$V = \frac{K(\phi_1 - \phi_2)}{4\pi\eta} \quad (10)$$

waarin: η = viscositeit in absolute maat

K = diëlectrische constante

$\phi_1 - \phi_2$ = potentiaalsprong aan de grens der deeltjes.

Er zijn nu een aantal methoden beschreven, volgens welke men de grootte van V kan bepalen. Deze kunnen in twee groepen gesplitst worden, al naar mate de waarnemingen macroscopisch of microscopisch verricht worden. Bij de eerste groep wordt de beweging der soldeeltjes gemeten, hetzij door na te gaan de concentratieveranderingen, die na een bepaalden tijd aan de electroden zijn opgetreden¹⁾ of door te meten de snelheid, waarmede het grensvlak tusschen sol en zuiver water zich beweegt. Op het laatste principe berusten de toestellen van BURTON²⁾ en van COEHN³⁾.

De grootte der grensvlakpotentiaal kan direct berekend worden uit de snelheid, waarmede het grensvlak zich beweegt door toepassing van formule 10, die in het laatste geval voldoende nauwkeurig geldt.

Practisch levert deze manier van onderzoek groote moeilijkheden op, doordat aan de electroden ontledingsproducten ontstaan, die een invloed op de lading kunnen hebben. Dikwijls heeft uitvloeking plaats, waardoor het grensvlak onscherp wordt, in andere gevallen houdt de beweging geheel op etc. Veel ingrijpender worden deze storingen nog wanneer opzettelijk electrolyten aan het sol toegevoegd werden, om den invloed daarvan op de deeltjeslading na te gaan.

Gedurende de eerste tijden, nadat het electrisch veld is

¹⁾ J. DUCLEAUX, Journ. chem. phys. 7. 405 (1909).

²⁾ E. F. BURTON, Phil. Mag. [6] 11. 436 (1906).

³⁾ A. COEHN, Zeitschr. f. Electrochem. 15. 653 (1909).

aangelegd, zullen de storingen nog niet optreden; maar aanzien de beweging steeds langzaam is, is een langen duur van de proef niet te vermijden.

Nog een andere reden is er aan te geven, waardoor een lange waarnemingstijd schadelijk kan zijn.

Wanneer het de bedoeling is het verband tusschen grensvlakspanning en uitvlokkingsnelheid na te gaan, dan moet in de eerste plaats gemeten worden de lading, die de oorspronkelijke deeltjes dragen, en zoo mogelijk ook de veranderingen, die deze lading tijdens het uitvlokken nog ondergaat. Nu gaat echter gewoonlijk de uitvlokking uiterst snel; bij macroscopische bepalingen meet men dan ook niet de lading van de oorspronkelijke soldeeltjes, maar van de grootere complexen, die tijdens het proces ontstaan zijn. De uitvlokking tegengaan door toevoeging van beschermende stoffen¹⁾ is natuurlijk niet geoorloofd, omdat niet kan worden nagegaan, in hoeverre een dergelijke toevoeging de ladingstoestand verandert.

De uitvlokking kan vertraagd worden door verdunning van het sol; daar echter de meeste solen in een verdunning, waarbij de uitvlokking voldoende langzaam verloopt, nagenoeg kleurloos zijn, is ook deze kunstgreep bij het volgen eener macroscopische methode niet toe te passen.

Daar in verband met het voorafgaande, juist de ladings-toestand der deeltjes in het overgangsgebied tusschen snelle en langzame uitvlokking ons interesseerde, hebben wij, gebruik makende van een microscopische methode, de lading van een zeer verdund sol na toevoeging van wisselende hoeveelheden electrolyt bepaald.

Bij een dergelijke methode, waar de snelheid van een enkel deeltje wordt gemeten, is de tijd, noodig voor een proef, aanmerkelijk korter. Bovendien kan men de uitvlokking door geschikte verdunning van het sol naar willekeur langzamer laten verlopen. Wil men dan echter iets naders weten over het verband tusschen grensvlakpotentiaal en uitvlokkingsnel-

¹⁾ J. BILLITZER. Ann. d. Physik. 11. 902—937 (1903).

heid, dan moet natuurlijk de laatste grootheid bij hetzelfde sol in dezelfde verdunning worden bepaald.

Door SVEDBERG ¹⁾ werd een methode van ultramicroscopische bepaling der kataphoresis uitgewerkt, die zeer goede resultaten geeft, wanneer het sol geen of zeer weinig electrolyten bevat.

Een druppel van het sol wordt daarbij in een gesloten cuvette gebracht, waarin twee platina-electroden zijn aangebracht. Met behulp van een spleet-ultramicroscop worden de deeltjes zichtbaar gemaakt. Voegt men aan het sol electrolyten toe, dan stijgt daardoor het geleidingsvermogen van de vloeistof; er treedt dan aan de electroden een gasontwikkeling op, die de metingen onmogelijk maakt.

Deze storende gasontwikkeling kan worden opgeheven door gebruik te maken van niet-polariseerbare electroden. ELLIS en POWIS ²⁾ gebruikten een cuvette met koperen electroden, die door een oplossing van koperchloride waren omgeven. Met dit toestel werden een reeks waarnemingen verricht aan emulsies van olie in water, waarbij de oliedeeltjes met behulp van een gewoon microscoop zichtbaar gemaakt werden.

SVEDBERG ³⁾ heeft getracht de polarisatie te voorkomen, door van een wisselstroom gebruik te maken. De soldeeltjes zullen hierbij in een trillende beweging geraken, en de uitwijkingen zullen een maat voor hun lading zijn. In hoeverre deze methode ook goede resultaten oplevert bij groter electrolytgehalte, is nog niet nagegaan.

Zeker heeft deze methode op de vorige vóór, dat hier geen vrees behoeft te bestaan, dat door diffusie tenslotte toch vreemde electrolyten vanaf de electrodenruimten in het sol komen.

Dit laatste kan men ook zoo goed als geheel voorkomen door gebruik te maken van een slecht oplosbaren depolarisator. Bij het onderzoek van het alkalisch-reageerende seleensol werden

¹⁾ THE SVEDBERG Nov. Act. Soc. Scient. Upsal. IV. 2 148 (1907).

²⁾ R. ELLIS, Z. f. physik. Chem. 78. 338 (1912).

³⁾ THE SVEDBERG, Koll. Zeitschr. 24. 156—165 (1919).

zeer goede resultaten verkregen door gebruik te maken van koperen elektroden, waarbij een dun laagje koperoxyde als depolarisator werkte.

Een geschikt toestelletje kan op de volgende manier gemaakt worden.

Op een dun objectglas worden met piceïne zes glaasjes, die alle uit een objectglas gesneden zijn, vastgekit, op zoodanige wijze, dat er drie ruimten openblijven, zooals in fig. I is aangegeven. De zes glaasjes zijn daarin geharceerd en aangegeven door a, b, c, a_1, b_1 en c_1 .

Het geheel wordt van boven afgesloten door drie glaasjes, waarvan er twee, (DEFA en BHGC, Fig. I) worden vastgekit, terwijl het derde, ABCD, losblijft.

Zodoende wordt een H-vormig kamertje verkregen, dat 4 vrije openingen heeft, waarin de elektroden kunnen worden bevestigd.

In de openingen tusschen a en c en tusschen a_1 en c_1 worden eveneens koperdraden gestoken, die dienen om de elektroden op hun plaats te houden.

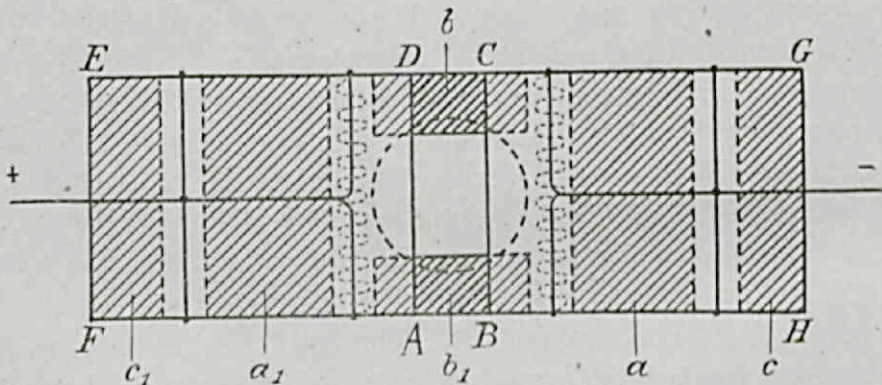


Fig. I. Kataphorese-cuvette, na wegneming van het sluitglaasje van boven gezien.

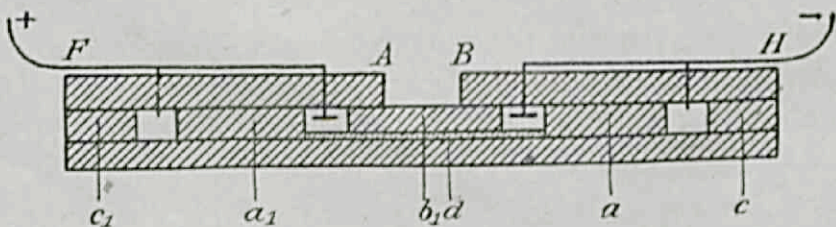


Fig. II. Kataphorese-cuvette, waarbij het sluitglaasje is weggenomen van terzijde gezien.

De electroden werden gemaakt uit koperdraden, die ter vergrooting van het oppervlak golfvormig gebogen waren. Om deze met een laag oxyde te bedekken, werden zij even met sterk salpeterzuur bevochtigd, en nadat dit had ingewerkt, zoolang in ammoniak-damp gehouden, totdat de draden geheel met een dik paars aanslag waren bedekt.

Bij voorzichtig verwarmen in een gasvlam ging dit aanslag over in een samenhangend oxydlaagje.

Een aldus geprepareerde electrode werd nu geschoven door de openingen van het kamertje, en vastgezet door haar uiteinden naar boven om te buigen, en boven het dekglas in elkaar te wikkelen.

Brengt men in de cuvette een weinig verdund sol, dan kunnen met behulp van een paraboloid-condensor de deeltjes zichtbaar gemaakt worden.

Volgens de theorie is alleen op grooten afstand van den wand de grensvlakpotentiaal volgens de eenvoudige formule 10 te berekenen uit de snelheid, waarmede zich de deeltjes in een electrisch veld bewegen. In een kamertje, zooals hier werd gebruikt, zal de beweging veel gecompliceerder zijn; de snelheid der deeltjes is hier afhankelijk van den afstand van den vasten wand. Voor nauwkeurige bepalingen moet men dan ook de snelheid op verschillende afstanden van den wand meten en het is dus noodzakelijk, dat men op iedere diepte in het sol kan instellen; daardoor is men gebonden aan eenige maten voor de dikte der te gebruiken glaasjes.

In de eerste plaats is het wenschelijk om de hoogte van het kamertje zoo groot mogelijk te maken; een kleine onzekerheid in de instelling veroorzaakt dan een kleinere fout in de waargenomen snelheid, dan wanneer de hoogte van het kamertje zeer klein is; bovendien zullen in een zeer nauwe cuvette de verontreinigingen, die door het glas kunnen worden afgegeven een grooten invloed uitoefenen.

Om nu scherp te kunnen instellen op den *bovenwand* van het kamertje, moet het brandpunt van den condensor nog tot op deze hoogte kunnen worden gebracht. De afstand van den bovenwand van het kamertje tot het benedenvlak van

De hoogte van het kamertje wordt gemeten door eerst de condensor in te stellen op den onderwand. Daarna wordt het objectief zoover naar beneden gedraaid, tot een scherp beeld verkregen wordt van toevallige verontreinigingen of oneffenheden aan den bovenwand van het onderglas. Daarna draait men het objectief omhoog, waarbij men den condensor laat volgen, totdat een scherp beeld verkregen wordt van oneffenheden aan den onderwand van het sluitglas; daaruit blijkt, dat het brandpunt van het objectief tot den bovenwand van het kamertje is gestegen. Men leest nu de hoogte af uit het aantal omwentelingen van de micrometerschroef; het is nu verder gemakkelijk om op een bepaalde diepte van het praeparaat in te stellen.

De hoogte van het kamertje varieerde van 0.6—0.8 m.M. De afstand tusschen de twee electroden bedroeg meestal ongeveer 1 c.M. Bij een spanning van 10 Volt was bij een concentratie van 10 m.mol BaCl_2 nog geen gasontwikkeling te bemerken; bij 20 m. mol traden na eenigen tijd storingen op.

Bij de metingen werd er steeds op gelet, dat de stroom zoo kort mogelijk gesloten was; na iedere aflezing werd de stroomrichting omgekeerd.

De snelheid, waarmede de deeltjes zich bewogen, werd bepaald door den tijd te meten, die een deeltje noodig had om een bepaalden afstand af te leggen; deze afstand was aangegeven door twee strepen, die aangebracht waren op een glaasje dat in het oculair gelegd werd. Met een object-micrometer bepaald, bleek de afstand, die begrensd werd door het beeld der twee strepen, 145μ te zijn.

De fraaiste beelden werden verkregen met solen, die honderdmaal verdund waren. Bij die concentratie is ook de uitvlokkingsnelheid zoo klein geworden, dat, zelfs bij de grootste electrolyt-concentraties, gedurende de 5 à 10 minuten, welke voor een bepaling noodig waren, slechts een geringe uitvlokkingsplaats had.

Zooals reeds eerder werd opgemerkt, geldt de eenvoudige formule van von HELMHOLTZ alleen, wanneer geen vaste wanden in de nabijheid zijn. In de beschreven cuvette hangt de

snelheid, waarmede de deeltjes zich bewegen, sterk af van den afstand van de vaste wanden.

Aan deze laatste heeft altijd electro-endosmose plaats.

De vloeistof wordt daarbij langs den wand geschoven in een richting, tegengesteld aan die, waarin de deeltjes zich bewegen.

De waargenomen snelheid V' , is dus overal samengesteld uit de snelheid van het water v en de ware kataphoretische snelheid V .

VON SMOLUCHOWSKY ¹⁾ heeft de theorie van von HELMHOLTZ nu uitgebreid voor een willekeurigen vorm van het vat, waarin het sol is opgesloten, waarbij tevens deze invloed van den wand in rekening wordt gebracht.

In het geval van een rechthoekige, gesloten ruimte geldt voor v de betrekking

$$v = v_0 \left(1 - 6 \left\{ \frac{x}{d} - \frac{x^2}{d^2} \right\} \right)$$

waarbij v_0 de snelheid van de vloeistof aan den wand is, en d de hoogte van het kamertje.

V' is dan gelijk aan $V + v$. Uit twee waarden van V' kunnen dus v_0 en V berekend worden.

Uit een aantal waarden van V' , hebben wij v_0 berekend; deze grootheid bleek constant te zijn, ongerekend de gevallen waarbij te weinig verschillende waarden van V' , bijv. $V' \left(\frac{7}{16} \right)$ en $V' \left(\frac{8}{16} \right)$, voor de berekening zijn gebruikt.

Met behulp van het gemiddelde van deze waarden kunnen wij nu uit de vergelijking

$$V' = V + v_0 \left\{ 1 - 6 \left(\frac{x}{d} - \frac{x^2}{d^2} \right) \right\}$$

V berekenen.

¹⁾ GRÄTZ Handbuch der Elect. und Magn. Band II blz. 379 Leipzig (1914).

Voor $x = \frac{1}{2}$ gaat deze betrekking over in

$$V' \left(\frac{1}{2} \right) = V - \frac{1}{2} v_0$$

In tabel XI zijn eenige reeksen metingen op verschillende diepte van het praeparaat, en bij verschillende electrolytconcentratie, bijeengebracht.

Van het zuivere sol zijn daarbij de gevonden waarde van $V' \left(\frac{1}{n} \right)$ vergeleken met de, op bovenbeschreven manier, berekenende.

Voor v_0 werd gevonden -29μ . De waarde van $V' \left(\frac{1}{2} \right) = 33,5 \mu$ waaruit, voor V de waarde 19μ volgt.

Op eenige plaatsen wordt een afwijking in den regelmatig gang der getallen waargenomen. Dit is veroorzaakt doordat de aangegeven waarden zijn bepaald uit een gemiddelde van slechts zeer weinig (2 tot 4) waarnemingen. Meer waarnemingen te doen was niet wenschelijk, omdat dan de bepaling der geheele serie een zeer langen tijd zou vereischen, in welken tijd licht veranderingen in het sol zouden kunnen ontstaan.

De grootste afwijkingen komen voor bij metingen dicht bij de vaste wanden. De ware kataphoretische snelheid kan nu ineens bepaald worden uit metingen op een afstand x vanaf het ondervlak, wanneer

$$x = d \left(\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{12}} \right)$$

voor welke waarde van x , in dit geval 168 of 632 μ , v aan nul gelijk wordt. Echter zijn metingen op deze diepte reeds minder nauwkeurig uit te voeren. Goed overeenstemmende cijfers kregen wij daarentegen, wanneer wij de snelheid bepaalden op 250 μ vanaf een der vaste wanden.

Volgens berekening is nu, bij het zuivere sol, de verhouding van $V' \left(\frac{5}{16} \right)$ en V gelijk aan 1.44. Deze verhouding zou dezelfde blijven na toevoeging van electrolyt, indien de electrolyt den potentiaalsprong aan den glaswand in eenzelfde ver-

TABEL XI. Waarden van $V' \left(\frac{1}{n} \right)$.

Sol 25. Verdund $\frac{1}{100}$ met dubbel ged. water. Electroden-afstand 14 m.M. Pot. verschil = 10 Volt. d = 800 μ .																			
Afstand vanaf het onder glas in μ .	0	50	100	150	168	200	250	300	350	400	450	500	550	600	632	650	700	750	800
Zuiver sol I	—	0	8.7	17	[20]	25	29	32	33	33	33	33	29	25	[20]	20	—	—	—
Zuiver sol II. . . .	—	0	8	17	[20]	25	31	35	35	33	32	28	28	26	[20]	20	—	—	—
Gemiddeld.	—	0	8.3	17	—	25	30	33	34	33	32.5	31.5	28.5	25.5	—	20	—	—	—
Berekend	— 15	— 1	10	16.5	—	22.5	27.5	30.5	33	33.5	33	30.5	27.5	22.5	—	16.5	10	— 1	— 15
Sol met 1 m. mol BaCl_2 .	—	—	—	11.5	[10.5]	13	15.5	16.5	—	17.5	—	14.5	—	(7)	[10.5]	—	—	—	—
Sol met 2 m. mol BaCl_2 .	—	—	4.2	—	[7.4]	9	10.5	11.5	—	12.5	—	11	—	7	[7.4]	—	—	—	—
Sol met 6 m. mol BaCl_2 .	—	—	4.4	—	[6.2]	8	10	—	10.5	—	10.5	8.3	8	6.8	[6.2]	—	—	—	—
Sol met 10 m. mol BaCl_2 .	—	0	0	0	[5.2]	3.6	8	8	7	—	8	7.5	7	—	[5.2]	6	—	—	—

houding veranderde als die aan de deeltjes. Volgens het onderzoek van Powis ¹⁾ is hieraan in het geval van een olie-emulsie voldaan. Nemen we voor V de waarde $0.7 \times V' \left(\frac{5}{16}\right)$ aan, dan blijken deze waarden voor verschillende electrolyt concentraties behoorlijk aan te sluiten bij het verdere deel van de curven. In de tabel zijn de aldus berekende waarden in [] ingesloten aangegeven.

Bij de volgende proeven hebben wij steeds gemeten de snelheid op den afstand 250μ van onder- en bovenvlak. Uit het gemiddelde van een groot aantal waarnemingen op beide hoogten is dan de ware kataphoretische snelheid berekend door de waargenomen snelheid te deelen door 1.44.

Uit de zoo gevonden *ware* snelheid van kataphorese kan nu volgens formule 10 de grensvlakpotentialaal berekend worden. De absolute waarde hiervan is niet met zeer groote nauwkeurigheid op te geven, doordat de afstand tusschen de twee electroden niet met groote precisie te meten was. Daardoor is ook de waarde van het potentiaalverval niet zeer nauwkeurig. We hebben daarom bij een serie metingen steeds dezelfde cuvette gebruikt, zoodat wel met zekerheid kan worden aangegeven, hoeveel de relatieve verandering van de grensvlakpotentialaal na toevoeging van verschillende hoeveelheden electrolyt is.

Deze verandering kunnen wij het meest overzichtelijk weergeven in een tabel, die de verschillende grensvlakpotentialen na electrolyttoevoeging aangeeft in procenten van de oorspronkelijke potentialaal, waarvan tevens de werkelijke waarde in millivolt is aangegeven. Het blijkt, dat deze laatste bij de verschillende solen weinig uiteenloopt.

De waarde van $\phi_1 - \phi_2$ is, wat orde betreft, dezelfde, die door verschillende onderzoekers ²⁾ ook bij andere stoffen in aanraking met water gevonden is. De verandering van $\phi_1 - \phi_2$ na electrolyt-toevoeging is geheel van dezelfde orde als door Powis bij een olie-emulsie werd waargenomen.

¹⁾ FR. POWIS, Z. f. physik. Chem. 89. 91. (1915).

²⁾ Zie G. v. HEVESY. Koll. Zeitschr. 27. 129. (1917).

	Sol 24	Sol 25 (I)	Sol 25 (II)	Sol 26 (I)	Sol 26 (II)
Electroden-afstand in m.M.	11	14	14	14	14
V in μ	43	28	24	34	30
$\phi_1 - \phi_2$ in m. volt.	46	39	34	47	42
Conc. BaCl ₂ in m.molen.	Relatieve waarde van $\phi_1 - \phi_2$.				
0	100	100	100	100	100
1	49	54	50	47	54
2	38	39	46	38	41
4	35	—	40	26	31
6	—	33	—	—	—
10	33	27	24	25	20
40	—	—	± 0	—	—

Bij het seleensol is de ontlading bij 40 m.mol BaCl₂ nagenoeg volkomen. Uit de uitvlokkingssnelheid bij 100 m.mol BaCl₂ zou men de conclusie kunnen trekken, dat hier een geringe omlading heeft plaats gehad.

Daar bij 10 en 100 m.mol BaCl₂ gelijke T-waarden gevonden worden, moet ook de lading in die gevallen een gelijke waarde hebben; vermoedelijk zal deze in beide gevallen een tegengesteld teeken hebben.

Wij hebben ook nog eenige metingen gedaan van de grensvlakpotentiala na toevoeging van Th.-nitraat, en daarbij een omlading kunnen constateeren. Maar tevens kon aangetoond dat in dit geval hydrolyseproducten van het thorium-nitraat een groote rol spelen. In het praeparaat ziet men dikwijls meerdere deeltjes, die met elkaar zijn vereenigd. Terwijl door uitvlokking met BaCl₂ ontstane deeltjes een andere kleur hebben dan de oorspronkelijke en deze niet meer afzonderlijk te onderscheiden zijn, kan men in de vlokken, die

met $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ontstaan, duidelijk de afzonderlijke schijfjes onderscheiden, die nog hun oorspronkelijke kleur hebben. Dit beeld is geheel in overeenstemming met de voorstelling, die men zich maakt van de producten die bij wederzijdsch uitvlokken van twee solen ontstaan. De vlokken verdwijnen door toevoeging van verdund zuur; microscopisch vinden we hier dus hetzelfde verschil tusschen de uitvloking met Ba- en K-zouten etc. eenerzijds, en Th-, Al-zouten anderzijds, dat macroscopisch reeds vroeger gevonden was. Wegens deze complicatie hebben wij de proeven met thorium-zouten niet voortgezet.

De grensvlaklading van het sol kan door verschillende factoren beïnvloed worden.

1^o. Bij verdunning van het standaardsol zou men een verandering van de grensvlaklading kunnen verwachten, doordat ook de in het onverdunde sol aanwezige electrolyten worden verdund. Inderdaad werd ook een dergelijk effect waargenomen op door verdunnen: $\frac{1}{10}$ nam de potentiaal met 25% toe. Daar met de beschreven methode de lading van het onverdunde sol niet nauwkeurig kan worden bepaald, hebben wij de invloed van eigen electrolyten nagegaan, door deze aan het verdunde sol toe te voegen.

Daar deze electrolyten in dit geval alleen kunnen zijn hydrazine en een weinig, nog niet gereduceerd SeO_2 , hebben wij de grensvlakspanning bepaald na toevoeging van kleine hoeveelheden SeO_2 of hydrazine.

Sol 27. Spanning 8 volt. Electroden-afstand = 14 m.M.

Na toevoeging van 18.7 m.mol hydrazine $V' \left(\frac{5}{16} \right) = 29$

" " " 1 m.mol SeO_2 $V' \left(\frac{5}{16} \right) = 14$

Zuiver sol $V' \left(\frac{5}{16} \right) = 36$

De hydrazine-concentratie, die in het oorspronkelijk sol aanwezig was, deed de contactpotentiaal inderdaad een weinig dalen.

Zeer sterk was de invloed van SeO_2 , dat een ontladende werking uitoefent, ongeveer even sterk als BaCl_2 .

2°. Een voor de hand liggende verklaring van de verandering van de electrolyt-gevoeligheid (blz. 44) van het seleensol is, dat de grensvlakpotentiaal op den duur daalt.

Denkbaar zou, zijn dat langzamerhand de concentratie van een stabiliseerende electrolyt zou afnemen, daar wij konden opmerken dat de solen steeds kleine hoeveelheden gas blijven ontwikkelen. Daar niet aan te nemen is, dat de hoeveelheid hydrazine, die in groote overmaat aanwezig is, merkbaar zou verminderen, is nog alleen mogelijk, dat de kleine hoeveelheden SeO_2 , die altijd in het sol achterblijven, de stabiliteit zouden veroorzaken en dat op den duur dit SeO_2 door de hydrazine gereduceerd zou worden, onder ontwikkeling van stikstof en vermindering van de stabiliteit van het sol.

Bij de verdunde solen konden wij echter niet met zekerheid een afname van de grensvlakpotentiaal aantoonen en bovendien pleit de sterk uitvlokkende werking van het SeO_2 niet voor de gemaakte onderstelling, hoewel niet uitgesloten is, dat de invloed bij aanwezigheid aan overmaat hydrazine, dus in *alkalisch* milieu geheel anders zou zijn.

Deze kwestie zou kunnen worden opgelost door na te gaan welke invloed mengsels van SeO_2 en hydrazine hebben op de stabiliteit van het sol.

3°. Ook tijdens het uitvlokken konden wij niet waarnemen, dat veranderingen in de ladingstoestand der deeltjes optraden; zoo zou een terugloopen der adsorptie een vermindering der grensvlakpotentiaal moeten veroorzaken.

Een verhoogde potentiaal van de grootere deeltjes, merkbaar aan een snellere beweging van deze, zou een zeer plausibele verklaring van het stijgen der T-waarden kunnen geven. In het volgend hoofdstuk zal worden besproken, waarom een dergelijke verhoogde potentiaal der meervoudige deeltjes mogelijk zou kunnen zijn.

Het is echter duidelijk, dat bij de bepalingen van de grensvlakspanning bij het verdunde sol na toevoeging van BaCl_2 , de omstandigheden zeer ongunstig zijn voor het waarnemen van de genoemde effecten, want noch de daling,

noch de stijging van de T-waarden treden voor eenige BaCl_2 -concentratie duidelijk op. Wij konden dan ook steeds constateeren, dat groote en kleine deeltjes even snel bewogen, en dat ook de snelheid gedurende het uitvlokkingsproces niet veranderde.

HOOFDSTUK VIII.

Vergelijking van de resultaten met de theorie en met de waarnemingen van vroegere onderzoekers.

Wanneer men de resultaten der proeven met de theorie van de uitvlokkingssnelheid vergelijkt, blijkt het, dat in drie opzichten de waarnemingen niet met de theorie in overeenstemming zijn, n.l.:

a. De hoogste waargenomen waarde van $\frac{R}{a}$ blijft nog steeds aanmerkelijk beneden de minimumwaarde, die de theorie in het geval van snelle uitvlokking toelaat.

b. In enkele gevallen wordt een daling waargenomen in de waarden van T , die volgens de theorie constant zouden moeten zijn.

c. Als belangrijkste afwijking echter moet genoemd worden de zeer sterke stijging van de T -waarden, die voornamelijk bij het onverdunde sol bij uitvlokking met KCl optreedt.

De onder *a* genoemde afwijking is vermoedelijk slechts schijnbaar. Van de te kleine waarde van $\frac{R}{a}$ genoemde metingen van de kataphoretische snelheid zeer begrijpelijke verklaring, daar het blijkt, dat bij de onderzochte gevallen alleen bij 40 m. mol $BaCl_2$ een nagenoeg volledige ontlading der deeltjes optrad; in dit geval naderde de waarde van T ook het meest tot de theoretische waarde voor de snelle-uitvlokking.

Daar de waarde van $\frac{R}{a}$ dezelfde is bij 180 m.mol KCl als bij 10 m.mol $BaCl_2$, moet men dus bij het sol, dat 180 m.mol KCl bevat, eenzelfde grensvlakpotentiaal aannemen als voor dat, hetwelk een gehalte van 10 m.mol $BaCl_2$ heeft. Voor

deze laatste werd gevonden een gemiddelde van ongeveer 0.011 Volt, (zie blz. 72). Uit de waarnemingen van Powis (l. c.) blijkt dat bij een olie-emulsie de grensvlaklading bij een KCl-gehalte van 180 m.mol 0.017 Volt is. Dus ook bij het KCl is vermoedelijk de lage waarde van $\frac{R}{a}$ te verklaren door onvolkomen ontlading.

Feitelijk is het dus onjuist, dat wij in hoofdstuk IV de uitvlokking onder invloed van 80—180 m. mol KCl „snel” genoemd hebben. Deze onjuistheid wordt echter gerechtvaardigd, doordat de uitvlokking in dit gebied het voornaamste kenmerk van de snelle uitvlokking wel vertoont, n.l., dat de snelheid practisch onafhankelijk van verdere electrolyt-toevoeging is. In den zin van de definitie die in hoofdstuk III gegeven werd, moeten wij deze uitvlokking echter een „langzame” noemen. Snelle uitvlokking in dien strengen zin is dan in het geheele onderzoek alleen waargenomen bij de uitvlokking met 40 m.mol BaCl_2 .

Daarentegen vonden ZSIGMONDY en WESTGREN bij het goudsol wel degelijk een gebied van snelle uitvlokking. Dit onderscheid tusschen seleensol en grondsol hangt vermoedelijk samen met een nader te bespreken verschil in de electrolytgevoelheid der beide solen.

Voor de daling van de waarden van T, die onder b als afwijking werd genoemd, hebben wij reeds in Hoofdstuk IV getracht een verklaring te zoeken in het terugloopen der adsorptie. In het onderzoek van ZSIGMONDY en WESTGREN komt deze storing niet voor; wanneer wij aannemen, dat de gegeven verklaring de juiste is, wordt dit begrijpelijk, daar bij geen van deze onderzoekingen de omstandigheden voor een terugloopen van de adsorptie gunstig waren, doordat verdunde solen werden uitgevlokt met KCl of doordat met BaCl_2 de snelle uitvlokking gemeten werd.

Veel belangrijker is de afwijking, die bestaat in het stijgen van de waarden van T tijdens het uitvlokken. Nadat wij in Hoofdstuk IV hebben nagegaan welke proeffouten een dergelijk effect op de T-waarden zouden kunnen hebben veroorzaakt, blijft ons nog

over alle onderstellingen, die bij het opstellen der theorie zijn gemaakt, aan kritiek te onderwerpen om na te gaan of een van deze in het speciale geval van het colloïde seleen te kort schiet.

I. Er werd vooropgesteld dat het sol irreversibel is. Na hetgeen hierover uit de litteratuur en uit de proeven, die wij zelf hebben verricht, bekend is, staat het vast, dat een eenmaal gevormd neerslag niet meer in oplossing gebracht kan worden. Toch is niet geheel uitgesloten, dat een geringe omkeerbaarheid zou bestaan in dien zin, dat van de meervoudige deeltjes, die ontstaan zijn na toevoeging van geringe hoeveelheden van een zwak uitvlokkende electrolyt een gedeelte weder in kleinere deeltjes zou kunnen uiteenvallen. In de loop van het proces zou dus een tegenreactie optreden, wat tot een langzamer uitvlokkingsaanleiding kan geven.

Nu is het bekend, dat een sol, dat tegenover de uitvlokkingsmet KCl reversibel is, dikwijls irreversibel door $BaCl_2$ wordt uitgevlokt (bijv. volgens SVEN ODEN het zwavel-sol). Naar analogie hiervan zou het dan begrijpelijk zijn, dat de storing bij het gebruik van $BaCl_2$ als uitvlokkende electrolyt in veel mindere mate voorkomt.

Nochtans schijnt deze verklaring weinig afdoende.

II. Ten tweede is het volgens BURGER en ORNSTEIN niet juist, om, in het geval van langzame uitvlakking, de hoeveelheid M , die op een deeltje neerslaat te berekenen in de onderstelling, dat aan het oppervlak van het deeltje steeds een concentratie nul heerscht. In hoeverre de verkregen resultaten beter in aansluiting zullen zijn met een in dit opzicht verbeterde theorie zal eerst later kunnen blijken.

III. Een verwaarloozing, die bij het opstellen der theorie werd gemaakt, is, dat bij de waarde van M , gelijk aan

$$4 \pi D R c \left[t + \frac{2 R \sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]$$

het tweede lid wordt weggelaten.

Nu blijkt uit de op blz. 38 gegeven berekening, dat daar ook na eenige uren nog een stijging van de T -waarden werd waargenomen. Berekend men de grootte van den tweeden term, dan blijkt deze reeds na 1 sec. nog maar het $\frac{3}{10000}$ ge-

deelte te zijn van den eersten, waaruit duidelijk blijkt dat de verwaarloozing volkomen gerechtvaardigd is.

IV. Ook de fout, gemaakt door het gelijk stellen van alle waarde van $D_{i,k} R_{i,k}$ kan niet de groote stijging van T verklaren.

Om de integratie der vergelijkingen te kunnen uitvoeren wordt als onderstelling ingevoerd:

$$2 D R = D_{1,2} R_{1,2} = \dots D_{i,k} R_{i,k}$$

Wanneer werkelijk de deeltjes bij hun vereeniging tot bollen samenvloeiden, zou, wanneer aangenomen wordt dat de radii der aantrekkingssferen evenredig zijn aan de stralen der deeltjes, algemeen gelden:

$$\begin{aligned} D_{i,k} R_{i,k} &= \\ &= (D_i + D_k) \left(\frac{R_i + R_k}{2} \right) \\ &= \frac{1}{2} D R \left(\frac{1}{\rho_i^3} + \frac{1}{\rho_k^3} \right) (\rho_i^3 + \rho_k^3) \\ &= \frac{1}{2} D R \left(2 + \frac{\rho_i^3}{\rho_k^3} + \frac{\rho_k^3}{\rho_i^3} \right) \end{aligned}$$

en voor gelijke stralen, $k=i$,

$$D_{i,k} R_{i,k} = 2 D R$$

Nemen we nu $k=1$, dan is

$$D_{1,1} R_{1,1} = 2 D R$$

$$D_{1,8} R_{1,8} = 2.25 D R$$

$$D_{1,27} R_{1,27} = 2.7 D R$$

De laatste afwijking is zeker grooter dan die, welke het gemiddelde ooit zal kunnen vertoonen.

De onderstelling, dat $D R$ gelijk zou zijn aan $\frac{1}{2} D_{i,k} R_{i,k}$, zou niet tot aanmerkelijke afwijkingen aanleiding kunnen geven, wanneer werkelijk bollen ontstonden. Daar dit laatste zeker niet het geval is ¹⁾, zullen de gevormde meervoudige deeltjes een grooter volume innemen, en zullen dus de waarden van $D_{i,k} R_{i,k}$, wanneer het verschil tusschen i en k grooter wordt,

¹⁾ Aanmerking. ELLIS en POWIS vinden dat zelfs oliedruppeltjes niet samenvloeiden.

sneller van de waarde $2 D R$ gaan afwijken dan boven berekend werd.

De waarde van $D_{i,k} R_{i,k}$ zal dus zeker groter zijn dan $2 D R$, maar een stijgen van de T -waarden kan nooit hieruit verklaard worden, omdat het proces juist sneller zou moeten verlopen.

Bovendien zou op deze manier nooit kunnen worden verklaard waarom de snelle en langzame uitvlokking zich verschillend gedragen.

V. Wanneer tijdens het uitvlokken op een of andere manier de grensvlakspanning der deeltjes toenam, zou hiermede de stijging der T -waarden direct verklaard zijn.

Een stijging van den grensvlakpotentiaal zou om de volgende reden kunnen optreden.

Denken wij ons n deeltjes, ieder met een grensvlaklading e , tot één deeltje vereenigd. Dit complex zal een totale lading ne hebben.

Echter zal de capaciteit niet in de verhouding $1:n$, maar evenredig met de stralen van oorspronkelijk en complex deeltje, dus in de verhouding $1:\sqrt[3]{n}$ zijn veranderd.

De potentiaal zou dus volgens deze voorstelling veranderd zijn in de verhouding $1:\sqrt[3]{n^2}$, waaruit dus zou volgen, dat de grootere deeltjes ook een grootere lading hebben; daar bij totale ontlading der deeltjes geen verandering te verwachten is, wordt hiermede het verschil tusschen langzame en snelle uitvlokking tot uitdrukking gebracht. Of deze verklaring juist is, kan direct uitgemaakt worden, wanneer men beschikt over een gevoelige methode om de grensvlakpotentiaal van één enkel deeltje te meten.

Bij de proeven met $BaCl_2$ konden wij geen verschil opmerken in de snelheid, waarmede zich groote en kleine deeltjes bewogen, wat reeds sterk tegen deze verklaringspoging pleit.

Het is dus op dit oogenblik niet mogelijk uit te maken in hoeverre deze onderstellingen waar zijn, en aldus een difinitieve verklaring van het niet constant zijn van de T -waarden te geven.

Het verschijnsel is overigens zeer algemeen. Bijzonder opvallend komt het bij het onderzoek van ZSIGMONDY te voorschijn, waar de eerste T -waarden steeds aanmerkelijk lager zijn dan de volgende.

Het is echter van zeer veel belang om te weten, of deze afwijking van de theorie ook door andere onderzoekers is waargenomen.

Zooals reeds vroeger werd opgemerkt, vonden wij ook bij de snelle uitvlokking een zwakke stijging van de T-waarden.

Bij het onderzoek van WESTGREN en REITSTÖTTER stijgt eveneens de T soms tot een waarde, die tweemaal grooter is dan degeen, die het eerst gemeten werd.

Van geheel andere orde is echter de afwijking, die optreedt bij de langzame uitvlokking van het seleensol met KCl. Hier stijgt T gedurende het proces meermalen tot 10 à 20 keer de aanvangswaarde.

Schijnbaar komt dit eigenaardig gedrag bij de langzame uitvlokking van goudsol met NaCl niet voor, althans worden voor alle onderzochte electrolytconcentraties op één na, constante T-waarden gevonden.

Bedoelde bepaling is opgenomen in Tabel V van de reeds genoemde verhandeling; WESTGREN zelf zegt ervan het volgende: „Bei dieser sehr geringen Electrolytkonzentration haben also die der Koagulation entgegenwirkenden Kräfte zuletzt die Überhand gewonnen.”

Het is echter niet duidelijk welke „tegenwerkende krachten” bedoeld zijn.

Berekenen wij uit WESTGREN's gegeven de waarde van T, dan krijgen wij het volgende:

t (in uren)	$\Sigma \nu \times 10^{-8}$	T (in uren)
0	4.35	0
0.5	4.01	59
1	3.74	61
2	3.32	65
3	3.28	94
5	3.33	160
9	3.35	300
28	3.20	670

Men ziet hier dus een stijging in de T-waarden optreden, zooals wij die bij de langzame uitvlokking van het seleensol geregeld waarnamen.

Vermoedelijk niet juist is WESTGREN's conclusie, dat het deeltjes-aantal tenslotte constant blijft. Bij een langere voortzetting van de metingen zou waarschijnlijk evenals bij het seleensol gevonden zijn, dat Σv blijft dalen, en wel met een snelheid, die afhankelijk is van de hoeveelheid der toegevoegde electrolyt.

Het geheele verschil tusschen het verloop van langzame uitvlokking van het seleensol onder invloed van KCl en van het goudsol onder invloed van NaCl is nu te verklaren uit een eenigszins verschillende vorm van de krommen, die in beide gevallen aangeven het verband tusschen de uitvlokkingssnelheid en de electrolytconcentratie.

Wanneer voor de langzame uitvlokking de theorie van VON SMOLUCHOWSKY geldt, is de meest rationeele maat voor de uitvlokkingssnelheid de waarde van $\frac{\epsilon R}{a}$, zooals die uit de waarde van T bij een bepaalde electrolyt-concentratie berekend kan worden. Voldoet echter de theorie niet, dan is het onzeker, welke waarden van T ter vergelijking moeten worden gebruikt. Als ruwe maat voor de snelheid van uitvlokking kan men dan echter nemen die waarde van T, die gevonden wordt, wanneer het oorspronkelijk aantal deeltjes tot op een bepaald bedrag, bijv. de helft is gedaald. De reciproke waarden van $\frac{\epsilon R}{a}$ zijn een maat voor de halveeringstijden. De verhouding van deze laatste is $\frac{1}{\epsilon}$. In fig. IV zijn nu de logarithmen van $\frac{1}{\epsilon}$ uitgezet als ordinaten, tegen de electrolytconcentraties als abscissen.

Hierbij blijkt, dat het verloop van de waarde van $\frac{1}{\epsilon}$ bij het seleensol veel geleidelijker is, dan bij het goudsol.

Brengen wij nu op dezelfde manier de waarnemingen aangaande de uitvlokking van het seleensol door BaCl_2 in teekening, dan blijkt deze kromme hetzelfde type te vertoonen

als die, welke de uitvlokking van een goudsol door natrium-chloride voorstelt.

Het verloop van de uitvlokking vertoont nu geen groote afwijkingen van het theoretisch afgeleide, zoolang de waarde van $\log \frac{1}{\varepsilon}$ niet boven 1 komt.

Het gebied der langzame uitvlokking, waarvoor de theorie van von SMOLUCHOWSKY wel voldoet blijkt nu volgens de $(\log \frac{1}{\varepsilon}, C)$ -kromme bij het seleensol met KCl als uitvlokkende electrolyt in een zeer nauw concentratiegebied besloten te zijn; bij 80 m.mol is de uitvlokkingssnelheid reeds practisch onafhankelijk van de concentratie, terwijl bij 65 m.mol reeds aanmerkelijke afwijkingen van de theorie werden opgemerkt.

Daarentegen is bij het andere type der krommen, dus bij de uitvlokking van goudsol door NaCl of van seleensol met BaCl₂, dit gebied juist zeer uitgebreid, terwijl de langzame uitvlokking, waarbij grove afwijkingen van de theorie optreden hier juist in een zeer klein gebied van geringe electrolyt-concentraties besloten is. Nu is in de theorie van de uitvlokkingssnelheid de waarde van de grensvlakpotential tenslotte de grootte, die de snelheid bepaalt. Dus zou ook de verandering van de grensvlakpotential van de gouddeeltjes na NaCl-toevoeging en van het seleen na toevoeging van BaCl₂ moeten worden weergegeven door krommen van hetzelfde type; de krommen, aangevende de verandering van de grensvlakpotential van het seleensol na toevoeging van KCl, zou daarentegen een veel geleidelijker verloop moeten hebben. De verandering van grensvlakpotential na toevoeging van SrCl₂ aan een goudsol is door GALECKI gemeten; daar de gevonden krommen hetzelfde type behouden, wanneer inplaats van SrCl₂ werden toegevoegd CaCl₂ of MgCl₂, en alleen de voor een zelfde ontlading noodige electrolythoeveelheden in de volgorde SrCl₂, CaCl₂, MgCl₂ stijgen, mogen wij aannemen, dat het verband tusschen grensvlaklading en BaCl₂-concentratie wordt weergegeven door een curve, die alleen daarin van de door GALECKI gevondene afwijkt, doordat de geheele

kromme is verschoven naar de kleinere electrolytconcentraties. Metingen van de grensvlakpotentiaal na toevoeging van NaCl aan een goudsol zijn niet verricht; GALECKI vermeldt twee metingen met eenwaardige kationen, één na toevoeging van 14 m.mol LiCl en de andere met 14 m.mol RbCl.

In hoofdstuk VI werd een reeks metingen bij het seleensol na toevoeging van BaCl₂ beschreven. Een directe vergelijking tusschen het goudsol en het seleensol is dus niet uitvoerbaar, daar er te weinig gegevens voorhanden zijn.

Zeër uitvoerig heeft Powis onderzocht den invloed van KCl en BaCl₂ op de grensvlakpotentiaal van olie-emulsies. Wanneer wij nu in een diagram alle genoemde bepalingen vereenigen en wel op zoodanige wijze, dat de grensvlakpotentialen steeds worden uitgedrukt in % van de oorspronkelijken, zooals is uitgevoerd in fig. V, dan blijkt het volgende: de kurven, aangevende de inwerking van BaCl₂ op olie-emulsie en op seleensol, vertoonen eenzelfde type, terwijl voor het goud dezelfde kromme veel stijler verloopt. De waarnemingen, geldend voor LiCl en RbCl en goudsol, sluiten zich aan deze beide nauw aan. De kromme, geldend voor KCl en olie-emulsie, heeft een aanmerkelijk vlakker verloop. Men mag nu misschien de gevolgtrekking maken, dat de curve voor KCl en seleen een dergelijk verloop zal hebben, gezien de groote overeenkomst van seleensol en olie-emulsie bij ontlading door middel van BaCl₂.

Wat dus bekend is van de grensvlakpotentiaal na toevoeging van verschillende een- en tweewaardige electrolyten is niet in tegenspraak met de onderstelling, dat het verloop der grensvlakpotentiaal-concentratie-kurven voor het seleensol met KCl *meer geleidelijk* is dan voor het goudsol met NaCl.

Zeër eigenaardig is in figuur IV het verloop der $(\log \frac{1}{\epsilon}, C)$ -kromme voor de combinatie seleensol-KCl. Men krijgt sterk den indruk, alsof $\log \frac{1}{\epsilon}$ voor zeer kleine concentratie nadert tot een eindige limiet. Deze limietwaarde zou dan een maat zijn voor de snelheid, waarmede het sol, zonder electrolyttoevoeging,

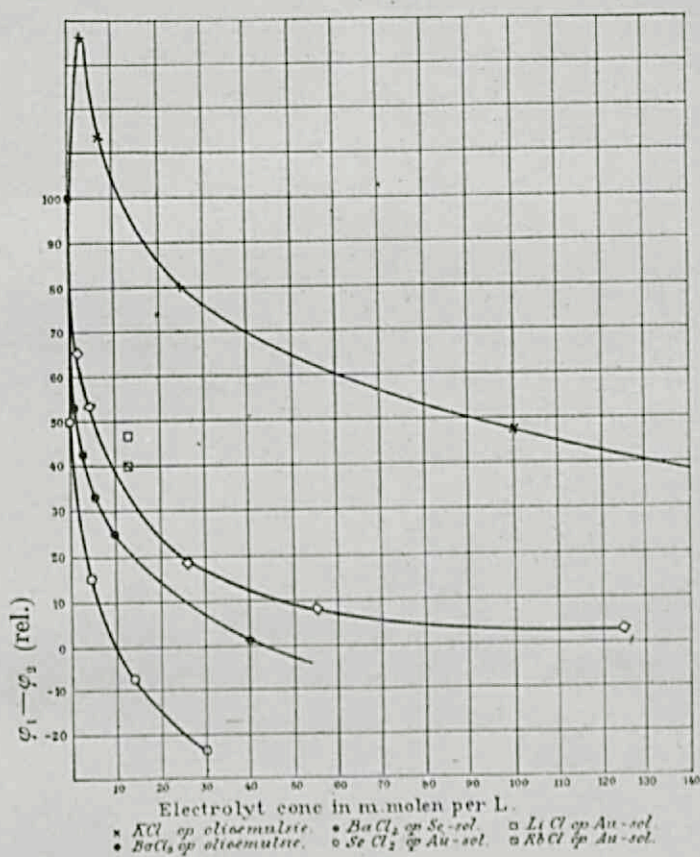


Fig. IV.

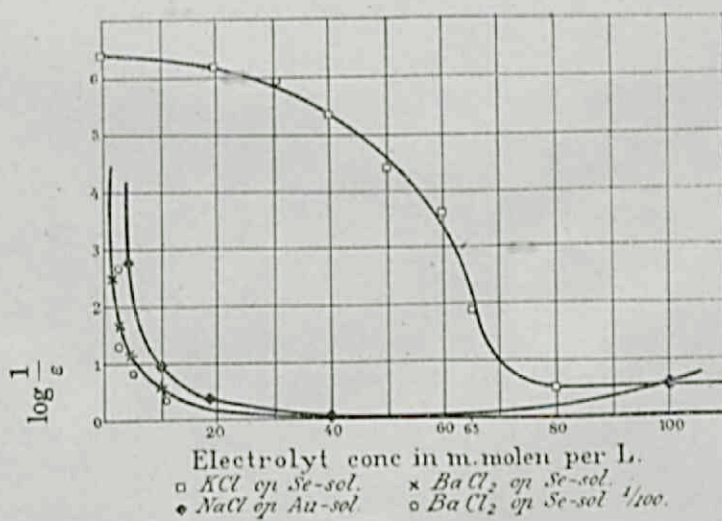


Fig. V.

te gronde gaat. Nu kunnen wij van deze snelheid wel een schatting maken.

Uit de tabel op blz. 44 blijkt, dat $\Sigma \nu$ bij sol 17b na 21 dagen ongeveer 10 % gedaald was. Hieruit volgt voor de halveeringstijd een waarde van 4500 uur, waaruit voor $\log \frac{1}{\varepsilon}$ berekend wordt 6.4, wat zeer goed bij bovengenoemde kurve aansluit.

Nadere onderzoeken, speciaal in het moeilijke gebied der uiterst langzame uitvlokking zullen moeten aantonen of deze beschouwing juist is.

HOOFDSTUK VIII

Over de concentratieschommelingen in kleine volumina van een colloïde oplossing

Gedurende den tijd, die de proeven in beslag namen, werd steeds nagegaan of het sol niet veranderde, door op geregelde tijden een bepaling van het deeltjesaantal te verrichten. Zoo werden bijv. aan sol 17 c acht tellingen verricht, dat is 1600 waarnemingen, die een zeer geschikt materiaal leveren om eenige formules te toetsen, die door von SMOLUCHOWSKY ¹⁾ zijn afgeleid, en betrekking hebben op de veranderingen, die het aantal deeltjes in een bepaald volume met den tijd ondergaat.

Een dergelijk onderzoek is verricht door A. WESTGREN ²⁾ aan het goudsol, waarbij een zeer fraaie overeenstemming met de theorie werd verkregen.

Wanneer het gemiddelde deeltjesaantal ν is, wordt de kans op het voorkomen van k deeltjes gegeven door de formule:

$$W(k) = \frac{e^{-\nu} \nu^k}{k!} \quad \text{I)}$$

In de volgende tabel zijn weergegeven het aantal malen, dat 0, 1, 2 enz. optrad, en daarnaast het volgens bovenstaande formule berekende aantal.

¹⁾ M. VON SMOLUCHOWSKY. Physik. Zeitschr. 17. 557—571, 585—599 (1916).

²⁾ A. WESTGREN. Arkiv. f. Math., Astron. och. Physik. 11 N^o. 14 (1916) 13 N^o. 14 (1918). (Naar separaat-afdruk).

k =		0	1	2	3	4	5	6	7	8
Sol 14 a $\nu = 1.71$	gev.	136	301	263	151	61	11	1		
	ber.	164	284	246	142	61	27	6		
Sol 17 b $\nu = 1.52$	gev.	315	543	435	221	64	12	5	3	1
	ber.	347	530	405	207	79	22	7	1.5	0.4
Sol 17 c $\nu = 1.55$	gev.	168	257	210	115	40	6	4		
	ber.	170	264	204	105	41	13	3.5		
Sol 17 d $\nu = 1.10$	gev.	230	335	173	46	14	2			
	ber.	263	293	162	59	16	4			

In den regel is het aantal malen, dat 0 werd waargenomen, te klein, terwijl ook het aantal hooge cijfers te laag is. De reden hiervan is wel, dat het moeilijk is een aantal, grooter dan 4, met zekerheid te schatten; verder is men geneigd om twijfelachtige gevallen, als snel verdwijnende, of half zichtbare deeltjes enz. mee te rekenen, wanneer geen andere deeltjes in het veld aanwezig zijn, waardoor het te kort aan nullen, en de te groote waarde van het aantal éénen verklaard kan worden.

Uit de verschillen tusschen de waarde $W(k)$, zooals die wordt waargenomen, en de berekende waarde kan men zich een oordeel vormen over de bruikbaarheid der gevolgde methode. De afwijkingen gaan hoogstens tot $\pm 10\%$, terwijl bovengenoemde foutenbronnen elkaar compenseeren, zoodat de werkelijke fout in het gemiddelde ν , zeker beneden 10% blijft.

Zooals in hoofdstuk IV beschreven is, werd voor het aantal deeltjes per cc. sol steeds genomen het gemiddelde uit 8 series van 25. Nu kunnen dergelijke series aanmerkelijke onderlinge verschillen aanwijzen en het is nu van belang te weten, of deze afwijkingen van het gemiddelde overeen-

komen met wat volgens de waarschijnlijkheidsrekening te verwachten is.

Als voorbeeld is hier opgenomen een dergelijke reeks van 8 series:

Sol 17b.	Som.	W (ΣS).
42201 03433 33122 12212 33312	52	0.009
32011 01113 32231 12212 35314	48	0.02
34332 21110 11011 01112 13221	38	0.06
10421 12234 42131 11331 13101	46	0.03
11001 22010 00122 22102 11211	26	0.006
22223 34211 10011 13111 20231	40	0.05
01122 21131 21211 10111 10100	27	0.01
10210 22303 24322 13112 12100	38	0.06

Bij een gemiddelde van 39.4 is de grootste waarde van één serie 52, de kleinste 26, en de vraag is nu: zijn deze afwijkingen te verklaren door toevallige fouten, of is bijv. in serie 5 een systematische fout gemaakt, waaruit de lage waarde verklaard moet worden?

Om deze kwestie op te lossen moeten wij kennen de waarschijnlijkheid voor het optreden van een som 26, wanneer het gemiddelde is 39.4.

De berekening hiervan wordt zeer bemoeilijkt, doordat de deeltjes-aantallen, die op achtereenvolgende tijden gevonden worden, niet onafhankelijk van elkaar zijn.

Wanneer mocht worden aangenomen, dat deze afhankelijkheid niet bestond, dan is het mogelijk voor de kans op een som S , die wij zullen voorstellen door $W (\Sigma S)$ een eenvoudige betrekking af te leiden.¹⁾

¹⁾ Deze berekening heeft Dr. H. C. BURGER voor mij uitgevoerd, wien ik daarvoor op deze plaats hartelijk dank zeg.

Een som S kan ontstaan, doordat gevonden wordt

$$(S - 1) \text{ maal } 0 + 1 \text{ maal } S$$

$$(S - 2) \text{ maal } 0 + 1 \text{ maal } (S - 1) + 1 \text{ maal } 1$$

$$(S - 2) \text{ maal } 0 + 1 \text{ maal } (S - 2) + 1 \text{ maal } 2$$

enz.

De kans op deze waarnemingen is

$$C_a W(0)^{S-1} W(S)$$

$$C_b W(0)^{S-2} w(S-1) W(1)$$

$$C_c W(0)^{S-2} w(S-2) W(2)$$

enz.

waarin $W(k)$ volgens formule I berekend kan worden, en C_a voorstelt het aantal combinaties van de getallen, die in het bepaalde geval mogelijk zijn.

Wij moeten dus het getal S op alle mogelijke manieren in positieve geheele getallen splitsen, en voor ieder geval de kans berekenen.

Al deze waarden bij elkaar opgeteld geven dan de kans voor het optreden van de som S .

Deze kans $W(\Sigma S)$ blijkt nu gelijk te zijn aan de coëfficiënt van t^S in de ontwikkeling van

$$(W(0) + t W(1) + t^2 W(2) + \dots)^{25} \quad \text{II}$$

$$\text{Voor de reeks } W(0) + t W(1) + t^2 W(2) + \dots$$

mogen wij volgens formule I schrijven

$$\sum_0^\infty \frac{e^{-\nu} (\nu t)^k}{k!} = e^{-\nu} e^{\nu t}$$

De reeks II heeft dus de waarde

$$e^{-25\nu} e^{25\nu t}$$

en wanneer wij deze uitkomst ontwikkelen in een reeks

$$e^{-25\nu} \left(1 + \frac{25\nu}{1} t + \frac{(25\nu)^2}{2!} t^2 + \dots + \frac{(25\nu)^n}{n!} t^n \right)$$

wordt voor de coëfficiënt van t^S , die gelijk is aan de gezochte kans, gevonden

$$W(\Sigma S) = \frac{e^{-25\nu} (25\nu)^S}{S!} \quad \text{III}$$

Bij het voorbeeld op blz. 89 zijn onder $W(\Sigma S)$ de waarden opgegeven, die volgens deze formule zijn berekend. Het blijkt, dat de kans op het optreden van een waarde 52 slechts ongeveer $6 \times$ kleiner is dan de kans op 38 of 40.

Dus zelfs in de onderstelling, dat de op achtereenvolgende tijdstippen waargenomen aantallen geheel onafhankelijk van elkaar zijn, blijken schommelingen van 20 % in de som van 25 waarnemingen nog zeer waarschijnlijk. Daar echter de waargenomen aantallen zeker *niet* onafhankelijk van elkaar zijn, zullen deze afwijkingen nog grooter worden en het behoeft dus niet te verwonderen, als ook het gemiddelde van 8 dergelijke reeksen soms eenige procenten uiteenloopt. Daar kleine fouten in de waarde van ν reeds groote afwijkingen in de T-waarden kunnen veroorzaken, wordt het begrijpelijk dat deze constanten soms groote schommelingen vertoonen.

Naarmate de achtereenvolgens waargenomen deeltjesaantallen minder van elkaar afhankelijk zijn zal form. III nauwkeuriger gelden. Onafhankelijk zouden de waarnemingen zijn, wanneer telkens een ander deel van het praeparaat werd onderzocht.

Nu neemt men in de cuvette dikwijls een langzame strooming der deeltjes in één richting waar; eerst wanneer men de cuvette met het sol eenige uren laat staan, houdt deze beweging op. Het zou nu denkbaar zijn, dat deze strooming reeds voldoende was om aan de conditie, noodig voor het toepassen van form. III, te voldoen, doordat in den tijd tusschen twee waarnemingen (5 sec.) steeds een ander deel van het praeparaat in het gezichtsveld kwam. Of dit inderdaad juist is, kunnen wij op de volgende manier onderzoeken.

Bij totale onafhankelijkheid is de kans, dat een aantal deeltjes p gevolgd wordt door een aantal q , gelijk aan het product van de kans op het aantal p , en de kans op het aantal q .

$$W(p, q) = W(p) W(q) \quad \text{IV}$$

Voor het geval, dat een verandering van het deeltjesaantal alleen door de BROWN'sche beweging wordt veroorzaakt, zijn door von SMOLUCHOWSKY de volgende betrekkingen afgeleid voor de kans, dat een aantal deeltjes p in den tijd tusschen twee waarnemingen met k is toegenomen of verminderd.

$$W_p(p+k) = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=p} \binom{p}{m} (1-P)^{p-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}$$

$$W_p(p-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=p} \binom{p}{m} (1-P)^{p-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}$$

waarin P voorstelt de kans dat een deeltje na verloop van één tijdsinterval uit het gezichtsveld verdwenen is.

Hieruit volgt direct

$$W_0(0) = e^{-\nu P}$$

$$W_0(1) = \nu P e^{-\nu P}$$

$$W_0(2) = \frac{(\nu P)^2}{2!} e^{-\nu P}$$

$$W_0(3) = \frac{(\nu P)^3}{3!} e^{-\nu P}$$

Verder is door von SMOLUCHOWSKY nog afgeleid de betrekking

$$W_p(q) = P W_{p-1}(q) + (1-P) W_{p-1}(q-1)$$

waardoor het berekenen der waarden $W_p(q)$ zeer vergemakkelijkt wordt.

$W_p(q)$ stelt voor de kans, dat een aantal deeltjes p na een interval veranderd is in q . Deze is niet gelijk aan de kans op het voorkomen van de combinatie (p, q) . De kans daarop is gelijk aan de kans op het aantal p , vermenigvuldigd met de kans op de verandering van dat aantal p in het aantal q , dus geldt

$$W(p, q) = W(p) W_p(q) \quad V$$

De zoo berekende waarden kunnen wij nu vergelijken eenerzijds met de direct waargenomene, anderzijds met die, welke in de onderstelling van totale onafhankelijkheid berekend zijn volgens de formule III.

Daartoe moet bekend zijn de waarde van P .

Voor deze grootheid geldt de betrekking:

$$P = \frac{1}{v [2\sqrt{\pi D t}]^3} \iiint e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dv dV$$

Hierin is v , waargenomen volume

D , diffusiecoëfficiënt van een deeltje

t, de tijd tusschen twee waarnemingen

r, de afstand tusschen een punt van het waargenomen volume en een punt in de omgevende ruimte, terwijl geïntegreerd moet worden over het geheele waargenomen volumen v, en de buitenruimte V—v.

In dit geval is v een parallelipedum met twee gelijk, ribben. De buitenruimte (cuvette-ruimte) kunnen wij als zeer groot beschouwen ten opzichte van v (het gezichtsveld), zoodat geldt:

$$P = \frac{1}{v [2\sqrt{\pi Dt}]^3} \iiint dX dY dZ \int_{-a}^{+a} \int_{-a}^{+a} \int_{-b}^{+b} e^{-\frac{(X-x)^2 + (Y-y)^2 + (Z-z)^2}{4Dt}} dx dy dz$$

waarbij de integratie over de buitenruimte moet worden uitgevoerd tusschen de grenzen $-\infty$ tot $+\infty$, en van $-a$ tot $+a$ tot $+\infty$, in ieder van de drie richtingen, als $2a$ en $2b$ de lengten der ribben voorstellen.

Voor P krijgt men zodoende

$$P = 1 - \left[\Theta(\alpha) - \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} (1 - e^{-\alpha^2}) \right]^2 \left[\Theta(\beta) - \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} (1 - e^{-\beta^2}) \right]$$

waarin $\alpha = \frac{2a}{\sqrt{4Dt}}$, $\beta = \frac{2b}{\sqrt{4Dt}}$, en D uit de afmetingen van de

deeltjes volgens de formule $D = \frac{N}{H\Theta} \frac{1}{6\pi nr}$ te berekenen is.

Alle hierin voorkomende grootheden zijn bekend: bij berekening wordt gevonden:

$$P = 0,53 \quad (\text{Sol 17 b, } r = 50 \mu\mu)$$

De berekening is van $W_p(q)$ uitgevoerd voor Sol 17 b. De volgende tabel geeft dus aan hoeveel maal een 0, 1, 2 etc. gevolgd werd door 0, 1, 2 etc. De daarboven staande getallen geven aan dezelfde waarden zooals zij volgens V berekend zijn.

Ten derde zijn met vetten letter aangegeven de getallen, zooals die zouden moeten zijn, wanneer men form. IV mocht toepassen.

De waargenomen getallen kloppen goed met de volgens V berekende waarden, in 't geheel niet met die, zooals zij zouden zijn bij berekening volgens form. IV.

p gevolgd door:	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	147 118 72	119 119 110	49 49 84	13 18 43	2.6 1 16	0.4 — 5	0.06 1 0.3	— — 0.3	— — —
1	119 124 110	204 196 168	126 131 139	45 60 66	12 8 25	2 2 8	0.4 — 2	— — 0.4	— — —
2	49 47 84	126 139 129	122 140 99	63 66 50	21 18 19	5 3 6	1 0 1.5	— — 0.3	— — —
3	13 14 43	45 53 66	63 71 50	46 46 25	21 23 10	6 3 3	1.5 1 0.8	0.3 1 0.2	— — —
4	2.6 1 16	12 8 25	21 23 19	21 16 10	12 7 4	5 4 1	1.5 1 0.3	0.4 1 0.06	— — —
5	0.4 1 5	2 2 8	5 4 6	6 4 3	5 0 1	2.5 0 0.3	1 — 0.1	— — 0.02	0.05 1 0.003
6	— — 1.3	0.4 2 2	1 — 1.5	1.5 1 0.8	1.5 2 0.3	1 — 0.1	0.5 — 0.02	— — —	— — —
7	— — 0.3	— — 0.4	— — 0.3	— — 0.2	0.4 2 0.06	— — —	0.15 1 0.005	— — —	— — —
8	— — —	0.004 1 0.06	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —

De waarde van P is nog op een andere manier te berekenen n.l. uit de gemiddelde veranderingen die een willekeurig aantal deeltjes na één tijdsinval heeft ondergaan.

Voor deze gemiddelde veranderingen, gelden de betrekkingen

$$\bar{\Delta}_n = (\nu - n) P \quad \text{VI}$$

en

$$\overline{\Delta}^2 = 2 \nu P$$

Hierin is

$\overline{\Delta}_n$ de gemiddelde verandering, die na een waarde n in 5 sec. optreedt.

$\overline{\Delta}$ de gemiddelde verandering na een willekeurige waarde.

Bij bekende P kunnen wij dus $\overline{\Delta}$ en $\overline{\Delta}_n$ berekenen. Echter kunnen wij ook uit de reeks waarnemingen $\overline{\Delta}_n$ en $\overline{\Delta}$ bepalen en hieruit de waarde van P afleiden.

Voor $\overline{\Delta}^2$ vindt men uit het experiment 1.74

$$P = \frac{1.74}{2 \times 1.53} = 0.55$$

in zeer fraaie overeenstemming met de waarde, zooals die boven werd gevonden

$$P = 0.53.$$

Verder kunnen wij nu $\overline{\Delta}_n$ berekenen uit de waarde $P = 0.53$, en deze cijfers vergelijken met degene, die direct uit de waarneming te voorschijn komen. Ook kunnen wij nog berekenen $\overline{\Delta}_n$ in de onderstelling, dat bijv. door strooming de afhankelijkheid tusschen de waarnemingen zou zijn opgeheven, d w. z. dat men steeds een ander deel van het veld onderzocht, dus dat men na 1 tijdsinterval steeds andere deeltjes ziet, wat in de formule VI verantwoord wordt door $P = 1$ te stellen.

Wij vinden dan de betrekking

$$\overline{\Delta}_n = \nu - n \quad \text{VI}$$

die wij ook direct kunnen afleiden.

Immers, op een n volgt, wanneer er geen correlatie tusschen achtereenvolgende aantallen is, steeds weer de gemiddelde waarde ν wanneer er genoeg waarnemingen worden gedaan. De gemiddelde verandering na een waarde n is dus $\nu - n$.

In het volgende overzicht zijn bijeengezet de waarden van $\overline{\Delta}_n$, die werkelijk zijn waargenomen, vervolgens dezelfde waarde berekend volgens formule VI, en tenslotte diegene, die, in de onderstelling dat er geen correlatie bestaat, volgens formule VII, zijn gevonden.

$n =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{J}_n$ (gev.)	0.93	0.30	-0.29	-0.87	-1.26	[-2.5	-3.4	-2.3	-7]
$\bar{J}_n$ (ber.) (uit $P = 0.53$)	0.82	0.28	-0.25	-0.78	-1.31	-1.8	-2.4	-2.9	-3.4
$\bar{J}_n$ (ber.) (onafh. ondersteld)	1.53	0.53	-0.47	-1.47	-2.47	-3.47	-4.47	-5.47	-6.47

Wij zien dus, dat de werkelijk waargenomen $\bar{\Delta}_n$ waarden tamelijk goed overeenstemmen met die, welke berekend zijn volgens VON SMOLUCHOWSKY in de onderstelling, dat alleen de diffusie de veranderingen veroorzaakt; dat zij echter zeer aanmerkelijk afwijken van de waarden, die in onderstelling van geheele onafhankelijkheid berekend zijn, zooals trouwens ook te verwachten was, waar de op twee manieren berekende P-waarden zoo goed overeenstemmen.

Het blijkt dus, dat de geringe stroomingen, die soms werden opgemerkt, slechts een geringen invloed hebben op de waarnemingen, en dat zij zeker niet voldoende zijn om de correlatie tusschen twee waarnemingen op te heffen; integendeel toonen de tabellen aan, dat de snelheid waarmee de concentratie veranderingen plaats vinden, zeer goed met de theorie van VON SMOLUCHOWSKY in overeenstemming is.

SAMENVATTING.

Allereerst is van de bereidingswijzen en eigenschappen van het colloïde seleen een litteratuuroverzicht gegeven, dat op enkele plaatsen door eigen waarnemingen is aangevuld.

Een methode werd uitgewerkt om een stabiel, homo-dispers sol te verkrijgen.

De uitvlokking van het seleensol door KCl en $BaCl_2$, werd voor verschillende concentraties van electrolyten bij wisselende verdunningen van het sol bestudeerd.

Daarbij kon worden aangetoond, dat de snelheid, waarmede het sol uitvlokte, zoolang met de theorie van von SMOLUCHOWSKY bij eerste benadering in overeenstemming is, als de kleefkans der deeltjes niet sterk van één afwijkt.

Bij zeer kleine waarden van deze grootheid treden echter belangrijke afwijkingen op, meestal in dien zin dat tijdens het proces de uitvlokking voortdurend *langzamer* wordt, dan volgens de theorie te verwachten is. In enkele gevallen kon echter ook een *versnelling* worden geconstateerd.

Het gelukte niet, een afdoende verklaring voor deze tegenspraak tusschen theorie en experimenten te vinden.

Vervolgens hebben wij bij een sol, waarvan de snelheid der uitvlokking gemeten was, onder geheel gelijke omstandigheden de grensvlakpotentiaal bepaald. Kleine veranderingen in deze laatste grootheid bleken een enormen invloed op de uitvlokkingssnelheid te hebben.

Tenslotte kon worden aangetoond, dat de grootte van de concentratiewisselingen in kleine volumina van het sol, en de veranderingen, die deze schommelingen met den tijd ondergaan in overeenstemming zijn met de betrekkingen, zooals die door von SMOLUCHOWSKY uit de theorie der Brown'sche beweging afgeleid zijn.

STELLINGEN.

I.

Het bestaan van een sub-electron is niet aangetoond.

R. A. MILLIKAN. *The Electron* blz. 155—179 (Chicago 1918).

EHRENHAFT. *Ann. der Phys.* 44 697 (1914).

II.

De werking der „agents mineralisateurs” berust op veranderingen in kiemvorming en specifieke kristallisatiesnelheid, die door toevoeging van vreemde stoffen kunnen optreden.

III.

Het door J. MEYER bereide Se-sol is negatief geladen.

Z. f. Electr.-chem. 25 80—82 (1919).

IV.

Een koolhydraat is het eerste product van de koolzuur-assimilatie.

R. WILLSTÄTTER en A. STOLL. *B.B.* 50 1777—1791 (1917).

V.

De theorie van de uitvlokkingsnelheid van VON SMOLUCHOWSKY geldt alleen in bepaalde gevallen.

VI.

De conclusie, die BAUER en ORTHNER uit hun onderzoek trekken, dat een onomkeerbare reactie nochtans tot een evenwichtstoestand zou kunnen leiden, is onjuist.

Z. f. physik. Chem. 91 75—102 (1916).

VII.

De bezwaren, die Wo. OSTWALD tegen de theorie van FREUNDLICH aanvoert, zijn niet steekhoudend.

Koll. Zeitschr. 26 28, 69 (1920).

VIII.

Ten onrechte meent JAEGER, dat de door WERNER uitgevoerde splitsing van het kalium-rhodium-oxalaat in optische isomeren onder de beschreven omstandigheden onmogelijk is.

Chem. Weekbl. 14 727 (1917). B.B. 47 1955 (1914).

IX.

Op grond van de proeven van H. WISLICENUS mogen geen conclusies getrokken worden aangaande de rol, die H_2O_2 bij de assimilatie zou kunnen spelen.

B.B. 51 942 (1918).

X.

Ten onrechte is als standaardelement aangenomen een cadmium-normaalelement met 12.5 % Cd-amalgaam.

XI.

De beschouwingen van MEERWEIN over de pinakoline-omzetting zijn aan bedenking onderhevig.

Lieb. Ann. 419 121 (1919).

XII.

De door SCHAUM waargenomen verschillen in de smelt der beide benzophenon-modificaties kunnen worden verklaard zonder een dynamische allotropie aan te nemen.

Lieb. Ann. 411 161 (1916).

XIII.

Uit de door HESS gevonden isomerie van het methyl-isopelletierine mag niet tot het bestaan van een asymmetrisch, drie-waardig N-atoom worden besloten.

B.B. 52 1622 (1919).

XIV.

De associatie maakt een nauwkeurige bepaling der atoomrefracties onmogelijk.

XV.

Het koolmonoxyde, voorkomende in de pneumatocyst van Nereocystis leutkeana moet als een uitademingsproduct beschouwd worden.

S. C. LANGDON en W. R. GAILEY. J. Am. Chem. Soc. 42 641 (1919).

