



Invloed van electrolyten en electrolytmengsels op de kataphorese snelheid

<https://hdl.handle.net/1874/291034>

INVLOED VAN ELECTROLYTEN
EN ELECTROLYTMENGSELS
OP DE KATAPHORESE
SNELHEID

J. J. HUIZING

Diss.
Utrecht

1928

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT

19. JUN. 1928

UTRECHT.

INVLOED VAN ELECTROLYTEN
EN ELECTROLYTMENGSELS OP
DE KATAPHORESE SNELHEID

INVOED VAN ELEKTROLYTEN
EN ELEKTROLYTISCHE
OF KATHODESCHEN

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2378 594 6

Diss Utrecht 1920

INVLOED VAN ELECTROLYTEN EN ELECTROLYTMENGSELS OP DE KATAPHORESE SNELHEID

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKS UNIVERSITEIT TE
UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNI-
FICUS, Dr. B. J. H. OVINK, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-
GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 25 JUNI
1928 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN JOHANNES HUIZING

GEBOREN TE HOOGEZAND

H. J. PARIS
AMSTERDAM — MCMXXVIII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT

19. JUN. 1928.

UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

AAN MIJN VROUW

Bij de voltooiing van mijn academische studiën betuig ik mijn dank aan U, Hoogleraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde wier onderwijs ik heb genoten.

Bovenal geldt mijn dank U, Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor.

Uw belangstelling en hulpvaardigheid hebben mij in staat gesteld dit proefschrift buiten het laboratorium te bewerken.

Hooggeleerde Cohen, met genoegen denk ik terug aan den tijd dat ik onder Uw leiding in het laboratorium werkzaam was.

Hooggeleerde van Romburgh, Uw heldere en boeiende colleges zullen mij steeds een aangename herinnering zijn.

U, Hooggeleerde Blanksma, dank ik voor de gastvrijheid mij gedurende een jaar in Uw laboratorium verleend.

Zeergeleerde Moesveld, U dank ik voor de bereidwilligheid waarmee Ge me steeds hebt willen helpen.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING	I
Eerste deel: Experimenteel gedeelte	
HOOFDSTUK I	
OVERZICHT DER METHODEN OM GRENSVLAK-POTENTIALEN TE METEN	3
HOOFDSTUK II	
DE KUVET VAN VAN DER GRINTEN	5
HOOFDSTUK III	
BEREKENING VAN DE GRENSVLAK-POTENTIAAL UIT DE KATAPHO- RESE SNELHEID	11
HOOFDSTUK IV	
GEBRUIKTE STOFFEN EN ELECTROLYTEN	13
HOOFDSTUK V	
DE EMULSIES	15
HOOFDSTUK VI	
METINGEN	19
HOOFDSTUK VII	
BEZWAREN EN FOUTEN VAN DE KUVET VAN VAN DER GRINTEN .	48
Tweede deel: Theoretisch gedeelte	
HOOFDSTUK I	
HET ONTSTAAN VAN DE GRENSVLAK-POTENTIAAL	54
HOOFDSTUK II	
DE VERANDERINGEN VAN DE GRENSVLAK-POTENTIAAL	59

INLEIDING

De lading en de hydratatie van de kolloïde deeltjes zijn, zoo niet de twee eenige factoren, die de stabiliteit van de kolloïde oplossingen bepalen, dan toch zeker de twee voornaamste.

Wil men de invloed van deze factoren leeren kennen, dan doet men het beste de onderzoeken zoo in te richten, dat men slechts een van de factoren verandert. Aangezien het doel van dit proefschrift in hoofdzaak is een onderzoek naar ladingsveranderingen, werden de in dit proefschrift beschreven onderzoeken verricht aan kolloïde systemen van het suspensioïde type. De deeltjes in deze systemen zijn weinig of niet gehydrateerd, wat natuurlijk tengevolge heeft, dat men bij de bespreking van de resultaten geen rekening behoeft te houden met veranderingen van de hydratatie.

Dat de lading voor suspensioïden een zeer voorname factor is, blijkt uit verschillende onderzoeken voldoende.

Men moet onderscheid maken tusschen de thermodynamische potentiaalsprong ϵ en de elektrokinetische potentiaalsprong ζ . Voor de kolloïdchemie is tot nog toe de elektrokinetische potentiaalsprong gebleken de belangrijkste te zijn. Wordt in dit proefschrift dan ook van lading gesproken, dan wordt steeds die lading bedoeld, die oorzaak is van de elektrokinetische potentiaalsprong.

Om een enkel voorbeeld te noemen, waaruit zeer duidelijk de beteekenis van de lading voor de stabiliteit van een suspensioïd sol blijkt, zij hier aangehaald het onderzoek van Bikermann¹⁾. Hij onderzocht het verband tusschen lading en stabiliteit van As_2S_3 solen, die verdund werden met water of met verschillende hoeveelheden propylalkohol (tot 75% propylalkohol). De diëlektrische constanten van deze mengsels loopen zeer uiteen (1 : 4) eveneens de viscositeiten (1 : 3,5). Nu bleek hem, dat voor alle mengsels steeds

1) Koll. Z. 42, 293 (1927).

uitvlokking optrad bij gelijke ontlading van het sol, dus bij gelijke kritische potentiaal. Deze kritische potentiaal werd gevonden door extrapolatie van de ζ/c lijnen tot de vlokingsconcentratie. Hieruit blijkt dus de groote beteekenis, die ζ heeft voor de stabiliteit.

In de laatste tijd zijn verschillende onderzoeken verricht over de invloed van electrolytmengsels op de uitvlokking van kolloïde systemen. Hierbij is wel duidelijk gebleken, dat de invloed van zoo'n mengsel van electrolyten lang niet altijd de som is van de invloeden van elk afzonderlijk. Soms vond men, dat men meer dan de berekende hoeveelheid van een tweede electrolyt moest toevoegen om tot uitvlokking te komen, soms dat men met veel minder kon volstaan. Het eerste geval noemt men antagonisme, het tweede geval sensibilisatie. Ook werden onderzoeken verricht over de adsorptie van electrolyt-mengsels. Gezien de groote beteekenis van de lading voor de stabiliteit leek het ons van belang ook de ladingsveranderingen door electrolyt-mengsels veroorzaakt te onderzoeken. Een groot deel van de in dit proefschrift beschreven onderzoeken is dan ook verricht met het doel de invloed van electrolyt-mengsels op de grensvlak-potentiaal te leeren kennen.

EERSTE DEEL

Experimenteel gedeelte

HOOFDSTUK I

OVERZICHT DER METHODEN OM GRENSVLAK-POTENTIALEN TE METEN

De meest gebruikte methoden om grensvlakpotentialen te meten zijn de methode der stroomingspotentialen, de methode der electro-endosmose en die der kataphorese. Wanneer men zooals in dit proefschrift de grensvlakpotentiaal meet aan vloeistof-vloeistof grensvlakken, dan vervallen de eerste twee methoden.

De kataphoresemethode is de eenige directe methode. Bij deze methode wordt n.l. direct de verplaatsing van de deeltjes, hetzij afzonderlijk, hetzij in groot aantal gemeten.

Men kan deze kataphoresesnelheid op twee manieren meten n.l. macroscopisch of microscopisch. Bij de macroscopische methode¹⁾ meet men de gezamenlijke verplaatsing van de deeltjes, die zich aan het grensvlak tusschen kolloïde oplossing en een bovenstaande vloeistof bevinden. Aangezien deze verplaatsing dus altijd gemeten wordt aan een grensvlak tusschen kolloïde oplossing en een er boven aangebrachte kolloïdvrije vloeistof met hetzelfde geleidingsvermogen, kan men deze methode dus eigenlijk alleen toepassen voor kolloïde systemen, die door hun kleur of op andere wijze een scherp grensvlak vertoonen met de er boven staande vloeistof. Aangezien in de hier volgende onderzoeken een dergelijk scherp zichtbaar scheidingsvlak uitgesloten was, hebben we steeds gebruik gemaakt van de microscopische methode.

1) Voor een goed overzicht dezer macroscopische methoden zij verwezen naar een stuk van Kruyt en Van der Willigen. Koll. Z. 44, 22. (1928).

Eerst werd getracht de methode van Ellis¹⁾ te gebruiken. Deze methode heeft echter het groote bezwaar, dat het bijna niet mogelijk is de beschreven kuvet zoodanig te vullen, dat de vloeistof volkomen stilstaat.

De vloeistofstrooming stoort zoo sterk, dat het niet goed mogelijk is kataphoresesnelheden te meten. Daarom werd getracht een gesloten kuvet te maken, waarin dus vloeistofstroomen uitgesloten waren. Daartoe werd o.a. de volgende kuvet gemaakt. Op een object glas werden vier stukken glas met piceïne vastgekit (fig. 1). Hierop werden weer 7 stukjes glas gekit (fig. 2). Zoo werd dus het gootje a (fig. 1) afgedekt op de openingen b na (fig. 2). Op deze

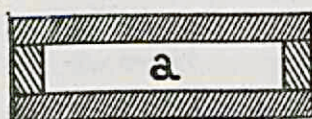


fig. 1



fig. 2

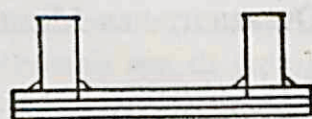


fig. 3

openingen werden nu nog 2 buisjes gekit, waarin de electroden konden worden gezet (fig. 3). Deze kuvet heeft echter één zeer groot bezwaar. Het is n.l. gebleken, dat schoonmaken met alcohol niet voldoende is en, gezien de kitmiddelen, is het niet mogelijk deze kuvet met sterke zuren schoon te maken. Bij onvoldoend schoonmaken treedt het volgende bezwaar op. Men berekent de ware kataphoresesnelheid uit de gemeten snelheden op verschillende hoogten in de kuvet met behulp van een formule, door von Smoluchowski²⁾ afgeleid. Hierbij is echter een eisch, dat de snelheidsverdeeling over de geheele hoogte symmetrisch is.

Door het ontroomen van de gebruikte emulsies wordt waarschijnlijk de bovenwand op andere wijze verontreinigd dan de onderwand, met als gevolg, dat na eenige metingen de snelheidsverdeling niet meer symmetrisch is, wat weer het gebruik van de formule van von Smoluchowski onmogelijk maakt. Soms zijn de snelheden aan onder- en bovenwand zelfs verschillend van teeken.

1) Z. Physik. Chem. 58, 321 (1911).

2) Graetz Handbuch der Electr. und Magn. Band II. 1914. p. 379.

HOOFDSTUK II

DE KUVET VAN VAN DER GRINTEN

In 1925 verscheen te Zürich de dissertatie van Van der Grinten. Hij beschrijft een kuvet waarmede men naar het heet in het midden de ware kataphoresesnelheid meet, ten minste als de kuvet meer dan 0.5 mM. hoog is. De mogelijkheid om in het midden van een kuvet de ware kataphoresesnelheid te meten, hangt samen met de volgende overwegingen.

Men moet eigenlijk scherp twee soorten kuvetten onderscheiden n.l. de open- en de gesloten kuvet.

De eerste zou een kuvet zijn waarin slechts vloeistofbeweging is in de richting der electro-endosmose. Hierbij zou dus steeds de gemeten kataphoresesnelheid de som of het verschil zijn van de electro-endosmotische vloeistofsnelheid ter plaatse en de ware kataphoresesnelheid. Een dergelijke kuvet zal niet zijn te maken, want steeds zullen er aan het vloeistofoppervlak capillaire krachten werken.

De gesloten kuvet is zoodanig geconstrueerd dat de electro-endosmotisch getransporteerde vloeistof in het midden geheel moet worden teruggevoerd. Voor deze kuvet geldt de reeds genoemde formule van von Smoluchowski. Deze formule stelt als eisch, dat het totale vloeistoftransport door een doorsnede van de kuvet nul is (zie de hier voor beschreven kuvet). Een tusschentype vormt de kuvet van Van der Grinten. Doordat deze kuvet aan de zijkanen open is, is een verplaatsing van de vloeistofmassa niet uitgesloten, maar wel zal deze verplaatsing door capillaire krachten worden tegengewerkt. Door deze mogelijke verplaatsing van de vloeistof wordt de electro-endosmotische tegenstroom minder, en er bestaat nu natuurlijk een zeer kleine kans, dat deze tegenstroom juist nul zou worden, m. a. w. dat men in het midden van deze kuvet de ware kataphoresesnelheid zou meten. Van der Grinten beweert nu, dat

bij zijn kuvet, wanneer deze dieper is dan 0.5 mM., deze toevalligheid optreedt. In den loop van het volgend onderzoek kregen we sterk de indruk, dat dit niet het geval is, en zelfs is één geval aan te wijzen, waaruit blijkt, dat dit inderdaad niet waar is. Later komen we hier nog op terug. Niettegenstaande de fouten, die aan deze kuvet kleven, is ze toch zeker een van de bruikbaarste en ze heeft zeer interessante verschijnselen aan het licht gebracht.

Beschrijving van de kuvet van Van der Grinten

De kuvet is eigenlijk niet anders dan een verbetering van die van Ellis. Ze bestaat uit 4 losse plaatjes en kan dus gemakkelijk worden schoongemaakt. Op een objectglas, zijn twee strepen op 4 cM. afstand aangebracht. In de lengterichting worden vervolgens twee glasstrookjes gelegd en de zoo ontstane goot wordt door een stuk objectglas van 4 cM. lengte afgedekt. In het buiten dit dekglas aan beide zijden overblijvende deel van de goot worden vierkante plaatjes platina als electroden gelegd, die juist even onder het dekglas steken. De vier stukjes glas worden allen van hetzelfde soort glas gemaakt. De breedte van de twee glasreepjes plus die van een electrode is juist gelijk aan de breedte van grond- en bovenglas. Is dit niet het geval dan treden vaak hinderlijke stroomingen op, of vloeit de vloeistof over de objecttafel van het microscoop.

Aan de platina electroden zijn zeer dunne platinadraadjes geweld (0.1 mM.) en deze worden in kwiknapjes gestoken, waardoor de elektrische stroom door de kuvet kan gaan.

Het is een vrij lastig te bedienen toestelletje, doordat alle deelen los zijn. De veerkracht van de platinadraadjes was soms reeds voldoende om de deelen van de kuvet t. o. v. elkaar te verschuiven.

Dit bezwaar kan op de volgende manier worden verholpen (fig. 4).

De platinadraadjes worden voor een deel in een glazen buisje ingesmolten, zoodat aan de zijde van de electrode ongeveer 3 cM. draad uitsteekt, terwijl aan de andere zijde van het buisje voldoende draad overblijft om in het kwiknapje te steken. Dit blokje rust op een houten tafeltje; in dit tafeltje zijn ook de kwiknapjes aangebracht. Er dient vooral op te worden gelet dat de platina electroden goed vlak zijn, want als dit niet het geval is ontstaan bij het stroomsluiten heftige vloeistofverschuivingen, die de kataphoresesnelheid vele

malen overtreffen. Dit vlak maken van de electroden gaat heel goed door ze eenige minuten stevig tusschen twee fijne platte vijlen te klemmen. Wel ontstaan er dan vele kleine puntjes in het platina,



fig. 4.

maar alle groote bochten zijn er dan goed uit. Ook buigen ze na deze behandeling niet zoo gauw weer krom. Om te zorgen dat de electroden goed op het grondvlak komen te liggen worden er vergulde gewichtjes van twee gram op geplaatst. Het schoonmaken van de kuvet geschiedde op de volgende manier. In een bekersglas van 200 à 250 cc. werden de vier deelen zoo geplaatst dat ze niet op elkaar kwamen te liggen. Dan werd het bekersglas met kokende chroomzuuroplossing gevuld, met een horlogeglas afgesloten en daarna gedurende 10 à 12 uur op 110—115° C. in een droogstoof verhit. Na afkoeling werd het chroomzuur uit het bekersglas gegoten. De verschillende deelen van de kuvet werden dan stuk voor stuk met een zilveren pincet uit het bekersglas gehaald, afgespoten met gedistilleerd water en gedurende minstens 3 uur in gedistilleerd water geplaatst.

Het grond- en dekglas werden zoo in het water geplaatst, dat het oppervlak, hetwelk bij de kuvet in gebruik met de te meten vloeistof in aanraking komt, naar beneden is gekeerd. Men voorkomt dan, dat zeer kleine stofdeeltjes uit het water op dit oppervlak neerzinken en er zich op vastzetten, wat bij het vullen der kuvet moeilijkheden kan geven.

Na deze 3 uur werden de deelen weer stuk voor stuk uit het water genomen met de zilveren pincet, afgespoten met kokend geleidingsvermogenwater en daarna geplaatst in een bekersglas, dat van binnen bekleed is met filtreerpapier. Dit plaatsen geschiedde steeds zoo, dat er zoo min mogelijk van de oppervlakken der glasdeelen met het filtreerpapier in aanraking kwam. Daarna werden ze gedroogd bij 100 à 120° C.

De electroden werden schoongemaakt door ze gedurende eenige

minuten in kokend geconcentreerd salpeterzuur te dompelen, ze met kokend geleidingsvermogenwater af te wasschen en ze daarna te drogen. Het in elkaar zetten van de kuvet werd geheel met een zilveren pincet verricht en er werd steeds voor gezorgd geen enkel deel van de kuvet met de hand aan te raken.

Aangezien de gebruikte kuvet een hoogte van ongeveer 1 mM. heeft en het dekglas, waarvoor een stuk objectglas werd gebruikt, nog al dik is, konden we geen sterk objectief gebruiken, aangezien het dan niet mogelijk was de bodem van de kuvet in het gezichtsveld te brengen. Daarom gebruikten we objectief Winkel 2 en het oculair. Zeiss. K. 18 (20 $\times$).

Voor het meten van de afgelegde afstanden werd in het oculair een glazen plaatje gelegd, waarop met behulp van een teekendiamant

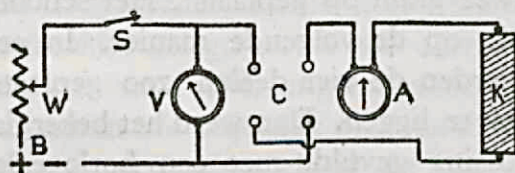


fig. 5

B is de stroombron, hier een accumulatorenbatterij.

W is een variabele weerstand, waarvoor een potentiometer van 300 Ohm werd gebezigd, zooals bij de radio wordt gebruikt.

S is een stroomsluiter die, los gelaten, vanzelf de stroom weer verbreekt, om vooral niet langer stroom door te laten gaan dan noodig is.

V is een voltmeter.

C is een stroomwisselaar.

A is een milliampèremeter.

K is de kuvet.

een tiental evenwijdige strepen op verschillende afstand waren aangebracht, terwijl bovendien nog 1 streep de 10 andere loodrecht sneed. De afstanden van genoemde 10 strepen waren geijkt met een object micrometer. We zorgden er steeds voor, dat de olie-druppeltjes van de te meten emulsies evenwijdig aan die ééne streep bewogen. Dit werd bereikt door draaien van het oculair. Doordat de afstand van de 10 strepen zeer uiteen liep, was het

mogelijk voor langzaam loopende emulsies metingen over korte afstand te doen, terwijl voor snelloopende emulsies door combinatie van meerdere afstanden over een groote afstand kon worden gemeten.

Het stroomschema voor de kataphoresemetingen is als aangegeven in fig. 5.

Gebruik van de kuvet

Nadat de kuvet in elkaar is gezet, wordt één van de electroden zoover opzij getrokken, dat er ongeveer 1 c.M. afstand is tusschen de electrode en de rand van het dekglas. Op de zoo verkregen open plek dicht bij de streep op de bodem der kuvet, wordt de capillaire punt geplaatst van een buisje, waarin de te onderzoeken vloeistof is. Deze wordt dan door capillaire krachten in de kuvet gezogen. Is de kuvet gevuld, dan wordt het buisje verwijderd en een oogenblik gewacht. Trekt de vloeistof na eenige tijd (10 à 20 sec.) een luchtbel onder het dekglas, dan worden nog 1 of 2 druppels vloeistof toegevoegd. Daarna wordt de verplaatste electrode een flink eind onder het dekglas geschoven en weer tot de streep terug gehaald. Nu wordt het gouden gewichtje van 2 gr. op de electrode geplaatst. Het microscoop wordt eerst ingesteld op de onderkant van de kuvet, daarna op de bovenkant en zoo de diepte van de kuvet op de micrometerschroef afgelezen. Door terugdraaien van de micrometerschroef wordt nu op het midden van de kuvet ingesteld.

Nu wordt de stroom gesloten en door middel van de potentiometer wordt het potentiaalverschil aan de electroden op 15 Volt gebracht. Bij langzaam loopende deeltjes wordt soms een hogere potentiaal, tot 45 Volt, gebruikt. De vraag was of de op de voltmeter afgelezen potentiaal nog moest worden verminderd met de polarisatiepotentiaal. Het bleek ons dat dit niet noodig was. Later komen we hierop uitvoeriger terug.

Om zoo min mogelijk last te hebben van electrolyse wordt een stroomsluiter gebruikt die, losgelaten, vanzelf de stroom weer verbreekt.

Ook wordt om genoemde reden na elke meting de stroomrichting omgekeerd. Dit heeft bovendien het voordeel, dat mogelijke storingen door stroomingen in de kuvet direct opvallen. Zijn deze storingen gering, dan wordt als de kataphoresnelheid die snelheid genomen, die verkregen wordt als de gemiddelde snelheid van 10 heen en 10 terug bewegingen. Is de storing groot, dan is dit meestal een aanwijzing voor een fout bij het vullen. Er is dan bijvoorbeeld iets te weinig vloeistof in de kuvet, waardoor een van de electroden niet voldoende met de vloeistof in aanraking komt. Ook wel is het een teken, dat de vloeistof uit de kuvet op de objecttafel van het micros-

coop loopt en dan moet een nieuwe kuvet met nieuwe vulling worden genomen.

Aan het begin van iedere serie metingen wordt eerst het teeken van de lading der deeltjes bepaald.

De tijd voor het afleggen van een bepaalde weg wordt gemeten op een stop-watch met verdeelingen in $\frac{1}{5}$ seconden.

HOOFDSTUK III

BEREKENING VAN DE GRENSVLAKPOTENTIAAL UIT DE KATAPHORESE-SNELHEID

De oorzaak voor de kataphoretische beweging van een deeltje van een kolloïde oplossing onder invloed van een potentiaalverschil, moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van een potentiaalverschil aan het grensvlak van dat deeltje. Dit potentiaalverschil zetelt in de z.g. elektrische dubbellaag.

Deze dubbellaag heeft een positief belegselsel en een negatief belegselsel. Bevindt het negatieve belegselsel zich op het deeltje en het positieve in de vloeistoflaag, dan zal het deeltje in een electrisch veld zich gaan verplaatsen en wel in de richting van de anode en we zeggen, dat het deeltje een negatieve lading draagt. Het kolloïd-systeem als geheel echter is electrisch neutraal.

Helmholtz¹⁾ leidde voor de kataphoretische snelheid de volgende formule af

$$u = \frac{\zeta HD}{4\pi\eta}$$

Hierin beteekent u = de snelheid in cM. per seconde.

ζ = het potentiaalverschil der dubbellaag.

H = potentiaalverval per cM.

D = diëlectrische constante.

η = viscositeit van het milieu.

De afleiding berust op de veronderstelling, dat de dubbellaag een eindige afmeting heeft en als condensator beschouwd mag worden.

Vele onderzoekers²⁾ hebben pogingen aangewend om de electrokinetische verschijnselen te verklaren.

1) Wied, Ann. 7, 337, (1879).

2) Lamb, Rep. Birt. Ass. Adv. of Science (1887) 495.

Gyemant, Z. Physik. Chem. 108, 307 (1924).

Labes, „ „ „ 116, 1 (1925).

Gouy, Journ. de Phys. (4) 9, 457 (1910).

Stern, Z. Electrochem. 30, 508, (1924).

Mac Bain J. Physic. Chem. 28, 706 (1924).

Debye en Hückel ¹⁾, toonden aan, dat de formule voor bolvormige deeltjes moet zijn $u = \frac{\zeta HD}{6\pi\eta}$ of

$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{HD}$$

We zien dus, dat ζ rechtevenredig is met u , indien alle andere factoren constant worden gehouden. H kunnen we natuurlijk gemakkelijk constant houden, η zal bij verdunde oplossingen niet veel van die van zuiver water verschillen. Hoe echter D verandert, hiervan valt met zekerheid nog weinig te zeggen. Dit is de reden geweest, waarom we in dit proefschrift niet de ζ hebben uitgerekend, maar steeds de gevonden u hebben laten staan. We hebben in onze beschouwingen D als constant aangenomen, en dus zullen we bij veranderingen van de u , onder zeker voorbehoud, kunnen spreken van evenredige veranderingen van de ζ .

1) Physik. Z 25, 49 (1924).

HOOFDSTUK IV

GEBRUIKTE STOFFEN EN ELECTROLYTEN

Een handelspreparaat decaline (decahydronaphtaline) werd gezuiverd door het eerst uit te schudden met een sodaoplossing, daarna met een oplossing van KMnO_4 , vervolgens weer met soda, en ten slotte met verdund H_2SO_4 . De zoo verkregen vloeistof werd herhaalde malen gefractioneerd, en ten slotte werd een fractie verkregen die kookte tusschen $193^\circ.4$ en $194^\circ.6$. Het palmitinezuur was een zeer zuiver preparaat ons welwillend door Prof. Blanksma afgestaan. KCl en NaCl waren zuivere Kahlbaumpreparaten. Het KCl werd 2 maal omgekristalliseerd en daarna op de vlam gedroogd. Het NaCl werd met HCl neergeslagen en evenzoo gedroogd.

CsCl was een Kahlbaumpreparaat. Over de behandeling van deze stof zal later uitvoeriger worden gesproken.

Na_2SO_4 was een pro-analysepreparaat.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en NH_4Cl waren zeer zuivere preparaten, ze werden omgekristalliseerd en in een exsiccator gedroogd.

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ was een Kahlbaumpreparaat.

MgCl_2 was een Kahlbaumpreparaat, het werd in water opgelost en door titratie met AgNO_3 werd het gehalte bepaald.

BaCl_2 was van Kahlbaum.

AlCl_3 was een Kahlbaumpreparaat, bevatte 6 mol. kristalwater en kon in een gesloten weegfleschje worden afgewogen. (Dat hierdoor geen onnauwkeurigheid werd ingevoerd, werd nog door titratie gecontroleerd).

MgSO_4 was een pro-analysepreparaat, dat aan de lucht werd bewaard. Men krijgt dan het zuivere $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ThCl_4 was een Kahlbaumpreparaat, het werd opgelost en het thorium als ThO_2 neergeslagen en bepaald.

Na_2CO_3 werd opgelost en door titratie werd de sterkte bepaald.

KJ was een pro-analysepreparaat.

Het water was z.g. „geleidingsvermogen water”, bereid door gefractioneerde distillatie van gedistilleerd water door een zilveren koeler en bewaard in goed uitgestoomde kolven van Jena glas.

Het $K_3Fe(CN)_6$ was een zeer zuiver preparaat. Het was 3 maal omgekristalliseerd, de laatste maal uit geleidingsvermogen water.

Voor het onderzoek naar het al of niet bestaan van de lyotrope reeks voor eenwaardige kationen werd gebruikt NaCl dat twee keer met HCl was neergeslagen, de tweede maal uit geleidingsvermogen water.

KCl en NH_4Cl werden drie maal omgekristalliseerd, de laatste maal uit geleidingsvermogen water.

LiCl werd tweemaal omgekristalliseerd door een oplossing in een vacuum exsiccator te laten staan.

RbCl was een Kahlbaumpreparaat.

HOOFDSTUK V

DE EMULSIES

Bereiding der emulsies

Voor het bepalen van de veranderingen der electrokinetische potentiaal werden in hoofdzaak decaline emulsies gebruikt. Dergelijke emulsies kunnen gemaakt worden door schudden van decaline met water, gedurende ongeveer 48 uur en door ze daarna te laten ontroomen. Er blijft dan een zeer verdunde emulsie over van geringe bestendigheid. Met deze emulsie is het onaangenaam werken, aangezien de druppeltjes in de meettijd zooveel stijgen, dat ze vaak uit het gezichtsveld verdwijnen. Dit komt doordat er slechts weinig deeltjes zoo klein zijn, dat daaraan behoorlijke metingen kunnen worden verricht. Om zoo'n deeltje in het gezichtsveld te krijgen moet de stroom vaak lang gesloten blijven, wat vooral bij veel electrolyt aanleiding geeft tot ernstige storingen door electrolyse. Wanneer men slechts een enkel druppeltje in het gezichtsveld heeft is men geneigd meerdere metingen aan dat eene druppeltje te verrichten. Dit is met het oog op een goed gemiddelde niet aan te bevelen. Wel kan het aantal kleine deeltjes worden vermeerderd door de decaline met een spoor zeep en water te schudden. Aangezien zoo'n zeep toch weer een electrolyt en bovendien een sterk oppervlakte-actieve stof is, leek het ons beter deze stof niet toe te voegen, vooral ook omdat een deel van het onderzoek juist loopt over de invloed van twee electrolyten naast elkaar. Ten slotte zijn we er toe overgegaan de emulsies op de volgende manier te bereiden.

Van een standaardoplossing decaline-alcohol, die op 250 cc. oplossing 13.14 Gr. decaline bevatte, werd 1 cc. op de volgende manier in water gebracht. In een hoog Jena Philips bekersglas werd

500 cc. water gegoten. In het midden van het glas stond een roerder, eveneens van Jena glas. Bovendien liep langs den binnenwand van het vat een buisje, dat aan den onderkant capillair was uitgetrokken en onder water eindigde. Als de roerder flink draaide werd eerst in het buisje 1 cc. alkohol gepipetteerd, daarna 1 cc. standaard decaline oplossing en daarna weer 1 cc. alkohol.

Op deze manier ontstond een emulsie, die veel kleine deeltjes bevatte van vrijwel gelijkmatige grootte. Het oliegehalte was dus 52.6 mGr. per $\frac{1}{2}$ L.

Zelfs na eenige dagen stilstaan had er geen olieafscheiding plaats. Elke dag werd een nieuwe emulsie gemaakt.

Eerst moest nu worden gecontroleerd of de alkohol ook storende invloed had op de metingen.

Daartoe werden eenige metingen gedaan aan tetraline emulsies, die na twee dagen schudden werden verkregen. De metingen werden verricht aan porties welke telkens versch van de schudmachine werden genomen.

De resultaten zijn de volgende:

5 cc. emulsie + 1 cc. water.	Kat. Sn. — 9.19 μ / sec. per volt/ cM
10 cc. emulsie + 1 cc. alkohol	„ „ — 8.93 „ „ „ „
10 cc. em. + 1 cc. water + 1 cc. 0.04263 Mol. BaCl ₂	Kat. Sn. — 3.13
	bij een dubbel bepaling — 3.40
10 cc. em. + 1 cc. alkohol + 1 cc. 0.04263 Mol. BaCl ₂	Kat. Sn. — 3.00
	bij een dubbel bepaling — 2.99
10 cc. em. + 1 cc. water + 1 cc. 0.007369 Mol. AlCl ₃	Kat. Sn. + 3.34
10 cc. em. + 1 cc. alkohol + 1 cc. 0.007369 Mol. AlCl ₃	Kat. Sn. + 2.77

We zien hieruit, dat niettegenstaande het alkoholgehalte in deze gevallen toch ruim 8 % is, de kataphorese snelheid slechts weinig afneemt.

Aangezien bij de in dit proefschrift gebruikte emulsies het alkoholgehalte slechts 6 % is, zal de invloed hiervan te verwaarloozen zijn.

Reproduceerbaarheid van de emulsies

Dit bleek wel een van de zwakke punten van de bereidingsmethode te zijn. De kataphoresesnelheid van de zuivere emulsies

loopen nog al sterk uiteen. De oorzaak hiervan was niet te vinden. Mogelijk zijn het sporen van een 3 of 4 waardig ion. Hiervoor is de emulsie tenminste zeer gevoelig.

Reproduceerbaarheid van de metingen

Wanneer men de noodige routine verworven heeft in het behandelen van de kuvet, dan is de reproduceerbaarheid van de metingen zeer goed, zooals blijkt uit de volgende voorbeelden.

I Viermaal werden 5 cc. emulsie met 1 cc. water gemengd.

De verkregen kataphoresesnelheden waren:

- a) -9.55μ per sec. per Volt/cm.
- b) -9.56 " " " " " "
- c) -9.04 " " " " " "
- d) -9.66 " " " " " "

II 2 mengsels van 5 cc. emulsie + 1 cc. 0.0147 Mol. AlCl_3 .

Snelheid: a) $+3.31 \mu$ per sec. per Volt/cm.

b) $+3.44$ " " " " " "

III 2 mengsels van 5 cc. emulsie + 1 cc. 0.0125 Mol. NaCl .

Snelheid: a) -9.47μ per sec. per Volt/cm.

b) -9.17 " " " " " "

Storingen door electrolyse en de invloed van de polarisatie der elektroden

Aangezien we platina elektroden gebruikten konden zich natuurlijk gemakkelijk gasvormige electrolyseproducten vormen. Deze gasbellen zullen de vloeistof doen verschuiven en zodoende storend kunnen werken. Om van deze electrolyse zoo min mogelijk last te hebben, werd de stroom, vooral bij electrolytrijke emulsies zoo kort mogelijk gesloten gehouden. Dit kon bereikt worden door over korten afstand te meten. Bovendien werd na elke meting de stroom omgekeerd.

Een vraag was natuurlijk, of we van de gemeten potentiaal nog een „Zersetzungs” spanning moesten aftrekken of niet. En zoo ja, hoe groot is deze polarisatie potentiaal?

Daartoe werd de snelheid gemeten bij verschillende potentiaal verschillen aan de elektroden. De geheele serie werd uitgevoerd aan één vulling van een emulsie in dezelfde kuvet.

Potentiaal verschil over 4 cM.	Snelheid in μ ./sec.	Pot. verschil gedeeld door snelheid.
5 Volt	14.00	0.357
10 „	26.67	0.375
15 „	41.26	0.361
20 „	54.44	0.368
30 „	84.11	0.357
40 „	111.11	0.360

Als men de zoo verkregen lijn grafisch extrapoleert tot nul, blijkt er niets van de aanwezigheid van een polarisatie-potentiaal.

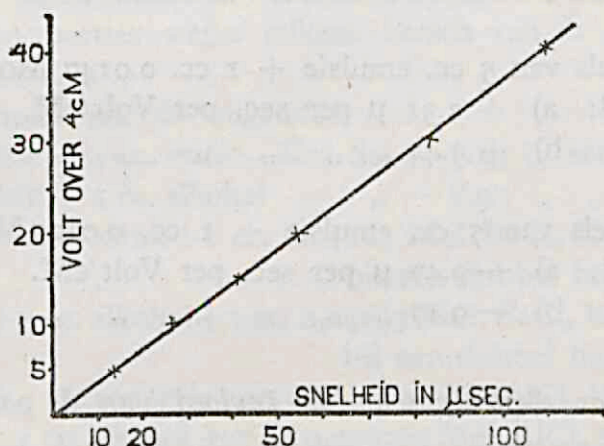


fig. 6.

Ook langs andere weg was het ons niet mogelijk een polarisatie potentiaal aan te toonen. Treedt deze potentiaal op, dan ligt het voor de hand aan te nemen, dat bij lage potentiaal geen kataphorese zal plaats hebben. We deden daarom kataphorese metingen aan snel loopende emulsies bij lage potentialen. Steeds werd nog kataphorese waargenomen.

Bijv. 5 cc. em. + 1 cc. water bij 1 Volt: nog kataphorese.

10 cc. em. + 1 cc. 0.00261 Aeq. Na_2CO_3 + 1 cc. 0.00312 NaCl bij $\pm \frac{1}{2}$ Volt: nog kataphorese. Zelfs indien eerst eenige minuten

lang 2 Volt werd gebruikt en nu door de potentiometer, zonder stroomverbreken, de potentiala op $\frac{1}{2}$ Volt was verkleind, was er nog duidelijke kataphorese. Dat het geen storende stroomingen waren, bleek uit het feit, dat stroomverbreking de beweging deed ophouden, terwijl stroomwisseling de beweging deed omkeeren.

Als derde voorbeeld geven wij nog:

10 cc. em. + 1 cc. 0.00261 Aeq. Na_2CO_3 + 1 cc. 0.1 N. NaCl bij $\pm \frac{1}{2}$ Volt: nog kataphorese.

HOOFDSTUK VI

METINGEN

De experimenteele resultaten zijn in drie groepen te verdeelen.

- 1°. Invloed van één enkele electrolyt op de grensvlakpotentiaal decaline-water.
- 2°. Invloed van twee electrolyten gelijktijdig op de grensvlak potentiaal decaline-water.
- 3°. Metingen verricht aan palmitinezuur en β naphthylamine.

Voor we tot de mededeeling der experimenteele resultaten overgaan, zij nog meegedeeld, waarom de concentraties steeds in aequivalenten en niet in molen zijn aangegeven.

Aangezien de ontladingen zuiver electrische verschijnselen zijn en dus aequivalente ionen-adsorpties gelijke ontladingen veroorzaken, hebben we de concentraties steeds in aequivalenten uitgedrukt. Dus zijn alle concentraties eigenlijk berekend op het electron.

Ook het volgende feit noodzaakt ons aequivalent concentraties te gebruiken.

Aangezien bij de omgeladen deeltjes de anionen de lading bepalende factor worden en men dus voor AlCl_3 aan den positieven

wand ook bij molaire concentratie moet lezen $\frac{\text{AlCl}_3}{3}$, zou men aan

den negatieven kant in molair concentratie AlCl_3 moeten schrijven.

Men zou dus eigenlijk bij de omlading plotseling overgaan van de molair concentratie in de aequivalent concentratie. Bij een stof

als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zou men plotseling overgaan van $\frac{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}{2}$ in

$\frac{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}{3}$. Men zou hier door het gebruik van de molaire concen-

tratie groote verwarring kunnen stichten. Ook dit motief heeft ons de aequivalent concentraties doen verkiezen.

Invloed van één electrolyt

We kunnen deze invloed in vier groepen verdeelen:

- A Invloed van de waardigheid. NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 en ThCl_4 .
- B Invloed van het kation bij dezelfde waardigheid en hetzelfde anion. LiCl , NaCl , NH_4Cl , KCl , RbCl , CsCl .
- C Invloed van het anion bij hetzelfde kation NaCl — Na_2SO_4 , NH_4Cl — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, AlCl_3 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
- D — Invloed van Na_2CO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en HCl .

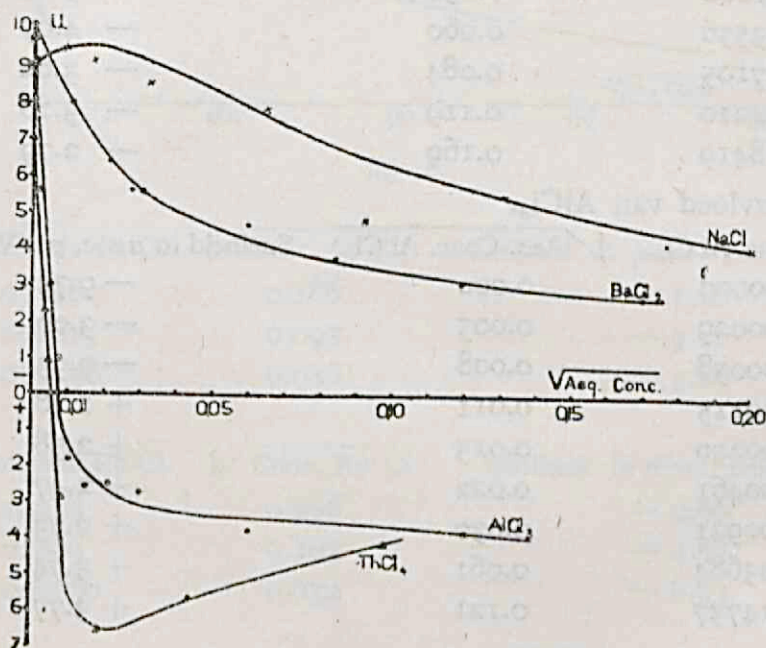


fig. 7

A — Invloed van de waardigheid (fig. 7)

De invloed van NaCl .

Aeq. Conc. Na Cl.	✓ Aeq. Conc. Na Cl.	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt cM.
0.000000	0.000	— 9.03
0.000065	0.008	— 9.40
0.000260	0.016	— 9.17

0.001042	0.032	— 8.54
0.004167	0.064	— 7.92
0.00833	0.091	(— 4.86)
0.01667	0.129	— 5.60
0.04167	0.204	— 4.32
0.08333	0.289	— 3.64

De invloed van BaCl_2 .

Aeq. Conc. Ba Cl_2 .	✓ Aeq. Conc. Ba Cl_2 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	— 10.10
0.000114	0.011	— 8.04
0.000444	0.021	— 6.37
0.000888	0.030	— 5.62
0.003556	0.060	— 4.67
0.007105	0.084	— 3.82
0.014210	0.119	— 3.16
0.028419	0.169	— 2.79

De invloed van AlCl_3 .

Aeq. Conc. Al Cl_3 .	✓ Aeq. Conc. Al Cl_3 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	— 9.73
0.000029	0.005	— 3.00
0.000058	0.008	— 0.93
0.000115	0.011	+ 1.78
0.000230	0.015	+ 2.58
0.000461	0.022	+ 2.47
0.000921	0.030	+ 2.73
0.003684	0.061	+ 3.74
0.014737	0.121	+ 3.77

De invloed van ThCl_4 .

Aeq. Conc. Th Cl_4	✓ Aeq. Conc. Th Cl_4	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.00000000	0.0000	— 6.96
0.00000308	0.0018	— 5.68
0.00001532	0.0039	— 2.36
0.0000384	0.0062	— 0.95
0.0000768	0.0088	+ 2.91
0.000384	0.020	+ 6.56
0.001920	0.044	+ 5.62
0.009600	0.098	+ 4.05

B — Invloed van het kation bij dezelfde waardigheid en het zelfde anion (fig. 8.)

Deze metingen werden op één dag aan één emulsie gemeten. Steeds werden de in concentratie ongeveer overeenkomende punten der verschillende zouten na elkaar gemeten.

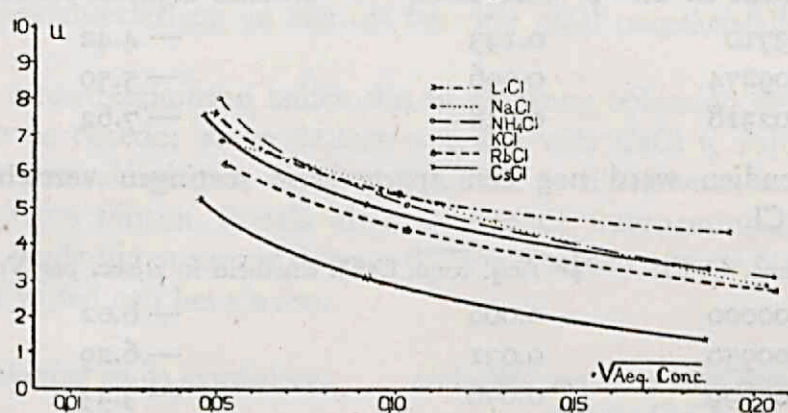


fig. 8.

Concentratie Cs Cl.	✓ Conc. Cs Cl	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.03448	0.186	— 1.50
0.008617	0.093	— 3.11
0.002138	0.046	— 5.28

Concentratie Rb Cl.	✓ Conc. Rb Cl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.04253	0.206	— 2.90
0.01063	0.103	— 4.57
0.002660	0.052	— 6.23

Concentratie KCl.	✓ Conc. KCl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.03491	0.187	— 3.35
0.008733	0.093	— 5.08
0.002182	0.047	— 7.55

Concentratie NaCl	✓ Conc. NaCl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.04167	0.204	— 3.00
0.010417	0.102	— 5.43
0.002604	0.051	— 6.85

Concentratie NH_4Cl .	✓ Conc. NH_4Cl .	Snelheid in μ/sec . per Volt/cm.
0.04231	0.206	— 3.19
0.010580	0.103	— 5.10
0.002644	0.051	— 8.01

Concentratie Li Cl .	✓ Conc. Li Cl .	Snelheid in μ/sec . per Volt/cm.
0.03710	0.193	— 4.42
0.009274	0.096	— 5.50
0.002318	0.048	— 7.62

Bovendien werd nog een aparte serie metingen verricht aan het CsCl .

Aeq. Conc. Cs Cl .	✓ Aeq. conc. CsCl .	Snelheid in μ/sec . per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 8.02
0.000950	0.031	— 6.29
0.005699	0.076	— 3.33
0.01026	0.101	— 2.05
0.02052	0.143	— 1.21
0.03419	0.185	— zeer gering.

De lage waarden van ζ voor het CsCl , (de curve ligt ongeveer gelijk met die van BaCl_2), deed de vraag rijzen: zijn deze lage waarden een gevolg van het Cs ion of zijn toevallige verontreinigingen van sporen 3 of 4 waardige ionen misschien oorzaak. Het preparaat was van Kahlbaum, maar bij het oplossen vertoonde de vloeistof sporen onopgeloste bestanddeelen. Aangezien wij slechts eenige grammen CsCl ter beschikking hadden, is de volgende weg gevolgd om uit te maken in hoeverre verontreinigingen aansprakelijk waren voor de lage waarden.

Het CsCl werd in een reageerbuis gedaan en hierbij voldoende van een mengsel van 8 deelen alcohol (96%) en 2 deelen water gevoegd om het CsCl bij kookhitte juist te doen oplossen. Nu werd snel afgekoeld, zoo noodig geënt en het CsCl kristalliseerde uit. We lieten de vaste stof bezinken en daarna werd met een capillair de moederloog zooveel mogelijk afgezogen.

Deze moederloog werd in een gewogen porceleinen schaalje ingedampt en gewogen. Dit uit de moederloog verkregen CsCl werd gewogen en opgelost tot een bepaald volume, zoodat een oplossing van bekende sterkte werd verkregen. Het vaste uitgekristalliseerde

CsCl werd nog twee maal op bovengenoemde manier omgekristalliseerd.

Ook het zoo verkregen CsCl werd gedroogd en gewogen en tot een bepaald volume opgelost.

Er werden zoo dus twee oplossingen van CsCl gemaakt, één uit de eerste moederloog en één uit het drie maal omgekristalliseerde CsCl.

De verontreinigingen zullen dus in de eerste oplossing meer zijn dan in de tweede; waren de lage waarden voor CsCl te wijten aan deze verontreinigingen, dan moest dit uit de lijnen voor deze twee oplossingen blijken. Zooals uit onderstaande waarnemingen blijkt vallen beide lijnen samen d. w. z. de lage waarden van de CsCl lijn zijn te wijten aan het Cs ion.

Oplossing uit de moederloog.

Oplossing van het 3 maal omgekristalliseerde Cs Cl.

Aeq. Conc. Cs Cl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.	Aeq. Conc. Cs Cl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.01458	— 1.76	0.01522	— 1.61
0.00729	— 1.90	0.00761	— 1.91
0.00112	— 4.42	0.001186	— 4.31

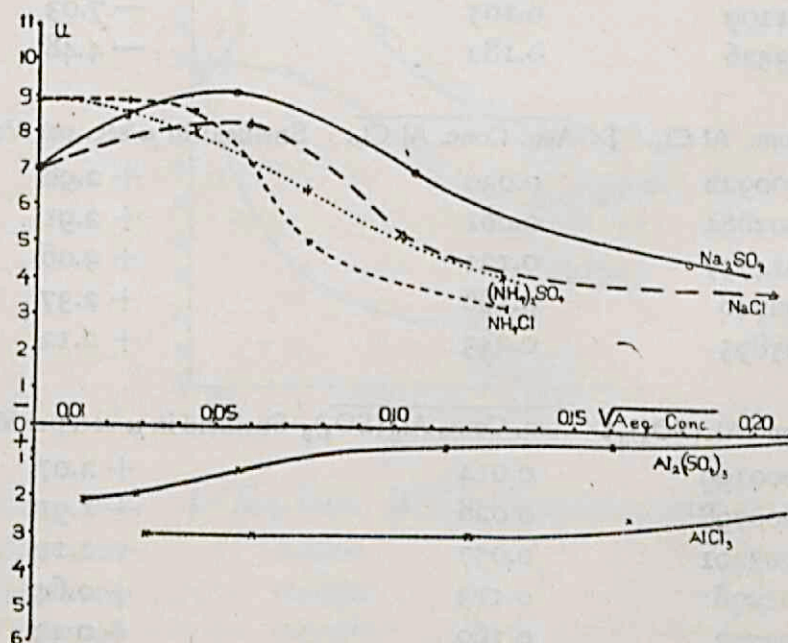


fig. 9.

C — Invloed van het anion bij hetzelfde kation
fig. 9.

Aangezien de vlokingswaarden van de sulfaten grooter zijn dan van de chloriden leek het van belang ook eens het verloop der ζ/c lijnen van chloriden en sulfaten te vergelijken.

Om vergelijkbare waarden te krijgen werden de twee te vergelijken lijnen op één dag bepaald aan dezelfde emulsie en wel zoo, dat om de beurt één punt van de ééne lijn en één punt van de andere lijn werd bepaald.

Aeq. Conc. Na Cl.	✓ Aeq. Conc. Na Cl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 6.96
0.003472	0.059	— 8.26
0.01047	0.102	— 5.10
0.04167	0.204	— 3.88

Aeq. Conc. Na ₂ SO ₄ .	✓ Aeq. Conc. Na ₂ SO ₄ .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 6.96
0.001584	0.040	— 7.48
0.003024	0.055	— 9.16
0.01109	0.105	— 7.03
0.03326	0.182	— 4.48

Aeq. Conc. Al Cl ₃ .	✓ Aeq. Conc. Al Cl ₃ .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000922	0.030	+ 2.98
0.003684	0.061	+ 2.91
0.014737	0.121	+ 3.06
0.02748	0.166	+ 2.37
0.05895	0.243	+ 2.12

Aeq. Conc. Al ₂ (SO ₄) ₃	✓ Aeq. Conc. Al ₂ (SO ₄) ₃	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000199	0.014	+ 2.07
0.000798	0.028	+ 1.91
0.003201	0.057	+ 1.11
0.01276	0.113	+ 0.64
0.02553	0.160	+ 0.43
0.05110	0.226	0.00

Aeq. Conc. (NH_4) ₂ SO_4 .	✓ Aeq. Conc. (NH_4) ₂ SO_4 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per V./cM.}$
0.000000	0.000	— 8.99
0.000617	0.025	— 8.51
0.001852	0.043	— 8.36
0.005556	0.075	— 6.51
0.016666	0.129	— 4.11

Aeq. Conc. $\text{NH}_4\text{Cl.}$	✓ Aeq. Conc. $\text{NH}_4\text{Cl.}$	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cM}$
0.000000	0.000	— 8.99
0.000624	0.025	— 8.87
0.001870	0.043	— 8.66
0.005611	0.075	— 5.01
0.016834	0.130	— 3.21

D — Invloed van HCl , Na_2CO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (fig. 10)

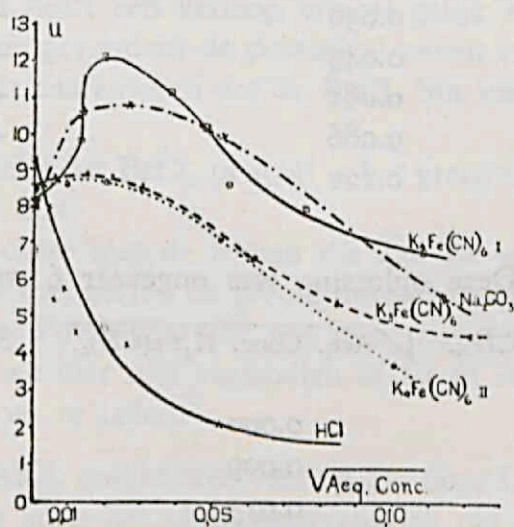


fig. 10.

Aeq. Conc. HCl.	✓ Aeq. Conc. HCl.	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cM.}$
0.0000000	0.0000	— 9.10
0.0000104	0.0032	— 8.74
0.0000208	0.0046	— 7.93
0.0000417	0.0065	— 5.47

0.0000833	0.0091	— 5.64
0.000167	0.013	— 4.57
0.000667	0.026	— 4.26
0.002667	0.052	— 2.03

Aeq. Conc. Na_2CO_3 . ✓ Aeq. Conc. Na_2CO_3 . Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$

0.000000	0.000	— 7.92
0.000042	0.007	— 8.80
0.000170	0.013	— 10.67
0.000680	0.026	— 10.93
0.00272	0.052	— 10.00
0.01088	0.114	— 5.80

Aeq. Conc. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. ✓ Aeq. Conc. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Snelheid in $\mu/\text{sec. per V./cm.}$

0.000000	0.000	— 8.61
0.000230	0.015	— 8.91
0.000460	0.021	— 8.89
0.000919	0.030	— 8.65
0.001837	0.043	— 6.70
0.003674	0.061	— 6.59
0.007347	0.086	— 5.50
0.01470	0.121	— 4.41

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Deze oplossing was ongeveer 6 weken oud.

Aeq. Conc. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. ✓ Aeq. Conc. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$

0.000000	0.000	— 8.12
0.000088	0.009	— 8.64
0.000177	0.013	— 9.94
0.000354	0.018	— 12.24
0.000707	0.027	— 10.84
0.001415	0.038	— 11.14
0.002263	0.048	— 10.19
0.002829	0.053	— 8.71
0.005658	0.075	— 7.98
0.011316	0.106	— 6.82

$K_4Fe(CN)_6$. Oplossing nog geen 24 uur oud.

Aeq. Conc. $K_4Fe(CN)_6$.	✓ Aeq. Conc. $K_4Fe(CN)_6$.	Snelheid in $\mu/sec.$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 8.57
0.000099	0.010	— 8.59
0.000394	0.020	— 8.74
0.002563	0.051	— 7.07
0.010244	0.101	— 3.71

Overzicht van de verkregen resultaten bij de toevoeging van één electrolyt

A — Wat betreft de invloed van de waardigheid op de ontladende werkingen van electrolyten op olieemulsies heeft o. a. Powis (Z. Physik. Chem. 89. 98 (1914)) reeds onderzoekingen gedaan. Hij vond, dat de KCl lijn een maximum vertoonde. De lijn voor NaCl vertoont ook een maximum, al is dit maximum niet zoo sterk uitgesproken als bij Powis. Ook Limburg (Diss. Delft p. 21) vindt bij KCl een sterk maximum.

De $BaCl_2$ lijn heeft een verloop vrijwel gelijk aan de lijn voor $BaCl_2$ door Powis gevonden; de potentiaal neemt vrij sterk af.

Limburg vindt daarentegen dat de $BaCl_2$ lijn vrijwel horizontaal loopt.

Powis vindt zelfs dat $BaCl_2$ in staat is het grensvlak om te laden. Wij vonden dit niet.

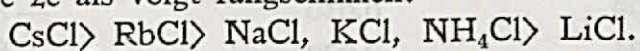
In verband echter met de fouten die aan de van der Grinten kuvet kleven, en die, gezien de groote overeenkomst tusschen deze kuvet en die door Powis gebruikt, ook in de kuvet van Powis voorkomen, durven we hier niet vaststellen of Ba in staat is het olie-watergrensvlak om te laden.

De lijn voor $AlCl_3$ gelijkt zeer veel op die door Limburg gevonden. $AlCl_3$ is in staat het olie-watergrensvlak om te laden. Deze omlading is echter veel sterker dan Powis heeft gevonden.

De lijn voor $ThCl_4$ heeft in de kleine concentraties een zeer steil verloop, het grensvlak wordt omgeladen, wordt dus positief en met toenemende concentratie vertoont de $ThCl_4$ lijn in het positieve gebied een sterk uitgesproken maximum, juist zooals Powis vond.

B — Invloed van het kation bij dezelfde waardigheid en hetzelfde anion

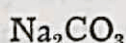
Zooals duidelijk uit fig. 8 blijkt treedt bij deze emulsie het verschijnsel der lyotropie op. Wat de afladende werking betreft kunnen we ze als volgt rangschikken:



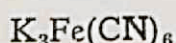
C — Invloed van het anion bij hetzelfde kation

Uit deze onderzoeken blijkt wel onomstootelijk, dat de chloriden sterker afladend werken dan de sulfaten. Ellis¹⁾ vond dital voor AlCl_3 en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

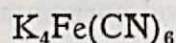
D — Invloed van Na_2CO_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en HCl



De lijn van het Na_2CO_3 vertoont een sterk maximum. De dalende tak komt echter zeker onder de kataphorese snelheid van de zuivere emulsie.



Gezien het zoo groote anion was een abnormaliteit niet uitgesloten. Het verloop van de lijn is echter zeer normaal.



Met deze stof hebben we een zeer eigenaardige ervaring opgedaan. We bepaalden in het begin van ons onderzoek de lijn voor deze stof. De gebruikte oplossing was al eenige weken oud. We vonden toen de eerste tabel. Deze stof vertoonde dus een prachtig maximum. Aangezien we later metingen wilden verrichten aan mengsels van electrolyten, was het zeker de moeite waard als één van die stoffen $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ te kiezen.

Toen we eenige maanden later tot het onderzoek van deze mengsels gekomen waren, was de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ oplossing zoover ontleed, dat het noodzakelijk was een nieuwe oplossing te maken. Aan deze versche oplossing werd een serie metingen (tweede tabel) verricht vrijwel direct na de bereiding. Het bleek toen dat slechts een zeer flauw maximum in de zoo verkregen lijn optrad.

Zooals bekend ontleedt $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in oplossing, en hierbij ont-

1) Zeit. Physik., Chem. 80 606. (1912).

staat KOH. Dit KOH zal wel de oorzaak zijn van het in het eerste geval gevonden maximum.

Ook Powis vindt een dergelijk maximum, mogelijk heeft ook hij een $K_4Fe(CN)_6$ oplossing gebruikt, die niet versch was, maar al eenige dagen oud.

HCl.

De lijn van het HCl loopt vrij steil, ze ligt nog onder de lijn voor $BaCl_2$.

Van een omlading van het grensvlak was geen sprake. Het verloop van de lijn is steiler dan door Limburg gevonden.

Ook Limburg vindt, dat in de hogere concentraties $BaCl_2$ en HCl eenzelfde verloop hebben.

Invloed van twee electrolyten gelijktijdig

Het eerst werden onderzocht de mengsels van $ThCl_4$ met andere electrolyten.

Het leek ons van belang na te gaan de invloed van verschillende electrolyten op emulsies, die reeds voor een deel ontladen of omgeladen waren door $ThCl_4$. Daartoe hebben we 4 punten uit de $ThCl_4$ lijn gekozen, nl:

- Sterk ontladen maar toch nog negatieve emulsies.
- Juist positief omgeladen emulsies.
- Metingen bij het positieve maximum van $ThCl_4$.
- Metingen op de dalende tak van het $ThCl_4$ maximum.

a — Metingen aan sterk ontladen negatieve emulsies (fig. II)

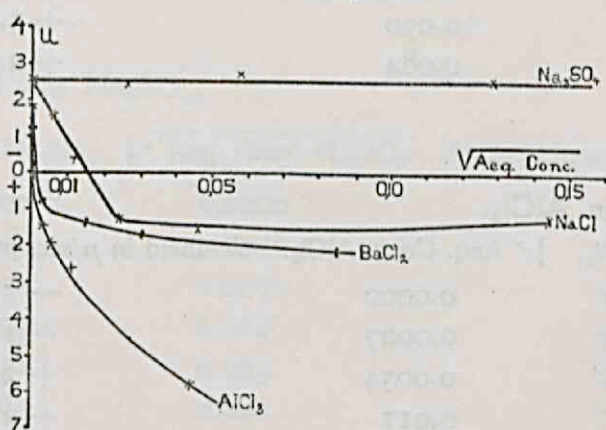


fig. II

Invloed van Na_2SO_4 .

Aeq. Conc. Na_2SO_4 .	✓ Aeq. Conc. Na_2SO_4 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm}$.
0.000000	0.000	— 2.57
0.000665	0.026	— 2.52
0.003351	0.058	— 2.83
0.016661	0.129	— 2.61

Invloed van NaCl .

Aeq. Conc. NaCl .	✓ Aeq. Conc. NaCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm}$.
0.0000000	0.0000	— 2.57
0.0000326	0.0057	— 1.66
0.000130	0.011	— 0.34
0.000260	0.016	0.00
0.000521	0.023	+ 1.26
0.002083	0.046	+ 1.61
0.00833	0.091	+ 0.95
0.02083	0.144	+ 1.34

Invloed van BaCl_2 .

Aeq. Conc. BaCl_2 .	✓ Aeq. Conc. BaCl_2 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm}$.
0.0000000	0.0000	— 1.90
0.0000070	0.0027	+ 0.91
0.000222	0.0149	+ 1.42
0.000888	0.030	+ 1.60
0.007105	0.084	+ 2.08

Invloed van AlCl_3 .

Aeq. Conc. AlCl_3 .	✓ Aeq. Conc. AlCl_3 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm}$.
0.0000000	0.0000	— 1.90
0.0000072	0.0027	+ 1.64
0.0000288	0.0054	+ 2.01
0.000115	0.011	+ 2.66
0.000184	0.043	+ 5.82

Invloed van HCl.

Aeq. Conc. HCl. $\sqrt{\text{Aeq. Conc. H Cl.}}$ Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$

0.000000	0.0000	+ 0.89
0.000021	0.0046	+ 3.05
0.000167	0.013	+ 3.30
0.000334	0.018	+ 3.58
0.000668	0.026	+ 3.64
0.002667	0.052	+ 2.57

b — Metingen aan juist omgeladen emulsies (fig. 12)

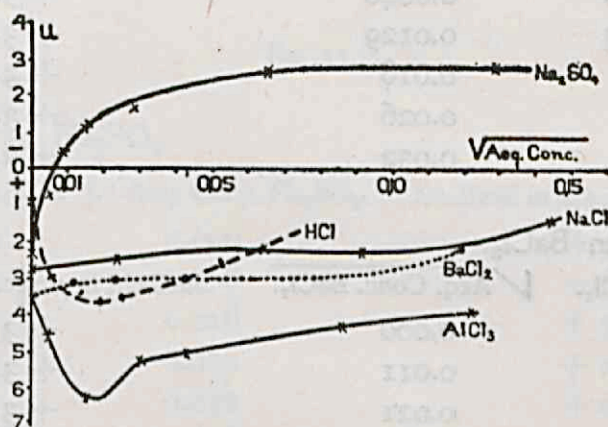


fig. 12

Invloed van Na_2SO_4 .Aeq. Conc. Na_2SO_4 . $\sqrt{\text{Aeq. Conc. Na}_2\text{SO}_4}$ Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$

0.000000	0.0000	+ 2.33
0.000021	0.0046	+ 0.82
0.000052	0.0072	— 0.43
0.000207	0.014	— 1.18
0.000831	0.029	— 1.65
0.001663	0.041	— 1.37
0.004157	0.065	— 2.76
0.016628	0.129	— 2.76

Invloed van NaCl.

Aeq. Conc. NaCl.	✓ Aeq. Conc. NaCl.	Snelheid in μ /sec. per V·lt/cm.
0.0000000	0.0000	+ 2.74
0.0000326	0.0057	+ 2.29
0.000130	0.0114	+ 2.14
0.000520	0.023	+ 2.47
0.004167	0.065	+ 2.18
0.008333	0.091	+ 2.28
0.020833	0.144	+ 1.41

Invloed van HCl.

Aeq. Conc. HCl.	✓ Aeq. Conc. HCl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.0000000	0.0000	+ 0.89
0.0000208	0.0046	+ 3.05
0.0001667	0.0129	+ 3.30
0.000333	0.018	+ 3.58
0.000667	0.026	+ 3.64
0.002667	0.052	+ 2.57

Invloed van BaCl₂.

Aeq. Conc. BaCl ₂ .	✓ Aeq. Conc. BaCl ₂ .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.0000000	0.000	+ 3.45
0.000111	0.011	+ 3.03
0.000444	0.021	+ 3.04
0.001776	0.042	+ 2.97
0.007105	0.084	+ 3.44
0.014210	0.119	+ 2.09

Invloed van AlCl₃.

Aeq. Conc. AlCl ₃ .	✓ Aeq. Conc. AlCl ₃ .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.0000000	0.0000	+ 3.45
0.0000288	0.0054	+ 4.51
0.000230	0.015	+ 6.25
0.000921	0.030	+ 5.15
0.001842	0.043	+ 5.05
0.007369	0.086	+ 4.28
0.014737	0.121	+ 3.90

c — Metingen bij het maximum van ThCl_4 (fig. 13)

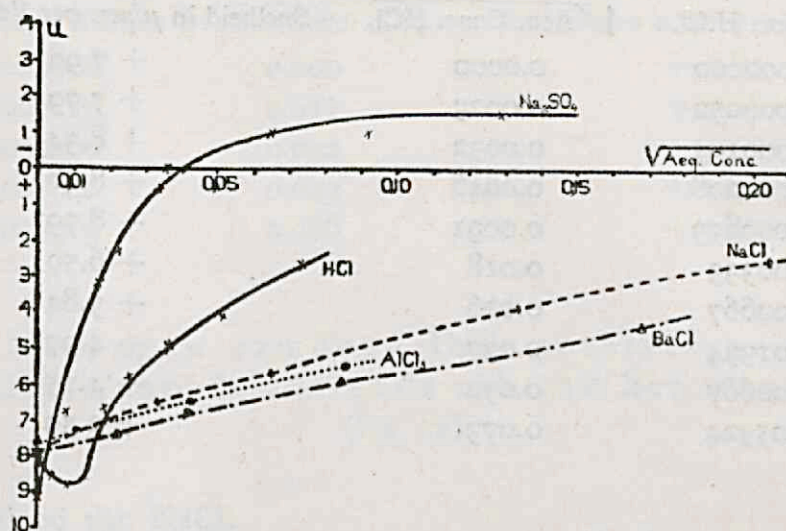


fig. 13

Invloed van Na_2SO_4 .

Aeq. Conc. Na_2SO_4 .	√ Aeq. Conc. Na_2SO_4 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 9.16
0.000065	0.008	+ 6.76
0.000260	0.016	+ 3.16
0.000520	0.023	+ 2.14
0.001039	0.032	+ 0.44
0.002079	0.046	0.00
0.004157	0.065	— 0.97
0.008314	0.091	— 0.96
0.016661	0.129	— 1.50

Invloed van NaCl .

Aeq. Conc. NaCl .	√ Aeq. Conc. NaCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 7.99
0.001042	0.032	+ 6.42
0.004167	0.065	+ 5.68
0.020833	0.144	+ 3.95
0.041667	0.204	+ 2.36
0.083333	0.289	+ 1.92

Invloed van HCl.

Aeq. Conc. H.Cl.	✓ Aeq. Conc. HCl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.0000000	0.0000	+ 7.98
0.0000052	0.0023	+ 7.79
0.0000104	0.0032	+ 8.34
0.0000208	0.0046	+ 8.46
0.0000833	0.0091	+ 8.79
0.000333	0.018	+ 6.59
0.000667	0.026	+ 5.84
0.001334	0.037	+ 4.97
0.002667	0.052	+ 4.15
0.005324	0.073	+ 2.59

Invloed van BaCl₂.

Aeq. Conc. BaCl ₂ .	✓ Aeq. Conc. BaCl ₂ .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	+ 7.99
0.000444	0.021	+ 7.29
0.001776	0.042	+ 6.52
0.007105	0.084	+ 5.79
0.028436	0.169	+ 4.24

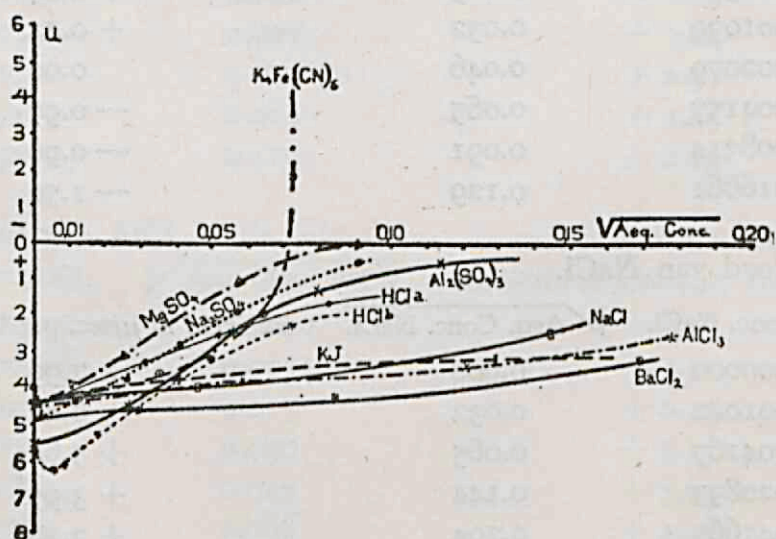


fig. 14

Invloed van AlCl_3 .

Aeq. Conc. AlCl_3 .	✓ Aeq. Conc. AlCl_3 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 7.80
0.000115	0.011	+ 7.29
0.000460	0.022	+ 7.97
0.001842	0.043	+ 6.36
0.007369	0.086	+ 5.41

d — Metingen aan door ThCl_4 positief geladen emulsies, op de dalende tak van het maximum (fig. 14)

Invloed van NaCl .

Aeq. Conc. NaCl .	✓ Aeq. Conc. NaCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 4.41
0.000260	0.016	+ 4.23
0.002083	0.046	+ 3.91
0.02083	0.144	+ 2.57

Invloed van HCl (a).

Aeq. Conc. HCl .	✓ Aeq. Conc. HCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 4.55
0.001334	0.037	+ 3.44
0.002667	0.052	+ 2.81
0.006668	0.082	+ 2.01
0.013336	0.115	0.00

Invloed van HCl (b).

Aeq. Conc. HCl .	✓ Aeq. Conc. HCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.0000000	0.0000	+ 5.64
0.0000417	0.0065	+ 6.35
0.0000833	0.0091	+ 6.26
0.000333	0.018	+ 5.28
0.001336	0.037	+ 5.18
0.002667	0.052	+ 3.50
0.005333	0.073	+ 2.66

Invloed van BaCl_2 .

Aeq. Conc. BaCl_2 .	✓ Aeq. Conc. BaCl_2 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 4.84
0.000888	0.030	+ 4.62
0.007106	0.084	+ 4.05
0.028419	0.169	+ 3.25

Invloed van AlCl_3 .

Aeq. Conc. AlCl_3	✓ Aeq. Conc. AlCl_3	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 4.26
0.000230	0.015	+ 4.28
0.003444	0.059	+ 3.74
0.014742	0.121	+ 3.29
0.029474	0.177	+ 2.64

Invloed van KJ.

Aeq. Conc. KJ.	✓ Aeq. Conc. KJ.	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	+ 4.55
0.000017	0.004	+ 4.41
0.000167	0.013	+ 3.65
0.001665	0.041	+ 3.80
0.016653	0.129	+ 3.26

Invloed van Na_2SO_4 .

Aeq. Conc. Na_2SO_4 .	✓ Aeq. Conc. Na_2SO_4 .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.0000000	0.0000	+ 3.97
0.0000048	0.0022	+ 4.81
0.0000256	0.0051	+ 4.26
0.000130	0.011	+ 4.36
0.000665	0.026	+ 3.80
0.001663	0.041	+ 2.81
0.003325	0.058	+ 1.91
0.008314	0.091	+ 0.53

Invloed van MgSO_4 .

Aeq. Conc. MgSO_4 .	✓ Aeq. Conc. MgSO_4 .	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	+ 4.66
0.000133	0.012	+ 3.88
0.000666	0.026	+ 3.14
0.003333	0.058	+ 1.00
0.008333	0.091	0.00
0.033334	0.183	0.00

Invloed van $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Aeq. Conc. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	✓ Aeq. Conc. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	+ 5.68
0.000780	0.028	+ 4.60
0.003191	0.057	+ 2.38
0.006382	0.080	+ 1.26
0.012764	0.113	+ 0.38
0.051055	0.226	0.00

Invloed van $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Aeq. Conc. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.	✓ Aeq. Conc. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	+ 4.37
0.001245	0.035	+ 3.67
0.002490	0.050	+ 3.25
0.004150	0.064	+ 1.96
0.005186	0.072	— 1.86
0.006224	0.079	— 1.67

Verder werden metingen verricht aan (e) Na_2CO_3 — NaCl , (f) Na_2CO_3 — CsCl , (g) BaCl_2 — NaCl en BaCl_2 — HCl mengsels.

Het Na_2CO_3 bij e en f werd in drie concentraties gebruikt n.l. een eerste concentratie bevatte zooveel Na_2CO_3 , dat we nog op de stijgende tak van het maximum in de Na_2CO_3 curve waren. De tweede concentratie was ongeveer op het maximum en de derde op de dalende tak van het maximum.

e — Metingen aan Na_2CO_3 — NaCl mengsels (fig. 15)
 0.0002175 Aeq. Na_2CO_3 + verschillende conc. NaCl .

Aeq. Conc. NaCl .	✓ Aeq. Conc. NaCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.0000000	0.0000	— 10.11
0.0000651	0.0081	— 10.09
0.000260	0.016	— 9.28
0.001042	0.032	— 9.70
0.004167	0.065	— 7.98
0.008333	0.091	— 6.16
0.020833	0.144	— 5.25

0.0004351 Aeq. Na_2CO_3 + verschillende conc. NaCl .

Aeq. Conc. NaCl .	✓ Aeq. Conc. NaCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.0000000	0.0000	— 10.79
0.0000651	0.0081	— 9.55
0.000260	0.016	— 9.42
0.001042	0.032	— 9.75
0.004167	0.065	— 8.03
0.008333	0.091	— 7.64

0.0021755 Aeq. Na_2CO_3 + verschillende conc. NaCl .

Aeq. Conc. NaCl .	✓ Aeq. Conc. NaCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.000000	0.000	— 9.25
0.000260	0.016	— 9.51
0.001042	0.032	— 8.68
0.004167	0.065	— 8.27
0.008333	0.091	— 8.19

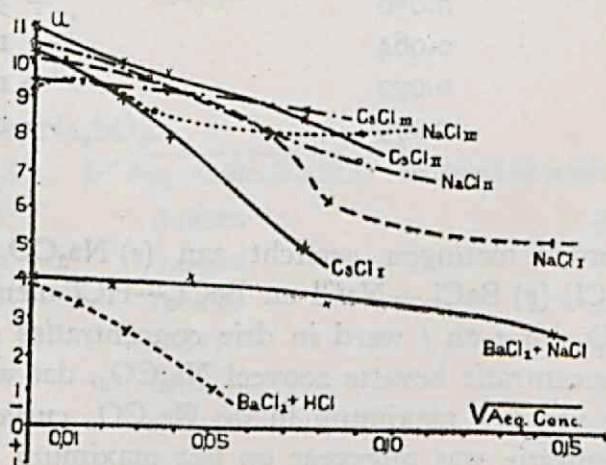


fig. 15

f — Metingen aan Na_2CO_3 — CsCl mengsels (fig. 15)

0.00021755 Aeq. Na_2CO_3 + verschillende conc. CsCl .

Aeq. Conc. CsCl .	✓ Aeq. Conc. CsCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 10.38
0.000585	0.024	— 9.10
0.001427	0.038	— 7.91
0.005708	0.076	— 4.96

0.0007251 Aeq. Na_2CO_3 + verschillende conc. CsCl .

Aeq. Conc. CsCl .	✓ Aeq. Conc. CsCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 10.99
0.000585	0.024	— 10.11
0.001427	0.038	— 9.79
0.005708	0.076	— 8.53

0.0021755 Aeq. Na_2CO_3 + verschillende conc. CsCl .

Aeq. Conc. CsCl .	✓ Aeq. Conc. CsCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 9.47
0.000585	0.024	— 9.01
0.001427	0.038	— 9.16
0.005708	0.076	— 8.74

g — Metingen aan BaCl_2 — NaCl en BaCl_2 — HCl mengsels (fig. 15)

0.00044374 Aeq. BaCl_2 + verschillende conc. NaCl .

Aeq. Conc. NaCl .	✓ Aeq. Conc. NaCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 3.87
0.000521	0.023	— 3.88
0.002083	0.046	— 4.10
0.008333	0.091	— 3.48
0.020833	0.144	— 2.82

0.00044374 Aeq. BaCl_2 + verschillende conc. HCl .

Aeq. Conc. HCl .	✓ Aeq. Conc. HCl .	Snelheid in $\mu/\text{sec.}$ per Volt/cm
0.000000	0.000	— 3.87
0.000167	0.013	— 3.41
0.000667	0.026	— 2.68
0.002667	0.052	— 1.07

Overzicht der resultaten met twee electrolyten gelijktijdig verkregen.

a — Emulsies met lage negatieve potentiaal

De invloed van NaCl vergeleken met die van Na_2SO_4 doet ons weer sterk de invloed van het anion gevoelen.

De invloed van NaCl was voor ons een groote verrassing. Hier wordt een negatieve grensvlakpotentiaal door de invloed van het eenwaardige Na^+ ion (gecombineerd met het eenwaardige Cl^- ion) omgeladen of in alle geval door een kleine concentratie NaCl zoo sterk verlaagd alsof er een twee of driewaardig ion in het spel is.

BaCl_2 geeft in de kleine concentraties een nog wat sterkere ontlading dan NaCl, maar de ontlading in groote concentratie overtreft die van het NaCl bijna niet.

AlCl_3 daarentegen laadt het grensvlak sterk positief.

b — Emulsies, die door ThCl_4 juist zijn omgeladen

Mooi komt bij het Na_2SO_4 de sterke invloed van het tweewaardig SO_4^{--} ion op de grensvlakpotentiaal tot uiting. NaCl en BaCl_2 verschillen niet veel, nog minder dan bij *a*. De invloed van het kation bij deze positieve emulsie schijnt betrekkelijk gering, ofschoon AlCl_3 toch nog sterk afwijkt van NaCl en BaCl_2 en dan ook de grensvlakpotentiaal eerst nog sterker positief maakt.

Opvallend is het verloop der HCl lijn. Waar HCl voor de negatieve emulsie te vergelijken is met BaCl_2 , zou men een lijn verwacht hebben, die dicht bij de BaCl_2 lijn viel. HCl laadt echter eerst op, om daarna sterker dan de andere chloriden af te laden.

c — Metingen bij het positieve maximum van ThCl_4

Na_2SO_4 geeft weer de sterk uitgesproken invloed van het tweewaardige SO_4^{--} ion. Voor NaCl, BaCl_2 en AlCl_3 blijkt nu de invloed van het kation bijna geheel verdwenen en uit het praktisch samenvallen van deze lijnen moet wel geconcludeerd worden dat het verkregen effect toe te schrijven is aan de Cl^- ionen.

Ook hier gedraagt HCl zich weer afwijkend. In kleine concentraties eerst weer een, zij het klein maximum, daarna weer een afloading, sterker dan bij de andere chloriden.

d — Metingen op de dalende tak van het maximum van ThCl_4

De lijnen van NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 en KJ vallen ongeveer samen of loopen evenwijdig. Zoo ook die van MgSO_4 , Na_2SO_4 en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. De HCl lijn werd twee maal bepaald. Bij de eerste bepaling werd als kleinste concentratie genomen 0.00133 N. HCl , waardoor het maximum niet zichtbaar werd. Na een reeks metingen, waarin ook kleinere concentraties HCl voorkwamen, bleek HCl eerst weer op te laden, daarna weer op die abnormaal sterke manier af te laden.

Aardig is ook de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ lijn. Bij het mengen der emulsies met $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ontstond een troebeling, waarschijnlijk van het onoplosbare $\text{ThFe}(\text{CN})_6$. De $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ lijn geeft dus eigenlijk niets anders weer dan het wegnemen van het ThCl_4 , wat ook zeer duidelijk blijkt uit het verloop van de lijn.

e — Metingen met Na_2CO_3 — NaCl mengsels

Naarmate de Na_2CO_3 concentratie grooter is wordt het verloop der NaCl lijn vlakker.

f — Metingen met Na_2CO_3 — CsCl mengsels

De CsCl lijnen loopen steiler dan de NaCl lijnen. Ook hier blijkt weer, dat met toenemende concentratie van het Na_2CO_3 de CsCl lijnen vlakker gaan loopen.

g — Metingen met BaCl_2 — NaCl en BaCl_2 — HCl mengsels

De NaCl lijn loopt vrijwel even vlak als bij de zuivere emulsie. De HCl lijn loopt aanmerkelijk vlakker dan bij de zuivere emulsie.

Metingen aan palmitinezuur sol (fig. 16)

Waar we alle mogelijke moeite gedaan hebben om onze gebruikte olie voor de bereiding van emulsies vrij te houden van vetzuren, leek het ons toch niet zonder belang eens na te gaan in hoeverre vetzuren zich anders zouden gedragen dan de olie zelf.

Limburg (Diss. Delft) toonde reeds aan dat $\frac{1}{2}\%$ en zelfs 5% oliezuur bij zijn olie gevoegd, geen invloed had op de kataphoresesnelheid van zijn emulsies.

We hebben behalve aan Palmitinezuur, ook metingen gedaan aan solen van β Naphtylamin, als type van een basische electrolyt. De palmitinezuursolen werden als volgt gemaakt. Van een standaard oplossing van 1.42 Gr. palmitinezuur in 250 cc. alcohol werd 8 cc. genomen. Hieraan werd 100 cc. alcohol toegevoegd en daarna werd hier 2 L. water bij gegoten. Er ontstaat dan een troebele vloeistof, die bij omroeren slieren vertoont.

Microscopisch zijn geen deeltjes zichtbaar, maar ultramicroscopisch bekeken, belicht met een paraboloïd condensor, krijgt men

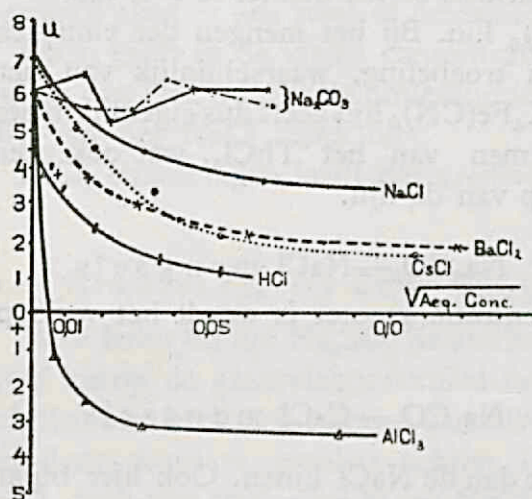


fig. 16

een prachtig beeld van fonkelende lichtende punten op een donker veld. Een bezwaar echter van dit sol is dat fonkelen, want indien men een deeltje tracht te volgen is dit na eenige seconden plotseling verdwenen. Wanneer echter het sol op 70° — 80° verhit wordt, verdwijnt het slieren-effect. Waarschijnlijk smelten de blaadjes van palmitinezuur tot druppeltjes, en na afkoe-

len is dus een sol ontstaan met bolvormige deeltjes. Het ultramicroscopische beeld is dan zeer rustig. Aan deze „gesmolten” solen hebben we de metingen verricht (fig. 16).

Invloed van HCl.

Aeq. Conc. HCl.	$\sqrt{\text{Aeq. Conc. HCl.}}$	Snelheid in $\mu/\text{sec. per Volt/cm.}$
0.0000000	0.0000	— 4.45
0.0000208	0.0046	— 4.08
0.0000834	0.0091	— 3.50
0.000333	0.018	— 2.34
0.001333	0.036	— 1.56
0.002667	0.052	— 1.27

Invloed van NaCl.

Aeq. Conc. NaCl.	✓ Aeq. Conc. NaCl.	Snelheid in η /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 7.00
0.000260	0.016	— 6.49
0.001042	0.032	— 4.52
0.004167	0.065	— 3.72
0.008333	0.091	— 4.21

Invloed van Na_2CO_3 .

Aeq. Conc. Na_2CO_3 .	✓ Aeq. Conc. Na_2CO_3 .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 6.14
0.000218	0.015	— 5.63
0.000435	0.021	— 5.54
0.001450	0.038	— 6.44
0.004351	0.066	— 5.71

Invloed van Na_2CO_3 .

Aeq. Conc. Na_2CO_3 .	✓ Aeq. Conc. Na_2CO_3 .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 5.89
0.000218	0.015	— 6.64
0.000435	0.021	— 5.34
0.002176	0.047	— 6.02
0.004351	0.066	— 6.14

Invloed van BaCl_2 .

Aeq. Conc. BaCl_2 .	✓ Aeq. Conc. BaCl_2 .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.0000000	0.0000	— 6.19
0.0000555	0.0075	— 3.91
0.000222	0.015	— 3.74
0.000888	0.030	— 3.04
0.003552	0.060	— 2.31
0.014210	0.119	— 1.86

Invloed van AlCl_3 .

Aeq. Conc. AlCl_3 .	✓ Aeq. Conc. AlCl_3 .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.0000000	0.0000	— 5.89
0.0000143	0.0038	— 3.89
0.0000576	0.0076	+ 1.17
0.000230	0.015	+ 2.35
0.000921	0.030	+ 3.10
0.007369	0.086	+ 3.26

Invloed van CsCl.

Aeq. Conc. CsCl.	✓ Aeq. Conc. CsCl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 7.00
0.000148	0.012	— 5.07
0.000297	0.017	— 4.59
0.001186	0.034	— 3.44
0.002737	0.052	— 2.15
0.011415	0.107	— 1.90

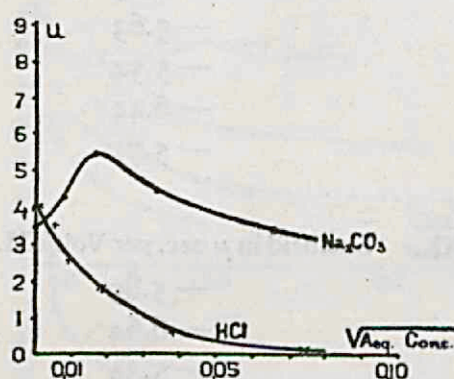
Metingen aan β naphthylamine sol (fig. 17)

fig. 17

Een verdunde oplossing van β Naphthylamine in alcohol werd in water uitgegoten. Na een dag staan hadden zich eenige kristalnaalden gevormd. De moederloog was echter een prachtig ultra-microscopisch sol.

De volgende metingen werden aan dit sol verricht (fig. 17).

Invloed van HCl.

Aeq. Conc. HCl.	✓ Aeq. Conc. HCl.	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.0000000	0.0000	— 4.00
0.0000208	0.0046	— 3.65
0.0000833	0.0091	— 2.61
0.000333	0.018	— 1.93
0.001334	0.036	— 0.51
0.005333	0.073	— zeer gering

Invloed van Na_2CO_3 .

Aeq. Conc. Na_2CO_3 .	✓ Aeq. Conc. Na_2CO_3 .	Snelheid in μ /sec. per Volt/cm.
0.000000	0.000	— 3.40
0.000068	0.008	— 4.25
0.000272	0.016	— 5.45
0.001088	0.033	— 4.46
0.004351	0.066	— 3.42

Overzicht van de resultaten verkregen met palmitinezuur- en met β naphthylamine solen

Uit de tabellen zien we, dat kwalitatief de lijnen aan emulsies en aan palmitinezuur solen gemeten eenzelfde verloop hebben. De NaCl lijn loopt mogelijk iets lager dan bij de emulsies. Mooi blijkt weer de gelijkwaardigheid van BaCl_2 en CsCl . Ook hier vertoont de HCl lijn weer een sterke daling.

AlCl_3 geeft weer omlading.

Daar het hier niet uitgesloten was, dat HCl de dissociatie van de randmoleculen zou terugdringen, had mogelijk een zeer sterke daling van de HCl lijn kunnen optreden. De lijn loopt hier echter niet steiler dan bij de decaline emulsies. Zoo had Na_2CO_3 onder zeepvorming de dissociatie der randmoleculen kunnen bevorderen en dus een sterk maximum kunnen veroorzaken. De metingen met Na_2CO_3 zijn zeer lastig en daardoor onnauwkeurig, maar van een bijzonder sterk maximum is toch zeker geen sprake.

Ook de resultaten bij het β Naphthylamine gevonden zijn verrassend.

De lijn voor Na_2CO_3 gevonden doet sterk denken aan de overeenkomstige lijn bij de emulsies.

De lijn voor HCl gevonden lijkt eveneens sterk op die der emulsies. Dit was niet onze verwachting. In het theoretische gedeelte van dit proefschrift komen we terug op deze resultaten.

HOOFDSTUK VII

BEZWAREN EN FOUTEN VAN DE KUVET VAN VAN DER GRINTEN

Reeds in het begin van het experimenteele gedeelte hebben we er even op gewezen, dat de van der Grinten kuvet nog verre van ideaal is. De reden die ons reeds van het begin af deed vermoeden, dat we in deze kuvet niet de ware kataphorese snelheid meten, is het feit dat we voor olieëmulsiës waarden voor de kataphoresesnelheid vonden, die veel grooter waren dan die door voorgaande onderzoekers gevonden.

Ellis ¹⁾ vond bijv. $\pm 5\mu$ per sec. per Volt/cm., Limburg ²⁾ vond 3 à 4μ terwijl wij waarden vinden van 7 à 8μ . Ook van der Minne ³⁾ heeft waarden gevonden van ruim 8μ . Hij gebruikte eveneens de van der Grinten kuvet.

Verder vond van der Willigen ⁴⁾ voor verschillende solen in de van der Grinten kuvet steeds hogere waarden dan in een toestel van Burton. De oorzaak ligt natuurlijk in het feit, dat de in het midden van de kuvet gemeten waarde niet de ware kataphorese-snelheid is. Ook op een andere manier konden we aantoonen, dat de kuvet van Van der Grinten fouten heeft. Het bleek ons, n.l. dat het palmitinezuur sol een onregelmatige reeks gaf bij uitvlokking met AlCl_3 . We wilden nu nagaan of de kritische potentiaal aan de negatieve en aan de positieve kant even groot waren. Tot onze verbazing vonden we dat bij de kritische potentiaal aan de positieve kant volgens de van der Grinten kuvet het sol een negatieve lading zou dragen.

Voordat we eigenlijk de overtuiging kregen van de fouten die de

1) Z. Physik. Chem. 78, 321 (1911).

2) Diss. Delft (1924).

3) Diss. Utrecht (1928).

4) Diss. Utrecht (1927).

kuvet van Van der Grinten aankleven, hadden we reeds het grootste gedeelte van dit onderzoek verricht. Bovendien was het niet gemakkelijk een betere kuvet te verkrijgen. Wel hebben we pogingen aangewend om een gesloten kubet uit één stuk glas te maken, maar tot nog toe is het niet gelukt dit instrument te doen vervaardigen.

Het lijkt ons daarom van belang eens na te gaan, wat de fouten zijn, die de van der Grinten kuvet aankleven en welke gevolgen die fouten hebben voor onze resultaten.

De kuvet van van der Grinten is wel niet een gesloten kuvet, maar we zijn ervan overtuigd dat er in het midden toch een electro-endosmotische tegenstroom is.

We zullen nu nagaan, wat het gevolg is van deze electro-endosmotische tegenstroom op de kataphoresesnelheid gemeten in het midden van de kuvet.

De onderzoekingen van Powis ¹⁾ hebben aangetoond, dat de grensvlakpotential glas-water bij toenemende electrolytconcentratie sneller afneemt dan de grensvlakpotential olie-water.

Verder vertoonen de ζ/c kurven voor het glas-watergrensvlak bijna geen maxima aan de negatieve kant en als ze er zijn, dan komen ze voor bij veel lagere concentratie dan bij het grensvlak olie-water. De maxima aan de positieve kant zijn voor glas sterker en komen ongeveer bij dezelfde concentratie voor als bij olie.

We zullen nu nagaan wat de invloed is van de electro endosmotische tegenstroom bij een oorspronkelijk negatief sol op het beginpunt van de ζ/c lijnen op verschillende punten van de ζ/c lijn.

1° *Het beginpunt*

De soldeeltjes zijn negatief en bewegen dus naar de kathode. De vloeistof is t. o. v. de wand positief en beweegt dus aan de wand naar de anode, met als gevolg een electroendosmotische tegenstroom in het midden van de kuvet. Deze tegenstroom loopt dus naar de kathode en verhoogt de snelheid van de deeltjes in het midden. De snelheid van de deeltjes in het midden is dus groter dan hun ware kataphoresesnelheid.

Hiermee is onze hoge beginsnelheid dus verklaard.

1) Z. Physik. Chem. 89, 91 (1914).

2°. *Het maximum aan de negatieve kant*

Bij toenemende electrolytconcentratie zal de ζ van het olie-water-grensvlak toenemen, die voor het glas-watergrensvlak neemt echter af. Het gevolg is, dat de electro-endosmotische tegenstroom in het midden kleiner wordt. Dit heeft ten gevolge een minder snelle beweging der deeltjes naar de anode. Maar tengevolge van de grootere ζ olie-water krijgen de deeltjes een snellere beweging naar de anode. Nu is natuurlijk de vraag welke van de twee veranderingen het wint. Is de snelheidsafname door de electroendosmose het grootst, dan daalt de ζ/c lijn en merken we dus niets van het maximum. Is de snelheidstoename door het maximum van de ζ olie-water het grootst, dan zal er wel een stijging in de lijn zijn, maar aangezien deze stijging ontstaat als verschil van de toename der ζ olie-water en de afname der ζ glas-water zal deze stijging veel geringer zijn dan de werkelijke stijging van de ζ olie-water. M. a. w. het maximum wordt vlakker.

Hiermee zou voor ons dus het verschijnsel van de zeer zwakke maxima te verklaren zijn.

3°. *Het nulpunt van potentiaal*

We zullen dit in 3 stukken bekijken:

a) Het glas is al ontladen, de olie is nog negatief. Er is dus geen electroendosmose en dus ook geen tegenstroom en we meten dus de ware kataphorese snelheid.

b) Het glas is al positief, de olie nog negatief. Tengevolge van de kataphorese bewegen de deeltjes zich naar de anode.

De vloeistof beweegt aan de wand naar de anode, veroorzaakt in het midden dus een tegenstroom naar de kathode. De bewegingen werken elkaar tegen en er kan dus als resultante de snelheid nul optreden. D. w. z. we denken het deeltje ongeladen, terwijl het nog negatief is. Ook kan de stroom naar de kathode sterker zijn dan de kataphoretische stroom en resulteert voor het deeltje een beweging naar de kathode. We denken dan dus, dat het deeltje positief is, terwijl het in werkelijkheid nog negatief is.

c) De olie is ontladen en de glaswand is reeds positief. De vloeistof beweegt zich langs de wand naar de anode en er is dus in het

midden een tegenstroom naar de kathode. Deze stroom voert de deeltjes mee, want deze hebben geen kataphoresesnelheid. We concludeeren dus tot een positieve lading van het deeltje, terwijl het ongeladen is.

4°. *Na de omlading*

De olie is juist positief en de wand meer positief. De electroendosmotische tegenstroom versterkt de kataphoretische snelheid.

We meten dus een te groote positieve kataphoresesnelheid.

5°. *Het maximum aan de positieve kant*

De electroendosmotische tegenstroom is gelijk gericht aan de kataphoretische beweging. We meten dus een te groote snelheid en dus een te sterk maximum.

6°. *De dalende tak van het maximum*

Ook deze punten zullen, om dezelfde reden, te hoog liggen.

7°. *Omlading voor de tweede maal*

Hoe het hiermee gesteld is, is niet met zekerheid te zeggen. Maar gezien het verloop der ζ/c lijnen voor glas-water en olie-water, is het waarschijnlijk dat de olie eerder omlaadt dan het glas.

Dus als de olie ontladen is, is het glas nog positief en we meten dus in het midden een beweging naar de kathode en we concludeeren dus tot een positieve lading der deeltjes, terwijl ze electrisch neutraal zijn.

Is de glaswand ontladen en de olie reeds negatief, dan meten we weer de ware kataphoresesnelheid.

Deze tweede omlading komt natuurlijk alleen voor bij electrolytmengsels.

In het kort dus (fig. 18):

1 — Beginpunt. Olie en wand negatief. De gemeten kataphorese snelheid is te groot.

2 — Het negatieve maximum vervlakt of verdwijnt.

3 — a) Glas ontladen, olie negatief. De gemetensnelheid is de ware.

b) Glas positief, olie negatief. De gemeten snelheid geeft als resultaat, dat de olie negatief, neutraal of positief is.

- c) Glas positief, olie neutraal. De conclusie is dat de olie positief is.
 4, 5 en 6 — De geheel positieve kant is te hoog.
 7 — Bij de omlading voor de tweede maal zal bij positieve glaswand en neutrale olie, de lading van de olie positief schijnen te zijn.

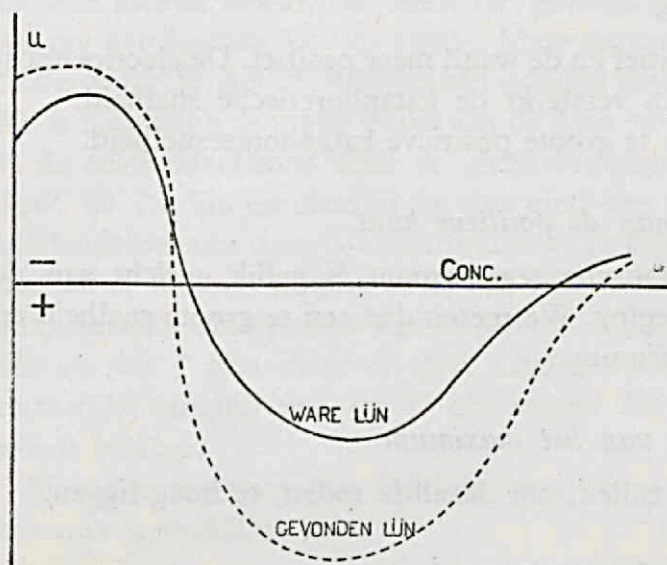


fig. 18

Uit deze beschouwingen blijkt dus kwalitatief het volgende. De van der Grinten kuvet geeft ζ/c lijnen voor olie-water die in derichting van de ζ as zijn uitgerekt. Negatieve maxima worden minder scherp, positieve maxima groter.

Het ware punt $\zeta = 0$ ligt bij *hoogere*

concentratie dan de meting doet vermoeden.

Zooals gezegd, is dit slechts kwalitatief en is het dusgevaarlijk voor lijnen, die de concentratie-as zeer dicht naderen vanaf de positieve zijde aan te nemen, dat ze in werkelijkheid negatief zijn.

Geeft de figuur echter een negatieve waarde dan is ζ ook zeker negatief.

We willen hier nog even wijzen op een kuvet beschreven door P. Tuorila¹⁾. Het is een ultramicroscopische kuvet, die mogelijk ook als microscopische kuvet bruikbaar is. Echter geven de gepubliceerde teekeningen de indruk, dat Tuorila stilzwijgend heeft aangenomen, dat het verloop der kataphoresesnelheid over de diepte symmetrisch is. Hij meet alleen de ééne helft van de kuvet. Dit heeft het bezwaar, dat een mogelijke asymmetrie over het hoofd wordt gezien.

Voor al waar Tuorila parafine solen gebruikt, zou het ons niet

1) Koll. Z. 44, 11 (1928).

verwonderen, indien na eenige vullingen de kataphoresesnelheden niet symmetrisch over de doorsnede verdeeld liggen en dan wordt ook de formule van Von Smoluchowski onbruikbaar.

Bovendien is het zeer waarschijnlijk, dat aan de open zijwand van de kuvet van Tuorila andere vloeistofstroomingen optreden dan aan de er tegenovergelegen glaswand. De hierdoor veroorzaakte stroom zal storend kunnen werken, zoodat onze conclusie is, dat deze kuvet eerst nog wel eens degelijk op haar bruikbaarheid moet worden onderzocht.

TWEEDE DEEL

Theoretisch gedeelte

HOOFDSTUK I

HET ONTSTAAN VAN DE GRENSVLAKPOTENTIAL

A — Verschillende theorieën

Er zijn verschillende theorieën, die zich bezig houden met de verandering van de grensvlakpotential. De meeste dezer theorieën bemoeien zich echter niet met het ontstaan van de lading.

Coehn¹⁾ stelde de regel op, dat een stof van hooge diëlectrische constante in aanraking met een stof van lage diëlectrische constante, t. o. v. deze laatste positief geladen wordt. Deze regel heeft echter betrekking op de thermodynamische potentialsprong ϵ en niet direct op de elektrokinetische potentialsprong ζ . Ze geeft verder ook geen beeld van het ontstaan dezer ζ .

De theorie van Helmholtz²⁾ geeft een beeld van de dubbellaag en maakt het ons ook mogelijk een voorstelling te maken van de veranderingen in die dubbellaag.

Over het ontstaan van de dubbellaag geeft ze geen uitsluitsel. Evenmin doen dit de theorieën van Gouy³⁾ of Stern⁴⁾.

De theorie van Perrin⁵⁾, stelt de H^+ en OH^- ionen aansprakelijk voor de elektrokinetische potential. Doordat ze een zoo kleine straal hebben, kan hun zwaartepunt dicht aan de wand naderen, en dus zal de verhouding der H^+ en OH^- ionen de lading van de wand bepalen.

1) Ann. Physik (4) 30, 777 (1909).

2) Wied. Ann. 7, 337 (1879).

3) Journ. de Phys. (4) 9, 457 (1910).

4) Zeitsch. Elektrochem 30, 508 (1924).

5) J. Chim. phys. 2, 635. (1904).

Doordat uit glas altijd sporen OH' in de vloeistof treden, zal volgens Perrin glas negatief geladen zijn. Perrin vond, dat zuren de wand positief laden, basen negatief. Geen enkele onderzoeker heeft dit later kunnen terugvinden. (Zie o. a. Ellis. *Z. Phys. Chem.* 78, 348 (1903) Kruyt *Koll. Z.* 22, 81 (1918), Limburg, *Diss. Delft* (1924) en de resultaten in dit proefschrift). De theorie van Perrin eischt deze omlading en aangezien zij niet wordt gevonden, is de theorie niet in orde.

De theorie van Freundlich¹⁾ verklaart de lading van de wand uit de ongelijke adsorptie der verschillende ionen. Later²⁾ komt hij hierop terug. Was n.l. de genoemde verklaring der dubbellaag door verschillende adsorptie der ionen juist, dan moesten de sterk adsorbeerbare anionen van organische zuren een negatieve oplading der wand bevorderen, wat niet gebeurt.

Freundlich komt dan tot de conclusie, dat de electricische eigenschappen van de wand een eigen, van de aard van het materiaal afhangende oorzaak hebben en dat de adsorptie slechts indirect invloed heeft.

Verder is er nog een osmotische theorie, waaraan vooral Billiter gewerkt heeft. Deze theorie tracht de electrokinetische potentiaalsprong met behulp van de Nerntsche osmotische theorie over de potentiaalsprong tusschen metaal en electrolytoplossing te verklaren. De grensvlakpotentiaal zou dus eigenlijk ontstaan door dissociatie der randmoleculen. Billiter³⁾ trachtte met behulp van de electroendosmose oplossingen te vinden, die met de er mede in aanraking staande wand isoëlectrisch zouden zijn, om zoo het absolute nulpunt der potentiaal in de spanningsrij der metalen te bepalen. Zeer sterk tegen deze osmotische theorie pleit het feit, dat Mäkel⁴⁾ vindt, dat de electroösmotische verschijnselen van zilverzoutoplossingen aan zilver niet in hoofdzaak door het zilverion worden bepaald, maar dat H' , OH' , zware metaal ionen en organische ionen hier groote invloed hebben.

1) *Z. f. Electrochem.* 15, 161 (1909). *Kap. Chemie.* 1909. blz. 244.

2) *Z. Physik. Chem.* 79, 407 (1912).

3) *Z. Physik. Chem.* 45, 307 (1903) 48, 513. 542 (1904) 49, 709 (1904) 51, 129. 167 (1905).

Z. f. Electr. Chem. 8, 638 (1912) 14, 624 (1908) 15, 439. (1909).

Anm. de Phys. 11, 902. 937 (1903) 13, 827 (1904).

4) *Z. Electr. Chem.* 15, 161 (1909) *Diss. Leipzig* (1909).

F. E. Bartell en E. J. Miller¹⁾ stellen zich voor, dat de grensvlak-potentiaal ontstaat door georiënteerde adsorptie van de watermoleculen. Zit het OH⁻ ion aan de wand en het H⁺ ion in de vloeistof dan is de wand negatief. Is de oriëntatie andersom dan is de wand positief.

B — Hoeveel electrolyt is noodig om de wand op te laden?

Aangezien de meeste der genoemde theorieën alle de ionen als oorzaak noemen voor de elektrokinetische potentiaalsprong en het bij die theorieën een vereischte is, dat er meer anionen dan kationen (of omgekeerd) geadsorbeerd of afgesplitst worden, kan men de vraag stellen, hoeveel anionen er meer geadsorbeerd moeten worden dan kationen om op een wand een zekere potentiaal t. o. v. de vloeistof te veroorzaken. We zullen dus trachten uit te rekenen, hoeveel anionen er meer op het binnenbekselsel dan op het buitenbekselsel van de dubbellaag moeten zitten om een zeker potentiaalverschil, bijv. 50 m. Volt, te verklaren. Het doel van deze berekening is in hoofdzaak aan te toonen, of het al dan niet mogelijk is deze selectief geadsorbeerde hoeveelheid van het ééne ion langs analytische weg te bepalen.

We volgen hiervoor de onderstaande berekening, die strikt genomen slechts voor een geleider geldt. Maar we werken bij waterige kolloïde oplossingen toch eigenlijk steeds met systemen, die een min of meer goed geleidend vermogen hebben voor electriciteit en we mogen deze berekening dus wel als eerste benadering toepassen.

Om een bol met een straal van 9×10^{11} cM. op te laden tot 1 Volt is noodig 1 Coulomb, indien de bol in lucht geplaatst is. In water met een diëlectrische constante 80 wordt de potentiaal door 1 Coulomb veroorzaakt $\frac{1}{80}$ Volt.

Om een bol van 0.1μ straal tot $\frac{1}{80}$ Volt op te laden is noodig

$\frac{1}{9 \times 10^{16}}$ Coulomb, dus om op te laden tot 50 m. Volt $\frac{4}{9 \times 10^{16}}$ Coulomb. Nu is 1 Coulomb gebonden aan 10^{-5} Gr. ion H⁺ of een willekeurig ander eenwaardig ion. Dus om een bol met een straal

1) J. Physic. Chem. 28, 992 (1924).

van 0.1μ op te laden tot 50 m. Volt is noodig $\frac{4}{9 \times 10^{16}} \times 10^{-5} =$
 $= \frac{4}{9 \times 10^{21}} \text{ Gr. ion H}^+.$

Denken we ons nu 1 Gr. van een stof met een Spec. gew. 1 gedispergeerd tot bolletjes met 0.1μ straal, dan zijn er ontstaan:

$$\frac{1}{\frac{4}{3} \times \frac{2.2}{7} \times 10^{-15}} = \frac{2.1}{8.8} \times 10^{15} \text{ deeltjes.}$$

Om deze deeltjes op te laden tot 50 m. Volt is noodig $\frac{2.1}{8.8} \times 10^{15} \times$
 $\times \frac{4}{9} \times 10^{-21} = 1.06 \times 10^{-7} \text{ Gr. ion H.}$

Om 1 Gr. deeltjes met 0.01μ straal op te laden tot een potentiaal van 50 m. Volt is noodig $1.06 \times 10^{-5} \text{ Gr. ion H.}$

En voor 1 Gr. deeltjes van $1\mu\mu$ straal is noodig $1.06 \times 10^{-3} \text{ Gr. ion H.}$

We zien hieruit, dat de selectieve adsorptie van een anion boven een kation (of omgekeerd) alleen dan te bepalen zal zijn, als de deeltjes, waaraan we meten, klein zijn en de ionen zoo sterk geadsorbeerd worden, dat ze reeds in kleine concentraties een sterke ontleding teweeg brengen. Want aangezien we de geadsorbeerde hoeveelheid meten als verschil tusschen begin- en eindconcentratie, moeten we over gevoelige analytische methoden beschikken, zoowel voor het anion als voor het kation, om deze selectieve adsorptie te kunnen aantoonen.

C — Eigen beschouwingen omtrent het ontstaan van de lading

We willen onze beschouwingen beperken tot de suspensioïde solen. Het wil ons voorkomen, dat we in het algemeen voor de suspensioïde solen de grensvlakpotentiaal niet mogen wijten aan een dissociatie der randmoleculen. Immers indien dit het geval was, dan zouden emulsies, waaraan vetzuren waren toegevoegd, een geheel andere grensvlakpotentiaal moeten hebben dan de zuivere olie-emulsie. Dit is niet zoo, zooals uit de onderzoekingen van Limburg

en ook uit de onderzoeken in dit proefschrift gebleken is. Ook de resultaten onzer metingen aan palmitinezuur solen en aan de solen van β naphthylamin, zijn in strijd met deze dissociatie theorie.

Het palmitinezuur sol zou dan met Na_2CO_3 zeker een sterk uitgesproken maximum moeten vertoonen door dissociatie van de zeepmoleculen, sterker dan de olie emulsie. Dit is in het geheel niet het geval. Evenmin wijst de ζ/c lijn voor HCl op eenige terugdringing van de dissociatie der palmitinezuurmoleculen door HCl .

β Naphthylamine zelf geeft een negatief sol. Dit is vanuit de dissociatie theorie bekeken al vreemd, maar, als men het zwak basisch karakter der NH_2 groep in aanmerking neemt, nog wel goed te praten. Maar toevoeging van HCl maakt van het amine een zout, een sterke electrolyt dus en men zou volgens de dissociatie theorie een totale omlading van het sol verwachten. Dit gebeurt echter niet. Het sol gedraagt zich geheel als de emulsies en als een palmitinezuur sol.

Hiermee is toch voor genoemde solen wel bewezen, dat de dissociatie der randmoleculen in het ontstaan der grensvlakpotentiaal geen voorname rol speelt.

We hebben ons op het standpunt gesteld, dat de preferente adsorptie van de OH' ionen van het water aansprakelijk moet worden gesteld voor de negatieve beginlading van de olie emulsies en van de palmitinezuur- en β naphthylamine solen.

De geringe concentratie van de OH' ionen kan hier geen bezwaar zijn. Uit de berekening onder B blijkt, dat er slechts zeer weinig OH' ionen noodig zijn om een zekere lading te veroorzaken.

Als men nagaat dat ThCl_4 in een concentratie van 10^{-5} mol. zoo sterk geadsorbeerd wordt, dat het sol wordt ontladen, is het toch niet zoo heel onwaarschijnlijk, dat OH' ionen in een concentratie van 10^{-7} eenzelfde effect zullen hebben. Vooral als men er aan denkt dat 10^{-5} een bruto concentratie is, en 10^{-7} een netto concentratie.

Ook laten zich van uit dit standpunt de verschillende veranderingen van de grensvlakpotentiaal verklaren en bovendien is het mogelijk een verklaring te geven voor het afwijkend gedrag van het H' ion. Dat het OH' ion preferent geadsorbeerd wordt, blijkt wel uit het sterke maximum, gevonden bij Na_2CO_3 en bij het ontlede $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

HOOFDSTUK II

DE VERANDERINGEN VAN DE GRENSVLAKPOTENTIALAAL

Meerdere pogingen zijn er in het werk gesteld om een verklaring te geven van de veranderingen van de grensvlakpotentialaal.

Aangezien bijna al de veranderingen van de grensvlakpotentialaal veroorzaakt worden door electrolyten, is men wel tot de overtuiging gekomen, dat de ionen oorzaak van deze veranderingen zijn.

Eigenaardig is het, dat twee- en driewaardige ionen veel meer invloed hebben dan twee of drie maal de invloed van een 1 waardig ion.

Het is dan ook wel een van de moeilijke punten om theoretisch een verklaring voor dit verschijnsel te vinden.

We zullen in de volgende bladzijden een kort overzicht geven van eenige van de voornaamste theorieën, waarin getracht is een inzicht te geven in het mechanisme van deze veranderingen van de grensvlakpotentialaal.

Theorie van Whetham—Robertson

Whetham¹⁾ leidde door de volgende redentatie het verband af tusschen waardigheid en vlokkend vermogen van een ion.

Hij veronderstelt, dat er om uitvlokking te veroorzaken een zekere minimum electriche lading gebracht moet worden binnen het bereik van een kolloïd deeltje.

De kans, dat een ion zich op zeker oogenblik in een bepaald punt in de oplossing bevindt, is, indien we de zekerheid 1 noemen, voor te stellen door de vorm AC , waarin A een constante is en C de concentratie van de oplossing is.

De kans, dat twee ionen in dat ééne punt samenkomen, is $(AC)^2$ voor drie ionen $(AC)^3$ en voor n ionen $(AC)^n$.

1) Phil. Mag. (5). 48, 474 (1899).

Opdat drie oplossingen respectievelijk met één-, twee- en drie-waardige ionen gelijk vlokkend vermogen hebben, moet de kans op samenkomen van een zekere minimum electriche lading gelijk zijn. Er moet dus evenveel kans zijn, dat twee driewaardige, drie twee-waardige of zes éénwaardige ionen samenkomen. Deze kansen zijn gelijk als:

$$(AC_3)^2 = (AC_2)^3 = (AC_1)^6 = \text{constant} = B.$$

$$\text{Dus } C_3 = \frac{B^{\frac{1}{2}}}{A}; C_2 = \frac{B^{\frac{1}{3}}}{A}; C_1 = \frac{B^{\frac{1}{6}}}{A}.$$

$$C_1 : C_2 : C_3 = B^{\frac{1}{6}} : B^{\frac{1}{3}} : B^{\frac{1}{2}} = 1 : B^{\frac{1}{6}} : B^{\frac{1}{3}}.$$

Stellen we $B^{\frac{1}{6}} = \frac{1}{x}$ dan wordt de vergelijking:

$$C_1 : C_2 : C_3 = 1 : \frac{1}{x} : \frac{1}{x^2}$$

Aangezien we onder 't vlokkend vermogen (p) verstaan de reciproke waarde der vlokingsconcentratie, vinden we:

$$p_1 : p_2 : p_3 = 1 : x : x^2.$$

Deze theorie is dus zuiver gebaseerd op de waardigheid van het ion, en op de warmtebeweging der moleculen en ionen. Ze neemt dus niet aan dat er bepaalde krachten uitgaan van het kolloïde deeltje.

T. B. Robertson¹⁾ merkt op, dat de theorie van Whetham ook met behulp van de wet der massawerking is af te leiden. Hij denkt zich dan ook, dat er een verbinding gevormd wordt tusschen kolloïd en electrolyt.

Ostwald²⁾ heeft de theorie van Whetham-Robertson getoetst en gevonden, dat het eigenlijk toeval is als een serie electrolyten deze theorie volgt. Het normale geval is, dat dit niet zoo is.

Adsorptietheorie van Freundlich³⁾

Deze theorie laat zich samenvatten in de volgende regels:

a) Het vlokkend ion wordt door de disperse phase geadsorbeerd, volgens de normale adsorptieisotherm.

b) Uitvlokking wordt veroorzaakt door een bepaalde ontlading

1) Physik. Chemie der Proteïne. 94. (Dresden 1912).

2) Koll. Z. 26, 72 (1920).

3) Zie bijv. Koll. Beih. 8, 126. (1916).

van het kolloïde deeltje. De bij deze ontlading, dus bij de uitvloking, geadsorbeerde hoeveelheden van de verschillende ionen zullen dus equivalent zijn, d. w.z. de geadsorbeerde hoeveelheden in molen verhouden zich voor een-, twee- en driewaardige ionen als $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$.

c) De adsorptie isothermen voor gelijkwaardige ionen, zoowel als voor ionen van verschillende waardigheid, zullen in molen uitgedrukt bijna samen vallen. Dus zullen ionen van verschillende waardigheid, bij gelijke molair concentratie, door een gegeven adsorbens even sterk (in molen berekend) geadsorbeerd worden.

Quantitatief kunnen we deze laatste regel uitdrukken door te zeggen: in de formule $a = Kc_{vl}^{\frac{1}{n}}$ zijn K en $\frac{1}{n}$ constanten, die voor elk ion ten naaste bij gelijk zijn, als

a = geadsorbeerd aantal molen.

c = evenwichtsconcentratie in molen.

d) De groote verschillen in vlokkingswaarden van verschillende electrolyten zijn volgens c te verklaren uit 't feit, dat equivalent geadsorbeerde ionen hoeveelheden sterk uiteenlopende bijbehorende molaire evenwichtsconcentraties hebben. Volgens b is de voor uitvlokken noodige hoeveelheid van tweewaardige ionen de helft van die der eenwaardige ionen. Maar gezien het verloop der adsorptieisotherm zal de bijbehorende molairconcentratie voor het tweewaardige ion minder dan de helft zijn van die voor het éénwaardige ion.

e) Aangezien a moeilijk is te bepalen en c eveneens, kan men, indien a t. o. v. c klein is, c vervangen door de vlokkingconcentratie c_{vl} . De formule wordt dan:

$$a = Kc_{vl}^{\frac{1}{n}}$$

f) Uit punt b en c volgt, dat gelijkwaardige ionen in aequimolaire concentratie even sterk zullen uitvlokken.

g) Aangezien punt f experimenteel niet geheel waar is, moet een specifieke adsorptie van het vlokkend ion aangenomen worden en wel zoodanig, dat sterker vlokkende ionen ook sterker geadsorbeerd worden en omgekeerd.

Zooals Freundlich in een brief aan Ostwald¹⁾ schreef: „über das Prinzip der Wertigkeit tritt das einer spezifischen Adsorbierbarkeit”.

Een formule, die het verband geeft tusschen adsorbeerbaarheid en valentie, volgt niet direct uit de theorie van Freundlich.

Toch kunnen we er wel een formule uit afleiden, die het verband geeft tusschen vlokingsconcentratie en waardigheid, zooals Ostwald¹⁾ aantoonde.

We weten n.l. $a = K_1 c^{\frac{1}{n}}$ en uit punt b volgt $a = K_2 \times \frac{I}{w}$. A is uitgedrukt in molen. Hieruit volgt $\frac{I}{w} = K_3 c^{\frac{1}{n}}$ of $\frac{I}{c} = K w^n$. K en n zijn volgens punt c onafhankelijk van de waardigheid. De laatste formule legt dus een verband tusschen vlokingsconcentratie en waardigheid.

We zien dus $\frac{I}{c_1} : \frac{I}{c_2} : \frac{I}{c_3} = w_1^n : w_2^n : w_3^n$. Dus voor 1, 2 en 3 waardige ionen verhouden zich $\frac{I}{c_2} : \frac{I}{c_2} : \frac{I}{c_3} = 1 : 2^n : 3^n$.

Ook Ostwald¹⁾ is het met Freundlich eens, dat de geadsorbeerde hoeveelheden van de verschillende ionen bij de uitvlokking aequivalent zijn.

Freundlich²⁾ zegt in één van zijn eerste verhandelingen over deze adsorptie theorie:

„Man unterscheidet nun Zweckmässig drei Fällen.

1. Das *Kation* des zugesetzten Elektrolyten wird stärker adsorbiert als das *Anion*.

2. Das *Anion* wird stärker adsorbiert als das *Kation*.

3. *Kation* und *Anion* werden praktisch gleich stark adsorbiert.”

Hier staat toch duidelijk, dat anionen en kationen gelijktijdig geadsorbeerd worden. Maar voor de uitvlokking is het noodig, dat een aequivalente overmaat aan kationen geadsorbeerd wordt³⁾.

Opvallend is het dat Freundlich later nergens in zijn theorie deze

1) Koll. Z. 26, 30 (1920).

2) Z. Physik. Chem. 75, 392 (1910).

3) Zie ook Weiser J. Phys. Chem. 29, 955. (1925).

gelijktijdige adsorptie van anionen en kationen vermeldt, noch conclusies hieruit trekt.

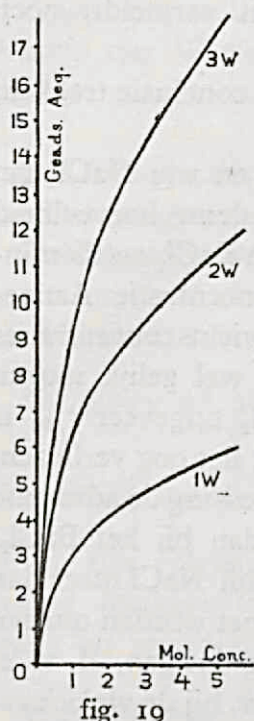
Door dit wel aan te nemen kunnen we n.l. een conclusie trekken, die in strijd is met punt b.

Vergelijken we bijv. een oplossing van BaCl_2 en van NaCl dan zal, gezien punt d, bij absorptie van een aequivalente hoeveelheid Ba^{++} en Na^+ ionen de evenwichts concentratie van BaCl_2 reeds minder zijn dan de helft van de NaCl evenwichts concentratie. Aangezien, zooals de experimenten bewijzen, deze evenwichtsconcentraties (die we hier bij deze kwalitatieve beschouwing wel gelijk mogen stellen aan de vlokingsconcentratie) van BaCl_2 ongeveer $\frac{1}{50}$ is van die van NaCl , moeten we toch vooral niet uit het oog verliezen, dat bij die zooveel meer geconcentreerde NaCl oplossing de adsorptie van de Cl^- ionen ook zooveel groter zal zijn dan bij het BaCl_2 . Het gevolg hiervan moet noodzakelijk zijn, dat bij NaCl meer dan de aequivalente hoeveelheid Na^+ geadsorbeerd moet worden om een aequivalente overmaat aan Na^+ geadsorbeerd te krijgen, d. w. z. om dus een uitvlokking teweeg te brengen. M. a. w. bij de vlokingsconcentratie wordt meer Na^+ dan Ba^{++} geadsorbeerd, uitgedrukt in aequivalenten.

Hieruit zien we dus, dat de aequivalente adsorptie bij de uitvlokking, zooals punt b dat eischt, eigenlijk niet volgt uit de oorspronkelijke theorie van Freundlich. Ook voor gelijkwaardige ionen met groot verschil in vlokend vermogen gaat voorstaande redenatie grootendeels op. Dit neemt echter niet weg, dat de theorie van Freundlich in zooverre goede elementen bevat, dat er uit volgt: „Sterk geadsorbeerde ionen vlokken sterk, zwak geadsorbeerde ionen hebben een gering vlokend vermogen, wanneer ze dezelfde waardigheid hebben, en het is eigenlijk overbodig om het hier nogmaals te zeggen, wanneer ze hetzelfde anion naast zich hebben.”

Ook voor ionen van verschillende waardigheid zal deze regel gelden, zelfs als de geadsorbeerde hoeveelheden in aequivalenten worden uitgedrukt en ook de vlokingsconcentraties in aequivalenten worden berekend.

We meenden in den beginne, dat punt d van de Freundlichsche theorie kwalitatief misschien eenige waarde mocht hebben, quantitatief echter beslist fout was. We redeneerden als volgt: Als we de volgens punt c gegeven universeele adsorptieisotherm voor ionen



van verschillende waardigheid, niet teekenen in molen maar in aequivalenten, dan krijgen we fig. 19. We krijgen dan dus drie adsorptie isothermen, n.l. voor elke waardigheid een isotherm.

De isothermen van 2- en 3 waardige ionen zijn af te leiden uit die van de één waardige ionen door steeds de geadsorbeerde hoeveelheden met twee of drie te vermenigvuldigen. De concentratie hebben we in molen laten staan. Uit deze figuur laat zich direct de verhouding van de molairconcentraties aflezen, waarbij aequivalente hoeveelheden worden geadsorbeerd.

Wanneer we dit voor verschillende punten doen, vinden we als verhouding der molairconcentraties, waarbij gelijke hoeveelheden worden geadsorbeerd:

mol. conc.	1 w. :	mol. conc.	2 w. :	mol. conc.	3 w.
53	:	10	:	3	
33	:	6	:	2.5	
18.5	:	4	:	1.5	
10	:	2	:	1	

Vergelijken we deze verhoudingen met die in de praktijk gevonden aan verschillende solen bij 't punt van uitvlokken, waarbij we toch volgens Freundlich aequivalente hoeveelheden geadsorbeerd vinden, dan blijkt de verhouding der vlokkingsconcentraties steeds veel grooter te zijn:

		1 waardig	2 w.	3 w.
bijv. As_2S_3	sol.	51	: 0.7	: 0.1
Pt	"	2.5	: 0.06	: 0.01
Se	"	1000	: 15	: 2
Fe	"	40	: 0.3	: 0.04
S	"	227	: 475	: 6.1
Kongorubin	"	96	: 1.7	: 0.25
Berlijnsch blauw	"	89.6	: 4.25	: 2.2
Negatief $Cr(OH)_3$	"	500	: 3.13	: 1.18
MnO_2 .	"	100	: 5.9	: 5.5

Osmium dioxyde	„	60	:	0.34	:	0.14
Neg. Fe(OH) ₃	„	27.6	:	0.39	:	

Onze eerste conclusie was dus: quantitatief gaat punt d niet op.

Voor deze redenatie hadden we gekozen de adsorptieisotherm, die Freundlich zelf heeft gebruikt op bldz. 393 Z. Phys. Chem. 73.

Later kwamen we echter tot de conclusie, dat dit een zeer ongelukkige greep is geweest.

Wanneer we n.l. uit de formule $a = Kc^{\frac{1}{n}}$ trachten te komen tot de verhouding der vlokingsconcentraties vinden we het volgende.

Voor een 1-, 2- resp. 3 waardig ion wordt de formule $a_1 = Kc_1^{\frac{1}{n}}$

$$a_2 = Kc_2^{\frac{1}{n}}; a_3 = Kc_3^{\frac{1}{n}}.$$

In molen is bij de vlokingsconcentratie:

$$a_2 = \frac{1}{2}a_1; a_3 = \frac{1}{3}a_1.$$

$$\text{Dus } a_2 = \frac{1}{2}a_1 = Kc_2^{\frac{1}{n}}; a_3 = \frac{1}{3}a_1 = Kc_3^{\frac{1}{n}}.$$

$$a_1 : a_2 : a_3 = a_1 : \frac{1}{2}a_1 : \frac{1}{3}a_1 = Kc_1^{\frac{1}{n}} : Kc_2^{\frac{1}{n}} : Kc_3^{\frac{1}{n}}$$

$$1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = c_1^{\frac{1}{n}} : c_2^{\frac{1}{n}} : c_3^{\frac{1}{n}}$$

$$1^n : (\frac{1}{2})^n : (\frac{1}{3})^n = c_1 : c_2 : c_3.$$

We zien dus dat, naarmate n grooter is, ook de verhouding van c_1, c_2, c_3 grooter zal zijn.

Nu hadden we bij onze voorgaande beschouwing de adsorptie isotherm gebruikt, die ook Freundlich gebruikte. Van deze adsorptie isotherm geeft Freundlich de waarde van n niet op. Ze lijkt echter veel op de door Freundlich¹⁾ gevonden isotherm voor Morphine-chloride. Hierbij is $1/n = 0.3531$ dus $n = 2.83$.

Hiervoor is de verhouding $c_1 : c_2 : c_3$ ongeveer als 22 : 3 : 1, wat bij benadering overeenkomt met de uit de teekening gevonden waarden.

We vinden echter voor n vaak grootere waarden bijv:

$$\text{NH}_4\text{Cl} \quad 1/n = 0.2034 \text{ of } n = \pm 5$$

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \quad 1/n = 0.1831 \text{ of } n = \pm 5.5$$

$$\text{Uranyl nitraat} \quad 1/n = 0.0954 \text{ of } n = \pm 11$$

$$\text{Ceronitrat} \quad 1/n = 0.0769 \text{ of } n = \pm 13$$

1) Z. Physik Chem. 73, 408. 411.

Freundlich vindt $\frac{I}{n} = 0.1390$ of $\frac{I}{n} = 0.1617$ bij $KCl, SrCl_2$ en $\frac{Al_2(SO_4)_3}{2}$ indien hij voor c invult de ware evenwichtsconcentratie.

Waar dus n ongeveer 5 wordt, vinden we $c_1 : c_2 : c_3 = 1 : \frac{1}{3^2} : \frac{1}{2 \cdot 4^3}$ of als 250 : 8 : 1.

Deze verhouding is ongeveer het gemiddelde van de experimenteel gevonden verhouding der vlokkingsconcentraties.

Aangezien Freundlich zelf zegt, dat er voor een ion ook nog een specifieke adsorbeerbaarheid optreedt, zijn afwijkingen van deze waarden zeer goed te verklaren binnen het kader der theorie.

Uit de theorie van Freundlich volgt dus, dat ionen met grootere waardigheid het sterkst geadsorbeerd worden. Immers de kwalitatieve Schulze—Hardy regel zegt, dat meerwaardige ionen sterker uitvlokken dan éénwaardige ionen.

Over de interpretatie der Schulze—Hardy regel in verband met de adsorptie is den laatsten tijd veel gestreden.

Weiser¹⁾ komt tot dezelfde conclusie als uit de Freundlichsche theorie volgt n.l.:

De ionen met de grootste waardigheid worden het sterkst geadsorbeerd.

Hij komt langs experimenteelen weg tot deze conclusie. Eerst wijst hij er op, dat het zeer moeilijk is adsorptiemetingen van éénwaardige ionen te doen. Hij zegt, dat het misschien mogelijk zal zijn kwalitatief de adsorptie der éénwaardige ionen te meten uit de invloed die ze op de adsorptie van een gemakkelijk te bepalen tweewaardig ion uitoefenen. Hij voert daartoe adsorptiemetingen uit met mengsels van electrolyten aan As_2S_3 solen. Hij krijgt dan de volgende resultaten:

Electrolyt gevoegd bij 100 cc. sol.		Geadsorbeerd. Ba. per Gr. As_2S_3	
Totaal volume 200 cc.		Milliaeq.	Gram.
30 cc. $\frac{1}{50}$ N $BaCl_2$		0.0109	0.058
" " " " " + 30 cc. $\frac{1}{50}$ N $LiCl$		0.0107	0.056
" " " " " + " " $\frac{1}{2}$ " $LiCl$		0.0037	0.019
" " " " " + " " " " $NaCl$		0.0025	0.014
" " " " " + " " " " KCl		0.0018	0.009
" " " " " + " " " " HCl		0.0013	0.007

1) J. Physic. Chem. 29, 955 (1925).

Hij bepaalde ook de vlokkingswaarde voor BaCl_2 , LiCl , NaCl , KCl en HCl .

Electrolyt.	Vlokkingconc. in m. aeq. per L.
BaCl_2	2.74
LiCl	88.7
NaCl	73.5
KCl	63.7
HCl	52.5

We zien dus, dat de adsorptie van het Ba^{++} het sterkst wordt teruggedrongen door HCl , dus door de electrolyt met de kleinste vlokkingconcentratie of m. a. w. door het ion, dat het sterkst wordt geadsorbeerd.

Door een aequivalente concentratie Li^+ wordt het Ba^{++} bijna niet verdrongen, terwijl de 25-voudige Li^+ concentratie het Ba^{++} voor $\frac{2}{3}$ verdringt. Dus Ba^{++} wordt sterker geadsorbeerd dan Li . Ook aan een $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sol doet hij adsorptiemetingen met het volgende resultaat.

Adsorptie van het oxalaat ion uit mengsels door $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sol:

Totaal volume 200 cc.

Toegevoegde electrolyt.	Geadsorbeerde m. aeq. per Gr. $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
50 cc. $\frac{1}{50}$ N oxalaat	1.149
50 cc. $\frac{1}{50}$ N oxalaat + 50 cc. $\frac{1}{50}$ N KCl	1.142
50 cc. $\frac{1}{50}$ N oxalaat + 50 cc. $\frac{1}{2}$ N KCl	1.118
50 cc. $\frac{1}{50}$ N oxalaat + 50 cc. $\frac{1}{50}$ N K_2SO_4	0.990

Vlokkingswaarden voor $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sol.

Electrolyt.	Vlokkingconc. in m. aeq. per L.
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.650
K_2SO_4	0.620
KCl	8.75

Ook hier blijkt weer, dat het oxalaation sterker wordt geadsorbeerd dan het Cl^- ion. Ook 't SO_4^{--} ion wordt sterker geadsorbeerd dan het Cl^- ion.

Weiser concludeert dan ook uit deze bepalingen o.i. terecht, dat een bivalent ion sterker geadsorbeerd wordt dan een monovalent ion.

Sen, Ghosh en Dhar ¹⁾ komen tot de conclusie, dat ionen met de

1) J. Physic, Chem. 28, 457 (1924).

26, 837 (1922).

30, 628 (1926).

hoogste waardigheid, die in het algemeen ook een sterker vlokkende werking hebben, het minst geadsorbeerd worden. In hun verhandeling van 1924 komen ze tot deze conclusie op grond van experimenten. Ze doen n.l. adsorptie metingen aan een MnO_2 sol. Deze metingen zijn o. i. absoluut onbetrouwbaar. Ze maken dit sol zelfs niet zuiver door het bijvoorbeeld te dialyseeren. Ze gaan als volgt te werk. Ze voegen samen 5 cc. $\frac{4}{5}$ N KMnO_4 + 5 cc. 1 N oplossing van de te absorbeeren electrolyt + 5 cc MnSO_4 oplossing. Uit het KMnO_4 + MnSO_4 ontstaat het MnO_2 dat dan de electrolyt adsorbeert. Als men bedenkt, dat bij de reactie tusschen KMnO_4 en MnSO_4 ontstaan KHSO_4 en H_2SO_4 , dan begrijpt men, dat we hier te doen hebben met de adsorptie van 3 electrolyten gelijktijdig. Om hieruit een conclusie te trekken over de adsorptie van één van die drie electrolyten alsof ze alleen aanwezig was, is natuurlijk onzin. Bovendien kan men met evenveel gemak uit de tabellen distilleeren, dat meerwaardige ionen meer geadsorbeerd worden bijv :

van $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ uit 1.1 N oplossing wordt 12.6% geadsorbeerd.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	„ 0.92 N	„	„	19 %	„
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	„ 1 N	„	„	47 %	„
FeCl_3	„ 1 N	„	„	37 %	„

Ook het feit dat Ganguli en Dhar in dit sulfaatrijke milieu adsorptiemetingen doen van Ba, Sr en Pb lijkt ons zeer bedenkelijk.

De adsorptiemetingen in deze groote concentraties hebben bovendien, uitgezonderd voor sommige éénwaardige ionen, geen zin, aangezien de beteekenis van de Schulze—Hardy regel ligt op het gebied der uitvlokking. Deze uitvlokking heeft bij zulke kleine concentraties plaats, dat conclusies voor de adsorptie bij deze uitvlokkingen zeker niet te trekken zijn uit adsorptiemetingen aan deze geconcentreerde oplossingen. Bovendien wordt de zaak nog bedenkelijker bij drie- en vierwaardige ionen, die immers het grensvlak zullen omladen en waardoor de adsorptie van de kationen nu niet meer de voornaamste factor is, maar waar de adsorptie der anionen de overhand zal krijgen.

In 1926¹⁾ motiveeren Ghosh en Dhar hun conclusie op andere wijze. Ze redeneeren aldus: Aangezien de coagulatie van een bepaalde hoeveelheid kolloïd door ionen van verschillende waardigheid

1) J. Physic. Chem. 30, 630 (1926).

in de eerste plaats een electrisch verschijnsel is, zal het duidelijk zijn, dat ter neutralisatie van de lading van een bepaalde hoeveelheid kolloïd de absolute hoeveelheid van een ion, uitgedrukt in Gr. mol. noodig in het geval van éénwaardige ionen, grooter zal zijn dan voor de tweewaardige en driewaardige ionen, eenvoudig omdat de lading van een twee- of driewaardige ion grooter is dan die van een éénwaardig ion. Hieruit blijkt wel dat er om de lading te neutraliseeren, van een ion minder noodig is naarmate zijn waardigheid grooter is.

Deze redenatie is, afgezien van een mogelijke correctie, die ze behoeft voor de aan het kolloïd gelijk geladen ionen, in orde. Echter zouden we willen opmerken dat, zooals Ghosh en Dhar toch zelf zeggen, de coagulatie in de eerste plaats een electrisch verschijnsel is, en het dus voor de hand ligt om dan ook alle verschijnselen te meten in de electrische eenheid, dus het electron, en dan ook concentraties en geadsorbeerde hoeveelheden te meten in gramaequivalenten.

Ghosh en Dhar beroepen zich op de onderzoeken van Whitney en Ober¹⁾. Deze vonden aequivalente adsorptie van K, Ca, Ba en Sr. Over deze adsorptieonderzoeken van Whitney en Ober zij echter het volgende opgemerkt. Zij werden verricht om in het belang van de analyse eenig inzicht te krijgen in de hoeveelheden stof, die in een neerslag achter blijven, wanneer het wordt afgefiltreerd en gewasschen. De geadsorbeerde hoeveelheden, die Whitney en Ober dus meten, zijn de niet uit te wasschen hoeveelheden. Het zijn dus niet de geadsorbeerde hoeveelheden die met de oorspronkelijk erbij gebrachte oplossingen in evenwicht zijn. Dit zijn dus geen adsorptiemetingen, zooals we ze tegenwoordig doen. Bovendien dachten Whitney en Ober dat de geadsorbeerde hoeveelheden onafhankelijk waren van de concentratie van de electrolyt, wat toch zeker niet waar is. Ze bepaalden dan ook de adsorptie bij zeer verschillende concentraties bijv. 0.07 Gr. Ca, 0.1071 Gr. Sr, 0.1675 Gr. Ba, 2 Gr. K in 100 cc. of omgerekend in Gr. ionen, 0.00175 Ca, 0.00122 Sr, 0.00122 Ba, 0.513 K.

De zoo verkregen adsorpties zijn toch eigenlijk onmogelijk te vergelijken.

Waren deze concentraties nu toevallig de vlokingsconcentraties, dan had het nog eenigen zin, maar ook dit is niet het geval.

1) J. Am. Chem. Soc. 23, 842 (1901).

Verder halen Dhar en Ghosh aan absorptiemetingen, door hen verricht aan een ongedialyseerd Sb_2S_3 sol, dat nog K_2SO_4 en bovendien wijnsteenzuur bevatte. De resultaten van zulk werk lijken ons van zeer geringe waarde.

Dan bespreken Ghosh en Dhar de adsorptiemetingen van Freundlich en Schucht¹⁾.

Hier worden vergeleken het vlokkend vermogen en de adsorptie in millimolen per Gr. HgS . Hier worden dus de geadsorbeerde hoeveelheden vergeleken bij zeer uiteenlopende concentraties. Schrijven we de tabel echter in milliaequivalente dan blijkt bijv. Cu^{++} sterker geadsorbeerd dan Ag^+ . Ba^{++} wel iets minder dan NH_4^+ maar, gezien het concentratieverschil in de oplossing, mogen we gerust zeggen dat bij gelijke concentratie Ba^{++} sterker wordt geadsorbeerd dan NH_4^+ . Ook wisselt de concentratie van het sol. over de verschillende adsorptie proeven.

Kation.	Conc. sol Gr./L.	Vlok. W.		Adsorptie.	
		in m. mol.	in m. mol.	in m. aeq.	
NH_4	13.74	10.2	< 0.05	0.05	
Ag	11.74	0.28	0.02	0.02	
Nieuwfuchsine	13.74	0.097	0.008	0.008	
Brilliantgroen	8.38	0.048	0.004	0.004	
Auramine	10.05	0.094	0.011	0.011	
Methyleenblauw	14.96	0.097	0.007	0.007	
Ba	8.29	0.51	0.022	0.044	
Cu (nitraat)	8.26	0.15	0.015	0.030	
Cu (sulfaat)	14.43	0.26	0.011	0.022	
Ce	10.45	0.082	0.04	0.012	

Thans komen de adsorptiemetingen van Weiser en Middleton²⁾ aan de beurt.

Weiser en Middleton deden vlokkingproeven met Fe_2O_3 sol voor verschillende anionen. Bovendien bepaalden ze de geadsorbeerde hoeveelheden anion echter niet bij de vlokkingconcentratie, maar bij een constante aequivalent concentratie voor alle onderzochte zuren.

1) Z. Phys. Chem. 85, 641 (1913).

Hier zij even opgemerkt dat Freundlich in een brief in Ostwald meedeelde dat deze metingen niet erg nauwkeurig zijn (Koll. Z. 26. 32. 1920).

2) J. Physic. Chem. 24, 30. (1920).

Ghosh en Dhar vergelijken hier weer de adsorptie in molen terwijl de oplossingen niet aequimolair maar equivalent zijn.

De onderzoeken van Gann¹⁾ aan $\text{Al}(\text{OH})_3$ sol worden daarna besproken. Dit zijn zeer o. i. mooie onderzoeken; ze zijn verricht aan het sol beneden de vlokingsconcentraties. Door ultrafiltratie scheidde Gann de soldeeltjes van de intermicellaire vloeistof en kon dan in de laatste de rest van de toegevoegde electrolyt bepalen. Ook hier vergelijken Ghosh en Dhar weer de geadsorbeerde hoeveelheden in millimolen bij de vlokingsconcentraties. In milliaequivalenten **echter blijken de hoeveelheden ongeveer gelijk te zijn.**

Ten slotte bespreken ze nog eenige adsorptiemetingen aan BaSO_4 , waarbij de volgorde der adsorptie der anionen is:

$\text{Cr}_2\text{O}_7'' > \text{S}_2\text{O}_3'' > \text{BrO}_3' > \text{AsO}_3''' > \text{C}_2\text{O}_4'' > \text{JO}_4' > \text{JO}_3' > \text{MnO}_4' > \text{NO}_2' > \text{Fe}(\text{CN})_6'''' > \text{Fe}(\text{CN})_6''' > \text{Cl}' > \text{CNS}' > \text{Br}' > \text{J}'$ alles in millimolen.

Uit deze metingen volgt volgens Ghosh en Dhar, dat de adsorptie van één- en tweewaardige ionen grooter is dan van drie- en vierwaardige ionen.

Ghosh en Dhar zijn zelf van meening dat de verschijnselen door een tweede adsorptie worden vertroebeld. Over deze tweede adsorptie spreken we later uitgebreider.

Ghosh en Dhar vinden echter dat aan positief BaSO_4 meer oxalaat wordt geadsorbeerd dan Cl' , wat in strijd is met hun interpretatie van de Schulze—Hardyregel. Ze trachten dit echter als volgt goed te praten. Naast het oxalaat ion wordt veel K geadsorbeerd en dus zal weer meer oxalaat geadsorbeerd moeten worden ter ontlading en precipitatie, terwijl bij KCl geen K wordt geadsorbeerd, zoodat minder Cl' noodig is voor ontlading.

Dit lijkt me een buitengewoon zonderlinge verklaring. Waarom wordt het K ion in het eerste geval wel, maar in het tweede geval niet geadsorbeerd? Dat kan alleen liggen aan de anionen. Wij gelooven dat hier oorzaak en gevolg zijn verwisseld.

Bovendien lijkt ons in dit geval de bepaling zeer bedenkelijk, aangezien Ba oxalaat zoo onoplosbaar is en in dit geval kan neerslaan, waardoor dus oxalaat uit de vloeistof verdwijnt. Misschien is het zoo gevormde Ba oxalaat nog wel een goed adsorbens voor het oxalaat ion.

1) Koll. Beih. 8, 63. 127 (1916).

De interpretaties door Weiser eenerzijds en Ghosh c.s. anderzijds gegeven van den Schulze—Hardy regel zijn volgens Weiser:

Ionen die het sterkst uitvlokken worden ook het sterkst geadsorbeerd.

Ghosh c.s. zeggen:

Ionen die het sterkst uitvlokken worden het minst geadsorbeerd

Het is geen wonder dat deze tegenstrijdigheid een pennestrijd heeft doen ontbranden. Voordat we tot de bespreking van deze twee, schijnbaar in heftige tegenspraak zijnde conclusies overgaan, willen we eerst even wijzen op de verwarrende werking van de uitdrukking: „een ion wordt *sterker* geadsorbeerd dan een ander”. Wat wordt hier eigenlijk precies mee bedoeld? We kunnen de adsorptie van een

ion voorstellen door de formule $a = Kc^{\frac{1}{n}}$; hierin zijn K en $1/n$ constanten, die voor een gegeven adsorbens afhangen van den aard van het ion. We kunnen ons dus afvragen, wat die *sterkere* adsorptie beteekent, uitgedrukt in deze formule. Nu blijkt uit de literatuur

niet altijd duidelijk of men bedoelt, dat K of $\frac{1}{n}$ of wel beide groter worden. Meestal schijnt men te bedoelen: bij dezelfde concentratie, hetzij equivalent, hetzij molair, wordt meer van een bepaald ion geadsorbeerd dan van een ander ion. Ook dit gebruik van het begrip sterkere adsorptie is niet zonder bedenkingen, immers, indien de adsorptie isothermen van twee ionen elkaar snijden, zal voor een bepaalde concentratie van het ééne ion meer geadsorbeerd worden dan van het andere, terwijl bij hogere concentraties, voorbij het snijpunt, juist het omgekeerde het geval zal zijn. Om deze redenen al heeft het geen zin adsorptiemetingen te doen bijv. met ± 0.5 N $KAl(SO_4)_2$ of 0.5 N $Fe_2(SO_4)_3$ ¹⁾ of aan 0.6 N $CeCl_3$ of 0.6 N $BaCl_2$ ²⁾ en dan te zeggen, dat een bepaald ion sterker wordt geadsorbeerd dan een ander. Want later wordt deze uitspraak toegepast voor het vergelijken van vlokkingsconcentraties, die dan vaak slechts m. molen of onderdeelen daarvan per Liter bevatten.

Sen, Ghosh en Dhar schijnen echter de adsorptie te vergelijken bij gelijke aflading.

Het is dus eigenlijk niet te verwonderen, dat Weiser eenerzijds

1) Ghosh, Sen en Dhar. J. Phys. Chem. 28, 457 (1924).

2) Chatterji en Dhar. Koll. Z. 33, 18. (1923).

en Sen, Ghosh en Dhar anderzijds door het gebruik van het begrip „sterker ge-adsorbeerd worden” in zoo geheel verschillende beteekenis, tot zulke tegenstrijdige resultaten komen.

Weiser beweert eigenlijk: Bij aequivalente concentraties wordt het meerwaardig ion, uitgedrukt in aequivalenten, sterker geadsorbeerd dan het éénwaardig ion.

Men kan behalve experimenteel, volgens Weiser, ook uit punt b van Freundlich's theorie tot deze conclusie komen. Immers teekent men de figuur van Freundlich (Kapillarchemie, 584) in plaats van in molen, geheel in aequivalenten, dan ziet men dat de aequivalente adsorptie van de meerwaardige ionen bij kleinere aequivalent-concentraties plaats heeft dan van éénwaardige ionen (fig. 20).

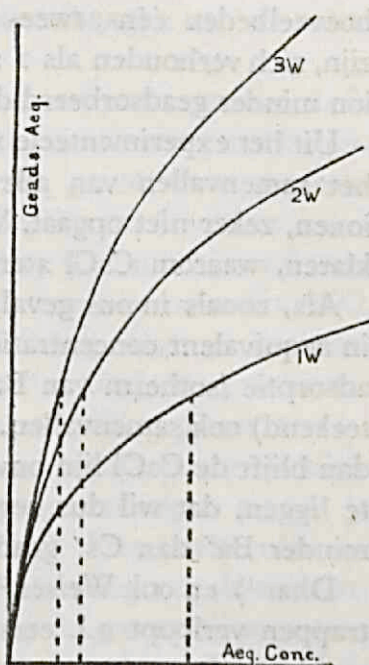


fig. 20

Sen, Ghosh en Dhar zeggen: bij de vlokkingsconcentratie wordt, uitgedrukt in molen, van het vlokkend ion minder geadsorbeerd naarmate de waardigheid grooter is.

De conclusie laat zich zeer gemakkelijk trekken uit punt c van de Freundlich'sche theorie en de ζ/c lijn. Wanneer men n.l. de figuur beschouwt die Kruyt teekent in Koll. Z. 22, 81, (1918) komt men direct tot deze conclusie. Kruyt teekent in één figuur de ζ/c lijn voor één-, twee- en driewaardige ionen en de algemeene adsorptie isotherm van alle ionen (fig. 21). We zien dan, dat bij gelijke ontlading, in molen uitgedrukt, de

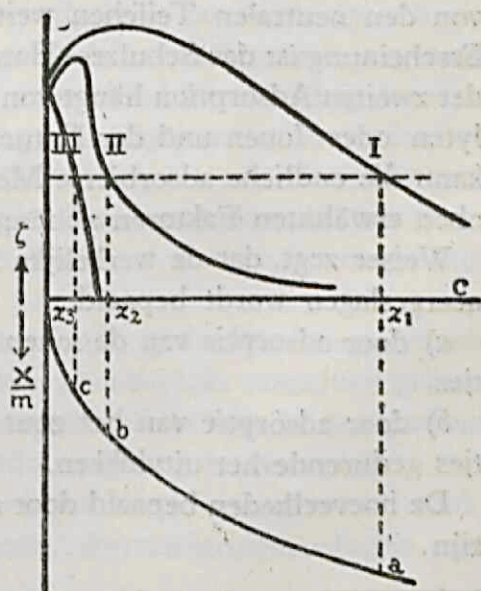


fig. 21

hoeveelheden één-, twee- en driewaardige ionen, die geadsorbeerd zijn, zich verhouden als $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ d. w. z. er is van een meerwaardig ion minder geadsorbeerd dan van een éénwaardig ion.

Uit het experimenteele materiaal blijkt wel, dat punt c, wat betreft het samenvallen van alle adsorptie isothermen der verschillende ionen, zeker niet opgaat. Was dat zoo, dan was immers niet te verklaren, waarom CsCl sterker ontladend werkt dan NaCl.

Als, zooals in ons geval, de ζ/c lijn voor BaCl_2 en CsCl geteekend in aequivalent concentraties bijna samenvallen, beteekent dit dat de adsorptie isotherm van Ba'' en Cs' (eveneens in aequivalenten geteekend) ook samenvallen. Gaan we de figuur nu in molen teekenen, dan blijft de CsCl lijn onveranderd, terwijl de BaCl_2 lijn lager komt te liggen, dat wil dus zeggen: Uit aequimolaire oplossingen wordt minder Ba'' dan Cs' geadsorbeerd (weer uitgedrukt in molen).

Dhar ¹⁾ en ook Weiser ²⁾ veronderstellen, dat de adsorptie in twee trappen verloopt n.l. eerst de ontlading, waardoor uitvlokkings op-treedt en daarna weer adsorptie aan het ongeladen precipitaat.

Ghosh en Dhar schrijven: „Fügt man zu einem Sol einen Elektrolyten so findet zunächst eine Neutralisation der elektrischen Ladung der Kolloïdteilchen statt, durch die Adsorption der Ionen, die eine dem Sol entgegengesetzte Ladung tragen. Dann wird der Elektrolyt von den neutralen Teilchen weiter adsorbiert. Nur auf die erste Erscheinung ist das Schulze—Hardy Gesetz anwendbar: Die Menge der zweiten Adsorption hängt von der Adsorbierbarkeit der Elektrolyten oder Ionen und der Natur der koagulierte Masse ab. Daher kann die endliche adsorbierte Menge ein Wert haben der von den oben erwähnten Faktoren abhängt“.

Weiser zegt, dat de werkelijke hoeveelheid ionen, die mee wordt neergeslagen wordt bepaald:

- a) door adsorptie van de ionen door de electrische geladen deeltjes,
- b) door adsorptie van het zout door de electrisch neutrale deeltjes gedurende het uitvlokken.

De hoeveelheden bepaald door a zullen ten naaste bij aequivalent zijn.

1) J. Physic. Chem. 28, 457 (1924) Koll. Z. 35, 144 (1924).

2) J. Physic. Chem. 29, 955 (1925).

De hoeveelheden bepaald door b zullen afhangen van de natuur en de concentratie van de electrolyt.

Deze splitsing van de adsorptie in twee trappen is verkeerdt. De uitvlokking is een punt op de continue ζ/c lijn. Is dit punt bereikt, dan treedt uitvlokking op. Nemen we een grootere concentratie, dan zal de adsorptie continu blijven doorgaan tot er evenwicht is. Gelijktijdig verloopt de uitvlokking. Riéty¹⁾ vond bij onderzoeken over stroomingspotentialen, dat de capillair bij 2 N CuSO_4 , 0.4 N K_2SO_4 , 2 N ZnSO_4 en 0.01 N HCl nog niet was ontladen. We zien dus dat voor concentraties, waarbij reeds lang volkomen uitvlokking optreedt, nog geen volkomen ontlading plaats heeft.

Een ander geval, is dat naast de ionenadsorptie een moleculaire adsorptie plaats heeft. Deze twee adsorpties verlopen echter gelijktijdig, dus naast elkaar en niet na elkaar. Deze molecuulair-adsorptie zal, behalve door een mogelijke verandering van de dielectriciteitsconstante, geen invloed uitoefenen op de grensvlak potentiaal.

Over deze moleculaire adsorptie leert het onderzoek van Kolt-hoff²⁾ ons veel. Hij vindt zuivere moleculaire adsorptie van zuren en basen (voor zoover ze geadsorbeerd worden), verder voor de zouten een hydrolytische adsorptie, die zich echter volkomen vanuit het standpunt der moleculaire adsorptie van de zuren en de basen laat verklaren. Een selectieve ionenadsorptie kan hij analytisch niet aantonen. Kolthoff doet geen grensvlakpotentiaalmetingen, maar indien hij die gedaan had, zou hij natuurlijk bij toevoeging van electrolyten gevonden hebben, dat de grensvlakpotentiaal onder invloed van die electrolyten veranderde. Dit wijst op een selectieve adsorptie van één van de ionen. Dat deze selectieve ionenadsorptie niet is aan te toonen, behoeft ons niet te verwonderen, gezien de vroeger uitgevoerde berekeningen, zie blz. 54.

De door Ghosh en Dhar³⁾ aan MnO_2 gevonden selectieve adsorptie der Cl' ionen bij CuCl_2 kan gedeeltelijk, misschien geheel, te wijten zijn aan „Austausch Adsorption”. Het feit, dat zeer geringe hoeveelheden ThCl_4 al in staat zijn omlading te veroorzaken, was eigenlijk één van de eerste aanwijzingen, die er ons op attent maakten, dat er bij de elektrische grensvlakveranderingen slechts zeer

1) Ann. de Chem. et de phys. (8). 30, 1 (1913).

2) Rec. Trav. Chim. 44, 549 (1927).

3) Z. Physic. Chem. 31, 187 (1927).

weinig ionen behoeven te worden geadsorbeerd om groote veranderingen in de grensvlakpotential te kunnen veroorzaken.

We moeten vooral voorzichtig zijn, dat we de beteekenis van de adsorptiemetingen niet overschatten, want blijkens het onderzoek van Kolthoff zijn alle adsorpties aan kool, die tot nog toe werden gevonden, aan „Austausch” tegen verontreinigende ionen van het adsorbens te wijten.

Aangezien er zooveel kolloïde oplossingen zijn die bekende of onbekende stabiliseerende ionen bevatten, zal bij al deze stoffen bij de adsorptie die we meten, mogelijk een gedeelte, misschien practisch geheel „Austausch” adsorptie gemeten worden.

Om een voorbeeld te noemen over den invloed van dergelijke stabiliseerende ionen op de adsorptie van een ander ion zullen we hier weergeven een onderzoek van Weiser¹⁾. Hij nam twee even sterke solen (27.5 Gr. As_2S_3 per L.) de ééne riekt nog naar H_2S de andere niet meer.

Sol.	$\frac{1}{50}$ N BaCl_2	Geadsorbeerd Ba (m. aeq. per Gr. As_2S_3)
1	35 cc.	0.069
2	35 cc.	0.056

Dus minder H_2S , minder geadsorbeerd Ba^{++} .

Dat we bij adsorptie aan As_2S_3 solen werkelijk met „Austausch” te doen hebben, volgt uit het onderzoek van Whitney en Ober²⁾.

Zij meten hoeveel K, Ca, Ba en Sr in het neerslag van As_2S_3 achter blijft, nadat het met zuiver water is uitgewasschen.

Het blijkt, dat de vast geadsorbeerde niet uit te wasschen porties van de vier verschillende metalen ten naaste bij equivalent zijn.

Het aardige van het onderzoek van Whitney en Ober is, dat, onafhankelijk van de beginconcentratie van de toegevoegde electrolyt, de geadsorbeerde hoeveelheid, dus hier bedoeld als de niet uit te wasschen hoeveelheid, dezelfde blijft. Het maakt hier sterk de indruk, dat die „geadsorbeerde” hoeveelheid metaal hier de plaats inneemt van een door water niet van het As_2S_3 te vervreemden ion; hier zou dus sprake zijn van „Austausch.”

Verder lijkt ons ook niet van belang ontbloomt het feit, dat 90%

1) J. Physic. Chem. 29, 955 (1925).

2) J. Am. Chem. Soc. 23, 842 (1901). Z. Physik. Chem. 39, 630 (1902).

van dat niet uit te wasschen Ba door een NH_4Cl oplossing kon worden uitgewasschen. In deze NH_4Cl oplossing zit dus een plaatsvervanger voor dat Ba. Dat zal wel het NH_4^+ ion zijn. Jammer dat ze niet onderzochten, hoeveel NH_4 nu onuitwaschbaar vastzit. Dit zal, gezien de ervaring met het K, ook wel weer een ten naaste bij aequivalente hoeveelheid zijn.

Eigen beschouwingen omtrent de veranderingen van de grensvlak potentiaal onder invloed van electrolyten

We hebben getracht gebruik makende van de theorie van Freundlich en haar bezwaren ons een beeld te vormen van het mechanisme der veranderingen der grensvlakpotentiaal. We zijn zoo tot de volgende conclusies gekomen.

I — *Een grensvlak heeft een neiging om te adsorbeeren.* Deze neiging wordt veroorzaakt door moleculaire krachten en dus niet door het potentiaal verschil tusschen de wand als geheel en de vloeistof als geheel.

Bevindt dat grensvlak zich in zuiver water, dan zullen door het grensvlak watermoleculen, H^+ en OH^- ionen worden geadsorbeerd. Deze drieërlei adsorptie zal worden tegengewerkt door de warmtebeweging der moleculen.

Het grensvlak is dus bezet met watermoleculen, waarschijnlijk door vele, want de adsorptie van stoffen in moleculaire toestand is steeds veel grooter dan van de ionen. Selectieve adsorptie van één van de ionen zal bovendien tegengewerkt worden door de elektrokinetische potentiaal, die door deze selectieve adsorptie ontstaat.

II — *Elke grensvlakpotentiaal is veroorzaakt doordat er hetzij meer kationen dan anionen, hetzij meer anionen dan kationen geadsorbeerd zijn.*

Wanneer een wand zich dus niet in zuiver water bevindt, maar in een electrolytoplossing, zullen dus ook de andere aanwezige ionen geadsorbeerd kunnen worden.

III — *De negatieve lading, die vele grensvlakken in zuiver water*

aannemen, moet worden toegeschreven aan de overmatige adsorptie van OH' ionen.

Bij elke adsorptie van moleculen en ionen in waterige oplossing moeten we dus vooral rekening houden met drie factoren.

1e. Mogelijke verdringing der watermoleculen.

2e. Verdringing van het OH' ion door een ander ion uit de vloeistof, dat geadsorbeerd wordt.

3e. Mogelijke reactie, waarbij OH' ionen worden weggenomen.

We zullen deze factoren nader bespreken:

1e. *Mogelijke verdringing der watermoleculen.*

Dit zou ons misschien een inzicht kunnen geven in het verschijnsel der lyotropie (zie bijv. diss. v. d. Willigen voor stroomingspotentialen en fig. 8 in dit proefschrift).

Er is toch wel een te treffende overeenkomst tusschen de volgorde, waarin de ionen in de lyotrope reeks voorkomen en het verschijnsel der hydratatie der ionen, om aan een toeval te kunnen worden toegeschreven. Wanneer we nu eens aannemen, dat twee ionen, waarvan het ééne sterk gehydrateerd is bijv. Li en het andere zwak gehydrateerd bijv. Cs zich op gelijken afstand van een grensvlak in water bevinden, dan zal het voor een Cs ion met zijn kleine watermantel om twee redenen gemakkelijker zijn tot het grensvlak te naderen dan voor een Li ion met zijn grooten hydratatie mantel. Deze twee redenen zijn:

a) het kleine ion zal zich gemakkelijker door de, in de nabijheid van oppervlak toch zeker eenigszins geöriënteerde watermoleculen heen bewegen (zie Kruyt en Robinson¹⁾).

b) bij gelijke adsorptiekracht zal een groot ion moeilijker beweegbaar zijn (wet van Stokes).

2e. *Verdringing van het OH' ion door een ander ion dat geadsorbeerd wordt uit de vloeistof.*

Voordat we dit punt verder bespreken zij hier nog even gewezen op het merkwaardige feit, dat we in de loop van de bewerking van dit proefschrift hebben gevonden.

Een met ThCl_4 gedeeltelijk afgeladen emulsie wordt door toevoeging van NaCl zeer sterk verder afgeladen, soms zelfs omgeladen.

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen. A'dam. 39, 1244.

Dit verschijnsel wijst er op, dat de adsorptie van Th ionen door de betrekkelijk groote concentratie NaCl, die wordt toegevoegd, aanmerkelijk wordt verhoogd. We moeten ons voorstellen, dat de bewegelijkheid van het Th ion door de groote toename der anionen sterk toeneemt, waardoor het gemakkelijker geadsorbeerd wordt. De concentratie der Na ionen is echter nog niet zoo groot, dat de verdringende werking der Na ionen de adsorptie van het Th ion zou doen verminderen. We kunnen dus het voorgaande verschijnsel als volgt formuleeren:

„Voegt men bij een verdunde oplossing van een zeer sterk adsorbeerbaar kation veel van een zout met kationen, die niet sterk geadsorbeerd worden, dan zal de adsorptie van genoemd sterk adsorbeerbaar kation toenemen door de toename der anionen”.

Men kan in deze regel natuurlijk kation en anion verwisselen.

We willen er hier even op wijzen, dat ons geval niet geheel alleen staat. Er zijn n.l. analoge verschijnselen bekend.

Zoo vond Arrhenius¹⁾ reeds, dat de diffusiesnelheid van het H⁺ ion zeer sterk toeneemt door toevoeging van zouten van dat zuur, dito van OH⁻ ionen door toevoeging van zouten van de base.

Michaelis en Rona²⁾ vonden, dat de adsorptie van H⁺ ionen aan kool door toevoeging van zouten van dat zuur toeneemt en een maximale grenswaarde nadert. Dito voor OH⁻ ionen.

Beide gevallen wijzen er op, dat de bewegelijkheid van kationen (resp. anionen) toeneemt door toevoeging van anionen (resp. kationen).

Zooals uit de experimenten blijkt zijn OH⁻ ionen in staat een wand op te laden. Vergroting van de OH⁻ ionen-concentratie verhoogt dan ook de grensvlakpotentiaal. Factoren, die dus invloed kunnen uitoefenen op deze OH⁻ ionen concentratie, zullen eveneens de grensvlakpotentiaal beïnvloeden.

NaOH, Na₂CO₃ en verder Na en K zouten van zwakke zuren zullen dus een oplading bewerkstelligen. In het algemeen zullen eenwaardige ionen als H, Na, K enz. weinig geadsorbeerd worden. Over den invloed van de H⁺ ionen spreken we onder 3e.

Door de geringe adsorptie van Na en K ionen zullen deze weinig of niet verdringend op de OH⁻ ionen adsorptie werken.

1) Z. Physik. Chem. 10, 51. (1892).

2) Biochem. Zeitschr. 97, 85. (1919).

Wel echter zullen ze de bewegelijkheid van het OH' ion sterk vergrootten en dus de adsorptie van het OH' ion bevorderen en dit zal weer een verhooging van de grensvlakpotentiaal tengevolge hebben. Bij hogere concentratie zal ook de Na ionen adsorptie haar invloed doen gelden, terwijl de OH' ionen adsorptie haar maximum nadert. De ζ zal dan weer dalen.

3e. *Mogelijke reacties, waarbij OH' ionen worden weggenomen.*
Zooals reeds gezegd H' ionen zullen weinig worden geadsorbeerd. Wel echter zullen de H' ionen door de chemische evenwichtsverschuiving de OH' ionen concentratie sterk doen afnemen en dit verklaart dan ook waarom het HCl een ζ/c lijn vertoont, die ongeveer overeenkomt met die van Ba' . Het lage verloop der HCl lijn zal dus niet moeten worden toegeschreven aan een sterke adsorptie van het H' ion, maar grotendeels aan de groote verandering der OH' ionen concentratie, door de toegevoegde H' ionen.

Of 2 dan wel 3 overheerscht wisselt van geval tot geval zie o.a. Kruyt¹⁾, Van der Willigen²⁾, Limburg³⁾ en dit proefschrift.

IV — De (moleculaire) adsorptieneiging neemt met toenemende adsorptie af

Deze conclusie ligt wel zeer voor de hand en ze vindt steun in twee verschijnselen die we hebben waargenomen.

1e. Uit het verloop der adsorptie isotherm volgt, dat de toename van de geadsorbeerde hoeveelheid kleiner wordt bij toename van de concentratie.

2e. Uit het onderzoek aan electrolyt mengsels als $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaCl}$ en $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—CsCl}$ volgt, dat naarmate de concentratie van het Na_2CO_3 hooger is, het verloop van de ζ/c lijn voor NaCl respectievelijk CsCl, vlakker wordt.

Voordat we overgaan tot punt V zullen we eerst eens nader bekijken de begrippen sensibilisatie en antagonisme.

Dit zijn begrippen, die voor de kolloïdchemie thuis hooren bij de uitvlokkings door mengsels van electrolyten. Stel de vlokkingscon-

1) loc. cit. bldz. 71.

2) loc. cit. bldz. 46.

3) loc. cit. bldz. 46.

concentratie van zeker sol voor een stof A is a molen per liter voor een stof B is ze b molen per liter.

Men zal dan geneigd zijn te concludeeren, dat, als we $\frac{1}{2}$ a molen A en $\frac{1}{2}$ b molen B toevoegen het sol ook juist weer uitvlokt.

Is na toevoeging van $\frac{1}{2}$ a molen A *minder* dan $\frac{1}{2}$ b noodig, dan spreken we van sensibilisatie, hebben we *meer* dan $\frac{1}{2}$ b molen noodig dan spreken we van antagonisme. Als we de beteekenis van de lading van een sol niet in het oog houden, lijkt het alsof antagonisme en sensibilisatie afwijkingen zijn van het normale geval.

Houden we echter rekening met de beteekenis van de grensvlakpotentiaal, dan zullen we juist zien dat het geval „ $\frac{1}{2}$ a + $\frac{1}{2}$ b vlokt juist uit”, eigenlijk een toevalligheid is.

Beschouwen we n.l. eens de ζ/c lijnen van twee stoffen A en B (fig. 22). Zij p de grensvlakpotentiaal, waarbij het sol juist uitvlokt, dan zijn dus de concentraties a en b juist de vlokingswaarden van de stoffen A en B. Wanneer we eerst van B $\frac{1}{2}$ b molen toevoegen, dan is het sol reeds veel verder dan de helft ontladen en

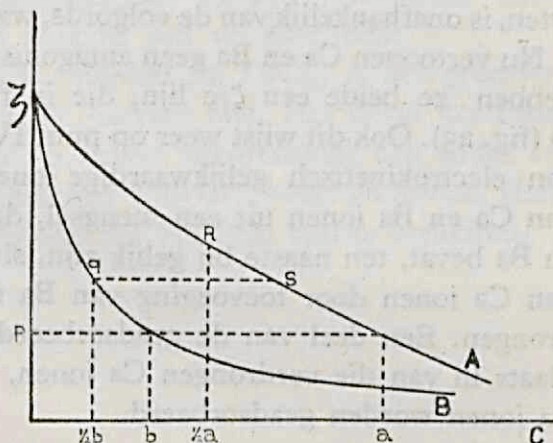


fig. 22

is het dus niet te verwonderen, dat we nu minder dan $\frac{1}{2}$ a moeten toevoegen van A om tot uitvlokkung te komen. We zijn er ons wel degelijk van bewust, dat van uit punt q zeker niet de gewone ζ/c lijn van A zich zal voortzetten, want gezien punt IV zal deze A lijn wel vlakker loopen, maar toch zullen we nog sensibilisatie krijgen, al zou de lijn A vanuit q loopen zooals zij van uit punt s loopt.

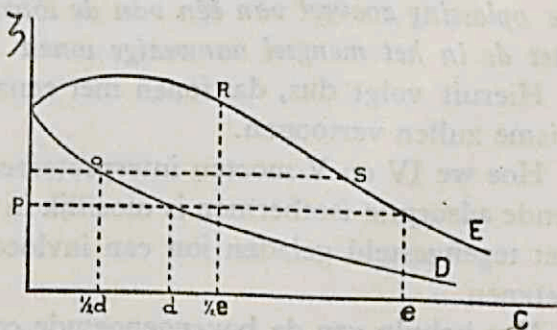


fig. 23

Uit fig. 23 laat zich antagonisme verklaren. We beschouwen bijv. twee stoffen D en E.

Na toevoeging van $\frac{1}{2}$ e moeten we natuurlijk veel meer dan $\frac{1}{2}$ d zelfs meer dan d toevoegen om tot uitvlokking te komen. Ook na een eerste toevoeging van $\frac{1}{2}$ d laat zich wel antagonisme verklaren ofschoon men op het eerste gezicht zou zeggen, dat minder dan $\frac{1}{2}$ e noodig zou zijn. Immers de ionen E worden blijkens het maximum slechts weinig geadsorbeerd en volgens IV zal het verloop vlakker worden.

Ook zien we hieruit, dat waarschijnlijk het effect van de onderlinge verdringing van de ionen een rol speelt. Immers de grensvlak-potentiaal, gevonden na toevoeging van een mengsel van electrolyten, is onafhankelijk van de volgorde, waarin ze werden toegevoegd.

Nu vertoonen Ca en Ba geen antagonisme of sensibilisatie en toch hebben ze beide een ζ/c lijn, die in type overeenkomt met lijn D (fig. 23). Ook dit wijst weer op punt IV en op de vervangbaarheid van elektrokinetisch gelijkwaardige ionen. Aangezien de adsorptie van Ca en Ba ionen uit een mengsel, dat gelijke hoeveelheden Ca en Ba bevat, ten naaste bij gelijk zijn, sluit dit in, dat de adsorptie van Ca ionen door toevoeging van Ba ionen zal worden teruggedrongen. Een deel van de geadsorbeerde Ba ionen neemt dus de plaats in van die verdrongen Ca ionen, terwijl verder nog nieuwe Ba ionen worden geadsorbeerd.

Zoo komen we tot punt:

V — *Wanneer twee ionen eenzelfde adsorptie-isotherm hebben, zal uit een mengsel van die twee ionen zooveel geadsorbeerd worden alsof de oplossing zooveel van één van de ionen bevatte als equivalent is met de in het mengsel aanwezige ionen*

Hieruit volgt dus, dat ionen met eenzelfde ζ/c lijn geen antagonisme zullen vertoonen.

Hoe we IV en V moeten interpreteren voor ionen met verschillende adsorptie-isothermen is moeilijk in te zien. Hier zal de rol van het tegengesteld geladen ion een invloed van betekenis gaan uitoefenen.

Met behulp van de bovengenoemde conclusies is het ons ook mogelijk een verklaring te geven voor het afwijkend gedrag van HCl in de verschillende gevallen, bijv. in de gevallen van een juist met

ThCl_4 omgeladen emulsie; een emulsie bij het met ThCl_4 bereikte positieve maximum, en op de dalende tak van het maximum. In al die gevallen heeft eerst oplading plaats en daarna een aflading sterker dan bij NaCl , BaCl_2 en AlCl_3 die bij aflading ongeveer evenwijdige lijnen geven.

Zooals gezegd in I heeft een grensvlak een neiging om te adsorberen. Het adsorbeert zoowel moleculen als ionen. Het zal dus uit een verdunde ThCl_4 oplossing zeker $\text{Th}(\text{OH})_4$ adsorberen, dat door hydrolyse van het zout is ontstaan.

Neutrale zouten hebben weinig of geen invloed op deze hydrolyse. HCl zal echter het $\text{Th}(\text{OH})_4$ omzetten in ThCl_4 m. a. w. de concentratie van het ThCl_4 verhoogen en bovendien, evenals bij NaCl enz., de bewegelijkheid van het Th ion bevorderen. Beide invloeden veroorzaken een stijging van de potentiaal.

Als echter het $\text{Th}(\text{OH})_4$ is omgezet in ThCl_4 , is het grensvlak een geheel ander geworden n.l. zuivere olie. Het is nu heelemaal niet te verwonderen, dat zoo'n zuiver oliegrensvlak een ander adsorptie vermogen heeft dan een met $\text{Th}(\text{OH})_4$ bezet grensvlak. Hiermee zou dan het steilere verloop der HCl lijn zijn te verklaren.

STELLINGEN

I

De drie minima in de oppervlakte-spanning van zeepoplossingen gevonden door du Noüy zijn niet te verklaren vanuit het standpunt van de polaire adsorptie.

Phil. Mag. [6] 48, 664 (1924).

II

Alle hydrophobe grensvlakken in zuiver water zijn negatief.

III

Ten onrechte meenen W. Madelung en M. Oberwegner dat de door hen onderzochte gevallen van pinakoline omlegging een nader inzicht geven omtrent het mechanisme dezer reactie in het algemeen.

Ber. 60, 2469 (1927).

IV

Het verschil in verbrandingswarmte voor naphtaline gevonden door Wrede eenerzijds en Dickinson anderzijds behoeft niet te worden toegeschreven aan experimenteele fouten.

Z. Physik. Chem. 69, 218 (1909).

Z. Physik. Chem. 75, 81 (1911).

Z. Physik. Chem. 118, 123 (1925).

V

Aan het onderzoek van W. R. Whitney en J. E. Ober is een geheel verkeerde beteekenis voor de Kolloïdchemie toegekend.

J. Am. Chem. Soc. 23, 842 (1902).

J. Physic. Chem. 28, 457 (1924).

Z. Physik. Chem. 114, 65 (1925).

VI

F. Simon en E. Vohsen hebben niet bewezen dat de door Cohen en medewerkers gevonden overgangspunten van zink en cadmium niet bestaan.

Z. Physik. Chem. 113, 165 (1928).

VII

De dislocatie-theorie van Böseken laat de aldolcondensatie in het algemeen onverklaard.

Rec. trav. Chem. 46, 458 (1927).

VIII

Bij suspensioïde solen wordt de grensvlak-potentiaal niet veroorzaakt door een dissociatie der randmoleculen.

