



Elektrokinese der zilverhalogeniden

<https://hdl.handle.net/1874/315081>

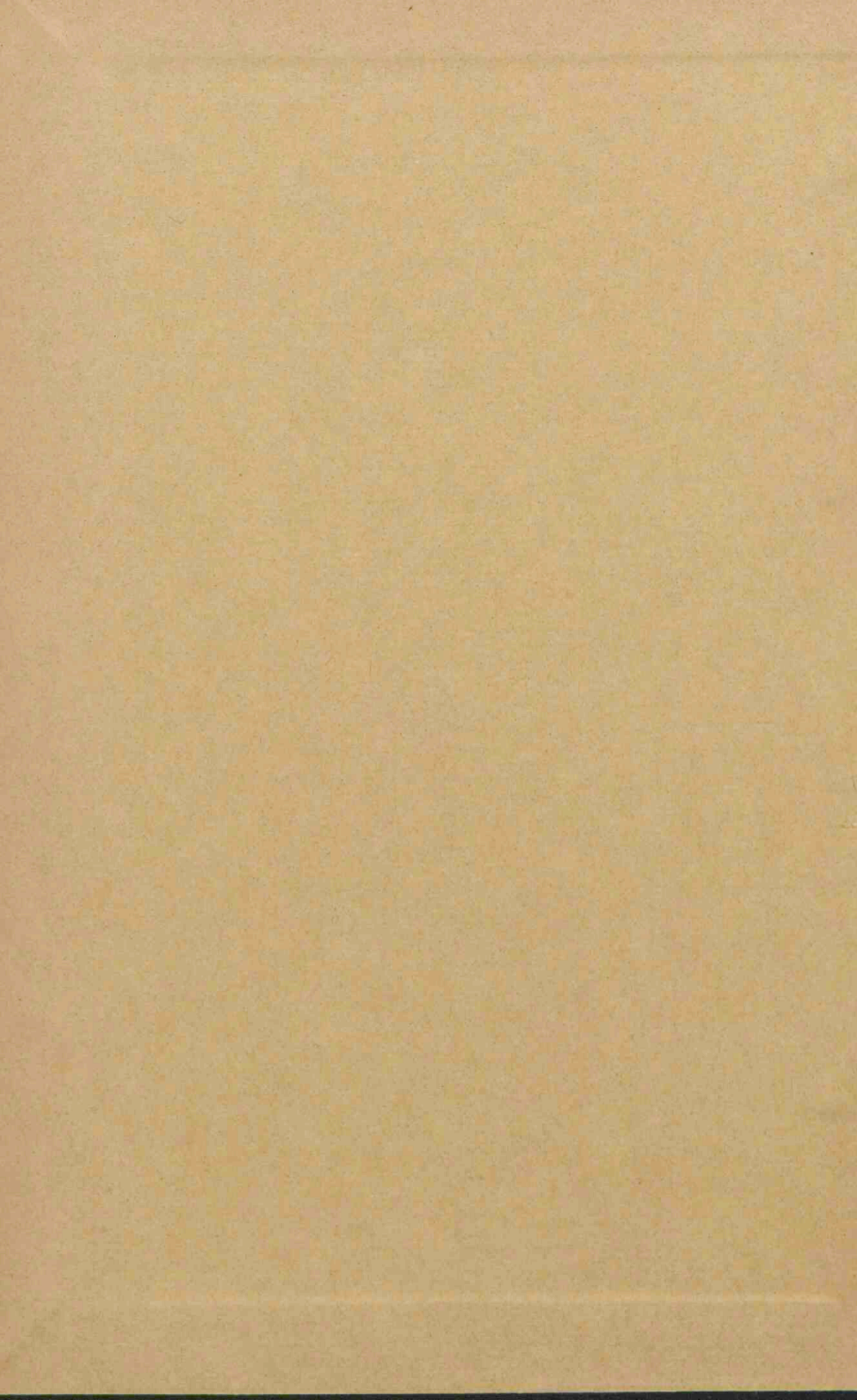
H. J. A. Julien, 1933

ELEKTROKINESE DER ZILVERHALOGENIDEN

P. F. J. A. JULIEN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

s.
cht





ELEKTROKINESE,
DER
ZILVERHALOGENIDEN

RECHTSPRAAK
IN
DE
RECHTERSGEDINGEN

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2493 376 8

ELEKTROKINESE DER ZILVERHALOGENIDEN

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-MAG-
NIFICUS DR. C. G. N. DE VOOYS, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-
GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAA
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUN-
DE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 30 JUNI 1933
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

PAUL FRÉDÉRIC JOSEPH ALPHONSE JULIEN
GEBOREN TE UTRECHT

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXXIII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS
IN DANKBAARHEID

Dat ik dit proefschrift mag aanvangen met een woord van dank aan U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, acht ik een voorrecht. Naast het onderwijs, dat ik van U ontving, dank ik U een algemeen wetenschappelijke scholing, waarvan de diepe waarde mij meer en meer bewust wordt. Uw methoden van probleemstelling en probleembehandeling, van schifting en groepeerings der gedachten en feiten, hebben mijn diepe bewondering gewekt.

Hooggeleerde COHEN, Uw voorbeeld overtuigde mij, dat bij de beoefening der metende natuurwetenschap uiterste nauwgezetheid een eerste vereischte is. Uw heldere, overzichtelijke colleges waren voor mijn vorming van groote beteekenis.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, met genoegen denk ik terug aan den tijd, dat ik onder Uw leiding werkte. De hulp, die ik bij gelegenheid van mijn reis door Nederlandsch-Indië van U mocht ontvangen, blijft mij in dankbare herinnering.

Zeergeleerde STRENGERS, veel heb ik geleerd van Uw groote chemische en praktische ervaring. De vriendschappelijke sfeer in Uw laboratorium en vooral de vele persoonlijke attenties, die ik U dank, maakten mij de jaren, dat ik Uw assistent geweest ben, onvergetelijk.

U, Hooggeleerde ORNSTEIN, dank ik voor het onderwijs in de theoretische natuurkunde en voor de gastvrijheid, die ik zoo langen tijd in Uw laboratorium heb genoten.

Die dank geldt ook U, Hooggeleerde MOLL, Zeergeleerde BURGER, die mij in Uw privé-laboratoria in eenige problemen der experimenteele natuurkunde hebt willen inleiden. ,

Zeergeleerde MOESVELD, aan U acht ik mij bijzonder verplicht voor menige theoretische opheldering en praktischen wenk. De hartelijke bereidwilligheid en hulp, die ik steeds van U ondervond, zal ik niet vergeten.

Hooggeleerde VAN DEN BROEK, Uw onderricht in de praehistorische anthropologie heeft mij zeer geboeid. De belangstelling en

aanmoediging, die ik van U ondervind bij mijn werk in West- en Centraal-Afrika, hebben mij zeer aan U verplicht.

Muy ilustre VAN DAM: Con la más profunda gratitud recuerdo las enseñanzas que de usted he recibido. La claridad y erudición de sus explicaciones y el alto nivel de sus lecciones han estimulado en mí poderosamente el interés y el amor por la lengua de Castilla, suave y enérgica a la vez. Si a esto se añade el matiz de amistad y benevolencia con que usted se ha dignado distinguirme, no puedo menos de sentir acrecentado mi reconocimiento.

Zeergeleerde RAPTSCHINSKY, U leidde mijn eerste schreden bij de beoefening der Russische Taal. Uw streng wetenschappelijke methode heeft mij zeer getroffen.

Zeergeleerde VAN HERWERDEN, Zeergeleerde PONDMAN, de groote belangstelling en hulp van U ondervonden bij mijn onderzoekingen in West- en Midden-Afrika, hebben mij zeer aan U verplicht.

Zeergeleerde KAN, Hooggeachte Dames Leeraressen en Heeren Leeraren van het Stedelijk Gymnasium te Utrecht, in hartelijke dankbaarheid herinner ik mij het onderwijs, dat ik van U genoot.

Ik moge ten slotte een woord van dank richten tot de Heeren van den Technischen Dienst van het VAN 'T HOFF-Laboratorium, alsmede tot de Heeren KISJES en KUITENBROUWER, voor de medewerking bij de constructie der uitgebreide apparatuur ondervonden.

INHOUD

	BLDZ.
Inleiding	1
HOOFDSTUK 1	3
Elektrokinese en Stabiliteit	
De uitgangsstoffen	
HOOFDSTUK 2	9
De stroomingspotentiaal methode	
HOOFDSTUK 3	28
Inleidende metingen	
HOOFDSTUK 4	39
Het elektrokinetisch gedrag van <i>AgBr</i>	
HOOFDSTUK 5	47
Analoge gevallen	
HOOFDSTUK 6	55
Bespreking der resultaten	
HOOFDSTUK 7	60
Schema eener theorie inzake het verband tusschen phasengrenskracht en elektrokinese	
HOOFDSTUK 8	70
Slotwaarnemingen	
Samenvatting	73

INLEIDING

Quiero que sepas, aunque
bien lo sabes

Eulogio Florentino Sanz,
Epístola a Pedro.

Reeds sedert langen tijd is bekend dat solen van zilverhalogeniden in twee verschillende vormen kunnen voorkomen, zulke waarvan de deeltjes positief geladen zijn ten opzichte van de intermicellaire vloeistof en andere met negatieve lading der deeltjes.

De eerste ontstaan, wanneer bijvoorbeeld een alkalihalogenide-oplossing met overmaat zilvernitraatoplossing tezamen wordt gebracht; de negatieve, wanneer het halogenide in overmaat aanwezig is. De verklaring voor het verschillend gedrag van beide solen scheen eenvoudig en bevredigend te zijn: Bij de solen met zilvernitraatovermaat bereid, zou het oppervlak der deeltjes met zilverionen bezet zijn, bij de negatieve met halogeenionen, een voorstelling, die in principe reeds door Lottermoser ¹⁾ werd ontwikkeld, later door Mukherjee ²⁾ en Fajans ³⁾ werd uitgewerkt en toegepast voor deeltjes met kristalstructuur en voor vele verschijnselen een bevredigende verklaring kan geven.

Stond men oorspronkelijk op het standpunt, dat de eigenschappen van een positief zilverhalogenidesol het spiegelbeeld zouden vormen van die van een negatief, later bleek dat de werkelijkheid anders was. Naast eenige overeenkomst in eigenschappen werden aanzienlijke verschillen geconstateerd. In 1928 wezen Kruyt en van de Willigen ⁴⁾ bij hun onderzoek over het zilverjodide sol op het feit dat positieve *AgJ*-solen een veel geringer stabiliteit bezaten

1) A. Lottermoser. Journ. f. Prakt. Chem. [2] 72, 39, (1905.)

2) J. Mukherjee, Trans. Faraday Soc. 16A, 103 (1920—21).

3) K. Fajans, Z. physikal. Chem. 97, 478 (1921).

4) H. R. Kruyt en P. C. v. d. Willigen. Z. Physikal. Chem. [A], Haberband, 53, (1928).

dan negatieve. Op grond van hun metingen kwamen zij tot de overtuiging, dat hier een asymmetrie in het spel was in dien zin, dat zilverjodide bij het aequivalentiepunt niet de lading nul bezit, doch negatief geladen moet zijn, zoodat het ladingsnulpunt in werkelijkheid bij een vrij aanzienlijke zilverionen-concentratie in de intermicellaire vloeistof gezocht moet worden.

Dit asymmetrisch gedrag trad ook bij ons onderzoek onmiddellijk op den voorgrond. Wij constateerden bijv. dat AgJ -poeder, uit gesmolten AgJ door poederen bereid, door schudden met een millimolaire KJ -oplossing gemakkelijk in soltoestand te brengen was, terwijl met een millimolaire $AgNO_3$ -oplossing niets van dien aard geschiedde.

Het hoofddoel van ons onderzoek was dan ook de oorzaak van dit verschillende gedrag op te sporen, waartoe in het bijzonder elektrokinetische metingen in de omgeving van het ladingsnulpunt geprojecteerd waren. Aangezien de kataphoretische methode ons in dit gebied in den steek liet, maakten wij gebruik van de stroomingspotentiaal methode, die in elk opzicht voor de experimenteele bewerking van dit probleem geschikt leek te zijn.

Bij de uitvoering van ons onderzoek stuitte wij echter al spoedig op de paradoxaal schijnende eigenschap, het eerst bij $AgBr$ gevonden, dat deze stof door zilvernitraatoplossingen van onverschillig welke concentratie, niet omgeladen kon worden.

Deze omstandigheid blokkeerde den ingeslagen weg ten eenenmale, doch opende anderzijds een nieuw en onverwacht waarnemingsterrein, zoodat wij besloten het bij zilverbromide gevonden verschijnsel nader te volgen en tevens te trachten bij andere stoffen analoge gedragingen te vinden. Dit gelukte in een reeks van gevallen en verschafte ons tevens zekerheid dat het nieuw ontdekte verschijnsel de uitvoering van het oorspronkelijke werkplan onuitvoerbaar maakte.

Het gevolg van dezen gang van zaken was dat het onderzoek hierdoor feitelijk in twee min of meer los van elkaar staande gedeelten uiteenviel en er tusschen beide reeksen metingen geen onmiddellijk systematisch verband bestaat, hetgeen niet wegneemt, dat de resultaten van het vooronderzoek een belangrijke rol vervullen bij de bewijsvoering voor de werkhypothese, tot de opstelling waarvan het verdere onderzoek aanleiding gaf.

HOOFDSTUK 1

Elektrokinese en Stabiliteit der Kolloiden

De uitgangsstoffen.

J'en passe et des meilleurs.

Victor Hugo, *Hernani*.

Reeds spoedig na de ontdekking der stroomingspotentialen vond de ontdekker Quincke ¹⁾ zelf reeds dat deze potentiaalverschillen, die optreden ter weerszijden van een niet-geleidend diafragma, wanneer men hier een vloeistof door heen perst, onder meer afhankelijk zijn van de samenstelling van de gebezigde oplossing. In de zestiger jaren van de vorige eeuw, meer dan 25 jaar vóór Arrhenius zijn theorie der elektrolytische dissociatie formuleerde, was van dit verschijnsel nog geen verklaring te geven, zoodat Quincke's onderzoek, met ander werk op dit gebied, dat al spoedig volgde, langen tijd betrekkelijk geïsoleerd stond en oorspronkelijk voor geen tak der experimenteele natuurwetenschap van bijzonder belang scheen te zijn.

De beteekenis, die stroomingspotentiaal-onderzoekingen en elektrokinetische verschijnselen in het algemeen, voor de kolloïdchemie bezitten, werd pas later ingezien, dank zij het werk van een drietal onderzoekers die achtereenvolgens de grondslagen schiepen voor de toepassing van de elektrokinese op het grondprobleem der kolloïdchemie: het stabiliteitsvraagstuk.

Allereerst was dit von Helmholtz ²⁾, die in 1879 een theorie opstelde, waardoor een kwantitatief verband gelegd werd tusschen de stroomingspotentiaal en den potentiaalsprong in de grenslaag vast-oplossing, een verband dat diepere beteekenis verkreeg door bovenbedoelde publicatie van Arrhenius van 1888.

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

2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7, 337 (1879).

De tweede schrede in dit verband was de ontdekking van Hardy¹⁾, dat er een onmiddellijke betrekking bestond tusschen de lading van een kolloid en zijn stabiliteit, welk inzicht later door de opstelling van de kritische-potentiaal-theorie door Powis²⁾ een waardevolle uitbreiding kreeg.

De derde beslissende schrede werd in 1914 gedaan door Kruyt³⁾, die via de methode der stroomingspotentialen aantoonde dat er een opvallend parallelisme bestond in de ladingsveranderingen, welke een glaswand ondergaat door toevoeging van kationen van verschillende valentie en de stabiliteitsveranderingen, die negatieve solen door toevoeging van dezelfde kationen vertoonen. Hiermee legde Kruyt een brug tusschen stabiliteitsbetrekkingen eenerzijds en ladingsverschijnselen anderzijds, waardoor het mogelijk werd kwantitatieve gegevens, ontleend aan het stroomingspotentiaal-onderzoek, toe te passen op stabiliteitsvraagstukken.

Sedert hebben een groot aantal onderzoekers deze methode toegepast en een uitgebreid materiaal bijeen gebracht⁴⁾ tot staving van de elektrische stabiliteitstheorie. Men diene echter niet uit het oog te verliezen dat in het systeem Helmholtz-Hardy-Powis-Kruyt, de formule van Helmholtz een sleutelpositie inneemt, zoo dat de kwantitatieve toepassing van elektrokinetische gegevens steeds de juistheid van deze betrekking vooropstelt. Gezien de bezwaren die tegen de formule van Helmholtz zijn in te brengen⁵⁾ moet dus voorloopig aan een kwantitatieve geldigheid van dergelijke betrekkingen geen overdreven waarde worden toegekend.

DE UITGANGSSTOFFEN

De chemicalien, die voor de vervaardiging van de verschillende kapillairmaterialen en voor de oplossingen dienden, moesten uit den aard der zaak aan hooge eischen van zuiverheid voldoen. In het

1) W. D. Hardy, Z. Physikal. Chem. 33, 385 (1900).

2) F. Powis, Z. Physikal. Chem. 89, 186 (1915).

3) H. R. Kruyt, Versl. Kon. Akad. Wet. A'dam, 23, 252 (1914); 25, 1038 (1916); Kolloidzeitschr. 22, 81 (1918).

4) David Briggs, l.c. hier beneden, geeft een zeer volledige opsomming van oudere metingen.

5) H. R. Kruyt, P. Roodvoets en P. C. van der Willigen, Coll. Symp. 4 (1926); David Briggs, Journ. Phys. Chem. 32, 650 (1928). H. R. Kruyt, Chem. Weekblad 27, 101 (1930).

bijzonder controleerden wij onze uitgangsstoffen op de aanwezigheid van polyvalente ionen en vermeden wij bij de bereiding of de zuivering der diverse verbindingen zooveel mogelijk elk contact met stoffen die zulke ionen konenden afgeven.

Het water.

Wij bezigden voor onze metingen uitsluitend dubbel-gedestilleerd koolzuurvrij water. De destillatie vond plaats in een geheel vertinden koperen destilleerketel van 30 Liter inhoud. Deze ketel, die speciaal voor dit doel vervaardigd was, droeg een kegelvormig bovenstuk dat inwendig van een stelsel van deflegmatoren was voorzien. De ketel was verbonden met een zilveren koeler, die door middel van een geheel tinnen slijpstuk aangesloten werd. Het water werd opgevangen in getareerde pyrex-kolven van 12 L inhoud, die van hevels waren voorzien en door middel van een natronkalkbuis met de buitenlucht in verbinding stonden. Van te voren werden de kolven gedurende $\frac{1}{2}$ uur doorstroomd met koolzuurvrije lucht. De eerste drie liters van het destillaat werden verworpen; daarna werd de zilveren koeler via een pyrexglazen verbindingstuk met de kolf in verbinding gebracht en aldus het dubbel gedestilleerde water buiten aanraking met koolzuurhoudende lucht opgevangen.

De zuiverheid van het water werd voortdurend langs conductometrischen weg gecontroleerd. Het specifieke geleidingsvermogen schommelde als regel tusschen 3.0 en 3.2×10^{-7} reciproke Ohms, bij 25°C , hetgeen een bevredigende zuiverheid voorstelt. Bij contact met laboratoriumslucht nam dit geleidingsvermogen snel toe tot plm. $1.0-1.2 \times 10^{-6}$ reciproke Ohms bij 25°C .

Het water, zooals dit het destilleertoestel verliet, had een nog belangrijk lager geleidingsvermogen, varieerende van 2.6 tot $2.7 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}$ bij 25°C .

Oplossingen, die voor stroomingspotentiaalbepalingen dienden, werden als regel niet langer dan 2×24 uur bewaard. Wij droegen er zorg voor dat onze oplossingen niet anders dan met pyrexglas in aanraking kwamen.

Zilvernitraat.

Het was een purissimum praeparaat van Kahlbaum. In vijf gram konden wij geen polyvalente ionen aantoonen. Na verwijdering van

het zilver met HBr konden wij in een oplossing, die vijf gram bevat had, geen indamprest van eenige beteekenis aantoonen.

Broomwaterstofzuur.

Wij maakten dit door katalytisch verbranden van broom in waterstofatmosfeer met behulp van geplatineerd kwarts en opvangen van het HBr in water.

Het broom werd van te voren geschud met water, waarin zinkoxyde gesuspenderd was, ter verwijdering van halogeenwaterstof, daarna met een 5 % KBr -oplossing gewasschen om resten Cl_2 te verwijderen, gewasschen met water en daarop in een geheel glazen toestel aan een behandeling met $KBrO_3$ en sterk salpeterzuur onderworpen, om sporen J te oxydeeren en ten slotte gedestilleerd. Het gezuiverde broom werd daarna bij 40° Celsius in een waterstofstroom verdampt en dit gasmengsel aan den katalysator toegevoerd. Na opvangen van het reactieproduct in water werd de verkregen HBr -oplossing zoover verdund, als met de maximum-kookpuntsconcentratie overeenkwam en tweemaal aan een destillatie in een geheel glazen toestel onderworpen.

Zoutzuur.

Wij gingen uit van een zuiver As-vrij praeparaat uit de collectie van het Van 't Hoff-Laboratorium en destilleerden dit 2 maal uit een geheel glazen toestel. 5 cc lieten geen indamprest na. Nitraat noch sulfaat konden worden aangetoond.

Zwavelzuur.

Uitgegaan werd van een arseen-vrij praeparaat uit de collectie van het Van 't Hoff-Laboratorium. Het werd driemaal gedestilleerd, waarna 5 cc geen indamprest nalieten.

Joodwaterstofzuur.

Wij gingen uit van gesublimeerd jodium, dat in een toegesmolten buis met eenig KJ en een weinig water gedurende 24 uur op 100° C werd gehouden. Daarna werd het opnieuw gesublimeerd en met behulp van H_2S in waterige suspensie gereduceerd. Na affiltreeren van de zwavel werd de vloeistof in een geheel glazen apparaat tweemaal gedestilleerd en in een met stikstof gevulde dichtgesmolten buis bewaard. Het was geel gekleurd en liet geen indamprest na. Zwavelverbindingen konden er niet in worden aangetoond.

Salpeterzuur.

Dit was een purissimum praeparaat, dat wij tweemaal aan een

destillatie onderwierpen. Het was chloor- en zwavelvrij. 5 cc lieten geen indamprest na.

Kaliumbromide

Het was een purissimum p.a. praeparaat van Kahlbaum, dat wij eenmaal omkristalliseerden uit geleidingsvermogenwater. Het was nagenoeg *Na*-vrij en bevatte geen SO_4 ", zware metalen of metalen uit de ijzer- en kalkgroep. Hetzelfde geldt voor *kaliumchloride*, dat wij tweemaal omkristalliseerden.

Naphthaline.

Wij gingen uit van een tweemaal omgekristalliseerd, zeer zuiver praeparaat uit de collectie van het Van 't Hoff-Laboratorium, dat wij nog eenmaal uit zorgvuldig gedestilleerden, ketonvrijen, absoluten alcohol omkristalliseerden. Het was zeer moeilijk den alcohol kwantitatief te verwijderen. Voor die metingen, welke extreme nauwkeurigheid eischten, maakten wij gebruik van een nogmaals door sublimatie gezuiverd praeparaat. 1 gram van dit praeparaat liet in een platinaschaal geen zichtbare verbrandingsrest achter.

Paraffine.

De zuivering van de paraffine leverde moeilijkheden op. Wij gingen uit van een wit handelspraeparaat en smolten dit in water, waarbij wij eventueel aanwezige sporen sulfonzuren met *NaOH* trachtten te verwijderen. Daar wij vreesden dat het *NaOH* zelf moeilijk te verwijderen was, lieten wij deze bewerking verder achterwege en volstonden met de paraffine 30 maal met dubbel gedestilleerd water op te koken en steeds de grenslagen na stolling door afschrappen met een glazen scherf te verwijderen om die stoffen, die zich in het grensvlak mochten bevinden, te verwijderen. 18 gram paraffine, in een platinaschaal onder toevoeging van een weinig Na_2CO_3 verbrand, leverden een rest, waarin zwavel niet kon worden aangetoond.

Pogingen om paraffine te zuiveren door ze om te kristalliseeren uit chloroform, tetrachloorkoolstof en benzol, gaven niet het gewenschte resultaat, daar de oplosmiddelen moeilijk geheel te verwijderen waren. Wij meenden daarom dichter bij het doel te komen door de paraffine slechts met water te reinigen.

Thallosulfaat en Thallonitraat.

Dit waren Kahlbaumpraeparaten uit de collectie van het Labora-

torium voor Propaedeutische Chemie. Zij werden eenmaal uit water omgekristalliseerd.

Z w a v e l w a t e r s t o f.

Wij betrokken dit gas uit een apparaat volgens Küster; het werd tweemaal met water gewasschen en was met waterstof verontreinigd.

N a t r i u m h y d r o x y d e.

Dit bereidden wij door metallisch natrium buiten toetreding van de lucht in een geperforeerde zilveren schaal aan de inwerking van waterdamp bloot te stellen. De geconcentreerde *NaOH* oplossing werd in een zilveren schaal opgevangen en dadelijk verdund. Ze bevatte slechts een spoor carbonaat en een uiterst gering spoor choride.

A l u m i n i u m c h l o r i d e

Dit was een Kahlbaum p.a. praeparaat.

Van de zuren en basen werd de concentratie langs titrimetrischen weg bepaald. Verdunningen werden met behulp van buret en maatkolven bereid. Daarbij werd de voorlaatste verdunning zoo gekozen, dat de aan het water toe te voegen hoeveelheid oplossing niet meer dan 2/1000 van de waterhoeveelheid bedroeg, om verontreiniging met atmosferisch koolzuur te voorkomen.

De gewichten, bij het afwegen der stoffen gebezigd, waren geijkt volgens de methode van Richards ¹⁾, terwijl de maatkolven pipetten en buretten gecontroleerd waren volgens Kolthoff ²⁾. Voor de berekeningen maakten wij gebruik van de „atoomgewichten in lucht”, opgegeven door Schoorl ³⁾.

1) Th. Richards, Z. Physikal. Chem. 33, 605 (1900).

2) I. Kolthoff, Die Massanalyse II, Berlin 1928.

3) N. Schoorl, Chem. Weekbl. 15, 547 (1918), kolom 4.

HOOFDSTUK 2

De Stroomingspotentiaalmethode

.... Weitläufige unbehülfliche
Apparate zu phantastischen
Zwecken....

GOETHE, FAUST, 2, Labora-
torium.

De door Helmholtz (l.c. pag. 3) afgeleide betrekking

$$\zeta = 4\pi \frac{E \eta K}{PD}$$

welke een verband legt tusschen de stroomingspotentiaal E , het specifiek geleidingsvermogen K de absolute viscositeit η en de dielectriciteitskonstante D van de gebezigde oplossing, het op het systeem werkend drukverschil P en het potentiaalverschil van de dubbellaag ζ , moge aan bedenkingen onderhevig zijn, zij heeft boven later opgestelde formuleeringen, bijv. die van Stern ¹⁾, voor dat zij voor meting toegankelijke grootheden bevat. Bij onze berekeningen zullen wij dus van de formule van Helmholtz gebruik maken.

Teneinde in een bepaald geval ζ te kunnen berekenen bepaalden wij E , K en P door meting, terwijl wij voor η en D de waarden aannamen die deze grootheden bij zuiver water bezitten. Later zullen wij, voornamelijk wat betreft de DEK , nagaan in hoeverre dit geoorloofd is.

Onze apparatuur laat zich dus in drie gedeelten splitsen. Het eerste gedeelte is ingericht voor de opwekking van de stroomingspotentiaal, — die wij voortaan met $S.P.$ zullen aanduiden — en staat in verbinding met een manostaat, die tevens als manometer gebruikt wordt. Het tweede gedeelte heeft de meting van de $S.P.$

1) O. Stern, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).

tot doel en hangt samen met het eerste. Het derde gedeelte staat op zich zelf en dient ter bepaling van het geleidingsvermogen van de te onderzoeken oplossingen.

DE STROOMINGSPOTENTIALAPPARATUUR.

Tot het opwekken en meten van de te bestudeeren *S.P.* bedienen wij ons van opstellingen, die in hoofdzaak met de door L. W. Janssen ¹⁾ beschrevene overeenkomen.

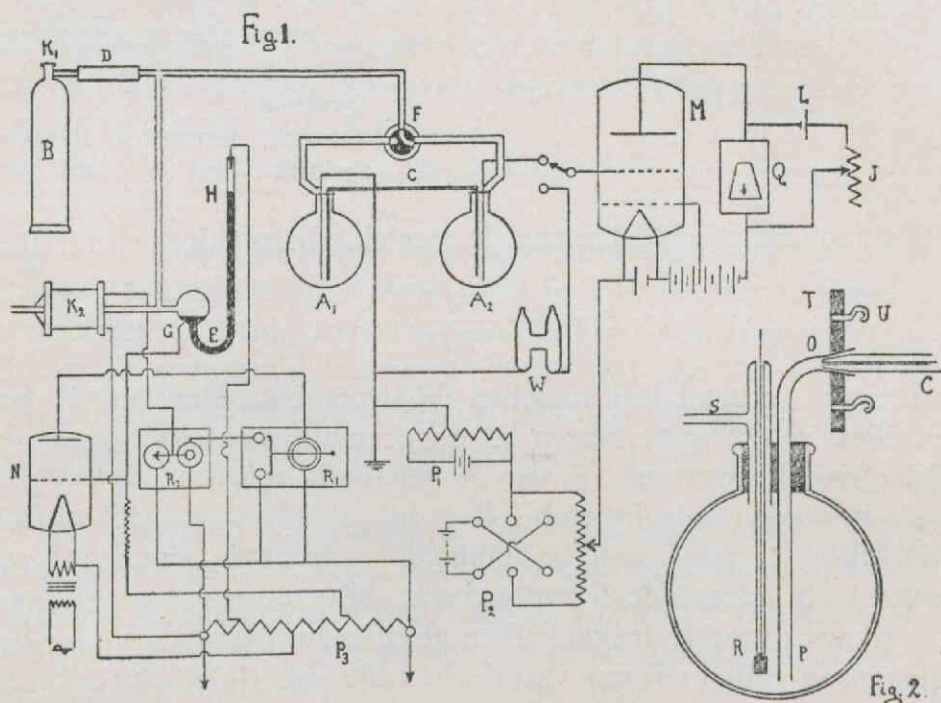


Fig. 1 Stroomingspotentialapparaat

Fig. 2 Detail der Batterij A₁, CA₂

De stroomingspotential stelt zich in aan de einden van de kapil-lair C (fig. 1), wanneer de vloeistof uit het reservoir A₁ door C naar A₂ geperst wordt of omgekeerd. De hiervoor benoodigde druk wordt geleverd door een cylinder met gecomprimeerde stikstof B, voor-zien van een nauwkeurig regelbaar ventiel K₁. De stikstofstroom passeert eerst een stalen buis D, gedeeltelijk gevuld met natronkalk, om eventueel aanwezig koolzuur tegen te houden; de rest van de vulling bestaat uit watten, die het meevoeren van stof door den

1) L. W. Janssen, Chem. Weekbl. 28, 218 (1931); Diss. Utrecht, 1933.

gasstroom beletten moeten. Vervolgens splitst de leiding zich in twee takken: De eene tak is verbonden met den manostaat E en eindigt in de magnetische kraan K_2 , de andere voert het gas via de driewegkraan F naar de *S.P.*batterij A_1CA_2 . De driewegkraan is zoo ingericht dat afwisselend een der bollen A_1 of A_2 (in onze figuur A_2) aan de stikstofleiding aangesloten kan worden, terwijl de andere via een natronkalkbuis met de buitenlucht in verbinding staat. Aangezien in de gasleiding tusschen E en de *S.P.*batterij praktisch geen drukverval aanwezig is, geeft de hoogte van de kwikzuil in E het drukverschil tusschen A_1 en A_2 aan. De manostaat E is als volgt ingericht. In den wand van het reservoir G is een platinadraad ingesmolten, die contact maakt met het kwik. In de manometerbuis bevindt zich een andere platinadraad (H) die op verschillende hoogten kan worden ingesteld. Beide draden zijn verbonden met het relaisstelsel $R_1 R_2 P_3$. Wanneer de in het systeem heerschende druk zoo groot is, dat het kwik G met H verbindt, dan is de potentiaalverdeling in den potentiometer P_3 , die gevoed wordt uit het gemeentelijke gelijkstroomnet zoodanig, dat het rooster van de triode N een krachtige negatieve lading heeft t.o.v. den gloeidraad. De plaatstroom van de triode is dan uiterst gering en niet voldoende om het relais R_1 te sluiten, waardoor ook het sterkstroomrelais R_2 buiten werking blijft en de magnetische kraan K_2 dus geopend is. Het gas heeft hierdoor gelegenheid te ontsnappen. Zoodra door den afnemenden druk het contact tusschen H en G verbroken wordt, laadt het rooster van de triode N zich positief, de plaatstroom neemt toe en brengt het zwakstroomrelais R_1 in werking, dat op zijn beurt het sterkstroomrelais R_2 voedt, waardoor een krachtige stroom door de windingen van den magnetischen afsluiter K_2 gezonden wordt en deze zich sluit. De druk in het systeem stijgt thans en wanneer deze het op den manostaat H ingestelde bedrag overschrijdt, herhaalt zich het spel van voren af aan. Op deze wijze laat de druk zich gemakkelijk op 0.1 mm *Hg* constant houden.

DE BATTERIJ.

De *S.P.*batterij A_1CA_2 , het belangrijkste onderdeel van de uitgebreide apparatuur, is in figuur 2 op grooter schaal afgebeeld. Zij bestaat essentieel uit 2 rondbodemkolven van pyrex-glas,

gekoppeld door middel van de kapillair *C*, die met behulp van twee normaalslijpstukken *O* met de pyrexbuizen *P* is verbonden. De kolven zijn afgesloten met gummistoppen, die met koperdraadligaturen aan de rondbodems bevestigd zijn en elk twee doorboringen dragen, waarvan een de buis *P* doorlaat, de andere de elektrode *R* en tevens de stikstoftoevoerbuis *S*. De batterij is geheel symmetrisch gebouwd. Om de slijpstukken bevinden zich geparaffineerde ebonieten schijven *T*, die van glazen haken *U* voorzien zijn en daarmee stalen spiraalveeren vasthouden, welke het losspringen van de slijpstukken moeten verhinderen als het apparaat onder druk staat.

De geheele batterij is zorgvuldig geïsoleerd opgesteld in een luchtbad van ongeveer konstante temperatuur en rust op een tweetal rails, van gereinigde paraffine vervaardigd, zoodanig dat slechts een zeer klein gedeelte van het glasoppervlak met de paraffine in aanraking is, om de isolatie tusschen beide kolven maximaal te maken.

DE ELEKTRODEN.

Wij bezigden elektroden zoowel van blank platina vervaardigd, als verzilverde platinaelektroden die elektrolytisch met een laag joodzilver bedekt waren. Bij onze metingen met *KBr*-oplossingen bezigden wij *Pt-Ag-AgBr* elektroden. De keuze van een elektrode speelt overigens een ondergeschikte rol bij het onderzoek, zooals de ervaring leerde. Aangezien de metingen bij stroomloozen keten geschieden, behoeven aan de omkeerbaarheid slechts geringe eischen te worden gesteld. De elektroden waren in Jena-glas insmolten, waarbij de dichtheid van de insmeltplaatsen nauwkeurig werd gecontroleerd.

DE KAPILLAIREN.

Aangezien de kapillairen uit den aard der zaak de gevoeligste onderdeelen der geheele apparatuur vormden, besteedden wij aan de constructie daarvan groote zorg. Het was steeds ons streven om enkelvoudige kapillairen te bezigen, indien de eigenschappen van het materiaal de vervaardiging daarvan toelieten. In een reeks van gevallen echter moesten diafragmas van de te onderzoeken stoffen vervaardigd worden, waarbij wij er steeds zorg voor droegen dat de diafragmas uitsluitend uit het onderzochte materiaal bestonden.

A - ENKELVOUDIGE KAPILLAIRES.

Bij zijn onderzoek over den invloed van opgeloste stoffen op de elektrokinetische potentiaal glas-vloeistof, gebruikte Kruyt¹⁾ glaskapillairen, die door uittrekken van wijdere buizen werden vervaardigd. Dit type heeft het voordeel dat met geringe moeite kapillairen van elken willekeurigen diameter gemaakt kunnen worden, hetgeen Kruyt o.a. in de gelegenheid stelde na te gaan of de groot-

heid $\frac{E}{P}$ onafhankelijk was van den diameter van de kapillair, bij gebruik van eenzelfde glassoort.

Van der Willigen²⁾ maakte bij zijn onderzoek gebruik van de door Kruyt ontworpen apparatuur, verving echter de breekbare, dunne kapillairen door U-vormig omgebogen staafkapillairen, welke ook door Janssen³⁾ werden toegepast.

In het eerste deel van ons onderzoek maakten ook wij van dezen kapillairvorm gebruik. Bij onze oudere kwartskapillairen strekte het kapillaire gedeelte zich over de geheele lengte van de staaf uit; de glaskapillairen daarentegen hadden slechts een lengte van 15 cm en waren aan een zijde aan een wijdere buis gelascht, zoodat het kapillaire gedeelte één der beenen van een U vormde, een constructie die voordeelen opleverde bij de vervaardiging van met $AgBr$ bekleede glaskapillairen, waarop wij later terugkomen.

Zoolang ons onderzoek zich beperkte tot kwarts en Jenaglas 59III was er geen aanleiding van dezen vorm af te wijken, welke in elk opzicht voldeed en wat de reproduceerbaarheid der resultaten betreft, niet te overtreffen was. Toen wij echter onze metingen wilden uitstrekken over eenige materialen van zeer uiteenlopende fysische en mechanische eigenschappen, zooals paraffine, naphthaline, $AgBr$, Ag_2S , TlI , Ag_2O , etc. deden zich moeilijkheden voor en slechts in weinig gevallen slaagden wij er in van deze stoffen enkelvoudige kapillairen te vervaardigen, hetgeen vooral bij $AgBr$ groote moeilijkheden met zich bracht.

1) H. R. Kruyt, Kolloidzeitschr. 22, 81 (1918).

2) P. C. v. d. Willigen, Diss. Utrecht 1927.

3) L. W. Janssen, Diss. Utrecht 1933.

AgBr KAPILLAIREN.

Reeds Janssen had een aanvang gemaakt met de constructie van enkelvoudige kapillairen uit *AgBr*. Hij smolt zilverbromide in een porceleinen kroes, zoog de gesmolten massa in een verhitte glazen kapillair van ± 0.5 mm wijdte op een blies ze daarna met kracht wederom uit. Een kleine hoeveelheid *AgBr* bleef op den glaswand achter en stolde daar tot een tamelijk goed hechtende, vaste laag, die onder het microscoop bezien, een onregelmatige structuur vertoonde. Bij onze eerste metingen aan *AgBr* maakten ook wij van dergelijke, inwendig met *AgBr* bekleede glaskapillairen gebruik. Daar wij aanleiding meenden te hebben om aan de metingen met deze kapillairen verricht, geen groote betrouwbaarheid toe te kennen — zooals later bleek, ten onrechte — zagen wij uit naar een methode om een kapillair te vervaardigen, die geheel uit *AgBr* zou bestaan. Wij construeerden daartoe een cylindrischen zilveren gietvorm van 11 cm lengte en 7 mm diameter, voorzien van een inrichting om een metaaldraad te spannen in de as van den cylinder. Met behulp van dezen vorm goten wij nu eerst een staaf *AgBr* van 7 mm diameter en 10 cm lengte en trachtten met een stalen boor hierin een gat te boren van 0.4 mm diameter, hetgeen volkomen mislukte, omdat het staal snel door het *AgBr* werd aangetast, waardoor de boor onbruikbaar werd. Bovendien leidde deze methode tot ernstige verontreiniging van den kapillairwand met *FeBr₃*.

Wij spanden thans een platinadraad van 0.4 mm diameter in de as van den cylinder en goten om deze kern den vorm met *AgBr* vol, terwijl de platinadraad met een konstante kracht gespannen werd gehouden. Na afkoeling zat de *Pt*draad zoo vast in het *AgBr*, dat ze niet langs mechanischen weg verwijderd kon worden. Door elektrische verhitting van den *Pt*draad brachten wij het *AgBr* in de onmiddellijke omgeving van den draad tot smelten, waarna de draad snel uit de *AgBr*staaf werd getrokken.

Deze methode leidde niet tot het doel, want de platinadraad sleepte te veel *AgBr* mede, ten gevolge waarvan de kapillair te wijd uitviel. Een dunnere platinadraad gaf geen verbetering daar thans de temperatuur van den draad te hoog moest worden opgevoerd om het *AgBr* tot smelting te brengen.

Wij vervingen daarom den platinadraad door een zilveren en trachten dezen door koken met salpeterzuur uit het gietstuk te ver-

wijderen, hetgeen mislukte, omdat de ontwikkeling van stikstof-oxyden al spoedig toetreding van versch zuur in de nauwe kapillair belette. Een poging om den zilverdraad door anodische aantasting te verwijderen strandde eveneens op de gasontwikkeling in de kapillair. Ten einde de bij het oplossen van het zilver zich ontwikkelende gassen gelegenheid te geven te ontwijken, vervingen wij daarop den zilverdraad door een zilveren kapillair van 0.4 mm diameter en 0.1 mm wanddikte, welke uit een zilveren buisje getrokken was, hetgeen evenmin resultaat had, daar het stollende *AgBr* de zilveren kapillair in elkaar drukte. Aangezien wij hadden opgemerkt dat een door *AgBr* omhulde zilverdraad na 5 etmalen in kokend salpeterzuur te hebben doorgebracht, plaatselijk begon los te laten — wat wij aan een oppervlakkige aantasting van het zilver door diffundeerend salpeterzuur toeschreven — trachtten wij ons doel te bereiken door de zilverkern van te voren met zilverperoxyde te bedekken, hetgeen bereikt werd door ze bloot te stellen aan de inwerking van een zuurstof-ozon-mengsel. De werkwijze had geen succes. Evenmin gaf het gebruik van galvanisch verzilverde platinakernen resultaat.

Tenslotte slaagden wij op de volgende wijze. Een staaldraad van 0.4 mm diameter werd langs galvanischen weg verzilverd, totdat hij met een 0.02 mm dikke zilverlaag was bedekt. Om dezen draad werd een *AgBr*staaf gegoten. Het bleek nu dat het mogelijk was door langzaam toenemenden trek (tot plm. 80 KG per mm²) den staaldraad uit de *AgBr*staaf te verwijderen, waarbij de zilvermantel in zijn geheel in de kapillair achterbleef en door koken met geconcentreerd salpeterzuur s.g. 1.3 gedurende 24 uur gemakkelijk te verwijderen was. Hierna werd de staafkapillair gedurende 24 uur met continu ververscht, heet, dubbelgedestilleerd water uitgewassen.

Bij het onderzoek van het inwendige oppervlak van zulk een kapillair bleek echter dat de wand niet de helder groengele tint van het gesmolten *AgBr* vertoonde, doch eenigszins roodachtig gekleurd was, hetgeen het vermoeden deed rijzen dat we hier te maken hadden met een kolloide verdeling van zilver in zilverbromide, ontstaan door de aanraking van gesmolten *AgBr* met den zilveren mantel van den staaldraad, hetgeen we later konden bevestigen. Deze onzuivere laag moest dus verwijderd worden, wat geschiedde

door de kapillair te doorstroomen met een warme cyaankalioplossing (2 % KCN). Hierna werd opnieuw met water gewasschen en, met het oog op de mogelijkheid dat het inwendige oppervlak met $AgCN$ of een derivaat daarvan, was verontreinigd, dit behandeld met een verdunde HBr -oplossing. Het oplosbaarheidsproduct van $AgBr$ is zooveel lager dan dat van $AgCN$ dat, mede door de groote overmaat Br -ionen verwacht mag worden dat een oppervlakkig spoor van CN -verbindingen door deze bewerking in zilverbromide wordt omgezet. Tenslotte werd de $AgBr$ -staaf op de draaibank van konische einden voorzien die nauwkeurig in de gebezigde normaal-slijpstukken O (fig. 2) pasten en het geheel langdurig met warm, dubbelgedestilleerd water gereinigd.

Volgens de hier beschreven methode is het mogelijk enkelvoudige kapillairen te maken van $AgBr$ en $AgCl$. Met AgJ slaagt men hier niet in, omdat een gietstuk, uit deze verbinding gemaakt, binnen enkele minuten na stolling dermate bros wordt, dat het zich onder geringen druk laat verpulveren.

NAPHTHALINE-KAPILLAIREN

De constructie van kapillairen uit naphthaline leverde menige moeilijkheid op, voornamelijk ten gevolge van de geringe vastheid van deze verbinding. Het bleek noodig een naphthalinestaaf tegen breuk te beschermen door ze in een glazen buis aan te brengen. Wij maakten daartoe gebruik van buizen van 11 cm lengte en een inwendigen diameter van 4 mm, die aan beide zijden van normaal-slijpstukken waren voorzien. In zulk een buis werd een staaldraad gespannen van 0.3 of 0.4 mm dikte en de overblijvende ruimte volgegoten met gesmolten naphthaline. De staaldraad was van te voren zorgvuldig gereinigd en werd door trekken uit de buis verwijderd. Eerst nadat de staaldraad driemaal door een naphthalinestaaf getrokken was, beschouwden we ze als voldoende gereinigd voor een definitief gietstuk.

Om de hechting van de naphthaline aan den glaswand te verbeteren werden de glazen buizen van te voren met een verdunde vloeizuuroplossing geëetst. De groote oplosbaarheid van naphthaline in water (0.03 gr/L bij 25° C) maakte het noodig de kapillairen herhaaldelijk door nieuwe te vervangen.

PARAFFINE-KAPILLAIREN

De vervaardiging hiervan geschiedde geheel overeenkomstig hetgeen bij naphthaline is medegedeeld.

KWARTS-KAPILLAIREN.

Zooals reeds beschreven bezigden wij oorspronkelijk kwarts-kapillairen in U-vorm. Daar het lumen hiervan zeer onregelmatig was, vervingen wij ze later door staafkapillairen van 11 cm lengte en 0.4 mm diameter. Het lumen van deze laatste, die eveneens van normaalslijpstukken waren voorzien om een snelle verwisseling mogelijk te maken, was aanzienlijk regelmatiger dan dat van de U-vormige.

„SOL” KAPILLAIREN.

In den loop van het onderzoek bleek de wenschelijkheid *S.P.* te meten aan *AgBr* in zeer fijnen verdeelingsgraad. Wij trachtten dit te bereiken door een Jenaglas-kapillair van 0.4 mm diameter inwendig te bedekken met een laag van een vaseline-paraffine mengsel (2 vaseline, 1 paraffine) en deze bij een temperatuur van 35° tot 40° C in aanraking te brengen met een positief of negatief geladen *AgBr*-sol, dat reeds sporen van uitvlokking vertoonde. Door deze bewerking hechtte zich een dunne laag fijn verdeeld, wit *AgBr* aan de vaseline en het lukte ons in enkele gevallen een wandbekleding te realiseeren die de eigenschappen van een *AgBr* wand vertoonde.

B – DIAFRAGMAS.

De constructie van een enkelvoudige kapillair mislukte bij vele stoffen door omstandigheden van mechanischen en chemischen aard en om dergelijke stoffen toch in het *S.P.* onderzoek te kunnen betrekken was het noodig er diafragmas van te vervaardigen. Een poging om hier de door Briggs¹⁾ bij zijn ζ -bepalingen aan cellulose gebezigde cel te gebruiken had geen succes. Briggs' opstelling, die zeer goede resultaten geeft bij veerkrachtige materialen als cellulose, is onbruikbaar bij poedervormige stoffen. Bovendien bleek ons uit oriënteerende proeven dat het, om een snelle instelling op eindwaarde te verkrijgen, van belang was, dat de lengte van het dia-

1) David Briggs, J. Phys. Chem. 32, 666, (1928).

fragma den diameter belangrijk overtrof. Daarom construeerden wij een stroomingspotentialcel van hierbij afgebeelden vorm (fig. 3)

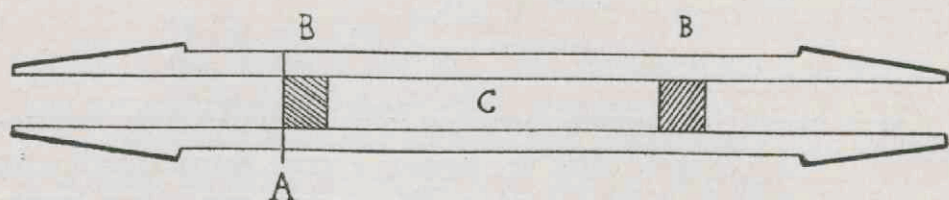


Fig. 3 Diafragmabuis voor poedervormige stoffen

In een Jenaglasen of pyrexglasen buis van 11 cm lengte en 4 tot 5 mm diameter is bij A een platinadraad aangebracht die als steundraad bedoeld is, doch ook als elektrode gebezigd kan worden. Op dezen draad bevindt zich een losse prop A van platinagaas, dat per cm^2 3600 mazen heeft (fabrikaat Heraeus-Hanau). Daarop volgt een kolom van het te onderzoeken materiaal, naar omstandigheden 4 tot 6 cm lang, welke wederom met een prop platinagaas B is afgesloten. Met deze constructie is het mogelijk aan elke willekeurige stof stroomingspotentialbepalingen te verrichten, zij het dan dat de reproduceerbaarheid der cijfers achter staat bij die, welke met een enkelvoudige kapillair bepaald worden. De constructie heeft het groote voordeel dat geen substraat noodig is om de kolom materiaal op haar plaats te houden. Zelfs zeer fijnkorrelige stoffen als Ag_2O konden wij op deze wijze onderzoeken onder een druk van bijna 1 atmosfeer.

De stroomingsweerstand van de platina-proppen was gering, hoogstens 3 % der totaalwaarde, zoodat het drukverval in de meetbuis voor het overgrootste deel aan het te onderzoeken materiaal ten goede kwam. Een bezwaar tegen bovenaangegeven constructie is dat ook de binnenwand van de glazen buis zelf een rol speelt bij het tot stand komen van de *S.P.* Dat deze invloed nooit van overheerschende beteekenis kan zijn, volgt onmiddellijk hieruit dat steeds de resulterende *S.P.*, wat het teeken betreft afhangt van het materiaal en nooit van den glaswand. Zooals wij bij de bespreking van onze resultaten aan AgBr zullen afleiden, kan bij een normaal functionneerend diafragma van geen afwijking van beteekenis door den invloed van den glaswand sprake zijn. Een ander bezwaar is dat een dergelijk diafragma moeilijk is uit te wasschen, omdat

steeds door verschuiving van korrels vacuolen zich aan uitwassching onttrekken. Een en ander samenvattende kunnen wij dus zeggen dat aan metingen met diafragmas verricht, slechts relatieve waarde kan worden toegekend. Wij pasten de beschreven diafragmaconstructie toe bij $AgBr$, $AgCl$, AgJ , Ag_2S , Ag_2O , TlJ , Al_2O_3 , Fe_2O_3 en silicagel.

ALGEMEENE OPMERKINGEN BETREFFENDE DE KAPILLAIKEN.

Aangezien de formule van Helmholtz, volgens welke wij de ζ potentiaal berekenden, vooropstelt dat de strooming in de kapillair de wet van Poiseuille volgt, dienen wij ons dus van de juistheid hiervan te vergewissen. Het eenvoudigst geschiedt dit door gebruik te maken van de door Grüneisen ¹⁾ afgeleide betrekking tusschen de stroomsnelheid in de kapillair en de toegelaten procentueele afwijking van de wet van Poiseuille. Uitgaande van het werk van Grüneisen vond Van der Willigen ²⁾ dat een kapillair van 0.0467 cm diameter en 19.3 cm lengte bij een hydrostatischen druk van 40 cm Hg bij 18° C afwijkingen van Poiseuille's wet vertoonde, kleiner dan 1 %. Het meerendeel van de door ons gebezigde kapillairen was weliswaar korter, doch ook belangrijk nauwer (0.4 mm en 0.3 mm) en voldeed dus zeker aan den eisch, dat de afwijkingen 1 % niet overtroffen. Met onze $AgBr$ -kapillairen was de toestand anders. De $AgBr$ -op-glas-kapillairen waren zeer onregelmatig van diameter. Eveneens was dit het geval met de $AgBr$ -staafkapillairen en de oude U-vormige kwartskapillairen, alsmede met de naphthaline-kapillairen, welker diameter tijdens de metingen voortdurend door oplossing van het wandmateriaal toenam. Teneinde te verhinderen dat de afwijkingen van de wet van Poiseuille het karakter van de ζ/c kurven zouden beïnvloeden, droegen wij daarom steeds zorg metingen, welke onderling vergeleken moesten worden, bij éénzelfde druk uit te voeren. Dat wij de naphthaline-kapillairen voortdurend ververschten deelden wij reeds mede.

Wat de metingen aan de diafragmas betreft, daarbij volstonden wij met de bepaling van E . Gezien de oncontroleerbare afwijkingen, waaraan het geleidingsvermogen van het diafragma (en in mindere mate E) onderhevig was, lieten wij een bepaling van K achter-

1) Grüneisen, *Wissensch. Abh. der Phys. Techn. Reichsanst.* 4, 151 (1905).

2) P. C. van der Willigen, *Diss. Utrecht* 1927, 19.

wege en onthielden er ons dus van ζ een numerieke waarde toe te kennen.

Groote zorg besteedden wij aan de isolatie der kapillairen. Alle kapillairen en diafragmas waren uitwendig met een dunne laag zorgvuldig gereinigde paraffine bedekt, terwijl bij vochtig weer de metingen plaats vonden in een licht verwarmden luchtstroom. Bij metingen met zeer moeilijk geleidende vloeistoffen (oplossingen ter sterkte van 0—10 mikromolen) lieten wij gedroogde lucht langs de *S.P.*-batterij circuleeren.

Bij het gebruik van kapillairen die van een slijpstuk waren voorzien, werd, als de dichting op zichzelf niet voldoende was, het slijpstuk over een kleine breedte met een mengsel paraffine-vaseline (1 : 2) ingesmeerd. Nauwlettend werd toegezien dat geen spoor hiervan in de kapillair geraakte. Het dichtingsvet was van te voren tien maal uitgekookt met dubbelgedestilleerd water.

REINIGING DER KAPILLAIREN

Glazen en kwarts-kapillairen reinigden wij van te voren met kaliumbichromaat-zwavelzuur en wuschen daarna langen tijd met warm dubbelgedestilleerd water. Op dezelfde wijze handelden wij met de glazen mantels der naphthaline- en paraffine-kapillairen alsmede met de diafragmabuizen. De overige kapillairen en de diafragmas werden langdurig met meetvloeistof doorstroomd en onmiddellijk voor de meting van verse oplossing voorzien.

TECHNIEK DER STROOMINGSPOTENTIALMETINGEN.

Het te meten potentiaalverschil, dat zich aan de einden van de kapillair *C* (fig. 2) instelt, verschilt numeriek niet meetbaar van dat tusschen de elektroden daar weerstand en stroomsnelheid in de wijde buisgedeelten *PO* klein zijn vergeleken bij die in *C*. Deze *S.P.* wordt aangelegd aan het buitenrooster van een Philips *A* 141 tetrode *M* en in denzelfden roosterkring wordt met behulp van een potentiometer *P*₂ een tegengesteld potentiaalverschil aangebracht, zóó dat de plaatstroom van de lamp niet verandert. Om dit te kunnen konstateeren is het potentiaalverschil, dat de plaatstroom veroorzaakt aan de klemmen van den Leeds- en Northrup-galvanometer *Q*, opgeheven door een tegengesteld potentiaalverschil, dat met behulp van den weerstand *J* en den accumulator *L*

wordt ingesteld. Bij konstanten plaatstroom vertoont de galvanometer geen uitslag; bij verandering van de roosterpotentiaal wijst hij een potentiaalverschil aan. De potentiometer P_2 wordt nu zoo lang gevarieerd totdat de galvanometer wederom stroomloos is. In dat geval is de waarde en het teeken van de *S.P.* af te lezen aan den stand van dezen potentiometer, die met behulp van het Cadmiumnormaalelement *W* geijkt werd.

De meting zou op deze wijze al zeer eenvoudig zijn, als de enorme weerstand van de *S.P.* batterij geen moeilijkheden veroorzaakte. Bij de tetrodelamp treedt er namelijk een roosterstroom op; heeft bijv. het buitenrooster een positieve lading t.o.v. den gloeidraad, dan slaan er electronen uit de ruimtelading rond de kathode op het rooster neer en veroorzaken een negatieven electronenstroom van buitenrooster naar gloeidraad. Dit heeft tot gevolg, dat als in den genoemden roosterkring groote weerstanden aanwezig zijn, daar vrij belangrijke potentiaalverschillen zullen optreden, die als aangelegde roosterspanningen den plaatstroom beïnvloeden. Bij een gegeven buitenroosterstroomsterkte en een gegeven uitwendigen weerstand vertegenwoordigen zij een bepaalde *EMK*, waarmee bij de meting moet worden rekening gehouden. Om deze complicatie te elimineeren zou men dus het rooster een groote negatieve voorspanning moeten geven, hetgeen neer komt op het bezigen van een kleinen plaatstroom, wat ongunstig is voor de voltgevoeligheid van het rooster, omdat de steilheid van de karakteristiek in dit gebied gering is.

Een tweede effect komt ons hierbij te hulp. Hauser, Jäger en Vahle¹⁾ hadden reeds in 1922 geconstateerd dat de roosterstroom ook positief kan zijn. De lamp is namelijk nooit geheel luchtledig en geringe gasresten zullen aanleiding geven tot de vorming van positieve ionen, tengevolge van stootionisatie. Deze gasionen slaan op het buitenrooster neer als dit negatief geladen is en er zal dus over het algemeen een rooster-potentiaal aan te wijzen zijn, waarbij beide stroomsterkten elkaar opheffen.

Al onze metingen werden bij dit roosterstroomnulpunt uitgevoerd. De ligging ervan laat zich het eenvoudigst bepalen door bij een bepaalde buitenroosterspanning na te gaan, hoe de plaatstroom verandert, wanneer een potentiaalvrije weerstand in den buiten-

1) Hauser, Jäger en Vahle, Wiss. Veröff. Siemens Konz. II 325, 1922; III, 177 (1922).

roosterkring wordt opgenomen. Wij bezigden hiertoe silietweerstand van plm. 10^8 Ohm en regelden de voorgeschakelde rooster-spanning met behulp van den potentiometer P_1 zóó, dat inschakeling in den roosterkring van 10^8 Ohm geen invloed had op den plaatstroom. In dat geval heeft men het roosterstroomnulpunt bereikt. De silietweerstand werden in kwik kortgesloten bewaard en regelmatig op eigen potentiaal onderzocht.,

Een tweede moeilijkheid vormde de eigen potentiaal der elektroden R . Steeds konden wij een *EMK* tusschen deze aantoonen, niettegenstaande ze kortgesloten bewaard werden. Wij bevrijdden ons van deze moeilijkheid doordat wij steeds onze metingen herhaalden bij omgekeerde stroomrichting in de kapillair. Een elektrodepotentiaal, die zich in het eene geval bij de stroomingspotentiaal sommeert, wordt bij teruggaande strooming, dus omgekeerde *S.P.*, ervan afgetrokken. De halve som der beide resulterende potentialen (in gelijken zin gerekend) is dus de gezochte *S.P.* Hierbij is verondersteld, dat de numerieke waarde van de *S.P.* aan een onveranderlijke kapillair niet afhangt van de richting van den stroom. Wij konden ons regelmatig door de bepaling van het elektrodepotentiaalverschil der batterij ervan overtuigen, dat deze veronderstelling juist is. In den loop van het onderzoek stelden wij ons de vraag, of het inderdaad noodzakelijk was dat het meetsysteem, tijdens de metingen op het nulpunt van roosterstroom was ingesteld. Immers, evenals het elektrode-potentiaalverschil uit de metingen te elimineeren is door bij wisselende stroomrichting te meten, zoo zou dit ook voor de roosterstroompotentiaal het geval moeten zijn. Het bleek ons dat, als de roostervoorspanning belangrijk van de nulpuntswaarde afweek, de *S.P.* waarden te laag uitvielen. Wij meenen, dat de oorzaak van dit verschijnsel zal blijken samen te hangen met de omstandigheid dat een stroom door de kapillair vloeit. Wij hebben het niet nader onderzocht en mogen met de vermelding er van volstaan ¹⁾.

DE AFSCHERMING DER APPARATUUR

Reeds Janssen had de noodzakelijkheid ingezien het meetsysteem

1) Gösta Köhler, Z. Physikal. Chem. A 157, 113 (1931), konstateerde een analoog verschijnsel bij zijn elektrosmotische metingen. Mogelijk spelen in ons geval ook polarisatie-effecten aan de elektroden eenige rol.

tegen elektromagnetische storingen, in hoofdzaak afkomstig van in de kelders van het Van 't Hoff-Laboratorium aanwezige Röntgeninstallaties, af te schermen en bracht den roosterkring der tetrode onder in een blikken kast. Deze afscherming was echter onvoldoende en bij de constructie van onze apparaten lieten wij de geheele opstelling inbouwen in een blikken huis van $2\frac{1}{2} \times 3\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2}$ meter, dat op verschillende plaatsen geaard was. De intensiteit der storingen verminderde hierdoor tot op plm. 10 %, doch was ook thans nog zeer hinderlijk. Tenslotte bleek een kleine verbetering, aangebracht aan een der Röntgeninstallaties de storingen op te heffen.

METING VAN HET GELEIDINGSVERMOGEN.

Wij voerden de bepaling van het geleidingsvermogen K uit volgens de door Janssen ¹⁾ beschreven methode, bij 25° C. De wisselstroombron bestond uit een systeem van twee hoogfrequent-generatoren, welker frequentie afzonderlijk regelbaar was en op een konstant verschil van ca 1 KHz werd ingesteld. Door koppeling van beide systemen werd een laagfrequente trilling verkregen, die via een uitgangstransformator aan een brug volgens Wheatstone-Giebe werd toegevoerd. In deze brug dienden twee weerstanden van 50.000 Ω uit karmadraad vervaardigd, als vergelijkweerstand. Het weerstandvat bestond uit een door ons geconstrueerde cel, waarin 2 platinaplaten van 15×45 mm op een afstand van 2 mm van elkaar waren aangebracht op een glazen steunraam, dat in een cylindervormig vat was bevestigd. De te onderzoeken vloeistof werd aan de beneden zijde ingevoerd, terwijl aan de bovenzijde zich een opening bevond, waardoor de lucht kon ontwijken. Voor elke meting werd het vat met koolzuurvrije stikstof gevuld. Als meetweerstand gebruikten wij oorspronkelijk een door ons uit karmadraad vervaardigde capaciteitsvrije weerstandsbank. De weerstanden waren echter zeer weinig stabiel, zoodat het noodig was ze voor en na elke meting te ijken. We vervingen ze door een „kurbel”weerstand van 100.000 Ω . Ten einde de waarneming van het geluidsminimum te verbeteren, versterkten wij de uit de brug komende trillingen twee maal laagfrequent, alvorens ze aan de telefoon toe te voeren. Bij metingen met oplossingen van 0.001 N en hoger bezigden wij als regel een inductorium volgens Ruhmkorff en lieten laagfrequent-

1) L. W. Janssen, Chem. Weekbl. 28, 242 (1931); Diss. Utrecht 1933.

versterking van het minimum achterwege. De ijking van de gebezigde weerstandsvaten voerden wij uit met een koolzuurvrije *KCl*-oplossing van 0.001 *N* en controleerden daarop de gevonden weerstandscapaciteiten met oplossingen, waarvan wij het geleidingsvermogen in een ander weerstandsvat, dat afzonderlijk geijkt was, bepaald hadden.

HET TIJDEFFEKT.

De stroomingspotentialwaarde E , gemeten aan eenzelfde kapillair in aanraking met eenzelfde vloeistof, bij konstante condities van temperatuur en druk, is allermintst een onveranderlijke grootheid, doch varieert aanzienlijk met den tijd.

Verschillende onderzoeken zijn in den loop der jaren over dit tijdeffekt uitgevoerd. Reeds in 1911 ging Grumbach ¹⁾ de ladingsverandering na van een glaswand, die in aanraking was met een millimolaire kaliumchloride oplossing. Later publiceerden Lachs en Kronman ²⁾ hun metingen van het tijdeffekt bij een kwartswand.

Hun conclusies, dat de door hen gevonden daling van $\frac{E}{P}$ met den tijd een gevolg van een zwelling van den wand zou voorstellen, is aan menige bedenking onderhevig, daar zij zich niet voldoende van de zuiverheid van hun oplossingen overtuigd hebben.

Het lag niet op onzen weg een uitgebreide studie van dit verschijnsel te maken. Echter speelt het effect een zoo belangrijke rol, dat men er noodzakelijkerwijze rekening mee moet houden, wil men niet tot geheel foutieve resultaten komen.

In tegenstelling met Lachs en Kronman vonden wij een toename van $\frac{E}{P}$ met den tijd, behalve wanneer ζ positief is; alsdan ³⁾ treedt een sterke vermindering van E op, die steeds in een teekenumkeering eindigt en dus met een toename in negatieve richting overeenkomt.

Metingen aan een kapillair van Jenaglas 59 III met een 100 mikromolaire *KBr*-oplossing toonden de volgende veranderingen

1) Grumbach, Ann. de Chim. et de Phys. (8), 24, 433 (1911).

2) H. Lachs en J. Kronman, Bull. de l'Ac. Polon., A, 289 (1925).

3) Zie Hoofdstuk IV.

van E met den tijd (E in willekeurige potentiometer-eenheden; tijds interval tusschen 2 metingen ongeveer 15 minuten): 1815, 1816, 1819, 1821, 1825, 1830, 1834, 1838, 1842, 2 uren rust, 1875, 1895, 1893, 1892, 1885, 1886, 1886.

Er is dus een vlak maximum bij 1895, dat we als seriemaximum zullen aanduiden, waarna spoedig een konstante eindwaarde 1886 volgt.

Hierbij dient het volgende te worden opgemerkt. Steeds kozen wij de topwaarde als definitief cijfer, omdat de ervaring leert, dat deze beter reproduceerbaar is dan de konstante eindwaarde, die gewoonlijk tamelijk lang uitblijft en soms pas na 60—70 metingen bereikt wordt.

Verder laat zich uit de gegeven cijferreeks afleiden, dat in het geval KBr -aan-glas de toename van E tijdens een korte rust-periode met nagenoeg onveranderde snelheid voortschrijdt.

Dit is echter geenszins regel; in het bijzonder treedt bij kristallijne wanden een ander verschijnsel op. Gewoonlijk zijn de veranderingen tijdens het doorstroomen van de kapillair veel grooter dan wanneer de vloeistof in rust is. Gedurende een meting van een uur neemt de $S.P.$ dikwijls meer toe dan in een heele week bij rustende vloeistof en vooral bij omkeering van den vloeistofstroom treden sprongsgewijze veranderingen in de $S.P.$ op.

Naast dit tijdeffekt doet zich een tweede verschijnsel voor, dat het geheel nog meer compliceert. Volgt men de verandering van E met den tijd en laat daarna de vloeistof tot rust komen, dan is na een langere rustperiode — bijv. 24 uur — E weer gestegen en vertoont in den loop van een nieuwe, aaneengesloten serie metingen een nieuw maximum, dat hooger ligt dan het vorige. Fig. 4 geeft dit effect weer bij kwarts met een 3 millimolaire KCl -oplossing.

Als ordinaat is afgezet E in millivolts bij een druk van 42.40 cm Hg ; als abscis het rangnummer der achtereenvolgende metingen. Tusschen de afzonderlijke metingen ligt ca 15 minuten tijdverschil.

Kurve I geeft de toename van E in het eerste halfuur na vulling weer. E stijgt aanvankelijk zeer sterk.

Kurve II, 2×24 uur later, vertoont reeds het normale type: een vlak maximum.

Kurve III, wederom 24 uur later opgenomen, idem.

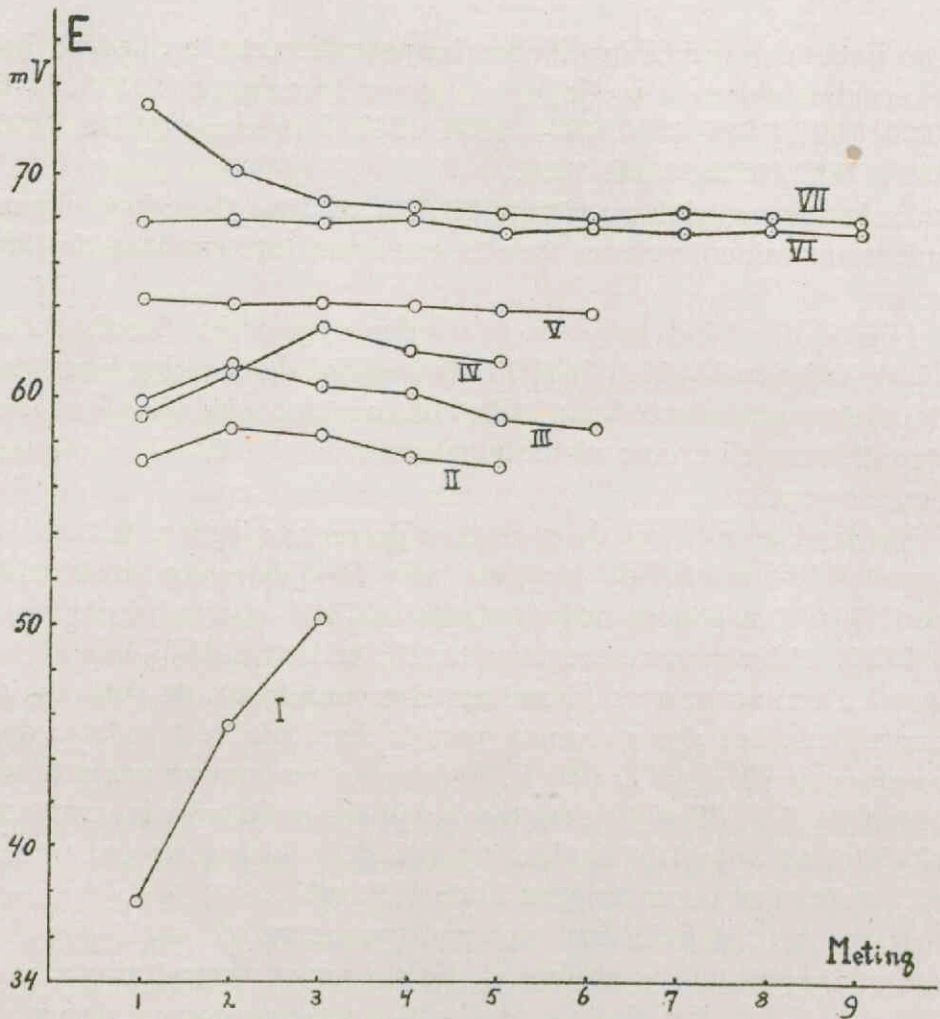


Fig. 4. De verandering van E met den tijd bij 3 millimol KCl/L aan kwarts.

Kurve IV, wederom 3×24 uur later opgenomen, idem.

Kurve V, nogmaals 24 uur later opgenomen, wekt den indruk dat E , thans konstant geworden, niet meer veranderen zal; het maximum is verdwenen; echter toont

Kurve VI dat, wederom 24 uur later, E opnieuw is toegenomen en ook thans volkomen konstant blijft.

Kurve VII eindelijk, laat zien dat bij kurve VI inderdaad het tijdstip bereikt was, waarop maximum en konstante eindwaarde samenvielen.

Dit punt wordt bij kwarts 9 dagen na vulling bereikt, bij andere stoffen zooals paraffine, naphthaline waarschijnlijk veel later.

Aangezien wij steeds zooveel mogelijk een ζ/c kurve aan één enkele kapillair wilden bepalen, moesten we eensdeels den voor een punt van de kurve beschikbaren tijd tot 3 of 4 dagen beperken, aan den anderen kant het aantal te bepalen punten niet boven het strikt noodige uitbreiden. Het tijdsverschil tusschen begin en einde van een kurve wordt anders te groot, wat het gevaar oplevert, dat intusschen in het materiaal zelf opgetreden veranderingen zich storend doen gelden ¹⁾. Slechts in uitzonderingsgevallen besteedden we een week aan een punt van een kurve. Het tijdsverschil tusschen begin en einde van een kurve is bij onze metingen over het algemeen niet grooter dan 4 weken.

TIJDEFFEKT EN REPRODUCEERBAARHEID DER METINGEN.

Aan het tijdeffekt is het te wijten, dat de reproduceerbaarheid der *S.P.*-metingen gering is en over het algemeen de 3 % niet overtreft. Slechts in enkele gevallen, bij gunstige concentraties kan deze tot 1 % stijgen. Het tijdeffekt van de *S.P.* bepaalt dus in elk bijzonder geval de grens der te bereiken nauwkeurigheid. De apparatuur, op zich zelf genomen, stelt ons tot een veel grooter nauwkeurigheid in staat, die zeker honderdmaal grooter is dan de onzekerheid, welke de variabiliteit van het verschijnsel zelf veroorzaakt. Met geringe moeite zou ze nog verhoogd kunnen worden, wat voor het onderzoek natuurlijk geen zin heeft.

De installatie tot meting van het geleidingsvermogen stelde ons in staat den weerstand van oplossingen te bepalen met een nauwkeurigheid die, al naar de mate van de verdunning, varieerde van 0.05 tot 0.3 %. De hierbij gemaakte fouten blijven dus, ook in het ongunstigste geval, onder de variaties die aan de *S.P.* eigen zijn, zoodat de nauwkeurigheid van een ζ -meting geheel van de mate van accuratesse, waarmee *E* vastgelegd kan worden, afhankelijk is.

1) Aan een dergelijke verandering is zonder twijfel het convexe begin van de kurve uit fig. 9 te wijten. Tijdens de metingen nam de adsorptie van $AgNO_3$ blijkbaar nog af.

HOOFDSTUK 3

Inleidende metingen

Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,
Das wagen wir verständig zu probieren,
Und was sie sonst organisieren liesz,
Das lassen wir kristallisieren.

Goethe, Faust II, Laboratorium.

A - DE ζ/c FUNCTIE KBr AAN $AgBr$ EN JENAGLAS 59III.

Op de eerste plaats wilden wij nagaan, hoe de dubbellaag-potentiaal aan $AgBr$ veranderde met oplossingen van KBr van verschillende concentratie en deze metingen vergelijken met die aan glas. Immers, het was te verwachten dat deze materialen uitgesproken verschillen ten opzichte van de adsorbeerbaarheid van het Br -ion zouden vertoonen, wat zijn invloed op de ζ -potential moet doen gevoelen.

Wij vonden aan Jenaglas de volgende waarden:

TABEL 1

KBr aan Jenaglas 59III; $t = 18^\circ - 18.5^\circ C$; $P = 21.12 \text{ cm Hg}$

mikromolen KBr/L	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohm^{-1}	ζ in milli volts
12	12.88	2.119	— 145.0
30	5.94	4.883	— 154.2
50	3.38	7.859	— 141.2
100	1.66	15.22	— 134.0
300	0.540	43.86	— 126.0

De kurve vertoont een zeer normaal verloop met een topwaarde

van 154 millivolt bij 30 mikromol KBr , in overeenstemming met de metingen van Van der Willigen ¹⁾ betreffende de ζ/c functie van KCl aan Jenaglas 59III.

Daarnaast bepaalden wij dezelfde functie aan een glaskapillair, die inwendig met gesmolten $AgBr$ was bedekt, zooals beschreven in de paragraaf „kapillairen”. De bedekking was verre van regelmatig, daar het onmogelijk was het $AgBr$ over de geheele lengte van de kapillair op hetzelfde oogenblik tot stolling te brengen. Deze bewerking moest bovendien, om uitzakken te voorkomen, snel geschieden. Onder het mikroskoop bezien vertoonde de $AgBr$ laag wel een onregelmatige structuur, echter konden wij er geen plaatsen in ontdekken, die niet met zilverbromide bedekt waren. Metingen aan deze kapillair leverden de volgende cijfers:

TABEL 2

KBr aan $AgBr$ -op-glas; $t = ca\ 18^\circ C$; $P = 21 \cdot 12\ cm\ Hg$

mikromolen KBr/L	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohm^{-1}	ζ in milli volts
12	10.50	2.119	— 118.2
30	5.39	4.883	— 139.8
50	3.43	7.859	— 143.4
100	1.75	15.10	— 140.4
300	0.471	43.86	— 109.7

In figuur 5 zijn beide ζ/c functies uitgezet.

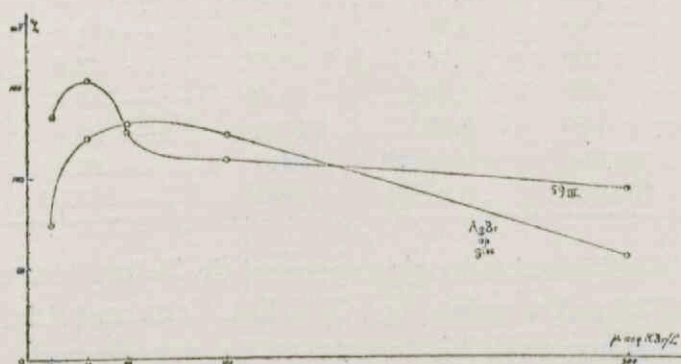


Fig. 5. De ζ/c functie KBr aan Jenaglas 59III en aan $AgBr$ -op-glas.

1) P. C. v. d. Willigen, Diss. Utrecht, 1927, 35.

Ook KBr aan $AgBr$ -op-glas vertoont dus een maximum, dat bij 50 mikromolen KBr ligt, terwijl het maximum zeer vlak is. De $AgBr$ kurve is van het type, dat we bij onze verdere metingen herhaaldelijk zullen aantreffen: In het gebied der lage concentraties een sterke stijging der ζ , gevolgd door een vrij vlak maximum, waarna de kurve langzaam daalt.

B - DE ζ/c FUNCTIE $AgNO_3$ AAN $AgBr$ EN JENAGLAS 59III.

Als tegenhanger van den invloed van kaliumbromide was het thans interessant na te gaan, hoe $AgBr$ en glas zich gedragen met $AgNO_3$ -oplossingen. Wat $AgBr$ betreft hier was a priori te verwachten, dat wij hier bij een betrekkelijk lage $AgNO_3$ concentratie een omlading naar een positieve ζ zouden vinden, zooals uit de ervaring aan zilverhalogenidesolen en tevens uit de elektrosmotische proeven van Labes ¹⁾ duidelijk was. Labes toch vond bij AgJ en $AgCl$ een ladingsnulpunt.

Aan glas vonden wij de volgende cijfers:

TABEL 3

$AgNO_3$ aan Jenaglas 59III; $t = 18^\circ - 20^\circ C$; $P = 21.12$ cm Hg.

mikromolen $AgNO_3/L$	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohm $^{-1}$	ζ in milli volts
3	28.6	0.70	— 107(?)
10	12.01	1.967	— 125.6
20	7.76	3.204	— 132.0
50	3.51	7.040	— 131.2
100	1.74	13.72	— 126.8
300	0.564	39.60	— 118.9
1000	0.152	127.8	— 103.5
10.000	0.00927	1244	— 61.3
100.000	0.00139	10550	— 28(?)

Evenals in het geval KBr -glas vertoont de ζ/c kromme een maximum dat bij 30 mikromolen $AgNO_3/L$ ligt. Zelfs met 0.1 N $AgNO_3$ is het Jenaglas nog duidelijk negatief en het geheele verloop van de proef maakt het waarschijnlijk, dat de ζ ook bij hogere concentraties, waar metingen niet meer mogelijk zijn met kapillairen van

1) R. Labes, Z. Physikal. Chem., 116, 1 (1925).

de door ons gebezigde afmetingen, niet positief worden zal. De ζ -waarden voor 3 en 100.000 mikromolen $AgNO_3$ zijn dubieus.

De metingen aan $AgBr$ -op-glas leverden een verrassing op. De cijfers hiervoor luiden als volgt:

TABEL 4

$AgNO_3$ aan $AgBr$ -op-glas; $t = ca\ 18^\circ C$; $P = 21.12\ cm\ Hg$

mikromolen $AgNO_3/L$	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohm^{-1}	ζ in milli volts
3	21.8	0.70	— 81(?)
10	8.89	1.967	— 92.9
20	5.39	3.20	— 91.7
50	2.61	7.04	— 97.6
100	1.24	13.72	— 90.7
300	0.500	39.60	— 83.5
1000	0.0894	127.8	— 60.7
10.000	0.00556	1244	— 36.8
100.000	0.00056	10550	— 11(?)

In tegenstelling met de verwachting blijkt van een omkeering der lading geen sprake te zijn. De kurve vertoont daarentegen een negatief maximum. Voorbij dit maximum neemt ζ zeer langzaam af en is bij 100.000 mikromolen, de grens van de meetbaarheid, nog steeds negatief. Niets wijst erop dat deze omlading bij hogere $AgNO_3$ concentraties alsnog plaats zal hebben.

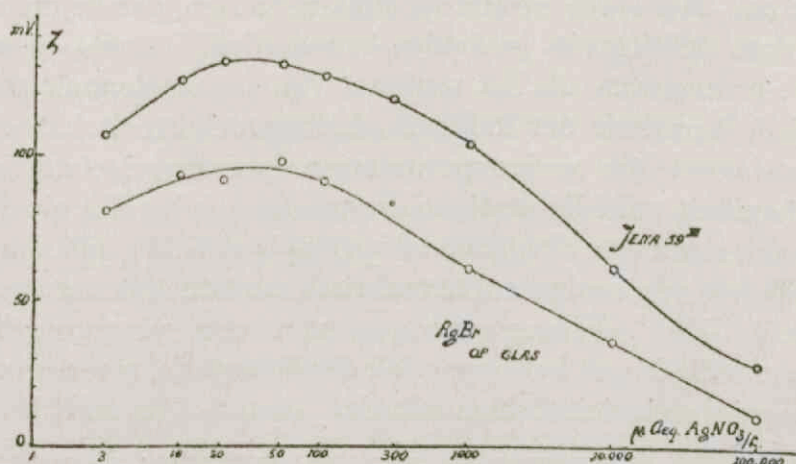


Fig. 6. De ζ/c functie $AgNO_3$ aan Jenaglas 59III en aan $AgBr$ -op-glas. (Abscis = $\log C$.)

Dit paradoxaal gedrag van het $AgBr$, in flagranten tegenspraak met de proeven van Labes, eischte dringend opheldering.

Oorspronkelijk meenden wij, dat de verklaring in twee richtingen gezocht zou kunnen worden. Wij wisten uit ervaring, dat de $AgBr$ -laag slecht op het glas hechtte en soms over kleine gedeelten losliet. Het was dus denkbaar, dat zulke „kale” plekken in den zilverbromidewand voor het afwijkend gedrag verantwoordelijk waren. Glas immers, dit volgt uit figuur 6, is zelfs met $0.1\ N\ AgNO_3$ niet positief om te laden en aangezien de kurve $AgNO_3$ aan $AgBr$ -opglas in haargeheeleverloop een herhaling met kleine ordinaat-waarde van de kurve $AgNO_3$ -Jenaglas 59III voorstelt, scheen deze veronderstelling een zekere waarschijnlijkheid te bezitten. Tegen deze opvatting is op te merken dat in dat geval een aanzienlijk deel van het oppervlak zonder $AgBr$ bedekking zou moeten zijn, wat zeker niet het geval was. Slechts hier en daar vertoonde de $AgBr$ -laag kleine spleetjes.

De tweede mogelijkheid was, dat de zilverbromide laag zich als een losse of nagenoeg losse buis in de glazen kapillair bevond, hetgeen in overeenstemming zou zijn met het feit, dat vast $AgBr$ een zeer veel kleiner volume inneemt dan de gesmolten fase. Aldus zou de kapillair dan uit twee afzonderlijke kanalen bestaan, waarvan een den glaswand als begrenzing had.

Beide kapillairen geven aanleiding tot de instelling van een $S.P.$ en hierbij zou dan de negatieve lading van den glaswand beslissend moeten zijn. Het is echter niet moeilijk in te zien, dat de oplossing ook in deze richting niet gevonden kan worden. Immers, men kan de $S.P.$ beschouwen als het resultaat van een stationnair proces, waarbij de translatie der dubbellaagladings elektriciteitshoeveelheden aanvoert, die wederom afvloeien door de vloeistofkolom, die de kapillair vult. De stationnaire toestand is bereikt als de geproduceerde lading en de afgevoerde per tijdseenheid gelijk zijn, wat bij kapillairen van eenige lengte praktisch onmiddellijk het geval is.

Daar nu het geleidingsvermogen van den vloeistofcylinder recht evenredig is met het oppervlak der doorsnede, moeten ook de aangevoerde elektriciteitshoeveelheden daarmee evenredig zijn, want bij eerste benadering is de $S.P.$ niet afhankelijk van den diameter van de kapillair. Aangezien nu een eventueele „buiten kapillair”, zoo ze ook bestond, toch in elk geval een doorsnede moet

hebben gehad, die slechts een fractie van die van de binnenkapillair kan geweest zijn, zou van een overheerschen van de negatieve lading van het glas alleen dan sprake kunnen zijn, als de negatieve ζ van den glaswand de positief veronderstelde ζ van het *AgBr* vele malen in grootte overtrof ¹⁾).

Alles te samen genomen was de waarschijnlijkheid, dat we hier met een verkapte positieve stroomingspotentiaal te maken hadden, niet groot, doch om den bestaanden twijfel op te heffen in deze voor het onderzoek zoo vitale kwestie, besloten we een kapillair te vervaardigen, waarvan met zekerheid vast zou staan, dat de wand enkel uit *AgBr* bestond. Hierover is in hoofdstuk 4 nader bericht.

C – METINGEN AAN KWARTS, NAPHTHALINE EN PARAFFINE.

De in de vorige paragraaf beschreven ervaringen, die wij bij den toenmaligen stand van het onderzoek nog aan technische onvolkomenheid der gebezigde *AgBr* kapillair konden toeschrijven, belletten ons intusschen de omladingsverschijnselen bij zilverhalogeniden met zilverionen quantitatief via de *S.P.* methode te volgen. Wij vermoedden echter toen reeds dat wij inderdaad met een niet-omlaadbaarheid van het gebezigde *AgBr* te maken hadden.

Onder den indruk van het feit dat de ζ/c kurven van *AgNO₃* aan glas en *AgBr* een geheel zelfde type hebben, stelden wij ons de vraag als twee zoo totaal verschillende materialen als het amorphe Jenaglas 59III en het uitgesproken regulair kristallijne *AgBr* geheel overeenkomstige ζ/c kurven vertoonen, welk beeld dan andere stoffen laten zien.

Om een eenigszins algemeen overzicht te verkrijgen, kozen wij een aantal verbindingen voor een uitgebreider onderzoek. De keuze hiervan is niet eenvoudig, daar ze moeten voldoen aan verschillende eischen, bijv. 1° niet-geleiders voor electriciteit zijn; 2° niet in water oplosbaar zijn, noch hydrolyse vertoonen; 3° niet chemisch aangetast worden door te bezigen oplossingen; 4° zulke eigenschappen bezitten, dat er waterdichte, enkelvoudige kapillairen uit te vervaardigen zijn, dus bijv. zonder ontleding smeltbaar zijn.

1) De invloed van het oppervlakte-geleidingsvermogen van den kapillairwand is bij deze beschouwing, evenals in de Helmholtz-theorie verwaarloosd. Zie hiervoor v. Smoluchowski, Anz. Akad. d. Wiss. Krakau A. 1912, 635.

Door deze overwegingen geleid kwamen wij tot de volgende keuze:

- 1° $AgBr$, kristallijn, van eenvoudige structuur.
- 2° Kwarts, amorge stof (ter vervanging van glas waarvan de wand-samenstelling te gecompliceerd is).
- 3° Paraffine, koolwaterstof zonder polaire eigenschappen.
- 4° Naphthaline, eenvoudigste geval met ringstructuur en dubbele bindingen.

De vervaardiging van kapillairen hiervan is beschreven in hoofdstuk 2.

Het scheen ons het belangrijkste het gedrag van deze stoffen na te gaan t.o.v. zilvernitraat-oplossingen om te zien in hoeverre dit aansloot bij onze vroegere proeven. Daarna stelden wij ons voor de ζ/c functies aan dezelfde stoffen te bestudeeren met electrolyten, die in staat zouden zijn de betreffende stof om te laden, een projekt dat slechts voor een klein gedeelte verwezenlijkt werd, omdat latere resultaten het onderzoek beslissend beïnvloedden in een andere richting.

DE ζ/c KURVE VAN $AgNO_3$ AAN KWARTS.

De gebruikte kwartskapillair was van volkomen doorzichtig kwarts vervaardigd, 13 cm lang en ongeveer 0.35 mm wijd. De diameter was tamelijk onregelmatig en vertoonde plaatselijk belangrijke afwijkingen. Wij vonden hiermede het volgende:

TABEL 5

$AgNO_3$ aan Kwarts; $t = 18-20^\circ C$; $P = 40.22$ cm Hg

mikromolen $AgNO_3/L$	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohm $^{-1}$	ζ in millivolts
0	7.05	0.321	— 6.5
1	11.5	0.668	— 22.1
4	34.5 ¹⁾	0.781	— 81.2
10	23.6	1.420	— 97.0
40	6.88	5.353	— 106.3
100	2.66	12.90	— 98.9
200	1.15	25.55	— 84.5
500	0.411	61.27	— 72.7

1) Druk 38.52 cm Hg.

Een verbeterde techniek stelde ons thans in staat met zeer verdunde oplossingen metingen te verrichten, die een redelijke betrouwbaarheid bezitten, alsmede met dubbel-gedestilleerd, koolzuurvrij water.

Het resultaat, dat in fig. 7 grafisch is uitgezet, is zeer opmerkelijk.

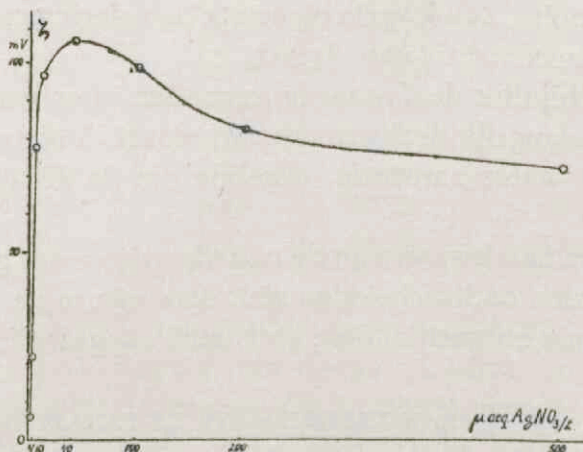


Fig. 7. De ζ/c functie AgNO_3 aan kwarts.

De Helmholtz-kurve vertoont een uitermate steil begin, aanvangende bij 6.5 millivolt, welke waarde bij 4 mikromolen AgNO_3 reeds tot het dertienvoudige gestegen is. Bij 40 mikromol wordt het maximum bereikt, waarna de kurve eerst snel, daarna langzamer daalt.

De ζ waarde voor water doet de vraag rijzen of de potentiaal bij aanraking met extreem zuiver water wellicht geheel nul zou zijn. Slechts een extrapolatie kan hier licht verschaffen.

Het eerste deel van de ζ/c kurve kan bij benadering worden weergegeven door een rechte (het quotient ζ/c voor 1 mikromol AgNO_3 is 22.1, voor 4 mikromol 20.3). Een door de punten 6.5 mV en 22.1 mV gelegde rechte snijdt de ordinaat ($C = 0$) bij 2.5 millivolt. Nu is echter K_{25} van de 1 mikromol AgNO_3 -oplossing hoger dan met een werkelijk gehalte van 1 mikromol overeenkomt, zoodat het punt 22.1 millivolt naar rechts (dus naar een hogere concentratie) zal moeten worden verschoven, waardoor het snijpunt van de rechte met de ordinaat daalt. Er bestaat dus een waarschijnlijkheid dat ζ voor zuiver water aan een kwartswand een nog veel geringer waarde heeft dan wij vonden; mogelijk is ze zelfs nul. Wij zijn ons ten volle

bewust dat metingen in deze gebieden slechts op een geringe betrouwbaarheid aanspraak mogen maken, doch mede door vergelijking met resultaten bij andere stoffen, meenen wij uit boven gegeven cijfers te mogen afleiden:

- 1° dat in het gebied van 1—4 mikromolen $AgNO_3/L$ de ζ , berekend volgens Helmholtz, aan kwarts bij eerste benadering rechtevenredig is met de concentratie aan $AgNO_3$, en
- 2° dat waarschijnlijk de ζ waarde gevonden voor water geheel of voor een belangrijk deel veroorzaakt wordt door verontreinigingen in het water aanwezig, dezelfde die de K op 0.32×10^{-6} brengen.

De metingen aan kwarts zijn de nauwkeurigste der geheele reeks. De *S.P.*-waarden onderscheidden zich door een mate van reproduceerbaarheid als bij geen andere stof werd aangetroffen.

DE ζ/c KURVE $AgNO_3$ AAN NAPHTHALINE EN PARAFFINE.

De vervaardiging der kapillairen is reeds boven beschreven. De paraffine-kapillair was 11 cm lang, 0,4 mm wijd en diende voor het geheele onderzoek, dat ongeveer 5 weken in beslag nam. Met het oog op mogelijke aantasting door $AgNO_3$ werd ze zooveel mogelijk in het donker bewaard.

De afmetingen der naphthaline-kapillair waren gelijk aan die van paraffine; echter nam de diameter door oplossing langzaam toe, zoodat als regel elk punt met een nieuwe kapillair moest worden bepaald.

TABEL 6

$AgNO_3$ aan paraffine; $t = \pm 18^\circ C$; $P = 40.22$ cm Hg

mikromolen $AgNO_3/L$	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohms $^{-1}$	ζ in millivolts
0	6.15	0.321	— 5.7
1	11.4	0.668	— 22.0
4	17.2	0.781	— 38.8
10	12.8	1.420	— 52.3
40	5.10	5.353	— 78.8
70	3.67	9.191	— 97.3
100	2.47	12.90	— 91.9
200	1.22	25.55	— 89.9
500	0.51	61.27	— 90.8

TABEL 7

$AgNO_3$ aan naphthaline; $t = \pm 18^\circ C$; $P = 40.22 \text{ cm Hg}$

mikromolen $AgNO_3/L$	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohm^{-1}	ζ in millivolts
0	6.23	0.321	— 5.8
1	9.39	0.668	— 18.1
4	16.8	0.781	— 37.9
10	14.3 ¹⁾	1.420	— 59.2
40	4.53	5.353	— 69.9
70	2.66	9.191	— 70.4
100	1.77	12.90	— 65.7
200	0.82	25.55	— 60.6
500	0.25	61.27	— 44.2

De kurven: $AgNO_3$ aan naphthaline en paraffine, toonen groote overeenkomst onderling en met die aan kwarts. Ook hier veroorzaken de eerste mikromolen een sterke stijging van de ζ . Bij paraffine blijft ζ , na het maximum gepasseerd te zijn, opvallend konstant, terwijl bij naphthaline een daling optreedt. Alle kurven, kwarts inclus, vertoonen een buigpunt, omdat zij een topwaarde bezitten en tevens asymptotisch aan de abscis verlopen.

De nauwkeurigheid, welke aan deze ζ -bepalingen kan worden toegekend is bij paraffine en naphthaline geringer dan bij kwarts. Vooral bij naphthaline is dit het geval, waar steeds een sterke nastijging werd geconstateerd, die het vaststellen van de juiste waarde

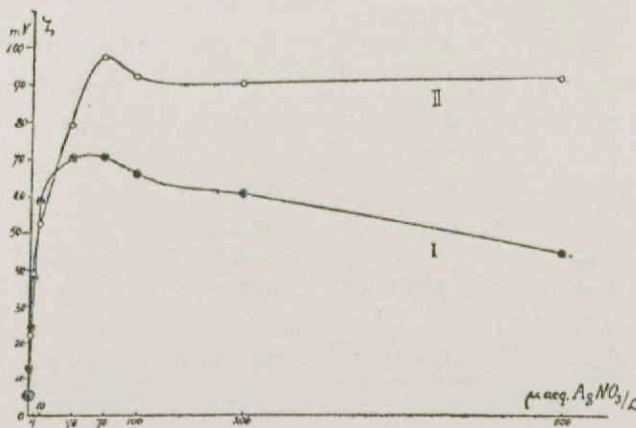


fig. 8. De ζ/c functie $AgNO_3$ aan (I) Naphthaline en (II) Paraffine.

1) bij $P = 39.92 \text{ cm Hg}$.

van de *S.P.* bemoeilijkt; waarschijnlijk staat dit in verband met de relatief groote oplosbaarheid van naphthaline in water. Het is niet te verwonderen, dat de instelling van een ladingsevenwicht aan een wand vertraagd wordt, als het substraat zich voortdurend in toestand van oplossing bevindt. De minder nauwkeurige resultaten aan paraffine schrijven wij toe aan kleine barstjes in het materiaal en aan de omstandigheid dat paraffine voortdurend rekristalliseert, wat in den loop van een maand duidelijk waarneembaar is. Op een en ander komen wij nader terug en merken nog op dat de ζ waarde voor water bij kwarts, naphthaline en paraffine bijna gelijk is:

kwarts $\zeta = 6.5 \text{ mV}$

paraffine $\zeta = 5.7 \text{ mV}$

naphthaline $\zeta = 5.8 \text{ mV}$

De kurven voor beide koolwaterstoffen zijn ook bij de laagste concentraties niet door een rechte weer te geven en wekken den indruk dat zij, naarmate de concentratie lager wordt, steeds sneller dalen. Ook hier is de waarschijnlijkheid groot, dat zij t.o.v. zuiver water (of ten opzichte van het fictieve geval van ongedissocieerd water) een $\zeta = 0$ zullen vertoonen.

De overeenkomst tusschen de drie kurven is overigens dermate groot dat hier van eenig specifiek karakter geen sprake kan zijn. Ook is er geen principieel verschil aan te wijzen tusschen de kurven KBr aan glas en aan AgBr-op-glas, AgNO₃ aan glas, AgNO₃ aan AgBr-op-glas en de drie laatst onderzochte.

HOOFDSTUK 4

Het elektrokinetisch gedrag van AgBr .

Lo que hace el tiempo
Ramón de Campoamor.

DE ζ/c FUNCTIE AgNO_3 AAN AgBr .

In hoofdstuk 2 is beschreven hoe wij tenslotte er in geslaagd zijn een AgBr kapillair te vervaardigen, die geheel uit zilverbromide bestond.

Aan deze staafkapillair bepaalden wij ζ als functie van de AgNO_3 -concentratie, welke varieerde van 0 tot 1000 mikromol/L en vonden daarvoor de volgende cijfers:

TABEL 8.

AgNO_3 aan AgBr staafkapillair; $t = \pm 18^\circ \text{C}$; $P = 40.22 \text{ cm Hg}$

mikromolen AgNO_3/L	E in volts	$\kappa_{25} \times 10^6$ in Ohm $^{-1}$	ζ in milli volts
0	3.21	0.321	— 3.0
1	2.52	0.668	— 4.8
4	1.28	0.781	— 2.9
10	0.903	1.420	— 3.7
40	0.719	5.353	— 11.1
70	0.682	9.191	— 18.1
100	0.570	12.90	— 21.2
200	0.360	25.55	— 26.5
500	0.0933	65.88	— 16.8
1000	0.0384	128.8	— 13.6

Er is dus geen sprake van dat AgBr met AgNO_3 omlaadbaar is. In overeenstemming met bij andere stoffen gevonden resultaten vinden we hier een oplading in negatieven zin met een maximum bij

200 mikromol AgNO_3 , een zeer hoge concentratie vergeleken met de reeds besproken kurven. Verder is opvallend dat de kurve bij de lage AgNO_3 -concentraties convex is t.o.v. de x as, een feit dat we hier voor de eerste maal constateeren en later verklaren zullen. (Zie ook noot 1 p. 27).

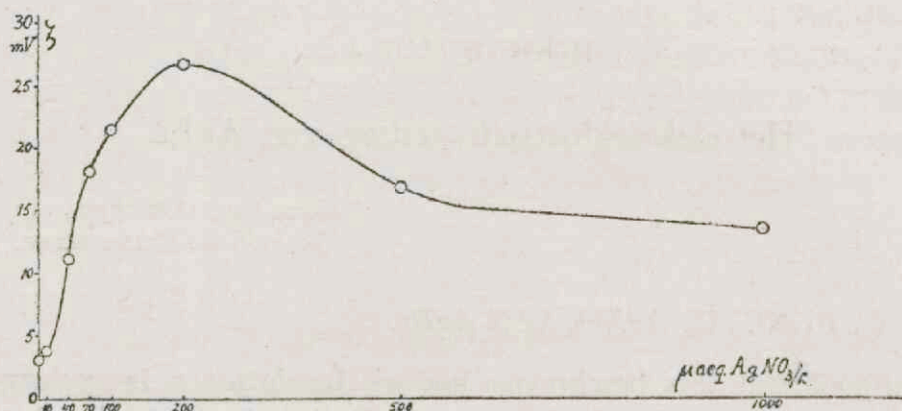


Fig. 9. De ζ/c functie AgNO_3 aan AgBr .

PROEVEN INZAKE DE NIET-OMLAADBAARHEID VAN HET AgBr .

In het vorig hoofdstuk werd dus vastgesteld, dat, afgezien van kleine verschillen, AgBr zich gedroeg als alle andere onderzochte stoffen en een normaal negatief maximum vertoont. Er valt dus niet te ontkomen aan de conclusie, dat we hier te maken hebben met een verschijnsel, dat in tegenspraak is met de kolloïdchemische ervaring.

Echter is hierbij te bedenken dat positieve lading bij zilverhalogeniden tot nu toe alleen was gekonstateerd bij fijn verdeelde stoffen, zooals bij solen en bij neerslagen (Labes). Wij vermoedden dan ook, dat de door ons gevonden afwijking berustte op het feit, dat ons AgBr een zeer grof materiaal was. Aangezien nu een enkelvoudige kapillair alleen door gieten te verkrijgen was, moesten wij dezen kapillairvorm, vrucht van zooveel arbeid, weer verlaten en ontwierpen toen onze platinagaas-diafragmas, waarmee *S.P.* onderzoek aan fijn verdeeld AgBr mogelijk was. Met deze verandering verviel echter het streng reproduceerbare karakter der metingen, zoodat we ons beperkten tot bepaling van de *S.P.* waarde zelf, niet uitgedrukt in ζ . Voor alle navolgende metingen geldt, dat de druk 40.22 cm *Hg* is en geven wij *E* op bij dezen druk, in millivolts. Indien niet anders vermeld, hebben de cijfers betrekking op metin-

gen aan diafragmabuizen met *Pt*gaas, bij temperaturen varierende van 17°—19° C.

Wij hebben reeds vermeld dat het oorspronkelijk binnen-oppervlak van de *AgBr*staafkapillairen niet als geheel zuiver *AgBr* te beschouwen was. Nu bestond steeds de mogelijkheid, dat de door ons aangenomen verontreiniging met kolloidaal zilver zich dieper uitstreckte dan wij vermoedden en door de bewerking met *KCN* niet geheel verwijderd was.

Dit vermoeden kreeg eenige waarschijnlijkheid door het feit, dat gesmolten *AgBr*, dat met behulp van een glazen vijl — ijzer tast *AgBr* binnen enkele oogenblikken heftig aan — gesneden was, wel omlaadbaar bleek.

In de diafragmabuis tusschen *Pt*-proppen ingeklemd, leverde het met 0.001 *N AgNO*₃-oplossing een positieve stroomingspotentiaal en wel achtereenvolgens:

$$E = + 18.6; + 15.0; + 13.4 \text{ mV.}$$

Was dus toch een fijne verdeeling niet noodzakelijk om omlaadbaarheid te verkrijgen? Om dit nader te toetsen gingen wij over tot constructie der „sol-kapillairen” en trachtten een kapillair van binnen te bekleeden met een halfvloeibaar substraat (zie pag. 17) en zogen er bij een bepaalde temperatuur een uitvlokkend negatief *AgBr* sol (uit *AgNO*₃ en *HBr* overmaat) doorheen. Op deze wijze werd de wand met een dunne laag *AgBr* bekleed, die met 0.001 *N AgNO*₃ een negatieve *S.P.* opleverde.

De proef werd herhaald met een positief *AgBr* sol in toestand van uitvlokking en ditmaal was de wand inderdaad positief met 0.001 *N AgNO*₃. Trots vele proefnemingen bleek het onmogelijk op deze wijze reproduceerbare resultaten te verkrijgen.

Het teeken van de wandlading hing in hooge mate af van de hoeveelheid vastgehecht *AgBr* en de *S.P.* vertoonde bovendien een uitgesproken tijdeffect, waarvan wij toen de beteekenis nog niet kenden, zoodat wij de proeven in deze richting niet voortzetten.

Boven is reeds opgemerkt dat steeds nog een kleine mogelijkheid open bleef, dat een verontreiniging met metallisch zilver de oorzaak van de niet-omlaadbaarheid vormde. Deze verontreiniging zou in het geval van onze staafkapillair moeten ontstaan door het contact van het gesmolten *AgBr* met den zilvermantel van den staaldraad,

terwijl ook het licht een rol kon spelen. Om dit te toetsen smolten we $AgBr$ samen met zilver onder toevoeging van een spoor $AgNO_3$, dat de oplossing van het zilver in het $AgBr$ versnelt. De smelt had na afkoeling een zwartroode kleur, was nagenoeg ondoorschijnend en kwam in samenstelling en uiterlijk overeen met de $AgBr$ -laag, die den binnenwand van onze staafkapillair vormde. Overeenkomstig de verwachting was dit zilverhoudend $AgBr$, na met een glazen vijl tot spaanders gesneden te zijn, negatief met $0.001\ N\ AgNO_3$. De *S.P.* was dadelijk na het snijden:

$$E = -15.2 \text{ millivolt;}$$

na drie dagen in aanraking met de $AgNO_3$ oplossing geweest te zijn: $E = -12.2\ mV$. Er was dus nu aanleiding om den invloed van belichting na te gaan.

$AgBr$ -spaanders, welke met $0.001\ N\ AgNO_3$ omlaadbaar waren, werden in aanraking gebracht met $0.001\ N\ AgNO_3$ en gedurende een half uur in een glazen schaal blootgesteld aan het licht van een Heraeus-kwiklamp, op 5 cm afstand van de kwartsbuis. Trots de aanwezigheid van een halogeen-acceptor was het $AgBr$ door deze bestraling nauwelijks van kleur veranderd. Het was na de behandeling negatief met $0.001\ N\ AgNO_3$ en vertoonde een *S.P.* van $E = -28.6\ mV$.

Op grond van deze feiten meenden wij de gevolgtrekking te mogen maken, dat zuiver $AgBr$ (bijv. een versch oppervlak) wel omlaadbaar was, terwijl met zilver verontreinigd $AgBr$ deze eigenschap niet meer bezat. Op deze wijze zou dan ook wellicht een verklaring gevonden kunnen worden voor het feit, dat lang niet altijd $AgBr$ -spaanders omlaadbaar waren. In zeker de helft van het aantal onderzochte gevallen waren zij niet omlaadbaar, wat dan aan verschillende mate van belichting tijdens of voor de proef zou moeten worden toegeschreven.

Was de aanwezigheid van metallisch zilver oorzaak der niet-omlaadbaarheid, dan zou bromeeren van niet-omlaadbaar $AgBr$ tengevolge moeten hebben, dat de positieve lading terugkeerde, daar ongetwijfeld oppervlakkig gelegen zilver in $AgBr$ zou worden omgezet.

AgBr-spaanders, die niet omlaadbaar waren, werden gedurende 24 uur in het donker in aanraking gelaten met broom en daarna uitgewasschen. Het gebromeerde *AgBr* was niet omlaadbaar, in tegenstelling met de verwachting.

Daarop werd de proef herhaald met een *AgBr* staafkapillair.

De eerste *S.P.* meting leverde hier $E = -8$ millivolt. Vijf minuten later was het *AgBr* echter positief en bedroeg de *S.P.* $E = +13$ mV. Na verversching van de 0.001 *N AgNO*₃-oplossing maten wij E met tijdsintervallen van een kwartier. De *S.P.*-waarden bedroegen toen:

$$E = +22.0; -5.8; -8.0; -8.4 \text{ mV.}$$

Scheen de zaak oorspronkelijk al zeer gecompliceerd te zijn, thans konden wij er geenerlei regelmaat meer in ontdekken en toch waren wij nu dichterbij de oplossing van het raadsel gekomen dan ooit.

HET GEDRAG VAN HET NEERGESLAGEN *AgBr*.

Een toevallige vondst bracht licht in deze kwestie. Totnutoe handelden wij bij de vervaardiging van *AgBr*-staafkapillairen zóó, dat wij de staaf na uitkoken met salpeterzuur uitwaschten, doorspoelden met warme *KCN*-oplossing en daarna eventueel achtergebleven *CN*-verbindingen met *HBr* omzetten in *AgBr*. Hiertoe werd steeds een 10 % oplossing gebruikt. Toen wij echter eens geconcentreerd ± 45 % *HBr* gebruikten, bleek dat zilverbromide in deze geconcentreerde oplossing snel en in aanzienlijke hoeveelheden oplost, vooral bij verwarmen, zelfs in die mate, dat het ons meermalen gelukte *AgBr* uit *HBr* om te kristalliseeren tot ca 2 mm groote, citroengele *AgBr*-kristallen. Deze oplosbaarheid leverde een uitstekende methode op om zonder vreemde ionen in te voeren een *AgBr*-oppervlak grondig te reinigen.

Wij vulden daarop een diafragma-buis met *AgBr*-spaanders, leidden er 48 % *HBr* doorheen en spoelden daarna langdurig uit met dubbel-gedestilleerd water, vervolgens met 0.001 *N AgNO*₃-oplossing en maten E aan een versche oplossing van een millimol *AgNO*₃/L. De kapillairwand was zeer duidelijk positief geladen en vertoonde met intervallen van een kwartier de volgende *S.P.* in millivolts.

$$E = +22.8; +17.0; +14.0; +9.6.$$

Drie uur later herhaalden wij de metingen. Tot onze verbazing was de kapillair thans negatief en leverde de volgende waarden voor E :

— 1.0; — 7.2; — 10.4; — 14.0; — 16.6; — 19.0; — 17.4; — 22.2; — 27.0; — 24.4; — 25.0; — 28.8; — 43.6; — 48.2 millivolts.

Bij het uitwasschen van het $AgBr$ na de behandeling met HBr slaat een gedeelte van het opgeloste $AgBr$ op het substraat neer en het is ongetwijfeld dit versch gepraecipiteerde zilverbromide, dat omlaadbaar is en deze eigenschap met den tijd verliest.

Thans begrepen wij, hoe het mogelijk was, dat een en hetzelfde monster $AgBr$ soms positief was en soms negatief: Daar wij van deze verandering met den tijd niet op de hoogte waren geweest, was bij de negatief geladen monsters het nulpunt, vóór wij tot meting waren overgegaan, reeds gepasseerd.

NEGATIEVE $AgBr$ -SOLEN MET $AgNO_3$ -OVERMAAT.

Met dit inzicht gewapend trachtten wij de zaak ook langs andere wegen tot meerdere klaarheid te brengen.

$AgBr$ werd opgelost in kokend geconcentreerd broomwaterstofzuur, totdat dit laatste er aan verzadigd was, waarop de oplossing uitgegoten werd in water en een fraai, echter weinig stabiel, bleekgeel sol ontstond, dat op een sterdialysator volgens Zsigmondy van de overmaat HBr bevrijd werd. Na een half uur was het sol grootendeels uitgevlokt. Een deel van het neerslag werd uitgewasschen tot negatieve Br' -reactie en daarna in een agaten mortier met een herhaaldelijk ververschte 0.001 N $AgNO_3$ -oplossing gewreven. Er vormde zich een weinig stabiele $AgBr$ -suspensie, waarvan wij met behulp van een kuvet volgens Kruyt en Went ¹⁾ het teeken van de deeltjeslading bepaalden.

De $AgBr$ -deeltjes, ook die welke aan de grens der zichtbaarheid lagen, waren sterk negatief geladen.

De veronderstelling ligt voor de hand, dat de geconstateerde teekenreversie samen zou hangen met het bestaan van verschillende $AgBr$ -modificaties. De omlaadbare vorm ²⁾ zou zich dan t.o.v.

1) H. R. Kruyt en J. J. Went, Proc. Kon. Acad. Wetensch. 34, 7, 1007 (1931).

2) Allotrope modificaties van $AgBr$ zijn niet bekend.

den niet omlaadbaren in een metastabielen toestand bevinden. Op de volgende wijze trachtten wij dit te toetsen.

Wij maakten een $AgBr$ -sol uit KBr en $AgNO_3$, dat 2 millimol $AgBr/L$ bevatte naast een overmaat van 1 millimol $AgNO_3/L$. Dit sol, dat uit den aard der zaak positief was, bezat een goede stabiliteit. Na een week had zich een dunne laag $AgBr$ vast tegen den wand van de flesch afgezet; overigens was het sol intact. Een halve liter van dit sol werd in een zorgvuldig gereinigde Jenaglasen flesch gedurende 48 uur geschud met 0.5 gram $AgBr$, dat uit HBr was omgekristalliseerd en daarna langdurig met heet dubbelgedestilleerd water was uitgewasschen. Na 48 uur schudden was het sol volkomen uitgevlokt. Na deze inleidende proef herhaalden wij ze met grooter voorzorgen. Ditmaal werden alle bewerkingen in het donker verricht. Het sol was in samenstelling gelijk aan het vorige en werd over twee gelijke flesschen verdeeld. Aan een van beide flesschen werd ongeveer 1 gram $AgBr$ toegevoegd dat in het donker uit HBr was omgekristalliseerd. Dit entmateriaal was 10 maal uitgewasschen met water en daarna eenige malen geschud met een vloeistof van de samenstelling van de intermicellaire vloeistof van het sol, waarbij deze oplossing telkens ververscht werd. Op deze wijze handelende hadden wij redelijke zekerheid dat eventueel ingesloten HBr in $AgBr$ was omgezet.

Na 48 uur schudden in het donker was het met $AgBr$ geënte sol uitgevlokt, het andere nagenoeg niet.

Wij twijfelden er echter aan of hier rekristallisatie zonder meer in het spel was en herhaalden de proef op een andere manier.

Het sol had wederom dezelfde samenstelling en was verdeeld in 2 gelijke hoeveelheden over 2 gelijke Jenaflesschen ($\frac{1}{2}$ L per flesch). Aan één der flesschen werd nu 3 gram kwartzand toegevoegd (diameter der korrels ca 2 mm). Het kwartzand was met kokend zoutzuur gezuiverd en na wasschen met water eenige malen opgekookt met een oplossing van de samenstelling van de intermicellaire vloeistof van het betrokken sol.

Na 36 uur schudden was de vloeistof zonder kwarts onveranderd, die met kwarts gedeeltelijk uitgevlokt.

De interpretatie van deze proef levert moeilijkheden op. Men zou kunnen meenen dat de wand der kwartskorrels — die met 0.001N $AgNO_3$ negatief geladen is — uitvlokkend op het positieve sol

zou kunnen werken. Daartegenover is op te merken, dat het oppervlak der kwartskorrels hoogstens 10 % bedraagt van het oppervlak van de flesch, dat toch ook negatief geladen is en dus slechts een geringen oppervlak-vergrootenden factor beteekent. In de flesch had zich echter een aanzienlijke hoeveelheid $AgBr$ -neerslag gevormd en het was duidelijk waar te nemen, dat het $AgBr$ door de kwartskorrels van het glas werd afgeschuurd. Zodoende neigen wij tot de opvatting dat tenslotte toch het afgescheiden $AgBr$ de uitvloeking van het sol heeft veroorzaakt. Intusschen bleek deze methode, door de moeilijkheden aan de interpretatie der proeven verbonden, niet geschikt voor ons verder onderzoek.

HOOFDSTUK 5

Analoge gevallen

Wenn der Mantel fällt, musz
der Herzog nach.
Schiller, Die Verschwörung
des Fiesco.

METINGEN AAN THALLOJODIDE.

Reeds in het begin van het onderzoek rees de vraag of de gevonden verschijnselen karakteristiek waren voor *AgBr*, of ook bij andere stoffen voorkwamen.

Dat *AgCl* en *AgJ* een overeenkomstig gedrag zouden vertoonen was te verwachten en bleek inderdaad het geval te zijn, zooals later besproken wordt. Het eerst echter strekten wij de waarnemingen uit tot het thallojodide. Het *TlJ* werd bereid door het uit een oplossing van *TlNO₃* met *KJ* in geringe overmaat neer te slaan; het was een heldergele stof, iets dieper van tint dan *AgBr*. Het smolt gemakkelijk tot een donkerroode smelt, die tot een donkere massa stolt, welke bij afkoeling rood wordt en daarna plotseling, met een krachtig ruischend geluid overgaat in een bleek oranjegele stof. Het betreft hier den overgang van de oranje-roode modificatie in de gele, welke overgang blijkbaar met een groote volumeverandering verbonden is. Dit gele thallojodide levert bij schaven en ook bij krachtigen stoot helderroode splinters van den bij kamertemperatuur metastabielen, rooden vorm, welke in het tijdsverloop van $\frac{1}{2}$ tot 1 minuut weer geel worden.

Beide verschijnselen hangen samen, want volgens Clapeyron's vergelijking

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{Q}{\Delta v}$$

komt met een groote waarde voor Δv een groote waarde voor $\frac{dT}{d\phi}$ overeen.

Het gesmolten TlJ werd in den vorm van spaanders in de diafragmahuis gebracht en aan dit diafragma met 0.002 normaal Tl_2SO_4 de *S.P.* bepaald.

Het TlJ was negatief geladen. Wij herhaalden de proef diverse malen zonder ooit eenige aanduiding voor een positieve lading te vinden. Ook met 5 milliaequivalenten Tl_2SO_4/L konden wij geen omlading bij TlJ aantoonen. In dit geval bedroeg de *S.P.* — 17 millivolt.

Evenmin lukte het met 5 milliaequivalenten $/L\ TlNO_3$, in welk geval wij een *S.P.* vonden: $E = -17.2$ en -21.2 millivolt, met verdere stijging. Voorloopige oriënteerende proeven aan TlJ -solen hadden reeds den indruk gewekt, dat de veranderingen aan thallojodide waarschijnlijk met veel grooter snelheid verlopen zouden dan bij $AgBr$. Reeds het gedrag van TlJ -solen op zich zelf was hiervoor een aanwijzing.

Mengt men een $TlNO_3$ -oplossing met een KJ -oplossing, zóó dat een vloeistof ontstaat met 1 millimol TlJ en overmaat $TlNO_3$, dan vormt zich een duidelijk oranjegeel sol, dat ultramikroskopisch deeltjes in levendige Brownsche beweging vertoont. Enkele seconden na menging echter verandert dit beeld reeds. De kleur van het sol verbleekt snel en is na een minuut vaalgeel geworden. Tevens verandert het Tyndall-licht. Bij een versch sol, dat doorzichtig is, is het Tyndal-licht roodachtig violet; na 30 seconden verdwijnt het grootendeels, het sol wordt snel opaak en is na twee minuten ondoorzichtig. Hiermee gepaard voltrekt zich een snelle verandering van het ultramikroskopisch beeld. De Brownsche beweging wordt trager en is spoedig niet meer waar te nemen. Tegelijkertijd neemt het aantal deeltjes af. We hebben hier dus met twee verschillende effecten te maken: Primair ontstaat blijkbaar een sol, waarvan de deeltjes uit de metastabiele oranjeroode modificatie bestaan, welke snel in de gele overgaat. Daarnaast treedt een vergroving van de deeltjes op, die eveneens met vrij groote snelheid verloopt, in overeenstemming met het relatief groote oplosbaarheidsproduct van TlJ .

Het was dus te voorzien, dat als ooit een positieve lading bij thallojodide zou optreden, dit via de methode der stroomingspoten-

tialen nooit aan te toonen zou zijn, daar deze methode te veel tijd vergt en de verandering al lang heeft plaats gegrepen voor men aan de eerste inleidende metingen toe is. Alleen de mikrokataphoretische methode bleef ons hiervoor ter beschikking.

Wij bereidden daartoe een sol dat $\frac{1}{2}$ mmol TlJ per Liter bevatte en 1 maeq Tl_2SO_4 overmaat, door menging van KJ en Tl_2SO_4 -oplossingen. Onmiddellijk na menging werd het sol in een kuvet volgens Krüyten en Went onderzocht. De deeltjes bleken negatief geladen te zijn.

Daarna herhaalden wij de proef met een sol van dezelfde concentratie, echter met 5 maeq. Tl_2SO_4 overmaat. Ditmaal meenden wij de eerste 10 seconden na menging een flauwe beweging der deeltjes naar de kathode te konstateeren, daarna was de lading zeker negatief. De proef werd eenige malen herhaald, doch wij zijn er niet in geslaagd ons zekerheid te verschaffen omtrent het teeken der deeltjes in de eerste oogenblikken na menging.

De proeven werden nu voortgezet aan TlJ -solen bereid uit KJ met $TlNO_3$, dat oorspronkelijk niet ter beschikking stond. Een inleidende proef leerde dat een TlJ -sol ($\frac{1}{4}$ mmol/L) met een overmaat van 5 maeq/L $TlNO_3$, eenmaal positief was, een ander maal negatief.

Thans hadden wij de overtuiging dat ook hier een tijdeffekt aanwezig was, overeenkomende met dat, wat wij bij $AgBr$ ontdekten. Om dit vast te stellen gingen we het gedrag van TlJ -solen na met den tijd, als functie van de concentratie $TlNO_3$, aanwezig in de intermicellaire vloeistof.

Wij maakten hiertoe drie solen, alle $\frac{1}{4}$ maeq. TlJ/L bevattende en met resp. 5, $2\frac{1}{4}$ en 1 maeq $TlNO_3/L$ overmaat. Onderstaande tabel, waarin we ook de reeds besproken bepalingen met Tl_2SO_4 opnamen, geeft de resultaten weer, ditmaal gemeten in een kuvet volgens Biltz.

Overmaat milliaequivalenten /L	Sol maeq TlJ/L	Teeken der deeltjes	
		onmiddellijk na menging	10 minuten later
1 maeq Tl_2SO_4	0.5	—	
5 maeq Tl_2SO_4	0.5	+?	—
1 maeq $TlNO_3$	0.25	—	—
$2\frac{1}{4}$ maeq $TlNO_3$	0.25	0	—
5 maeq $TlNO_3$	0.25	+	+

Bij alle solen voltrekt zich dus een verandering in negatieven zin. Met den tijd neemt de positieve snelheid af, de negatieve toe. Uit de tabel volgt dat een spontane teekenomkeering: $+ \rightarrow -$, bij een TlJ-sol niet uitgesloten geacht moet worden.

Inderdaad vonden wij met 3.5 milli aeq./L $TlNO_3$ overmaat, dat de deeltjes onmiddellijk na menging positief geladen waren, terwijl ze 25 minuten later duidelijk een negatief teeken vertoonden. De negatieve snelheid nam steeds toe, doch daar na een half uur het grootste deel van het sol was uitgevlokt, konden wij de waarnemingen niet langer vervolgen. In verband hiermee wijzen wij erop dat het toenemen van de snelheid in negatieve richting reeds eerder bij andere solen was geconstateerd. Zoo vond de Haan ¹⁾ langs makrokataphoretischen weg een afname van de kat. snelheid aan positieve AgJ-solen met den tijd.

In de volgende paragrafen zal blijken dat deze eigenschap geenszins tot AgBr en TlJ beperkt is, doch bij alle onderzochte stoffen werd aangetroffen.

ELEKTROKINETISCH GEDRAG VAN ZILVERSULFIDE, ZILVEROXYDE, ZILVERCHLORIDE EN ZILVERJODIDE.

Het was thans ons doel voor de verschijnselen bij AgBr en TlJ analoge te vinden bij andere stoffen en daarbij richtten wij op de eerste plaats onze aandacht op andere zilververbindingen daar deze bij uitstek geschikt zijn voor dit onderzoek.

ZILVERSULFIDE

Het zilver sulfidewerd bereid uit zilversulfaat, en niet onmiddellijk

1) De Haan, Dissertatie Utrecht, binnenkort te verschijnen.

uit zilvernitraat, om een verontreiniging van het praeparaat met zwavel zooveel mogelijk te vermijden. Uit een matig geconcentreerde $AgNO_3$ -oplossing sloegen wij het Ag_2SO_4 met verdund zwavelzuur neer, kristalliseerden dit eenmaal om uit dubbelgedestilleerd water en sloegen het Ag_2S uit een lauwwarme oplossing van dit zout met H_2S neer. Het werd snel uitgewasschen, meerdere malen gedigereerd met 0.001 N $AgNO_3$ -oplossing, om eventueel aanhangend H_2S te verwijderen, tenslotte zorgvuldig gewasschen en onder water bewaard.

In de diafragmabuis tusschen Pt -gaasproppen ingeklemd, leverde het met 0.001 N $AgNO_3$ een positieve $S.P.$ en wel

$$E = + 132; + 138.6 \text{ mV.}$$

Een monster van ditzelfde Ag_2S werd in een H_2S atmosfeer voorzichtig verhit tot het begon te sinteren, echter zonder het te smelten. Het werd daarop na afkoeling in een agaten mortier gepoederd en weer in de diafragmabuis gebracht, bleek de $S.P.$ sterk afgenomen te zijn:

$$E = + 16.3; + 20.3; + 17.9 \text{ mV.}$$

Een ander monster van hetzelfde Ag_2S werd nu in een pyrex-glazen buis gesmolten in een stroom van H_2S , die met waterstof gemengd was. Het vormde na afkoeling een grauwwarte, metallisch glanzende massa, die hoewel eenigszins bros, vrij moeilijk te poederen bleek. Een monster van dit poeder werd in de diafragmabuis aan 0.001 N $AgNO_3$ gemeten en bleek thans negatief te zijn: $E = - 9.0; - 11.9 \text{ mV.}$

Wij overtuigden er ons van dat het Ag_2S in den waterstofhoudenden H_2S -stroom geen chemische verandering onderging: 0.9053 gram Ag_2SO_4 werd gedurende een half uur in het bovengenoemde gasmengsel tot smeltens toe verhit en leverde 0.7190 gr. Ag_2S . Na nogmaals 15 minuten gloeien in H_2S -atmosfeer bedroeg het gewicht 0.7189 gram, hetgeen 0.06 % minder is dan de theorie eischt. Ag_2SO_4 wordt dus onder deze omstandigheden kwantitatief in Ag_2S omgezet, terwijl het Ag_2S bovendien stabiel is en verontreiniging met zwavel uitgesloten geacht mag worden.

Ook bij zilversulfide treffen we dus een verandering in negatieven zin van de $S.P.$ aan, parallel met een oppervlakte-vergroving. Wij zullen ook bij volgende proeven steeds konstateeren, dat slechts dan een verbinding in staat is zich met een eenwaardig positief ion om

te laden, als ze een fijn gedifferentieerde oppervlakte-ontwikkeling bezit. Of dit noodzakelijk ook een groot oppervlak moet zijn, komt bij de theoretische behandeling der resultaten ter sprake. (Zie ook: Metingen aan Silicagel, pag. 54).

ZILVEROXYDE

Deze verbinding leek ons een geschikt studieobject toe, daar de relatief groote oplosbaarheid van het zilveroxyde het zeer waarschijnlijk maakte, dat de aanzienlijke zilverionen-concentratie, waartoe het oxyde zelf aanleiding geeft, een positieve omlading zou veroorzaken bij aanwezigheid van een overmaat zilvernitraat.

Wij sloegen het Ag_2O neer uit een vrij geconcentreerde zilvernitraat-oplossing met koolzuurvrije natronloog. Het $NaOH$ was in geringe overmaat aanwezig. Het neerslag van zilveroxyde werd herhaalde malen met uitgekookt dubbel gedestilleerd water uitgewassen en daarna gedurende 3×24 uur 30 maal met warm water gewassen en tenslotte eenige malen opgekookt met $0.001 N AgNO_3$, dat telkens ververscht werd. Alle bewerkingen geschieden zooveel mogelijk buiten aanraking met laboratoriumlucht en in een stikstofstroom om verontreiniging met koolzuur uit te sluiten.

De vervaardiging van een diafragma was hier met bijzondere moeilijkheden verbonden, doordat het uiterst fijne poeder het Pt -gaas passeerde. Tenslotte gelukte zij door het zilveroxyde voorzichtig in de buis te slibben en langzaam op het platinagaas vast te zuigen. De bepaling aan Ag_2O was, mede door de maatregelen die de koolzuurgevoeligheid van deze stof noodzakelijk maakte, de moeilijkste der geheele reeks en, zonder gebruik te maken van onze platinagaas-methode, volstrekt onuitvoerbaar.

De *S.P.* toonde aan dat zilveroxyde met $0.001 N AgNO_3$ positief geladen was; het had de *S.P.* waarde $E = + 81.6; + 83.1$ mV. Twee dagen later was het nog duidelijk positief. Hierop werd een monster van dit zelfde Ag_2O gedroogd en in een porceleinen kroes langzaam verhit. Het oxyde ontleedde en omringde zich met een samenhangende, melkwitte spons van metallisch zilver. De ontledingsgrens was scherp waar te nemen en het onontleede Ag_2O liet zich gemakkelijk en zuiver van het metaal scheiden. Dit verwarmde zilveroxyde, dat eenigszins samengesinterd was, doch overigens geringe uiterlijke veranderingen had ondergaan, werd in de meet-

buis gebracht en leverde met 0.001 N $AgNO_3$ als $S.P.$: $E = -5.4$; -6.6 ; -6.6 mV. Evenals in vorige gevallen is dus ook hier een overgang van positieve naar negatieve lading aan te toonen.

ZILVERJODIDE

Tot nu toe onderzochten wij van de zilverhalogeniden alleen $AgBr$. Dit geschiedde uit praktische overwegingen, omdat $AgBr$ het best zich tot een staafvormige kapillair laat verwerken. $AgCl$ is iets te taai en te buigzaam voor dit doel, terwijl AgJ door zijn brosheid er ten eenenmale ongeschikt voor is. Beide materialen onderzochten wij dus volgens onze diafragmamethode.

De inleidende proeven en metingen geschiedden met AgJ , dat uit een zilvernitraatoplossing met KJ , in geringe overmaat, was neergeslagen. Na uitwassching en digestie met 0.001 N $AgNO_3$ vertoonde het een positieve lading: $E = +100.9$; $+110.5$; $+108.3$ mV.

Om eventuele verontreiniging met K -ionen te vermijden bezigden wij voor de volgende proeven slechts AgJ dat uit $AgNO_3$ met geringe overmaat HJ was neergeslagen. Een gedeelte van dit praeparaat werd na wassching gesmolten en tenslotte, na volledige bekoeling in een agaten mortier tot een fijn poeder gewreven, een bewerking, die van de drie onoplosbare zilverhalogeniden alleen bij AgJ mogelijk is. Dit praeparaat leverde met 0.001 N $AgNO_3$.

$E = +48.0$; $+47.8$ mV.

In tegenstelling met $AgBr$ is gesmolten AgJ dus wel positief geladen, maar ook hier was een tijdeffekt aanwezig, want 3 uur later was de $S.P.$ gezakt op:

$E = +41.5$; $+22.4$; $+20.9$; $+17.4$; $+16.0$.

Na 2×24 uur in aanraking geweest te zijn met de zilvernitraatoplossing was

$E = +18.4$; $+19.2$; $+16.7$; $+17.0$.

Weer 3 uur later:

$E = +9.5$; $+4.2$; $+3.0$; $+4.1$; $+3.1$; $+0.2$; $+0.2$; -0.6 ; -1.4 .

Wederom 3×24 uur later:

$E = +1.4$ (sic!); -1.1 mV.

De teekeninversie voltrekt zich bij AgJ aanzienlijk langzamer dan bij $AgBr$. Echter is uit de boven gegeven cijfers ook te zien,

dat de voornaamste veranderingen plaats vinden tijdens het doorstroomen, dus gedurende de metingen zelf. In de rustperioden zakt de *S.P.* weinig of niet. De onregelmatigheden, die zich in de cijferreeksen voordoen, zijn ongetwijfeld te wijten aan verschuivingen in de *AgJ*-massa tijdens de doorstroomingen.

ZILVERCHLORIDE

De bereiding van het *AgCl* geschiedde overeenkomstig die der beide andere halogeniden. De bewerkingen hadden, met het oog op de snelle zwarting door het licht, des avonds bij kunstlicht plaats.

Het natieve *AgCl* was in de diafragmabuis met 0.001 *N AgNO*₃ positief: $E = +162; +148.4$ mV.

Een proef ervan, die niet met zilvernitraat-oplossing was behandeld, werd gesmolten en leverde na stolling een nagenoeg kleurloze, taaie, vrij doorzichtige massa, die, zooals wij reeds vermelden geenerlei brosheid vertoonde en niet te poederen was en daarom tot spaanders werd gesneden. De *AgCl*-spaanders waren negatief geladen met 0.001 *N AgNO*₃: $E = -20.2; -20.8$ mV.

Tenslotte werd een proef natief *AgCl* langdurig met 0.001 *N AgNO*₃ gekookt en leverde daarop de *S.P.*: $E = +108.6$ mV, d.w.z. een tusschenwaarde tusschen die, gevonden met natief en gesmolten *AgCl*, zooals te verwachten was.

METING AAN SILICAGEL.

Ten einde na te gaan, of een groote oppervlakte-ontwikkeling van een stof als zoodanig voldoende is om omlaadbaarheid te veroorzaken, maten we de *S.P.* aan silicagel, in aanraking met 0.001 *N AgNO*₃. Deze was negatief: $E = -8.5$ mV.

HOOFDSTUK 6

Bespreking der resultaten

Il n'est pas nécessaire de tenir les choses pour
en raisonner.

Beaumarchais, Mariage de Figaro.

Zonder in een generalisatie te vervallen, waartoe de beperktheid van het onderzochte materiaal ons geen recht geeft, meenen wij voorloopig toch te mogen concludeeren, dat een positieve lading aan een wand van kristallijn karakter, veroorzaakt door de aanwezigheid in overmaat van eenwaardige, positieve rooster-ionen een minder stabielen toestand voorstelt, die de tendentie bezit in den meer stabielen van negatieve lading over te gaan. Alles wijst erop dat de toestand van negatieve lading die der geringste vrije energie is. Nooit is er een spontane ladingsverandering negatief $\rightarrow$ positief waar te nemen, terwijl de voorbeelden door ons voor het tegengestelde geval onderzocht, menige zijn en hun aantal vermoedelijk ad libitum is uit te breiden.

Vormt zich een sol, met bijv. overmaat $AgNO_3$ of $TlNO_3$, dan ontstaan eerst positief geladen deeltjes, in overeenstemming met Ostwald's regel van het eerst-ontstaan der minder stabiele toestanden. Daarna neemt de positieve lading af, passeert het nulpunt en de deeltjes worden negatief. Dat men dit feit bij het meerendeel der positieve solen nooit zal waarnemen, hangt samen met de snelheid, waarmee de omzetting geschiedt. Is deze klein, dan kan men zich voorstellen dat positief geladen deeltjes een groote kans hebben met reeds negatief geladen uit te vlokken en het verschijnsel van teekeninversie komt nooit tot stand. Het mechanisme verraadt zich slechts door een geringere stabiliteit van het positieve sol t.o.v. het negatieve, wat bijv. zeer duidelijk bij AgJ -solen is aan

te toonen. Kruyt en Van de Willigen ¹⁾ konden een positief AgJ -sol door dialyse gemakkelijk tot vlokking brengen, wat bij een negatief sol niet in die mate het geval was.

Is daarentegen de snelheid groot, dan bestaat de kans, dat eenige reeds omgezette deeltjes aan de vereeniging ontsnappen, zoodat tenslotte bij de nog resteerende deeltjes een teekeninversie in negatieven zin is waar te nemen, zooals door ons bij het TlJ -sol ontdekt werd. Dat een snelle teekenwisseling met een geringe stabiliteit gepaard gaat, laat zich begrijpen.

Zoo deze zienswijze juist is — en onze experimenten wijzen zonder uitzondering in deze richting — dan verplaatst zich de moeilijkheid en rijst de vraag: waaraan dankt deze asymmetrische toestand, dien wij overal ontmoetten, waar positieve en negatieve wandladingen in eenzelfde systeem kunnen optreden, zijn ontstaan? Wij meenen hiervoor schematisch een verklaring te kunnen geven, die met de voornaamste feiten in overeenstemming is.

Oorspronkelijk waren wij van meening dat de asymmetrie samen zou hangen met een verschil in adsorbeerbaarheid der beide ionen-groepen, zoodat dus het positieve ion minder adsorbeerbaar zou moeten zijn dan het negatieve. Wij ondernamen zelfs een reeks adsorptieproeven aan AgJ , om deze opvatting te toetsen en gingen na of langs conductometrischen weg was aan te toonen, dat een bepaalde hoeveelheid fijn verdeeld AgJ (bereid met HJ zooals op pag. 53 aangegeven) uit millimolaire oplossingen van $AgNO_3$ en KJ , verschillende hoeveelheden Ag^+ resp. J^- -ion adsorbeerden. Deze proeven leidden niet tot eenig positief resultaat. De concentratieverschillen, die wij voor en na adsorptie door AgJ in onze zilvernitraat en KJ -oplossingen konden aantoonen, waren zeer gering en vielen binnen de meetfout. Inmiddels stelde Verwey ²⁾ langs potentiometrischen weg vast, dat bij AgJ -solen inderdaad de geadsorbeerde hoeveelheden KJ zeer gering zijn. Hij moest zelfs zeer geconcentreerde solen gebruiken om betrouwbare metingen te kunnen verrichten, zoodat het geen verwondering kan wekken, dat wij aan ons AgJ , dat natuurlijk per gewichtseenheid een zeer veel kleiner oppervlak bezat, tot geen resultaat konden komen.

1) H. R. Kruyt en P. C. v. d. Willigen, Z. Physikal. Chem., Haberband, 53 (1928).

2) E. J. W. Verwey, Proc. Kon. Akad. Amst., 36, (2), 226, (1933).

Moet men nu aannemen, dat er een asymmetrie bestaat in dien zin, dat een pas gevormd $AgBr$ wel in staat is Ag -ionen op te nemen, doch later, door een of andere oorzaak, deze eigenschap verliest en de positieve ionen weer loslaat, terwijl een dergelijk gedrag ten opzichte van negatieve ionen niet tot uiting komt?

Gesteld dit was zoo, dan zou nog opgehelderd moeten worden waar de negatieve lading, dus het passeeren van het nulpunt aan te wijten is. Stelt men zich op het standpunt, dat een uit ionen bestaande dubbellaag daarvoor noodzakelijk is — en aan dit postulaat zal men moeilijk kunnen ontkomen — dan rijst de vraag aan welke negatieve ionen de wand zijn lading dankt. Het is toch zeer onwaarschijnlijk, dat het NO_3 -ion het Ag -ion van zijn plaats verdringen zou, want de ervaring leert dat aan het NO_3 , geenerlei stabiliseerende, noch bijzonder opladende werking kan worden toegeschreven. Speelt dan wellicht het OH -ion een rol? Ook dit is zeer onwaarschijnlijk te achten, want $AgBr$ is met $0.1N AgNO_3$ nog negatief, ofschoon de concentratie der zilverionen ca een miljoen maal grooter is dan die der OH -ionen. Om hier zekerheid over te hebben deden wij de volgende proef.

Was het OH -ion van de gebezigde oplossing oorzaak van de overgang positief $\rightarrow$ negatief, dan moest een $AgBr$ wand, die met een bepaalde $AgNO_3$ concentratie niet positief om te laden was, deze eigenschap wel bezitten bij verwijdering van het OH -ion uit de oplossing, m.a.w. bij aanzuren van de $AgNO_3$ -oplossing moest de positieve lading van den wand terugkeeren. Wij konden nu aantoonen dat dit niet het geval is.

In de diafragmabuis maten wij de $S.P.$ aan $AgBr$ -spaanders met negatieve wandlading, tegenover een oplossing, die $0.001 N$ was aan $AgNO_3$ en tevens $0.0001 N$ aan HNO_3 . Resultaat:

$AgBr$ met $0.001 AgNO_3 + 0.0001 HNO_3 : E = -109.2 \text{ mV.}$

Evenmin gelukte het met de tienvoudige hoeveelheid HNO_3 :

$AgBr$ met $0.001 AgNO_3 + 0.001 HNO_3 : E = -19.2 \text{ mV.}$

Daar in dit geval de OH -ionenconcentratie van de orde 10^{-10} aeq/L is, kan de negatieve lading van den wand niet aan dit ion worden toegeschreven ¹⁾. Het niet terugkeeren van de positieve

1) Later zullen wij zien dat het desalniettemin een rol bij deze lading te vervullen heeft.

lading kan daarbij bezwaarlijk aan de verhoogde NO_3 ' concentratie worden geweten, daar deze vermeerdering in het eerste geval slechts 10 % bedraagt, terwijl de ervaring leert, dat positieve AgBr -solen met 2 millimol AgNO_3 overmaat bestaanbaar zijn. Bovendien, als het OH -ion een dergelijke uitzonderingspositie inneemt, hoe zou dan ooit Ag_2O met 1 millimol AgNO_3 krachtig positief kunnen zijn, terwijl de oplossing door de eigen oplosbaarheid van het Ag_2O duidelijk basisch reageert?

Wij concludeeren dus: noch het NO_3 -ion, noch het OH -ion kunnen voor de negatieve lading als zoodanig verantwoordelijk zijn.

Speelt dan de Br -ionen concentratie van het opgeloste AgBr een rol? Men kan het niet anders dan uitermate onwaarschijnlijk achten, want dat zou beteekenen, dat aan het Br -ion een extreme uitzonderingspositie toekomt, zoodanig dat het Br -ion nog praevaleent zou zijn bij gelijktijdige aanwezigheid van 10^{-1} mol AgNO_3 -Liter, onder welke omstandigheden de oplosbaarheid van AgBr ongetwijfeld zeer gering is.

De gekonstateerde verschijnselen suggereerden echter te sterk een achteruitgang der adsorptie dan dat we de verklaring niet in deze richting zouden zoeken. Een dergelijke „Adsorptionsrückgang” is reeds lang bekend en bij tal van stoffen gekonstateerd. Freundlich en Schucht ¹⁾ onderzochten het bij het HgS sol voor neufuchsine- HCl . Het met de kleurstof gecoaguleerde sol heeft bij zijn uitvloking het neufuchsine-kation zoo volkomen uit de oplossing verwijderd, dat de bovenstaande oplossing niet meer gekleurd is. Na eenigen tijd echter kleurt de vloeistof zich wederom rood en tegelijkertijd ondergaan de gecoaguleerde deeltjes een voortdurende vergroving. Het ligt dus voor de hand aan te nemen, dat de adsorptievermindering met een oppervlaktevermindering samenhangt. Nu heeft Verwey ²⁾ er onlangs op gewezen, dat ook de adsorptie van KJ aan AgJ -solen met den tijd afneemt. Hij verbond dit verschijnsel aan een verouderingseffekt en konstateerde, dat de hoeveelheid J -ion in milliaeq. per Liter, afneemt van 0.087 maeq tot 0.030 maeq in 48 uur, bij een berekend totaal oppervlak der AgJ deeltjes van 35 M^2 per Liter. Verder stelde hij vast dat — zooals te verwachten

1) Freundlich en Schucht, Z. Physikal. Chem. 85, 600, (1913).

2) l.c. pag. 56.

was — de adsorptieafname bij hooger temperatuur sneller verliep en dat deze afname ook aan te toonen was bij een positief AgJ -sol, hoewel in mindere mate.

Een andere categorie van verschijnselen, die in den allerlaatsten tijd ontdekt werd, wierp een nieuw licht op de kwestie.

Uit proeven, die in het laboratorium van Hahn in Dahlem genomen werden ¹⁾ inzake adsorptie van radioactieve ionen aan kristallen bleek o.a. dat onder bepaalde voorwaarden de adsorptie van deze ionen plaats vond, niet aan het oppervlak van het kristal, doch aan de ribben en daarmee overeenkomende actieve plaatsen. Een dergelijk, met geadsorbeerde ionen beladen kristal, in de onmiddellijke nabijheid van een photographische plaat gebracht, veroorzaakte een latent beeld, dat ontwikkelbare centra vertoont in de omgeving van de kristalribben en niet op de vlakken. Ook bij Verwey vinden we iets, dat in deze richting wijst. Hij vermeldt, dat de adsorptievermindering van KJ aan AgJ niet gepaard gaat met een belangrijke vermindering van oppervlak, want als hij het aantal AgJ deeltjes telde in een door verwarming op 90° verouderd sol en de afname van de adsorptie in dat zelfde sol daarmee vergeleek, dan was de geringe afname van het deeltjesaantal niet in staat de groote adsorptievermindering op te helderen. Bovendien volgt uit zijn metingen, dat de totale hoeveelheid geadsorbeerd KJ veel geringer, is dan met een regelmatige bezetting van het kristaloppervlak overeenkomt, wat dus met bovengenoemde waarnemingen klopt.

De achteruitgang der adsorptie zou dus verklaard moeten worden door een rekristallisatie, die wij voortaan als primaire rekristallisatie zullen aanduiden, en die zonder belangrijke oppervlakte vermindering een afname van de totaal-ribben-lengte der deeltjes tengevolge heeft. In aansluiting aan deze nieuwere inzichten komen wij thans tot de uiteenzetting van onze opvattingen inzake het mechanisme der teekeninversie.

1) O. Hahn, Z. Angew. Chem. 43, 871 (1930).

HOOFDSTUK 7

Schema eener theorie inzake het verband tusschen phasengrenskracht en elektrokinese

Tenía motivos para ser como era

Baroja, César o nada.

In het vorig hoofdstuk zagen wij dat de geconstateerde ladingsafname terug te brengen is tot een adsorptievermindering en deze op haar beurt tot een afname der adsorptiecentra der betreffende wanden (ribben, hoeken, roosterstoringen, etc.).

Beperken wij ons eerst tot een kristalwand en postuleeren wij voorloopig, dat de potentiaalvervalkurve in een grenslaag den „eenvoudigen” vorm heeft ¹⁾ en geen minimum vertoont zoodat $\frac{d\varepsilon}{dx}$ wel in grootte kan varieeren, maar niet van teeken verandert.

Dan bezit $\frac{d\zeta}{dx}$ ook steeds hetzelfde teeken.

Naarmate de adsorptie door ribbenverkorting afneemt, nadert ε de waarde, die aan een niet-adsorptief beïnvloeden wand eigen is.

Welke is deze waarde? Reeds Coehn formuleerde op grond van zijn experimenten den regel, dat de phasengrenskracht bij contact vantweedielektrika bepaald wordt door de dielektriciteitskonstanten der beide dielektrika. Het medium met de hoogste *DEK* laadt zich positief en aangezien de *DEK* van water een buitengewoon hooge waarde heeft (81), welke slechts door die van enkele stoffen wordt overtroffen, beteekent Coehn's regel, dat nagenoeg alle stoffen t.o.v. water een negatieve grenspotentiaal moeten vertoonen. Dit is inderdaad in een groote meerderheid van gevallen gekonstateerd.

1) Freundlich, Kapillarchemie 1923, 342 (kurve 1).

De regel was op experimenteele feiten gegrond; Coehn vermeldt zelf dat een theoretische basis ervoor ontbreekt en ook Coehn en Raydt ¹⁾ konden in 1909 geen verklaring er voor geven, terwijl uit de door hen gepubliceerde cijfers duidelijk blijkt dat het experiment in groote lijnen den regel volkomen steunt. Ook von Smoluchowski²⁾, die de resultaten van Coehn en Raydt in zooverre verbeterde, dat hij de invoering van de *DEK* in de Helmholtz-vergelijking eischte, voerde geen theoretische motiveering van den regel aan. Sedert dien geraakte Coehn's regel, mede door het feit dat hij niet in staat was vele elektrokinetische verschijnselen te verklaren, op den achtergrond.

Dit is naar onze meening ten onrechte geschied. Wij stellen de geldigheid van dezen regel voorloopig voorop en zullen verder een verklaring er voor geven. Het beeld, dat wij ons vormen van de verschijnselen der adsorptievermindering en teeken-inversie wordt dan het volgende:

Het elektrokinetische gedrag van een wand wordt in hoofdzaak door 3 factoren bepaald. Deze zijn:

- 1° de adsorptie van ionen aan actieve roosterplaatsen en het daarmee samenhangende, in de omgeving van die plaatsen gelocaliseerde, elektrokinetische potentiaalverschil.
- 2° de elektrokinetische potentiaal volgens Coehn van de niet-adsorptief-beïnvloede kristalvlakken.

Aangezien beide potentiaalverschillen, wat hun grootte betreft, functies zijn van den afstand van den wand, komt hier als derde factor bij:

- 3° de ligging van het niveau, waarop de kinetische verschijnselen plaats vinden t.o.v. den vasten wand.

VERKLARING VAN DEN REGEL VAN COEHN

De verklaring van Coehn's regel moet naar onze meening gezocht worden in het verschil in polariseerbaarheid van *H* en *OH*-ionen. Het *H*-ion is niet polariseerbaar, het *OH*-ion zeer sterk. Beperken we ons tot een kristallijnen wand — het beeld is echter mutatis

1) A. Coehn en V. Raydt, Ann. d. Physik (4) 30, 777 (1909).

2) v. Smoluchowski, bij Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnetismus II, 403 (1914).

mutandis ook toepasselijk bij een amorfen wand — dan kan men zeggen dat de roostervelden, die de tendentie bezitten den roosteropbouw voort te zetten, tot uiting komen, eensdeels in een orientatie van het omringende water, anderdeels in een attractie van ionen uit de vloeistof. Aan dezen invloed zullen uit den aard der zaak de sterk polariseerbare OH -ionen meer onderworpen zijn, dan de H -ionen, zoodat de wand een negatieve lading aanneemt t.o.v. de vloeistof.

Ook langs anderen weg kan men tot een dergelijk resultaat komen en een beeld ontwerpen van meer algemeene geldigheid.

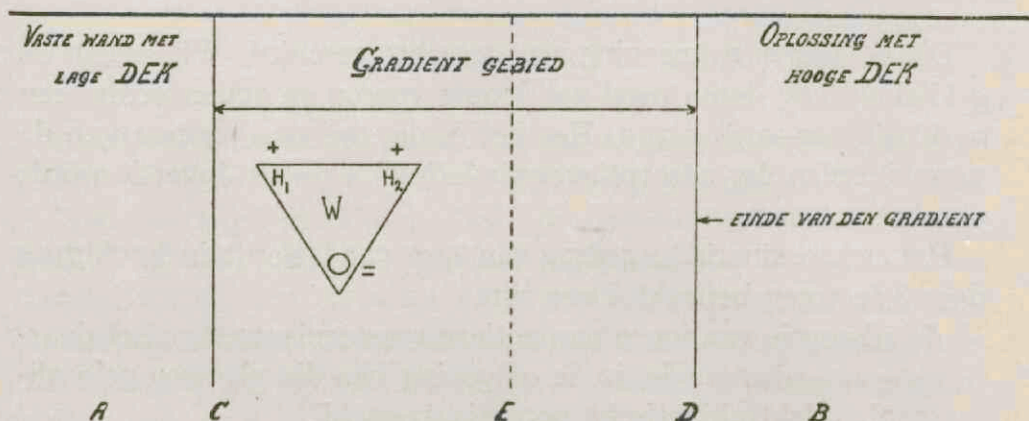


Fig. 10.

In fig. 10 stelt A voor het wandmateriaal dat een lage dielektriciteitskonstante bezit en B de oplossing in water met haar hooge DEK .

Beide dielektrika grenzen in het vlak C aan elkaar. De verandering van DEK bij den overgang van het medium A naar het medium B is nu niet plotseling, doch continu, zoodat er een zone bestaat, voor het grootste deel in het water gelegen, waar de DEK een gradient vertoont. Dat een dergelijke overgangszone bestaan moet, kan hier uit volgen, dat het water in de omgeving van den wand min of meer gericht is en dus een lagere DEK bezit. De DEK -gradient zal een groote waarde bezitten in de onmiddellijke omgeving van den wand en naar den kant van de vloeistof snel afnemen. We nemen aan, dat op het niveau D de invloed van den

wand zoover verminderd is, dat de *DEK* bijv. tot op $1/1000$ die van het zuivere water genaderd is.

Het water in de gradientzone verkeert nu in dissociatie-evenwicht. Beschouwen we een watermolekule *W*, dat we ons eenvoudigheds-halve enkelvoudig voorstellen. Op een bepaald oogenblik dissocieert dit molekule, waarmede een orientatie-verandering van de omringende watermolekulen gepaard gaat, als gevolg van optredende ionen-hydrataties: Beide ionen omringen zich met een gericht watermantel.

De dissociatie kan op twee wijzen geschieden: tusschen *O* en H_2 of tusschen *O* en H_1 . Wij poneeren nu dat de splitsing tusschen *O* en H_2 plaats zal hebben, want de kracht, die beide ionen na splitsing op elkaar uitoefenen, zal in het geval van dissociatie tusschen *O* en H_2 kleiner zijn, dan in het tegengestelde geval. Immers, het zich tusschen de ionen *O* en H_2 bevindende water ligt in een gebied van hogere *DEK* en de ionen oefenen bij gelijken afstand dus een kleinere kracht op elkaar uit, dan wanneer de splitsing zich voltrokken had tusschen *O* en H_1 . Indien door eenige oorzaak toch dissociatie tusschen *O* en H_1 plaats vindt, zal onmiddellijke recombinatie optreden met als gevolg dissociatie tusschen *O* en H_2 . Statistisch opgevat, beteekent deze gedachtengang dus, dat splitsing van watermolekulen steeds zóó zal plaats hebben, dat het *OH* ion zich dichter bij den wand bevindt dan het *H* ion.

Brengen we een vlak *E* aan, parallel aan den wand, dan zullen er rechts van *E*, dus aan de vloeistofzijde, altijd iets meer *H* ionen dan *OH* ionen zijn. Dit verschil wordt grooter naarmate *E* naar *C* verschuift en wordt nul wanneer *E* met *D* samenvalt.

Het is voor deze beschouwingwijze noodzakelijk, dat het medium dissocieert, zooals überhaupt de aanname van ionisatie voor een dubbellaag noodzakelijk is. Een statische ladingsverdeeling met vervorming en richting der watermolekulen in de gradientzone, verantwoordt, op zich zelf beschouwd, de elektrokinese niet.

Nu is de wet van Coehn bij tal van dielektrika getoetst en juist bevonden, onder andere bij stoffen als benzol en chloroform, die toch geen meetbaar eigen geleidingsvermogen vertoonen. Om de geldigheid van de wet van Coehn bij dergelijke stoffen te verklaren zou men dus moeten aannemen, dat zelfs een dissociatiegraad, vele malen geringer dan die van water, voldoende is het verschijnsel te

veroorzaken, of men zou een en ander moeten toeschrijven aan de aanwezigheid van een waterlaag, diffuus of concreet, in de grenslaag der beide dielektrica.

Aangezien Coehn en Raydt (l.c.) geen bijzondere maatregelen hebben genomen om hun vloeistoffen en hun kapillairen te drogen, ja zelfs vermelden, dat zij om het geleidingsvermogen van het benzol te verbeteren, het met zoutzuur hebben geschud, zullen ongetwijfeld voldoende sporen water aanwezig geweest zijn om de ionisatie te verklaren.

Aan de hand van deze werkhypothese kunnen wij ons thans van diverse verschijnselen een duidelijker beeld vormen.

Op de eerste plaats stellen wij vast, dat een wand, kristallijn of amorf, zich elektrokinetisch negatief kan gedragen, zonder dat hij negatieve ionen geadsorbeerd heeft, waarbij wij onder adsorptie verstaan: het in onmiddellijke aansluiting aan den wand zich aanleggen van ionen. De negatieve elektrokinetische potentiaal toch, is het gevolg van een ongelijke diffuse ladingsverdeeling in de zone, die wij met ζ -zone zullen aanduiden en waarop we nader terugkomen.

Verder wordt begrijpelijk, waarom er zoo'n groot stabiliteitsverschil bestaat tusschen positieve en negatieve zilverhalogenidesolen. Immers in het geval van een positief sol is de positieve ζ -potentiaal van de adsorptiecentra tegengesteld aan de negatieve Coehn-potentiaal gericht, terwijl bij een negatief sol ze ermee parallel loopt.

Bij een niet direct-adsorptief beïnvloeden wand, bijv. wanneer deze in evenwicht is met zuiver water, overheerscht dus volgens de boven uiteengezette opvatting de Coehn-potentiaal. Met deze opvatting zijn onze meetresultaten bij naphthaline, paraffine, kwarts en gegoten *AgBr* schijnbaar in tegenspraak. Immers wij vonden, dat met zuiver water slechts een zeer klein ζ -verschil optrad, dat voor alle genoemde stoffen nagenoeg gelijke waarden vertoonde. Hierbij is echter te bedenken, dat Coehn's regel, hoewel elektrokinetisch getoetst, toch zonder twijfel op een phasengrenskracht betrekking heeft, een onderscheid, dat in 1909 nog niet bekend was. Wij komen thans tot de bespreking van den derden factor, genoemd op pag. 61.

De ζ waarde hangt namelijk af van de positie, die het vlak *D* inneemt t.o.v. het niveau, waarop de elektrokinetische verschijnselen zich afspelen.

Vooropstellende dat de Helmholtz-berekening althans kwalitatief juist is, zouden wij dan moeten concludeeren, dat in een ionenarm medium — bijv. zuiver water — het ζ -niveau samenvalt met het niveau, waarop de *DEK* gradient praktisch 0 is geworden.

Toevoeging van ionen heeft volgens Borelius¹⁾ tot gevolg dat de elektrokinetische dubbellaag zich naar den wand toe verplaatst. In dat geval moeten we ons voorstellen, dat weliswaar ook de breedte van de gradientzone af zal nemen, echter de ζ zone — dat wil zeggen de grens waar de vloeistof begint mee te bewegen — dieper in deze gradientzone indringt. Aangezien door de compressie der gradientzone de *DEK* gradient grooter is geworden en daarmee de ladingsverschillen over een bepaalden afstand gerekend, ook toegenomen zijn, zal dus toevoeging van ionen aan de vloeistof het gevolg hebben, dat een grooter ladingsverschil in de bewegende dubbellaag treedt en ζ snel stijgt.

De toepassing van dit beeld op het vraagstuk der stabiliteit der kolloïden, levert moeilijkheden op. Want, indien niet de vlakken, maar de ribben etc. de zetel der adsorptieverschijnselen vormen, welke is dan de rol, die de Coehn-potentiaal bij de stabilisatie speelt? Het staat vast dat met afname van adsorptie, al dan niet gekoppeld aan een afname der ribbenlengte, een deeltje zijn stabiliteit verliest: Positieve *AgJ*-solen bijv., vlokken uit bij dialyse. Thallojodidesolen gaan snel te gronde tijdens de ladingsomkeering, niettegenstaande de deeltjes een negatieve lading verkrijgen. Een negatief, ionenvrij ijzeroxydesol volgens Thiessen en Körner heeft een geringe stabiliteit²⁾.

Waarom is dus klaarblijkelijk de Coehn-potentiaal der vlakken niet tot stabilisatie in staat en waarom is de adsorptieve potentiaal der ribben dit wel?

Is de oorzaak hierin te zoeken, dat de Coehn-potentiaal der vlakken de kritische potentiaalwaarde niet bereikt? Dit is zeer onwaarschijnlijk, want de negatieve *E* waarden (dus ζ waarden bij gelijke *K*), die wij bij onze omkeerproeven vaststelden, waren dikwijls hoger dan de positieve.

1) Borelius, Ann. d. Physik (4), 50, 447 (1916).

2) P. Thiessen en O. Koerner, Z. Anorg. Chem. 180, 117 (1929).

Wij gelooven, dat de oplossing in een geheel andere richting gezocht moet worden. Vooreerst moet men zich scherp rekenschap geven van het verband tusschen adsorptie en elektrokinetisch gedrag. Sommige vormen van $AgBr$ zijn met $AgNO_3$ omlaadbaar, hetgeen langs elektrokinetischen weg wordt aangetoond, maar de verklaring, dat dan zilverionen de concrete buitenbekleding van het kristal-rooster vormen, waartegenover in de vloeistof NO_3 -ionen in diffuse verdeling, bijv. volgens GOUY, aanwezig zijn, is onvoldoende, want zonder twijfel ligt het ζ niveau op grooteren afstand van den wand dan met deze dubbellaag het geval is.

We kunnen ons nu drie verschillende gevallen denken om een positieve ζ te verklaren. Ten eerste de oude opvatting, dat geadsorbeerde zilverionen de binnenbekleding van de ζ -laag vormen, zoodat deze dus aan de roosterzijde als concreet moet worden beschouwd. Met deze opvatting is de aanname van een hydratatie van den wand moeilijk te vereenigen. De tweede mogelijkheid is, dat wij de adsorptie van zilverionen door het $AgBr$ -rooster handhaven, echter de positieve lading van de binnenbekleding toeschrijven aan andere ionen bijv. het H -ion. Deze opvatting zou echter een omkeering van de waterorientatie noodzakelijk maken, die niet te verdedigen is.

De derde mogelijkheid lijkt ons deze dat de „geadsorbeerde” zilverionen zich oorspronkelijk niet aan het rooster bevinden, maar buiten aan den rand van den watermantel en gedeeltelijk daar in, omdat het gerichte water een weerstand vormt voor de zilverionen, die door het negatieve roosteroppervlak worden aangetrokken. In dezen toestand kunnen de Ag -ionen dus inderdaad een positieve ζ -potentiaal veroorzaken, daar ze de diffuse binnenbekleding van de ζ -zone vormen.

In dat geval zou de uiteindelijke roosteradsorptie der zilverionen de negatieve eindlading kunnen verklaren, die blijft als de positieve lading verdwenen is, want met de totaalbezetting der kristalribben verdwijnt de aantrekking der Ag -ionen en wordt de Coehn-potentiaal overwegend. Hierdoor is tevens een ongedwongen verklaring mogelijk voor het feit, dat de teekenwisseling van den wand zoo sterk bevorderd wordt door strooming van de vloeistof. Naast de primaire rekristallisatie van het deeltje, die een adsorptievermindering veroorzaakt, zou dus een lading-verminderende factor

bestaan, die een tijdelijke verhooging der adsorptie ten gevolge heeft. De hier gegeven gedachtengang is echter ontoereikend om de principieele tegenstelling en asymmetrie tusschen positieve en negatieve wandlading te verklaren. Immers, een negatieve wand zou op deze wijze positief moeten eindigen, hetgeen nooit gevonden is.

Wat is nu het mechanisme der stabilisatie in verband met boven gegeven uiteenzetting? Wij meenen dat ook hier beide stabiliteitsfactoren aanwezig zijn: lading en hydratatie. De roosterhydratatie — richting der watermolekulen, overeenkomstig de Coehn-potentiaal — is op zich zelf genomen onvoldoende, doch wordt vergroot door de opname van gehydrateerde ionen in de buitenlaag van den watermantel van het deeltje.

De ζ -potentiaalsprong — een gedeelte van de Coehnpotentiaal aan de ribben — is eveneens onvoldoende, doch neemt toe door de aanwezigheid van min of meer gefixeerde ionen in den watermantel. Twee gebeurtenissen kunnen dus leiden tot verlies van stabiliteit, ten eerste roosteradsorptie van de gefixeerde watermantel-ionen, ten tweede vermindering van het actieve oppervlak van het kristal, waardoor de aantrekking op tegengesteld geladen ionen vermindert.

Terugkeerende tot de vraag, waarom de Coehn-potentiaal van de vlakken geen deel neemt aan de stabilisatie willen we het volgende opmerken:

Wanneer gelocaliseerde stabiliteitsfactoren voldoende zijn voor de stabiliteit, dan wil dat zeggen, dat bij deze stabilisatie niet betrokken wandgedeelten geen stabiliteitvernietigende rol kunnen spelen, m.a.w. dan is het deeltje op deze plaatsen onkwetsbaar, althans zóó lang onkwetsbaar, als de stabilisatiefactoren op de actieve kristalplaatsen werkzaam zijn. De ribben van het kristal zijn dus niet alleen de dragers van de stabiliteit, maar aan de ribben vlokken de deeltjes ook uit.

Welke factoren de vlakken onkwetsbaar maken, zal moeilijk te beslissen zijn. Wellicht dat sterische belemmeringen hier een rol spelen.

Samengevat kan het mechanisme der uitvlokking dan aldus geformuleerd worden:

1° Primaire rekristallisatie der deeltjes met vermindering van actieve adsorptieplaatsen.

- 2° Penetratie van de in de buitenlaag van den watermantel ge-fixeerde ionen tot aan den roosterwand, gepaard gaande met verlies van extrahydratatie en extralading.
- 3° Ribsgewijze aaneenlegging der van de randladingen beroofde deeltjes.
- 4° Secundaire veranderingen, bijv. bestaande in secundaire rekris-tallisatie, met als eindtoestand: vorming van grootere kristallen.

De relatief groote stabiliteit van positieve zilverhalogenidesolen, vergeleken met den korten levensduur van de positieve ladingen, die wij met behulp van de S.P.-methode aan grover materiaal vonden, blijft intusschen een probleem. Waarschijnlijk is de re-kristallisatiesnelheid bij soldeeltjes zeer gering.

DE INTERPRETATIE DER ζ/c KURVEN

Bij de afleiding van de formule van Helmholtz is sedert het werk van Pellat ¹⁾ rekening gehouden met de dielektriciteitskonstante van de dubbellaag en daaraan de waarde 81 toegekend, zooals ook bij onze berekeningen is geschied. Volgens boven ontwikkelde voor-stelling kan dit slechts nog niet gelden voor het grensgeval dat de ζ -zone buiten het gradient gebied valt.

Als de berekening van ζ het potentiaalverschil moet opleveren van de elektrokinetische zone, dan moeten de andere grootheden, die bij deze berekening gebruikt worden, ook op deze ζ -zone be-trekking hebben. In het bijzonder geldt dit voor de *DEK*, welke in de Helmholtzformule vervangen dient te worden door D^1 , zijnde de ter plaatse heerschende waarde. Nu is deze D^1 ongetwijfeld een functie van de ionenconcentratie, want bij zuiver water, als de ζ -zone nagenoeg geheel buiten de gradient-zone valt, mag aan de *DEK* de volle waarde worden toegekend, terwijl bij het toenemen van de ionenconcentratie in de vloeistof de ζ -zone naar den wand wordt teruggedrongen en binnen de gradient-zone geraakt— zij het dan dat ook deze samengedrukt wordt. Volgens deze overweging zou de berekende ζ voor zeer verdunde oplossingen juist, voor meer geconcentreerde oplossingen te klein zijn. Maar ook andere groot-heden variëren.

1) Pellat, bij Perrin, Journ. d. Chim. Phys. 2, 601 (1904).

Beschouwen we de condensatorformule, die voor elke willekeurige dubbellaag moet opgaan:

$$\zeta = \frac{4 \pi \delta e}{D},$$

waarin δ de afstand der wandbekleedingen is en e de elektriciteits-hoeveelheid per cm^2 op elken wand, dan varieeren δ en e eveneens als de ζ -zone opschuift. Nu zal e eveneens afhangen van de ionen-concentratie en de daarmee samenhangende opschuiving en daar e bovendien afhankelijk is van de door den wand uitgeoefende aantrekking, dus ook weer van δ en D , resulteert een betrekking van een dermate gecompliceerd karakter, dat de interpretatie der ζ/c functies uitermate moeilijk wordt.

Het is dus geenszins toelaatbaar op grond der formule van Helmholtz berekende ζ/c functies, ter verklaring van het elektrokinetisch gedrag van een wand aan te voeren.

Op pag. 38 merkten wij reeds op dat de berekende ζ -waarden voor kwarts, naphthaline en paraffine ongeveer gelijk zijn (6 mV). Die voor $AgBr$ (pag. 39) is weliswaar lager (3 mV), doch daarbij moet rekening gehouden worden met de omstandigheid (zie noot pag. 27) dat het $AgBr$ zich blijkbaar nog in een toestand van adsorptie-vermindering bevond en E waarschijnlijk nog zou toenemen. Dat deze ζ -waarden dus nagenoeg gelijk zijn, is niet verwonderlijk, als we bedenken dat bij zuiver water het ζ -niveau zeer diep in de vloeistof ligt en specifieke invloeden van den wand aldaar gering zijn. *Met zuiver water meet men dus eigenlijk S.P. aan een gericht watermantel.*

Het opvallend gemis aan specifiek karakter bij de onderzochte kurven wijst er overigens wel op, dat zelfs bij meer geconcentreerde oplossingen, de specifieke invloed van den wand op het ζ -niveau nauwelijks meer merkbaar is.

HOOFDSTUK 8

Slotwaarnemingen

Mais attendons la fin!

de La Fontaine, Le chêne et
le roseau.

STROOMINGSPOTENTIALMETINGEN AAN ALUMINIUMOXYDE EN FERRI-OXYDE

Al sedert het onderzoek van Whitney en Blake ¹⁾ is bekend dat ferrihydroxyde in soltoestand positief geladen is t.o.v. water. In overeenstemming hiermee vond Burton ²⁾, dat ijzersolen, waarvan de deeltjes ongetwijfeld met een laag ijzerhydroxyde bedekt zijn, eveneens positief geladen deeltjes bezitten. Hetzelfde feit werd voor het violette onoplosbare $CrCl_3$ gekonstateerd, waar een oppervlakkige laag $Cr(OH)_3$ aangenomen mag worden, zoodat het niet onwaarschijnlijk is dat een wand, bestaande uit een oxyde of hydroxyde van een driewaardig metaal steeds positief geladen is t.o.v. de vloeistof.

De klassieke theorie geeft hiervoor de bekende verklaring dat, ten gevolge van de gebruikte bereidingswijze, het oppervlak bezet is met bijv. choriden of basische choriden, waarvan de Cl -ionen naar de vloeistof gekeerd zijn. Nu vonden Thiessen en Koerner ³⁾ dat $Fe(OH)_3$, bereid door hydrolyse van zuiver ferriaethylaat, een negatief sol oplevert, dat geringe stabiliteit bezat, welke verhoogd werd door $FeCl_3$.

Daarentegen slaagden Thiessen en Thater ⁴⁾ er niet in om door ontleding van aluminiumtriaethyl een negatief $Al(OH)_3$ sol te be-

1) Whitney en Blake, J. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

2) Burton, Phil. Mag. (6), 11, 440 (1906).

3) P. Thiessen en O. Koerner, Z. Anorg. Chem. 180, 115 (1929).

4) P. Thiessen en K. Thater, Z. Anorg. Chem. 181, 417 (1929).

reiden. Het ontstane *Al*-hydroxyde bleek zwak positief te zijn, hetgeen aan verontreinigingen toe te schrijven is.

Wij echter konden het overeenkomstig-verschijnsel met onze *S.P.* methode wel realiseren. Een zuivere, witte saffier, uit synthetischen korund bestaande, (gekrystalliseerd Al_2O_3)¹⁾ werd in een agaten mortier verbrijzeld en het fijne kristalzand in de diafragma-buis gebracht.

Met zuiver water was dit Al_2O_3 negatief geladen:

$$E = -260 \text{ mV.}$$

Wij herhaalden daarop de meting met een oplossing van 20 mikromolen $AlCl_3/L$. Ten opzichte van deze oplossing was het Al_2O_3 positief geladen:

$$E = +1625 \text{ mV; } +1720 \text{ mV.}$$

Twee maal 24 uur later was de *S.P.* nog gestegen:

$$E = +2182 \text{ mV.}$$

Gekrystalliseerd ijzeroxyde (ijzerglans, met een spoor Al_2O_3 verontreinigd) gedroeg zich overeenkomstig; het was met zuiver water eveneens negatief en wel sterker dan Al_2O_3 :

$$E = -1494 \text{ mV; } -1550 \text{ mV.}$$

De vraag rijst waarom in dit geval een positieve lading met 20 μ mol oplossing $AlCl_3$ zoo stabiel is en zelfs toeneemt, terwijl wij bij $AgNO_3$ aan $AgBr$ steeds een afname der positieve lading vonden.

Onze gradient-hypothese geeft hier wederom de verklaring: De $AlCl_3$ molekulen richten zich in de gradientzone met de *Cl*-ionen zoo ver mogelijk naar de vloeistof toe en keeren dus het positieve *Al*-ion naar den wand. Men moet zich in dit geval dus weer voorstellen, dat de *Al*-ionen in den watermantel van den wand gefixeerd zijn en door hun groote eigen-hydratatie moeilijk tot het rooster kunnen doordringen.

Op dezelfde wijze is de positieve lading te verklaren die kwarts aanneemt t.o.v. een 20 mikromolaire $AlCl_3$ -oplossing. Direkte adsorptie kan, zooals wij reeds eerder uiteenzetten, positieve lading niet verklaren.

1) Professor Dr. J. Schmutzer was zoo welwillend dezen af te staan, waarvoor wij hier onzen hartelijken dank uitspreken.

De geringe stabiliteit van het negatieve ijzerhydroxydesol, waarop Thiessen en Thater nadrukkelijk wijzen, wordt op deze wijze begrijpelijk: Het sol beschikt slechts over een fractie van de Coehn-potentiaal. Door toevoeging van NaOH wordt de Coehn-atmosfeer een weinig ingedrukt en de stabiliteit verhoogd.

OORZAKEN VAN HET TIJDEFFEKT

De toename van E met den tijd, die tot het vlakke seriemaximum leidt, is naar onze meening het gevolg van een geringe afslijping van den watermantel van den wand, onder den invloed van wrijvingskrachten in de bewegende zone.

De in de ζ -zone zich bevindende ionen komen daardoor sterker onder den invloed van de wandvelden; het verschil in polariseerbaarheid der ionen gaat een grooter rol spelen bij de ionenverdeling in de ζ laag en E neemt aanvankelijk toe. Tegelijkertijd echter krijgen de in den watermantel gefixeerde ionen door de erop uitgeoefende krachten gelegenheid meer naar den wand door te dringen, zoodat de aanvankelijke stijging van E voor een daling plaats maakt. Beide effecten leiden tot het seriemaximum.

De toename van het seriemaximum zelf echter moet geheel voor rekening van een afnemende hydratatie van den wand gebracht worden.

Andere waarnemingen bevestigen dit. Zoo vond Briggs (l.c. pag. 17) dat ζ (dus E) aan cellulose afnam met toenemende hydratatie. Fairbrother en Varley¹⁾ constateerden hetzelfde bij hun elektrosmotische metingen aan glaspoeder.

Wat de hydratatie-afname betreft, deze zou in het geval van een kristallijnen wand in verband kunnen worden gebracht met rekristallisatieverschijnselen, waar een verminderde waterorientatie aan het oppervlak het gevolg van is.

De toepassing van dit denkbeeld bij verschijnselen aan een amorfen wand levert intusschen moeilijkheden op.

1) Fairbrother en Varley, J. Chem. Soc, 31, 1584 (1927).

SAMENVATTING

Non nostrum tantas componere lites.

Virgilius, Bucolica.

Uitgaande van de door Kruyt en Van de Willigen gevonden asymmetrie in de eigenschappen van positieve en negatieve zilverjodidesolen, trachtten wij oorspronkelijk het gedrag der onoplosbare zilverhalogeniden te onderzoeken bij het ladingsnulpunt, gebruik makende van de methode der stroomingspotentialen. Deze poging leidde tot de ontdekking, dat gegoten zilverbromide, wat betreft zijn elektrokinetische eigenschappen, zich in geen enkel opzicht onderscheidt van stoffen als glas, kwarts, paraffine en naphthaline en evenals deze zich met zilvernitraatoplossingen negatief laadt, terwijl zijn elektrokinetische potentiaal tegenover zeer zuiver water waarschijnlijk nul is. Natief zilverbromide kan door zilvernitraat tijdelijk een positieve lading aannemen. Eenmaal neergeslagen, verliest het deze eigenschap spoedig: de lading neemt snel af, passeert het nulpunt en wordt negatief. Het gelukte ons zelfs een $AgBr$ -sol te realiseeren, dat negatieve deeltjeslading vertoonde, trots de aanwezigheid van een aanzienlijke overmaat zilvernitraat.

Bij andere stoffen werden analoge verschijnselen gevonden. Wij slaagden erin een thallojodidesol samen te stellen, dat oorspronkelijk een positieve lading bezat en waarbij wij een spontane teekeninversie onder het ultramikroskoop konden aantoonen langs mikrokataphoretischen weg. Een zelfde teekeninversie werd verder gevonden bij alle hierop onderzochte stoffen, te weten bij $AgCl$, AgJ , Ag_2S en Ag_2O met behulp der stroomingspotentiaal methode.

Vooropstellende, dat de denkbeelden van Hahn en medewerkers inzake localisatie der adsorptie aan actieve roosterplaatsen op juiste grondslag berusten, ontwierpen wij een schetsmatige theorie

die de waargenomen teekeninversie verklaart als het resultaat van twee verschijnselen:

Ten eerste: een afname der adsorptie, als gevolg van primaire rekristallisatie van het wandmateriaal. Het oorspronkelijk zeer onregelmatige kristal maakt plaats voor een van omstreeks gelijke grootte, doch met lager geïndiceerde vlakken, met welke verandering een geringere ribben- en hoekenontwikkeling, dus vermindering van adsorptiecentra, gepaard gaat.

Ten tweede: een met de afname dezer gelocaliseerde adsorptie, toenemende invloed der vlaklading. Deze vlaklading denken wij ons beheerscht door den Regel van Coehn, volgens welke bij kontakt van twee dielektrika het medium met hogere *DEK* zich positief laadt. Voor den Regel van Coehn, die slechts empirisch gefundeerd is, gaven wij een tweetal mogelijke verklaringen.

Onze beschouwingen noodzaakten ons verder de klassieke denkbeelden omtrent den ladingstoestand van de binnenbekleding van de ζ -zone los te laten. Wij trachtten ze te vervangen door een beeld, waarin de ionen, die de binnenbekleding van de ζ -zone vormen, zich in een semigefixeerden toestand in den gerichten watermantel van den wand bevinden en de orientatie der watermoleculen de penetratie der ionen tot aan den kristalwand vertraagt.

In aansluiting hierop ontwikkelden wij een schematische voorstelling van het verband tusschen gelocaliseerde stabiliteitsfactoren en kolloïdstabiliteit en gaven een verklaring voor het tijdeffekt der elektrokinetische verschijnselen, dat wij bij een kwartswand nader bestudeerden.

Tenslotte konden wij aantoonen dat de door Thiessen en leerlingen gevonden feiten in onze voorstellingswijze passen. Wij breidden ze uit met de waarneming, dat ook aluminiumoxyde tegenover water negatief geladen is, wat Thiessen en Thater niet konden aantoonen.

Onze beschouwing hecht dus groote beteekenis aan de rol, die de *DEK* in de dubbellaag vervult. Daar kwantitatieve gegevens te dezen opzichte ontbreken, achten wij een interpretatie der in het eerste deel dezer dissertatie opgenomen ζ/c kurven vooralsnog onzeker.

STELLINGEN

I

De methode, die Thiessen en Heumann toepassen ter bepaling van de elektrokinetische potentiaal in de grenslaag goud-vloeistof, is aan bedenkingen onderhevig.

P. A. Thiessen en J. Heumann, Z. Anorg. Chem. 181, 379 (1929).

II

Chemische zuiverheid, fysieke zuiverheid en een gegeven dispersiteitsgraad van een stof, gezamenlijk beschouwd, zijn voor de karakteriseering van de eigenschappen van die stof, in het algemeen niet voldoende.

III

Bij een kristallijne wand vertoont de tijdfunctie van de adsorptie over het algemeen een maximum.

IV

Acentrosymmetrische formules, zooals door Willstätter en Hottenroth en door Schmidt aan tetranitromethaan werden toegekend, zijn niet in overeenstemming met eenige fysieke eigenschappen van deze stof.

R. Willstätter en V. Hottenroth, B. 37, 1775 (1904).

E. Schmidt, B. 52, 400 (1919).

V

Tegen de beschouwingen van Freudenberg en Kuhn over de hydrolyse der polysacchariden, zijn bezwaren in te brengen.

Karl Freudenberg en Werner Kuhn, B. 65, 484 (1932).

VI

De methode, door Du Nouy gebezigd ter bepaling van de konstante N van Avogadro, hoewel aan bedenkingen onderhevig, verdient desalniettemin bijzondere aandacht.

Du Nouy, Phil. Mag. (6), 48, 664 (1924).

Du Nouy, Surface Equilibria of Colloids, New York 1926, 100.

Du Nouy, Comptes Rendus, 184, 1062 (1927).

VII

Er bestaan twee vormen van adsorptie: roosteradsorptie en watermanteladsorptie.

VIII

De interpretatie van adsorptieproeven met radioactieve ionen aan kristallijne wanden dient met groote omzichtigheid te geschieden.

IX

De sale-bolo of bolfimah, voorkomende bij de pantergeheimbonden van de Mande-sprekende stammen der Guineakust, stemt overeen met de baraka-idee der Atlantische Berbers.

X

Bij de bevolkingen van den zuidwestelijken Soedan en de boschzone der Guineakust, is een correlatie tusschen bloedgroep en index cephalicus niet aanwezig.

U

19