

# Onderzoekingen over solmengsels, antagonisme en sensibilisatie

https://hdl.handle.net/1874/315767

que. 192, 1933.

# ONDERZOEKINGEN OVER SOL-MENGSELS, ANTAGONISME EN SENSIBILISATIE









# ONDERZOEKINGEN OVER SOL-MENGSELS, ANTAGONISME EN SENSIBILISATIE

### PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. C. G. N. DE VOOYS, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 29 JUNI 1933 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

CORNELIS ABRAHAM NIERSTRASZ GEBOREN TE UTRECHT

UTRECHT - N.V. A. OOSTHOEK'S UITG.-M<sup>1J</sup> - 1933





AAN MIJN OUDERS



Het voltooien van dit proefschrift biedt mij de gelegenheid allen te bedanken, die tot mijne wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, niet alleen voel ik mij dankbaar jegens U voor Uw boeiende college's en den velen tijd en moeite, die Gij steeds voor mij over hadt bij de bewerking van dit proefschrift, doch bovenal voor de belangstelling, die Gij bij mij voor de groote problemen in de colloïdchemie hebt gewekt.

Hooggeleerde COHEN, U dank ik voor hetgeen ik van U van de physische chemie leerde.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, voor het vele dat ik op Uw college's en practica leerde en de vrijheid, die Gij mij als physico-chemicus hebt gelaten bij de studie der organische chemie, alsmede voor Uw voortdurende, hartelijke belangstelling, ben ik U zeer erkentelijk.

Hooggeleerde SCHMUTZER en Zeergeleerde KOLKMEYER, dat de kristalkunde voor mij een der meest interessante studierichtingen is geworden, heb ik U te danken.

Zeergeleerde MOESVELD, Uw raadgevingen waren voor mij steeds van zeer veel waarde.

Tenslotte dank ik allen, die mij bij het bewerken van dit proefschrift behulpzaam waren, en in het bijzonder het technische personeel van het van 't Hoff-laboratorium. Martineza vardir predschriftenski zaj de miega dreja ejen obsa arres do ao mijne mieterdor dijler versitet versitet ijestazen.

instructure (for the second local) (for the second local second local second local second local second local s In second local secon In the second local s In the second local s In the second local second

## INHOUD

#### HOOFDSTUK I

Literatuuroverzicht van onderzoekingen over solmengsels en de bijzondere werking van lyophiele op lyophobe solen. 9

Bldz.

#### HOOFDSTUK II

Mengsels van Au-solen en AgJ-solen, Au-sol en AgCl-sol, congorubine en AgJ-sol en congorubine-sol in mengsels met verschillende SnO<sub>2</sub>-solen. Overzicht der resultaten. 11

#### HOOFDSTUK III

Doel der kataforese-metingen. Theorie en techniek van de ultramicroscopische methode. De invloed van KJ en KCNS op Au-solen. De invloed van KOH, KJ en KCNS op congorubine-solen. Congorubine-sol in oplossingen van verschillende electrolyten. Kataforese en uitvlokking van AgJ-solen. Overzicht der resultaten . . . . . .

#### HOOFDSTUK IV - Theoretisch gedeelte.

22



#### HOOFDSTUK I

#### Literatuuroverzicht van onderzoekingen over solmengsels en de bijzondere werking van lyophiele op lyophobe solen.

De oorspronkelijke bedoeling van dit proefschrift was te onderzoeken, in hoeverre de stabiliteit van een sol wordt beïnvloed door toevoeging van een ander gelijkgeladen sol. Door de geringe belangstelling voor dit probleem, dat pas in de laatste jaren is ter hand genomen, weten wij nog niets van de verdeeling der in de intermicellaire vloeistof aanwezige electrolyten over de beide solen. Ook de werking van uitvlokkende electrolyten op solmengsels was nog weinig onderzocht. Wel was reeds lang bekend, dat de aanwezigheid van een lyophiel sol een zeer groote stabiliteitsverhooging van een lyophoob sol kan veroorzaken (beschermende werking - b.w.), maar ook van deze werking is het mechanisme nog steeds onzeker. Van de uit de literatuur bekende onderzochte stelsels noemen wij (ODEN's) zwavelsol - As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sol<sup>1</sup>). Beide solen bleken bij bepaalde mengverhoudingen instabiel en wel het zwavelsol waarschijnlijk door inwerking van H2S op den peptisator van dit sol, het pentathionzuur en het As,S3-sol waarschijnlijk door verlies van het peptiseerende H.S.

Uit de onvolledige gegevens aangaande de mengsels van  $Fe_2O_3$ -sol — nachtblauw-sol en Ag-sol — mastix-sol<sup>2</sup>) meenen wij te mogen besluiten, dat in deze mengsels sensibilisatie der solen onderling plaats heeft, ook zonder toevoeging van uitvlokkende electrolyten. Ditzelfde doet een onderzoek van BOUTARIC<sup>3</sup>) en MLLE. DUPIN vermoeden bij het mengsel As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sol — gummi-gutta. Een herhaling van deze proeven onzerzijds en een onderzoek van het stelsel mastixsol-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sol leerde echter, dat bij geen enkele mengverhouding na toevoegen van uitvlokkende electrolyten er volkomen coagulatie plaats had van een der componenten. Eenige conclusie uit onze proeven bleek er niet te trekken. BHATNAGAR<sup>4</sup>) en BAHL onderzochten kataforetisch de stelsels As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sol — Ag-sol en As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sol — CdS-sol. In het eerste geval werd een maximale kataforese-snelheid geconstateerd bij een bepaalde mengverhouding, maar de keuze van de solen lijkt ons hier wel heel ongelukkig. Alhoewel buiten het kader

<sup>1)</sup> FREUNDLICH-NATHANSON, Kolloid Z. 28, 258 (1921).

<sup>,, 29, 16 (1921).</sup> 

<sup>2)</sup> RABINERSON, Kolloid Z. 39, 112 (1926).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Bull. soc. chim. 43, 1059 (1928).

<sup>4)</sup> Kolloid Z. 50, 48 (1929).

van onze onderzoekingen vallend, vermelden wij er hier toch eenige over mengsels van tegensteld geladen solen.

"In the belief that mutual precipitations of colloids are chemical phenomena" onderzochten THOMAS<sup>1</sup>) en JOHNSON het stelsel  $Fe_2O_3$  (pos) — SiO<sub>2</sub> sol. Hier heeft maximale uitvlokking plaats, indien de peptisatoren der beide solen, zoutzuur en loog, in aequivalente hoeveelheden aanwezig zijn, dus in overeenstemming met hetgeen Lottermoser<sup>2</sup>) vond bij mengsels van positief en negatief geladen AgJ-solen.

Daarentegen constateerden WEISER<sup>3</sup>) en CHAPMAN bij mengsels van (gedialyseerde) tegengesteld geladen solen vaak een breed uitvlokgebied, wat des te waarschijnlijker is, als men het bestaan van een, het uitvlok-proces beheerschende, kritische potentiaal aanneemt.

Wat de beschermende werking van lyophiele solen betreft, moet men in het oog houden dat deze afhangt van de concentratie van het lyophiele sol. Bij overmaat hiervan is deze beschermende werking meestal zoodanig, dat het lyophobe sol niet meer uitgevlokt kan worden. Bij geringere concentraties daarentegen werken de lyophiele solen sensibiliseerend, wat men verklaart door aan te nemen, dat nu het lyophobe sol omhullend werkt en daarbij in stabiliteit vermindert, doordat de deeltjes dichter opeen komen te zitten. Bij nog geringere concentratie van het lyophiele sol zal de stabiliteit van het lyophobe sol zeer weinig worden veranderd. Wij krijgen dus, van hoogere tot lagere conc. van het lyophiele sol gaande, achtereenvolgens een zône van beschermende werking, een van sensibiliseerende werking (s.w.) en tenslotte een indifferente zône, waar van een bepaalden invloed nog geen sprake is. Natuurlijk is de volgorde omgekeerd bij dalende conc. lyophoob sol.

Wij kunnen dit schema 4) als het algemeene opvatten. Wij geven het volgende voorbeeld ter verduidelijking. BENDIEN 5) vond bij zijn onderzoek naar den invloed van gelatine op Au-solen bij pH = 3.0 en zonder electrolyt toevoeging:

0-0.00003 % Au-sol rood, kataforese-snelheid - 3.4 gelatine: indifferente zône.

0.00003-0.01 % gelatine: Au-sol paars, kataforese-snelheid - 3.2 -0.5, zône van s.w.

0.01-0.03 % gelatine: Au-sol rood, kataforese-snelheid pos. zône van b.w.

Bij hoogere pH, bijv. 8, streeft de kataforese snelheid (kat. sn.) naar een negatieve eindwaarde.

Wij krijgen uit de kataforese-metingen en uit het feit, dat bij hooge conc. gelatine het Au-sol niet meer uitgevlokt kan worden, sterk den indruk, dat het lyophobe sol geheel met een laagje lyophiel

<sup>1</sup>) J. Am. Chem. Soc. 45, 2532 (1923).
 <sup>2</sup>) Kolloid Z. 6, 78 (1910).
 <sup>3</sup>) J. Phys. Chem. 35, 543 (1931). 36, 713 (1931).

4) Zie voor bijzonderheden: E. Joër - das koll. Gold in Biologie und Medizin, Leipzig (1925).

5) Diss. Delft 1926, zie ook Joël 1.c. blz. 24.

sol overdekt wordt <sup>1</sup>). Als voorbeelden van mengsels, waar het hierboven aangegeven schema niet gevolgd wordt, noemen wij gummi arabicum, dextrine en albumine met Au-sol, waar alleen b.w. optreedt, terwijl bij serumglobuline daarentegen alleen een sensibilisatie van Au-sol plaats vindt <sup>2</sup>). Een volledig onderzoek met anorganische lyophiele solen is echter nog niet gedaan en het zal blijken, dat het door ons onderzochte stelsel SnO<sub>2</sub>-sol-congorubinesol een sterke overeenkomst vertoont met het door BENDIEN onderzochte stelsel gelatine-Au-sol. Gezien de vele bezwaren, die men kan inbrengen tegen de meeste der aangehaalde onderzoekingen, stelden wij ons ten doel:

- 1. Mengsels te vinden, waarin de stabiliteit van beide solen afzonderlijk was te onderzoeken.
- 2. Indien stabiliteitsveranderingen optraden, de oorzaak hiervan te onderzoeken, deze te reproduceeren met electrolyten en kataforetisch de diepere oorzaak te leeren kennen.

De laatste opgave voerde ons naar het gebied van de electrolytmengsels (antagonisme en sensibilisatie) en wel zóó, dat dit tenslotte het zwaartepunt van het onderzoek is geworden. Wij willen de zeer omvangrijke literatuur over dit onderwerp, hoewel zeer in 't kort, bij het theoretisch gedeelte behandelen.

#### HOOFDSTUK II

Mengsels van Au-solen en AgJ-solen, Au-solen en AgCl-sol, congorubine-sol en AgJ-sol en congorugine-sol in mengsels met verschillende SnO<sub>2</sub>-solen. Overzicht der resultaten.

Om mengsels te verkrijgen, waarin van beide solen afzonderlijk de stabiliteit was te bepalen, kozen wij als een der solen Au-sol of congorubine-sol, welke bij uitvlokken een kleurverandering geven; als andere component kozen wij AgJ-sol of  $SnO_2$ -sol, waaraan dit voordeel is verbonden, dat deze laatste solen veel hoogere uitvlokgebieden hebben dan de eerstgenoemde, terwijl zij zeer zuiver en met nauwkeurig bekende hoeveelheid peptisator zijn te bereiden.

#### Au-sol-AgJ-sol

De goudsolen bereidden wij met waterstofperoxyde. 80 c.c.M. HAuCl<sub>4</sub> opl., bevattend 0.66 gr. per L. van KAHLBAUM's geel preparaat, werden nauwkeurig geneutraliseerd (broomthymolblauw als indicator) en daarna voorzichtig in 800 c.c.M. geleidingsvermogenwater  $(K = 1.8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1})$  gegoten, waaraan van tevoren 4 c.c.M. 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MERCK) was toegevoegd. Na afloop der reactie werden ter neutralisatie en peptisatie 8 c.c.M. 0.1 n. KOH toegevoegd en ten-

FREUNDLICH-GREENSFELDER: Kolloid Z. 48, 318 (1929).

Zie voor bijzonderheden: E. JOEL - das koll. Gold in Biologie und Medizin,

Leipzig (1925).

slotte werden de solen vóór het onderzoek drie weken in het donker bewaard.

Van alle solen was bij het onderzoek het glvm. K ongeveer  $10^{-4}\Omega^{-1}$ , pH 9.6 — 10 (bepaald met waterstofelectrode).

AgJ-solen werden op de bekende manier bereid door  $\frac{1}{2}$  L nauwkeurig gestelde AgNO<sub>3</sub>-oplossing (11 m.molen/L) snel te gieten in  $\frac{1}{2}$  L KJ-oplossing waarvan de titer eveneens nauwkeurig was bepaald en waarin zich een kleine overmaat KJ bevond (0.1— 0.5 m.mol/L), wat wij in het vervolg aanduiden met (0.1 KJ pep.) of (0.5 KJ pep.). Aangezien een dergelijk sol door het electrolytgehalte reeds het toegevoegd Au-sol uitvlokt, werd electrodialyse toegepast (collodium-membranen) tot een glvm. van  $10^{-5} \Omega^{-1}$ of minder. Ook deze solen werden eenige weken vóór de proeven in het donker bewaard. De verschillende mengsels werden na een uur staan onderzocht.

In de uitvlokproeven voegden wij bij 5 c.c.M. mengsel steeds 2.5 c.c.M. electrolytoplossing en beoordeelden na 10 minuten den kleuromslag van het Au-sol. Deze kleuromslag (roodviolet-blauw) was met uitzondering van mengsels met hoog AgJ-gehalte zeer goed waarneembaar. Na eenige proefseries werd de definitieve serie (6-8 stuks) in met chroomzuurmengsel gereinigde en daarna uitgestoomde vlokglaasjes ingezet en wel zoodanig, dat de electrolytconcentratie in ieder volgend glaasje met ongeveer 5 % der eindconc. steeg, terwijl wij ervoor zorgden, dat de kleuromslag steeds midden in de serie kwam te liggen.

Als uitvlokkenden electrolyt gebruikten wij zooveel mogelijk Ba $(NO_3)_2$ , alleen later, waar onoplosbare zouten zouden kunnen ontstaan, werd Mg $(NO_3)_2$  gebruikt. In de tabellen geven wij, waar niet anders is vermeld, steeds de grenswaarden (grw.) weer in m.molen/L eindconcentratie.

Tabel I geeft de grenswaarde  $Ba(NO_3)_2$  van twee Au-solen in mengsels met AgJ-sol (0.1 KJ pep.), het ultrafiltraat hiervan<sup>1</sup>) en glvm. water, zoodat invloed van AgJ-sol, ultrafiltraat hiervan en verdunningseffect kunnen worden vergeleken.

Samenstelling		Grw. sol a	1		Grw. sol b			
$\begin{array}{l} \text{mengsel} \\ A = \text{Au-sol}; \\ B = 2 \text{e comp.} \end{array}$	B= AgJsol	B= ultraf. AgJsol	$B = H_2O$	B= AgJsol	B = ultraf. AgJsol	$\begin{array}{c} B = \\ H_2 O \end{array}$		
5A 4.5 A+0.5 B 4 A+ 1 B 3.5 A+1.5 B 3 A+ 2 B 2.5 A+2.5 B 2 A+ 3 B 1.25 A+3.75 B	0.18 0.77 0.77 0.82 0.82	0.34 0.37 0.37 0.40	0.22 0.22 0.24 0.26	$\begin{array}{c} 0.27\\ 0.80\\ 0.83\\ 0.86\\ 0.94\\ 1.00\\ 1.00\\ 1.00\\ 1.00\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.55\\ 0.58\\ 0.61\\ 0.61\\ 0.64\\ 0.64\\ 0.64\\ 0.64\end{array}$	0.30 0.40 0.45 0.50 0.54		

TABEL I

<sup>1</sup>) Bereid door filtratie door een met aetherisch alcoholische collodiumoplossing behandelde en daarna langdurig uitgewasschen poreuze Bechhold-filter. Het aldus verkregen ultrafiltraat was onder den ultramicroscoop optisch leeg. Zoowel het AgJ-sol als het ultrafiltraat ervan verhoogen dus de stabiliteit van het Au-sol. Het feit, dat AgJ-sol reeds in minimale hoeveelheden een groote grw.-verhooging veroorzaakt, welke bij meer AgJ niet veel meer verandert, evenals bij het deeltjes-vrije ultrafiltraat, deed direct vermoeden, dat de grw.-verhooging niet werd veroorzaakt door een terugdringen van de Ba<sup>\*\*</sup>-adsorptie volgens WEISER. Veeleer is het peptiseerend KJ als oorzaak van de grw.-verhooging te beschouwen.

Tabel II geeft de grw. in de verdunningsreeks van een Au-sol met glvm. water en  $Ba(NO_3)_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $BaJ_2$  als uitvlokkende electrolyten en ter vergelijking daarmede de verdunningsreeks met AgJultrafiltraat en  $Ba(NO_3)_2$  als uitvlokkenden electrolyt.

Samenstelling mengsel A = Au-sol; B = 2e comp.	$\begin{array}{c} \text{Grw.}\\ \text{Ba}(\text{NO}_3)_2\\ \text{B}=\text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Grw. BaCl}_2\\ B=H_2O \end{array}$	$\begin{array}{c} Grw. \ BaJ_2 \\ B = H_2O \end{array}$	Grw. Ba $(NO_3)_2$ B = ultraf.
5 A 4 A + 1 B 3 A + 2 B 2 A + 3 B 1 A + 4 B	0.13	0.15	0.35	0.13
	0.20	0.22	0.40	0.28
	0.25	0.27	0.43	0.30
	0.27	0.29	0.45	0.31
	0.28	0.31	0.47	0.32

TABEL II

In overeenstemming met Tabel II ziet men in tabel III, dat AgCl-sol (0.1 KCl pep.) de grw. van Au-sol bijna niet verhoogt, in ieder geval minder dan AgJ-solen. Wij moeten hier echter bijvoegen, dat het AgCl-sol na dialyseeren zeer onbestendig was en er reeds een klein deel was uitgevlokt, zoodat dit onderzoek niet geheel te vergelijken is met dat der AgJ-solen.

Grw. Au-sol met Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>								
Samenst. mengsel	$B = H_2O$	B=AgCl (0.1 KCl pep.)	B = AgJ (0.1 KJ pep.)	B = AgJ (0.2 KJ pep.)	B = AgJ (0.5 KJ pep.)			
5 Au  4 Au + 1 B  3 Au + 2 B  2 Au + 3 B  1.25 Au + 3.75 B	0.40 0.52 0.54 0.58	0.54 0.56 0.62 0.64	0.78 0.85 0.93	0.78 0.85 0.93 0.98	0.88 0.91 0.98 1.02			

TABEL III

Tabel IV (zie ook fig. 1) geeft overtuigend weer, dat men in het geval van KJ met een uitgesproken ionenantagonisme te doen heeft. In deze tabel zijn weergegeven de mengsels van K-zouten en Ba-(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die eenzelfde Au-sol uitvlokken. Van beide zouten zijn de eindconcentraties weergegeven in m.molen pro L en steeds weer werden 5 c.c.M. Au-sol uitgevlokt met  $2\frac{1}{2}$  c.c.M. electrolytmengsel.

			Grw.	Au-sol 1	met electr	olytmen	gsel		
KN Ba(I	$O_3 - O_3 $	KC Ba(I	21— NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KBr—	$Ba(NO_3)_2$	KJ—B	$(NO_3)_2$	KCNS (NC	5—Ba D <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0.0 5.2 6.9 10.4 13.7 20.8	0.23 0.10 0.08 0.06 0.03 0.0	0.0 4 10 13.3 21	0.22 0.16 0.07 0.04 0.0	0.0 2 3.4 10 13.3 22.5	0.23 0.27 0.21 0.09 0.06 0.0	$\begin{array}{c} 0.0\\ 0.25\\ 0.85\\ 2.50\\ 5.0\\ 10.0\\ 20.0\\ 30.0\\ 36.4 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.22 \\ 0.40 \\ 0.55 \\ 0.55 \\ 0.40 \\ 0.26 \\ 0.15 \\ 0.06 \\ 0.0 \end{array}$	0.0 0.47 0.99 4.9 9.9 13.3 25.0	0.22 0.38 0.36 0.32 0.19 0.12 0.0

Ter vergelijking vermelden wij, dat een 50 % Au-sol-AgJ-sol (0.1 KJ pep.)-mengsel en een dito Au-sol-ultrafiltraat-mengsel een grw. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gaven, resp. 0.55 en 0.33. Wij zien dus aan den

eenen kant mengsels, die een duidelijk antagonisme vertoonen, zooals KJ-Ba- $(NO_3)_2$  en KCNS-Ba $(NO_3)_2$ , en aan den anderen kant mengsels, die sensibilisatie vertoonen, zooals KCI-Ba- $(NO_3)_2$ . Door het verschil van deze beide groepen is een verklaring van het antagonisme volgens WEISER hier als uitgesloten te beschouwen.

Wat de stabiliteit van AgJ-sol (0.1 KJ pep.) betreft, deze wordt ondanks de aanwezigheid van een Au sol

heid van een Au-sol nog eenigszins verminderd (Tabel V). De

Fig. 1.

len/L

KCH

De(NO.)

beoordeeling der uitvlokking geschiedde na 2 uur. De grw. veranderingen zijn echter te klein om nog verder te onderzoeken.

1	A	В	E	L	V	
-	-	-	-	-	-	-

Grw. AgJ sol (0.1 KJ pep)						
samenst, mengsel	$B = H_3O$	B = Au-sol				
5 AgJ 3 AgJ + 1 B 2 AgJ + 2 B 1 AgJ + 3 B	2.27 2.20 2.20 2.20 2.27	2.20 2.13 2.06				

TABEL IV

1			
	/		
		1	
Is.	1	~	15

2 aman

L' endcancentral

Het stelsel Au-sol-AgJ-sol geeft dus een stabiliteitsverhooging van het Au-sol te zien, gepaard gaande met een kleine stabiliteitsvermindering van AgJ-sol. Bij toevoeging van  $Ba(NO_3)_2$  vlokt eerst het Au-sol uit. Na bestudeering van den invloed van KJ op de grw. met  $Ba(NO_3)_2$  meenen wij redenen te hebben om de stabiliteitsveranderingen toe te schrijven aan een verdeeling van het peptiseerend KJ van het AgJ-sol over de beide solen. In Hoofdstuk III zal de stabiliseerende werking van KJ op Au-solen nader worden onderzocht.

#### Congorubine-sol — AgJ-sol.

Congorubine, het Na-zout van benzidine-disazo-naftolsulfonaftionzuur, bekend uit de onderzoekingen van Wo. OSTWALD <sup>1</sup>), LüERS, e.a. vertoont in oplossing behalve een zuurbase-kleuromslag eveneens een rood-blauw omslag bij uitvlokken. Dit is ook ultramicroscopisch duidelijk te constateeren. Bij ver overschrijden der grw. scheiden zich vlokken af. Aan het colloïdale karakter van congorubine-oplossingen valt dan ook niet te twijfelen.

Wij zuiverden het congorubine (GRüBLER) als volgt: 10 gr. werden met abs. alcohol geëxtraheerd, de alcohol in vacuo verdreven, het residu nog eens in vacuo bij 40° C. behandeld en daarna omgekristalliseerd uit uitgekookt glvm. water. Het aschgehalte was hierna 12.68 % (theor. 8.9 %) en het zwavelgehalte 8.22 % (theor. 9.17). Na nog eens omkristalliseeren bleef het aschgehalte constant (12.63 %). Wij schrijven dit hooge aschgehalte toe aan ijzer, de asch was eenigszins bruinachtig gekleurd. Wij gebruikten echter steeds zeer verdunde oplossingen, nl. 0.15 gr. pro L., zoodat de concentratie der verontreinigingen zeer gering was. Van deze oplossingen (steeds in uitgekookt glvm. water) bedroeg het glvm.  $6.7 \cdot 10^{-5}\Omega^{-1}$ , terwijl PAULI<sup>2</sup>) en WEISZ na langdurige dialyse  $6.1 \cdot 10^{-5}\Omega^{-1}$  bereikten. Electrodialyse met perkament of collodiummembranen had bij ons steeds blauwkleuring ten gevolg.

De kleuromslag paars-ondoorzichtig blauw werd na 10 minuten bepaald. Deze kleuromslag was reversibel, zooals Wo. OstwALD reeds aantoonde. Over het algemeen was de nauwkeurigheid van de grw.-bepalingen minder dan bij de Au-solen.

Tabel VI A toont aan, dat de stabiliteit van congorubine-solen niet noemenswaard wordt veranderd in mengsels met AgJ-sol (0.5 KJ pep.); alleen bij hoogere AgJ-concentraties wordt de stabiliteit eenigszins verminderd, geheel in overeenstemming met tabel VI B, waaruit blijkt, dat KJ reeds spoedig een sensibilisatie geeft in mengsels met Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>) Kolloidchem. Beihefte 10, 179 (1919), 11, 74 (1920).
<sup>1</sup>) Kolloid Z. 12, 92 (1921).
<sup>1</sup>Kolloid Z. 24, 67 (1919), 40, 201 (1926).
LÜERS, Kolloid Z. 26, 15 (1920), 27, 123 (1920).
BRINTZINGER, Kolloid Z. 41, 1 (1927).
VLès, Compt. rend. 185, 644, 946 (1927).
<sup>2</sup>) Biochem. Z. 203, 103 (1928).

Grw. Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
Samenst. mengsel	$B = H_2O$	B = Ultraf.	B = AgJ-sol (0.5 KJ pep.)				
5 Congor. 3 Congor + 1 B 3 Congor + 2 B 1 Congor + 1 B 2 Congor + 3 B 1 Congor + 3 B	0.23 0.25 0.28 0.32 0.48	0.27 0.36 0,38 0.48	0.26 0.28 0.33 0,30 0.27				

TABEL VIA

TABEL VI B

S	ol A	Sol B		
Ba(NC	0 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — KJ	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> — KJ		
0.26 0,27 0.25 0.24 0.22 0.07	0 0.1 0.25 1.0 2.0 20	$\begin{array}{cccc} 0.26 & 0 \\ 0.26 & 0.2 \\ 0.24 & 0.6 \\ 0.24 & 1 \end{array}$		

De stabiliteit van het AgI-sol kon moeilijk worden onderzocht wegens het volumineuze neerslag van congorubine.

Ook in dit stelsel krijgen wij den indruk, dat beide solen weer geheel onafhankelijk van elkaar uitvlokken en dat het AgJ-sol weer een invloed heeft, die geheel overeenkomt met dien van een verdunde KJ-oplossing.

#### Congorubine-sol - SnO2-sol.

Dit stelsel is van belang, daar men hier, om een inzicht in de beschermende werking te krijgen, ongeveer alle factoren kan varieeren, die deze werking en eventueel de sensibiliseerende werking zouden kunnen beïnvloeden. Hierbij komt, dat de SnO2-solen in zeer zuiveren toestand zijn te bereiden. Door de onderzoekingen van MECKLENBURG<sup>1</sup>) weet men, dat de hydrolyse-temperatuur van de tinzouten de micelgrootte van het ontstane SnO<sub>2</sub> bepaalt. ZSIGMON-DY<sup>2</sup>) en leerlingen toonden de stoechiometrische betrekkingen tusschen peptisator (KOH) en grw. met meerwaardige kationen aan. Een recent onderzoek van WINTGEN<sup>3</sup>) wekt toch het vermoeden.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Z. anorg. allgem. Chem. 64, 368 (1909). <sup>2</sup>) Z. anorg. allgem. Chem. 89, 210 (1914).

FRANZ & HEINZ Diss. Göttingen (1913 en 1914).

<sup>3)</sup> Kolloid Z. 55, 323 (1931).

dat nog andere factoren den eindtoestand van  $SnO_2$ -solen bepalen. Trouwens ZSIGMONDY zelf toonde reeds aan, dat ook de hoeveelheid peptisator van invloed is op de micelgrootte.

Wij bereidden door hydrolyse van  $SnCl_4$  steeds vloeistoffen met 0.5 %  $SnO_2$ -gehalte en hydrolyseerden bij kamertemperatuur, 30°, 50° en 75° C. De hydrolyse bij 50° en 75° C. was na 2 uur beëindigd. Na de hydrolyse lieten wij de vloeistoffen 4 dagen staan, waarna alle preparaten (vol. 2 L.) gedecanteerd en weer aangevuld werden met gedestilleerd water. Deze bewerking werd gedurende 8 dagen ééns per dag herhaald (laatste keer met glvm. water). Hierna werden de preparaten na goed omschudden in 4 deelen van  $\frac{1}{2}$  L. verdeeld en deze porties met KOH gepeptiseerd, zoodat de eindconc. resp. 0.655, 1.26, 2.51 en 4.73 m.mol per L. bedroegen. Na 4 dagen staan werd het glvm. bepaald en tevens de grw. met Ba( $NO_3$ )<sub>2</sub>, die in den loop van het verdere onderzoek constant bleken te blijven.

Tabel VII toont, hoe na een pijnlijk uniforme behandeling der preparaten de onderzoekingen van MECKLENBURG bevestigd worden. De bij lagere temp. gehydrolyseerde preparaten zijn volumineuzer dan die van 50° en 75° C. en de niet gepeptiseerde preparaten zijn moeilijker uitwaschbaar, zooals de glvm. toonen.

Hydrol		Eind	conc. KOH	m.mol/L.	
temp.	0	0.655	1.26	2.51	4.73
Kamer- temp.	volumineus neerslag, $K = 7.0.10^{-6}$	troebel met neerslag, $K = 1.4 \cdot 10^{-5}$	troebel, niet alc. $K = 3.10^{-5}$	helder, zeer zwak alc. $K = 7.5 \cdot 10^{-5}$	-
30°	volumineus neerslag, K = 8.0 . 10-6	troebel met neerslag, niet alc. $K = 1.6 \cdot 10^{-5}$	iets troebel, niet alc. $K = 3.6 \cdot 10^{-5}$	helder, zeer zwak alc. $K = 8.3 \cdot 10^{-5}$	
50°	zeer dicht neerslag, $K = 4.6 \cdot 10^{-6}$		zeer troebel, niet alc. $K = 3.6 \cdot 10^{-5}$	troebel, zeer zwak alc. $K = 8.5 \cdot 10^{-5}$	helder, alcalisch $K = 3.2 \cdot 10^{-4}$
75°	zeer dicht neerslag, $K = 4.0.10^{-6}$	_		troebel, zeer zwak alc. $K = 9.3 \cdot 10^{-5}$	helder, sterk alcalisch $K = 3.5 \cdot 10^{-4}$

TABEL VII<sup>1</sup>)

Dat de glvm. van solen, die met éénzelfde hoeveelheid KOH zijn gepeptiseerd, over het algemeen hooger zijn, naarmate de hydrolysetemperatuur hooger is, is in overeenstemming met hetgeen WINTGEN (l.c.) vond, nl. dat het aequivalent-aggregaat (= aantal  $SnO_2$ -moleculen per eenheid van lading) stijgt met de hydrolysetemperatuur.

Bij onze solen was deze invloed dus grooter dan de glvm.-verlagende door insluiting van loog (zie ook WINTGEN l.c.). Bij toevoegen

<sup>1</sup>) Op alcali is gereageerd met phenolphtaleine. Het glvm. K in  $\Omega^{-1}$ .

Hydro- lyse temp.	Peptis KOH m. mol./L	Samenstelling mengsels	Grw. congor.	Grw. SnO <sub>2</sub>	Grw. congor. —Grw. SnO <sub>2</sub>	Opmer- kingen.
Kamert.	0	$\begin{array}{c} 5 \text{ S} \\ 4.5 \text{ S} + 0.5 \text{ C} \\ 3.75 \text{ S} + 1.25 \text{ C} \\ 2.5 \text{ S} + 2.5 \text{ C} \\ 1.25 \text{ S} + 3.75 \text{ C} \end{array}$	0.06 0.06 0.06 0.06		0.06 0.06 0.06 0.06	Sens. w.
Kamert.	0.655	5 S $4.5 S+0.5 C$ $3.75 S+1.25 C$ $2.5 S+2.5 C$ $1.25 S+3.75 C$	0.45 0.33 0.23 0.15	0.24	0.24 0.15 0.11 0.09	theor. 0.22 Sens. w.
Kamert.	1.26	$\begin{array}{r} 5 \text{ S} \\ 4.5 \text{ S} + 0.5 \text{ C} \\ 3.75 \text{ S} + 1.25 \text{ C} \\ 2.5 \text{ S} + 2.5 \text{ C} \\ 1.25 \text{ S} + 3.75 \text{ C} \end{array}$	0.80 0.59 0.38 0.26	0.44	0.40 0.26 0.16 0.15	theor. 0.42 Sens. w.
Kamert.	2.51	5 S 4.5 S+0.5 C 3.75 S+1.25 C 2.5 S+2.5 C 1.25 S+3.75 C	2.06 0.99 0.60 0.39	0.75 0.68 0.37 0.20	1.38 0.43 0.22 0.20	theor. 0.84 Bescherm.en Sens. w.
50°	1.26	5 S 4.5 S+0.5 C 3.75 S+1.25 C 2.5 S+2.5 C 1.25 S+3.75 C	0.89 0.58 0.37 0.28	0.44	0.49 0.25 0.15(?) 0.17	theor. 0.42 Sens. w.
50°	2.51	$\begin{array}{r} 5 \text{ C} \\ 4.5 \text{ S} + 0.5 \text{ C} \\ 3.75 \text{ S} + 1.25 \text{ C} \\ 2.5 \text{ S} + 2.5 \text{ C} \\ 1.75 \text{ S} + 3.25 \text{ C} \end{array}$	∞ 1.05 0.60 0.44	0.68 0.34 0.24	∞ 0.54 0.26 0.20	theor. 0.84 Bescherm.w.
50°	4.73	$\begin{array}{r} 5 \text{ S} \\ 4.5 \text{ S} + 0.5 \text{ C} \\ 3.75 \text{ S} + 1.25 \text{ C} \\ 2.5 \text{ S} + 2.5 \text{ C} \\ 1.75 \text{ S} + 3.25 \text{ C} \\ 0.5 \text{ S} + 4.5 \text{ C} \end{array}$		$     \begin{array}{r}       1.28 \\       1.12 \\       0.90 \\       0.60 \\       0.32     \end{array} $	∞ ∞ ca.2 0.24	theor. 1.58 Bescherm.w.
75°	0	$\begin{array}{c} 5 \text{ S} \\ 4.5 \text{ S} + 0.5 \text{ C} \\ 3.75 \text{ S} + 1.25 \text{ C} \\ 2.5 \text{ S} + 2.5 \text{ C} \\ 1.25 \text{ S} + 3.75 \text{ C} \end{array}$	0.10 0.08 0.08 0.08		0.10 0.08 0.08 0.08	Sens. w.
75°	2.51	5 S 4.5 S+0.5 C 3.75 S+1.25 C 2.5 S+2.5 C 1.25 S+3.75 C	∞ 1.26 0.65 0.38	0.66— 0.68 0.32	∞ 0.75 0.33 0.21	theor. 0.84 Bescherm.w.
75°	4.73	$\begin{array}{r} 5 \text{ S} \\ 4.5 \text{ S} + 0.5 \text{ C} \\ 3.75 \text{ S} + 1.25 \text{ C} \\ 2.5 \text{ S} + 2.5 \text{ C} \\ 1.25 \text{ S} + 3.75 \text{ C} \\ 0.5 \text{ S} + 4.5 \text{ C} \end{array}$	∞ ∞ ca.2 0.42	1.33 1.02 0.68 0.34	∞ ∞ ca.2 0.29	theor, 1.58 Bescherm.w.
C Cal	2 -1. 0	11 1			0	174

TABEL VIII

 $S = SnO_2$ -sol; C = congorubine-sol;  $\infty = grw$ . >> 2 m. mol./L.

van  $Ba(NO_3)_2$  aan de mengsels bleek nu, in tegenstelling met de mengsels van AgJ-solen, steeds het  $SnO_2$ -sol het eerst uit te vlokken. Het congorubine-sol vlokte met een bijzonder scherpen kleuromslag uit, steeds beginnend in het reeds neergeslagen  $SnO_2$ -sol, bij het dan volgende buisje ook in de vloeistof.

Uit Tabel VIII zien wij, dat van de niet-alcalische SnO<sub>2</sub>-solen de grw. met Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> geheel aequivalent zijn aan de hoeveelheid peptiseerend KOH, ook in de mengsels (in onze proeven is dan grw. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> =  $1/_3$  conc. KOH). In deze tabel zijn weergegeven de grw. der SnO<sub>2</sub>-solen, de grw. voor de uitvlokking van het congorubinesol en de verschillen tusschen beide, die voor de grw. van het congorubine-sol gehouden kunnen worden.

De beschermende werking blijkt dus te worden bevorderd, door zoowel de micelgrootte als den peptisatie-graad.

Dat de micelgrootte hier de b.w. verhoogt, is niet geheel duidelijk; immers met een vergrooting van het miceloppervlak gaat gepaard een vermindering van het totale oppervlak, zoodat de congorubinedeeltjes toch dichter opeen zouden zitten. Uit het onderzoek van WINTGEN (l.c.) blijkt echter, dat met een stijgende micelgrootte ook een sterk stijgende hydratatie gepaard gaat. Deze tweede factor zal dus waarschijnlijk een vergrooting van het totale oppervlak veroorzaken. Gezien de geleidelijke overgang van mengsels met b.w. naar mengsels met s.w., zien wij in het geheele mechanisme van de b.w. en de s.w. eerder een geleidelijke verwijdering van de congorubine-deeltjes van elkaar dan een verandering, doordat eerst de congorubine-deeltjes het  $SnO_2$  en daarna het  $SnO_2$  de congorubinedeeltjes omhullen.

Dat er een zekere binding plaats heeft, zooals ZSIGMONDY en JOËL en anderen aannemen, blijkt wel uit het feit, dat het congorubinesol in mengsels met de niet gepeptiseerde SnO<sub>2</sub>-deeltjes, ondanks de bijzonder lage grenswaarde, toch zeer stabiel is.

Om nu den invloed van het vrije KOH in de verschillende alcalische SnO<sub>2</sub>-solen te onderzoeken en in rekening te brengen en tevens

Grw. Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>								
Samenst. mengsel	$B = H_2O$	B = 0.2 m. mol KOH opl.	B = 0.4 m. mol KOH opl.	B = 0.8 m. mol KOH opl.				
5 congor. 4.5 congor. + 0.5 B 4 congor. + 1 B 3.75 congor. + 1.25 B 3.5 congor. + 1.5 B 3 congor. + 2 B 2.5 congor. + 2.5 B 1.25 congor. + 3.72 B 0.75 congor. + 4.25 B	0.24 0.26 0.33 0.41	0.26 0.35 0.43 0.51 0.97	0.43 0.43 0.46 0.49 1.02 1.46	0.33 0.41 0.46 0.60 0.90				

TABEL IX

het verdunningseffect, zijn in tabel IX de grw. van congorubine in verdunningen met glvm. water en KOH-oplossingen vermeld.

Wij zien uit de tabel, dat KOH wel een sterken stabiliseerenden invloed op congorubine-solen uitoefent, maar dat deze invloed toch niet te vergelijken is met dien van de alcalische SnO<sub>2</sub>-solen. Wat de oorzaak van den invloed van den peptisatiegraad der SnO<sub>2</sub>-solen is, kan moeilijk worden uitgemaakt. Wij zijn geneigd ook hier een verdere deeltjes-vergrooting aan te nemen.

In fig. 2 en 3 zijn de curven met b.w. en s.w. afzonderlijk geteekend, in fig. 2 met bijvoeging van de curven uit tabel IX, in fig. 3 met de verdunningslijn met glvm. water uit tabel IX.



Fig. 2.

Eigenaardig is het buigpunt in de verdunningscurven met 0.4 en 0.8 m.molaire KOH oplossingen. Een dergelijk buigpunt heeft LüERS ook reeds geconstateerd bij zijn onderzoek van den pH-invloed op de stabiliteit van congorubine-sol. Wij zullen later zien, dat deze buigpunten een belangrijke beteekenis hebben.

#### Overzicht van het onderzoek der solmengsels.

Zooals wij reeds eerder vermeldden, is de invloed der AgJ-solen op Au- en congorubine-solen te vergelijken met den invloed van een m.molaire KJ-oplossing. Wij zullen in het volgende hoofdstuk dezen invloed kataforetisch onderzoeken. In alle mengsels met AgJ-sol vlokten beide solen geheel afzonderlijk uit en wij kunnen met groote zekerheid vaststellen, dat bij toevoegen van een uitvlokkenden electrolyt allereerst adsorptie door Au- en congorubine-sol plaats vindt.

Wat het stelsel  $SnO_2$ -sol-congorubine-sol betreft, hier zien wij dezelfde werking als die van gelatine op een Au-sol, tenminste bij de alcali-gepeptiseerde  $SnO_2$ -solen. De b.w. wordt verhoogd met alcaligehalte der  $SnO_2$ -solen. Deze verhooging is niet of slechts



Fig. 3.

voor een zeer gering deel aan vrij KOH toe te schrijven, hoewel ook dit de grw. van congorubine-solen verhoogt. Of nu deze grootere b.w. bij hooger KOH-gehalte voortvloeit uit een andere verdeeling van het  $\operatorname{SnO}_2$ -sol, was ultramicroscopisch niet uit te maken, aangezien de  $\operatorname{SnO}_2$ -solen moeilijk zichtbaar waren. Uit het feit echter, dat bij b.w. van het  $\operatorname{SnO}_2$ -sol het congorubine-sol totaal niet meer was uit te vlokken, meenen wij te moeten constateeren, dat er of een volkomen omhulling door  $\operatorname{SnO}_2$ -deeltjes plaats had, òf (wat waarschijnlijker is) een vergrooting van den afstand tusschen de deeltjes, gepaard gaande met een gedeeltelijke binding aan het  $\operatorname{SnO}_2$ -sol.

Ook de sensibiliseerende werking was door middel van ultramicroscopisch onderzoek niet te doorzien. Ook hier echter moeten wij een gedeeltelijk vastzitten van de congorubine-deeltjes aannemen, welke het  $SnO_2$ -sol omhullen. Immers nu was een uiterst geringe electrolytconc. al voldoende om de dicht bijeen zittende congorubine-deeltjes uit te vlokken, alhoewel het congorubine toch zeer stabiel was.

In het algemeen kunnen wij dus zeggen, dat wij het schema van b.w. en s.w. zooals dit door Joël is gegeven, aannemelijk achten, alhoewel wij het mechanisme niet konden doorzien.

#### HOOFDSTUK III

Doel der kataforese-metingen. — Theorie en techniek van de ultramicroscopische methode. — De invloed van KJ en KCNS op Au-solen. —
De invloed van KOH, KJ en KCNS op congorubine-solen. — Congorubine-sol in oplossingen van verschillende electrolyten. — Kataforese en uitvlokking van AgJ-solen. — Overzicht der resultaten.

Ons voornemen om den wederzijdschen invloed van de solen op elkaar in de in hoofdstuk II behandelde mengsels ook door kataforeseproeven te onderzoeken, mislukte, aangezien in geen der mengsels de beide solen afzonderlijk scherp waren te onderscheiden; zelfs het roode congorubine niet in mengsels met AgJ-sol. Wij hebben in het vorige hoofdstuk echter deze invloeden, tenminste in mengsels met AgJ-sol, teruggebracht tot den invloed van electrolyt-opl. en wij stelden ons nu ten doel dezen invloed ook kataforetisch te onderzoeken. Hoewel dus in de eerste plaats onze belangstelling uitging naar de werking van KJ op Au-sol en van KJ en KOH op congorubine-sol, bleek toch een onderzoek met andere electrolyten en electrolytmengsels noodig en tenslotte zijn ook AgJ-solen in het onderzoek betrokken.

Wij nemen aan, dat uit de gemeten kataforese-snelheid (u) de grootheid, waarmede wij ons speciaal zullen bezighouden, nl. de electrokinetische potentiaalsprong  $\zeta$ , direct kan worden berekend uit de bekende formule van HELMHOLTZ:

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

waarin: u: snelheid in c.M. per sec.

E: pot. verval per c.M.

D: dielectriciteitsconstante milieu.

11

η: viscositeit milieu.

Wij bekommeren ons daarbij niet om de vraag, of in deze formule de factor 4 door 6 moet worden vervangen <sup>1</sup>), zullen echter in de eerste

1) Zie hiervoor HENRY, Proc. Roy. Soc. London 133, 106 (1931).

plaats nog eens nagaan, of  $\frac{u}{E}$  een constante is of dat een polarisatiepotentiaal in rekening moet worden gebracht. Huizing 1) vond als onafhankelijk van E.

De meest gebruikelijke methoden ter bepaling van u. de macrospische en de ultramicroscopische, hebben beide practische of theoretische bezwaren. De eerste methode, met behulp van een BURTON 2)apparaat later gewijzigd door GALECKI 3), LANDSTEINER 4) en PAULI. MICHAELIS 5) en KRUYT 6) en VAN DER WILLIGEN, gaf door de uiteenloopende resultaten aanleiding tot veel kritiek 7), vooral toen bleek uit Mukheriee's onderzoek, dat het glvm. op verschillende plaatsen in het toestel zeer verschilde. De voornaamste moeilijkheid, die zeer groote fouten veroorzaakt, is de keuze der zg. bovenstaande vloeistof. Deze moet niet alleen niet hetzelfde glvm. en pH als het sol hebben. doch ook gelijke ionen bevatten. Indien men in de bovenstaande vloeistof de soldeeltjes vervangt door den peptisator, bijv. Fe(OH), sol door KCl, krijgt men nog (bij eenzelfde glvm, pCl en pH) tenminste reproduceerbare waarden 8). Tenslotte is, door laagvorming in het sol tijdens de metingen, de aflezing vaak zeer onduidelijk en onzeker. Wij hebben dan ook deze methodiek niet toegepast.

De ultramicroscopische methode wordt vaak volkomen verkeerd toegepast. Immers, stelt men zich een ideale cuvet voor, een glazen, volkomen gesloten, plat rechthoekige cel, waarvan twee tegenover elkaar liggende wanden de electroden vormen; legt men nu een spanning aan tusschen beide electroden, dan zullen in een sol niet alleen de soldeeltjes zich naar een der electroden bewegen, doch ook de vloeistof zal gaan stroomen tengevolge van het pot.-verval tusschen glaswand en vloeistof. Aan den wand zal dit pot.-verschil een strooming naar de kathode veroorzaken, dus tegen de beweging van de neg. deeltjes in; midden in de cel echter een strooming met de neg. deeltjes mee.

Is uo de vloeistofsnelheid aan den wand, um, die in de cuvet en de meethoogte in de cuvet, dan is volgens v. SMOLUCHOWSKI 9)

$$\mathbf{u}_{\mathrm{m}} = \mathbf{u}_{\mathrm{o}} \left[ 1-6 \left\{ \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{H}} - \frac{\mathbf{h}^2}{\mathbf{H}^2} \right\} \right]$$

- <sup>2)</sup> Phil. Mag. 11, 425 (1926), 12, 472 (1906), 17, 583 (1907).
  <sup>2)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. 74, 174 (1912).
  <sup>4)</sup> Verh. d. Kongr. f. inn. Med. (1908).
  <sup>5)</sup> Kolloid Z. 34, 322 (1924).
  <sup>6)</sup> Kolloid Z. 44, 31 (1928).

- 6) Kolloid Z. 44, 31 (1928).

- <sup>7)</sup> MUKHERJEE: Proc. Roy. Soc. Londen 103, 103 (1923).
  <sup>7)</sup> MUKHERJEE: Proc. Roy. Soc. Londen 103, 103 (1923).
  <sup>8)</sup> RABINOWITSCH-FODIMAN: Kolloid Z. 59, 310 (1932).
  <sup>9)</sup> In Graetz, Handbuch der Electr. und Magn. II, 379 (1914). Een uitvoerige afleiding van MICHAELIS in: J. ALEXANDER, Coll. Chem. I, 471.

<sup>1)</sup> Diss., Utrecht (1928).

Voor  $\frac{h}{H} = 1/5$  of 4/5 wordt dus  $u_m$  practisch 0 en op die hoogten meet men de ware u van het deeltje 1). Deze formule is op verschillende manieren bevestigd 2).

Te verwonderen is het niet, dat op  $h/H = \frac{1}{2}$  gemeten, zelfs het ladingsteeken verkeerd kan worden gevonden. Een treffend voorbeeld hiervan vermeldt DE KADT<sup>3</sup>), die een positieve koolsuspensie (grw. KCl >> gr. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pos. in Burton-apparaat) op  $h/H = \frac{1}{2}$  in een cuvet van v. D. GRINTEN<sup>4</sup>) nog sterk negatief vond! Ook HUIZING<sup>5</sup>) kwam tot de conclusie, dat het meten op  $h/H = \frac{1}{2}$  slechts betrekkelijke waarde heeft. De halve cuvethoogte is wel de slechtste hoogte voor metingen te noemen, tenzij men natuurlijk er metingen op een andere h/H mee combineert en met de formule van v. SMOLU-CHOWSKI de u van het soldeeltje berekent.

Wij willen hier geen uitgebreide beschrijving geven van de verschillende in gebruik zijnde cuvetten. De beste zijn ongetwijfeld die van Tuorila<sup>6</sup>), mits gebruikt zonder kitstoffen, en die van KRUYT 7) en WENT. Deze laatste, door ons gebruikte is zoo geconstrueerd, dat tusschen twee dekglaasjes, die aan twee tegenovergestelde zijden door twee (de hoogte der cuvet bepalende) reepjes glas en aan den beide andere zijden door twee platina-electroden gescheiden zijn, een afgesloten ruimte ontstaat, die door een eenvoudige manipulatie gemakkelijk geledigd en gevuld kan worden, zonder dat daarbij het bovendekglas behoeft te worden verwijderd. Deze cuvet is kitvrij, doordat de glazen onderdeelen met koperen pinnetjes vastzitten op een koperen onderplaat. Het schoonmaken geschiedde door de uiteengenomen deelen na gebruik te leggen in warm chroomzuurmengsel en vóór het gebruik herhaalde malen met kokend gedestilleerd water en daarna eenige malen met glvm. water af te spoelen. De diepte van de cuvet bedroeg 0.78 m.M. en was gemakkelijk te bepalen als de afstand tusschen aan onder- en bovenkant vastzittende deeltjes. De electroden-afstand bedroeg 2.05–2.20 c.M. en werd na iedere serie metingen met millimeterpapier bepaald.

Wij gebruikten verder een Zeiss-ultramicroscoop met paraboloïdcondensor, oculair 4, objectief C. De afgelegde afstand werd gemeten door een oculair-micrometer, die vergeleken was met een objectmicrometer. Een accumulatorenbatterij, verbonden aan een potentiometerschakeling, zorgde voor de gewenschte spanning (meestal 14.5 Volt per c.M.).

Een bezwaar is, dat de metingen niet werden uitgevoerd bij constante temperatuur. Wel construeerden wij een thermostaat, waarin

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Voor buisvormige cuvetten is  $u_m = 0$  bij  $h/H = \frac{r}{V_2}$ <sup>2</sup>) TUORILA — Kolloid Z. 44, 11 (1928). LOTTERMOSER-RIEDEL — Kolloid Z. 51, 30 (1930).

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> Diss., Utrecht (1929).
<sup>4)</sup> J. Chim. Phys. 23, 226 (1926).
<sup>5)</sup> Diss., Utrecht (1928).

<sup>6)</sup> Kolloid Z. 44, 11 (1928).

<sup>7)</sup> Proc. Acad. Sci., Amsterdam 34, 1007 (1931).

de microscoop geheel paste, doch voor de vele manipulaties aan de onderdeelen van cuvet en microscoop bleek deze onbruikbaar. Wij hebben daarom afgezien van verdere maatregelen; alleen zorgden wij voor een ongeveer constante kamertemperatuur (18–20°) en lieten de te onderzoeken solen en vloeistoffen reeds lang vóór de proeven op temp. komen. De metingen waren goed reproduceerbaar. Alle waarden zijn weergegegeven in  $\mu$  per sec. per Volt per c.M. en zijn berekend uit minstens 20 waarnemingen (10 × stroom wisselen). De verlichting geschiedde door een koolspitsenlamp, terwijl de warmtestralen opgevangen werden door een cuvet met water.

Wij geven eerst eenige onderzoekingen weer over het verband tusschen u en E (tabel X). Iedere serie werd verricht met één cuvetvulling. Hiervoor was echter het Au-sol te sterk electrolythoudend en daarom gebruikten wij congorubine-solen en AgJ-sol. Dit AgJ-sol (0.5 KJ pep) was een oud, zeer stabiel, preparaat dat na 1 : 10 verdunnen een glvm. had van  $4.6.10^{-6} \Omega^{-1}$ . Voor tabel X en XI is dit sol echter nog verdund (1 : 5) en zelfs daarna was het sol in de bovenste cuvethelft nog moeilijk zichtbaar.

$E = \frac{Volt}{c.M.}$	$u \operatorname{op} \frac{h}{H} = \frac{1}{2}$									
	congor.	cong. 0.5 m.mol. KCl	cong. + 0.4 m.mol. KOH	AgJ	$egin{array}{l} { m AgJ+0.1~m.}\ { m mol.~K_2SO_4} \end{array}$	AgJ + 0.2 m mol. $K_2SO_4$				
14.5 12 9 6 3.5	7.53 7.48 7.17 7.16 7.09	6.40 6.32 6.26 6.32 6.35	7.03 6.57 ? 6.86 6.86	7.59 7.70 7.55 7.50 7.76	8.44 8.61 8.42 8.54 8.52	8.56 8.72 8.61 8.80				

TABEL X

TABEL XI

				u	(neg.)		
$\frac{h}{H}$	$u_{sol} + u_{vl}$ volgens v. Smol.	congor.	congor. + 0.5 m. mol. KCl	congor. + 0.4 m. mol. KOH	AgJ	$\begin{array}{c} AgJ+0.1\\ m.\ mol.\\ K_2SO_4 \end{array}$	AgJ+ 0.2 m. mol. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1	$\begin{array}{c} u_{sol} = u_{vl} \\ u_{sol} = 0.46 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.04 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.26 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.26 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.44 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.44 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.44 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.04 \ u_{vl} \\ u_{sol} = 0.46 \ u_{vl} \\ u_{sol} = u_{vl} \end{array}$	$\begin{array}{r} zwak + \\ 0 \\ 4.04 \\ 6.49 \\ 7.80 \\ 7.80 \\ 7.80 \\ 6.59 \\ 4.35 \\ 0 \\ + 1.99 \end{array}$	zwak + 2.33 4.30 5.60 6.95 6.74 6.45 5.60 4.21 2.49 zwak +	zwak + 0 3.58 5.44 6.75 7.16 6.58 5.44 3.55 ca. 0 zwak +		$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	

Er is o.i. van een polarisatie-potentiaal geen sprake. Wel geven de electrolytvrije solen een minder constante u dan de electrolythoudende.

Tabel XI geeft zoowel met congorubine-solen als met het AgJ-sol eenige metingen op verschillende hoogten van de cuvet.

De cuvet voldoet dus aan hooge symmetrie-eischen. Een toetsing van de formule van v. SMOLUCHOWSKI is moeilijk te geven, aangezien een proeffout van ongeveer 5 % reeds een zeer grooten invloed op de berekeningen heeft.

Combineeren wij eens de uitkomsten van  $\frac{h}{H} = 0.5$  met die van  $\frac{h}{H} = 0.3$  en 0.7 en de getallen van  $\frac{h}{H} = 0.4$  en 0.6 met die van  $\frac{h}{H} = 0.2$  en 0.8 dan krijgt men volgens v. SMOLUCHOWSKI:

bij	congorubine-sol + 0.4 m.mol KOH:	Usol	=	3.82	&	3.57
		uvl	=	7.17	8	6.46
bij	AgJ-sol:	11sol	-	4.07	&	3.49
		Uv1	-	9.50	&	7.94
bij	$AgJ-sol + 0.1 m. mol K_2SO_4$ :	11sol	=	4.99	&	5.19
		Uvl	===	6.85	&	6.25
bij	$AgJ-sol + 0.2 m.mol K_2SO_4$ :	Usol		4.63	&	4.28
		Uvi	-	7.00	&	8.00

Aan een dergelijke berekening hechten wij echter weinig waarde. Wij zien wel hieruit weer, zooals ook steeds de ervaring van vroegere onderzoekers was, dat de glas-vloeistofpotentiaal veel hooger is dan de potentiaal der soldeeltjes (ca. 0.060—ca. 0.080 Volt bij glas, 0.040 Volt bij soldeeltjes).

De kataforese-metingen, ten doel hebbend den invloed van KJ en KCNS op Au-solen te onderzoeken, zijn geheel in aansluiting op tabel IV en figuur 1 gedaan. Bleken de verschillende solen wat grw. betreft vrijwel gelijk, bij de metingen van u traden verschillen voor den dag, alhoewel eenige hoofdeigenschappen bij alle wel zijn te vinden.

Tabel XII geeft van twee Au-solen u na KJ toevoeging.

C 1	h	u in KJ oplossing (m. mol./L eindc.)									
501	H	0	0.1	0.25	0.50	0.75	1	2			
I I II	0.5 0.2 0.2	7.13 3.29 3.08	3.20 3.19	6.84 3.13 3.36	6.81 3.42 3.44	3.50 3.48	7.14 3.42	7.05 3.44			

TABEL XII

Bij sol I was geen directe u-verhooging te constateeren, alhoewel met 0.1 m.mol KJ de grw, met  $Ba(NO_3)_2$  reeds verdubbeld was. Sol II gaf een directe u-verhooging, doch ook hier gingen, als bij sol I, stijging en daling van u en grw. met  $Ba(NO_3)_2$  niet parallel. Dit alles ziet men uit tabel XIII, waarvan de bedoeling was speciaal de u bij het uitvlokken te onderzoeken.

	Sol I, $\frac{h}{H} = 0.5$		Sol II, $\frac{h}{H} = 0.2$				
KJ eindc.	Ba (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> eindc.	u	KJ eindc.	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> einde.	u		
0	0.15 0.17 0.18 0.20 0.21 grw.	4.56 4.48 4.25 4.12 4.02	0	0.08 0.16 0.20 0.22 0.24 grw.	2.21 2.17 1.93 2.09 1.97		
0.10	0.28 0.34 0.39 0.45 grw.	4.07 3.84 3.61 3.53	0.10	0.08 0.20 0.30 0.42 0.44	2.94 2.34 2.03 1.74 1.69		
	0.20 0.34	4.35 3.84		0.46 0.50 grw.	1.66		
0.50	0.39 0.45 0.50 grw.	3.67 3.57 3.36	0.25	0.08 0.20 0.30	3.22 2.69 2.24		
1.0	0.34 0.39	4.03 3.84 3.65		0.42 0.46 ca. 0.50 grw.	2.04 2.04		
174-24	0.44 0.46—48 grw.	5.05		0.08	3.31		
Contrôle: 0	0.18 0.20	4.20 4.08	0.50	0.30 0.42 0.44 0.46 grw.	2.30 2.15 2.12		

TABEL XIII

Wij zien dus dat hier, zoowel op  $\frac{h}{H} = 0.5$  als op  $\frac{h}{H} = 0.2$  duidelijk voor den dag komt, dat de kritische snelheid (krit. u) eerst iets kleiner wordt, doch daarna symbaat met een kleinere grw. plotseling stijgt. Eenzelfde gedrag ongeveer kon in KCNS-opl. worden geconstateerd.

Tabel XIV toont u in KCNS-opl. van weer twee Au-solen. Een verhooging van de begin-u kon ook hier weer niet geconstateerd worden, behalve in de hoogere KCNS conc., waar wij reeds de maximale stabiliteit ver voorbij waren (verg. ook de eigenaardige curven in fig. 1).

TA	BEI	X	IV
	A.C. (8.10.00		_

Sol	h		u in KCNS opl. (m. molen per L. eindconc.)											
	Н	0	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.25	0.50	0.75	1	2		
II	0.2 0.2	3.68 4.28	3.42 3.64	3.89?	3.57 3.69	3.57	3.79 4.28?	3.91 3.60	4.01 3.53	4.22 3.57	4.21 3.67	4.22 4.02		

Maar weer meer interesseert ons de bij terugloopende stabiliteit verhoogde krit. u. Deze hebben wij met sol II bestudeerd (tabel XV). Bijzonder opvallend was, dat wij met 0.5 m. mol KCNS bij duplo- en triplo-bepalingen steeds twee waarden vonden, waarvan de eene paste bij een serie met een lage krit. u en de andere bij een serie met een hoogere krit. u. Wij troffen hier dus net den sprong in de krit. u (in tabel XV zijn deze series met  $u_1$  en  $u_2$  aangegeven).

KCN	IS: 0	0.0	05	- 0.	10		0.50		1	.0	2	.0
Ba*	u	Ba	u	Ba	u	Ba	u <sub>1</sub>	$\mathfrak{u}_2$	Ba	u	Ba	u
0.05 0.11 0.16 0.22 0.23 0.24 =	2.98 2.75 2.46 2.38 2.30 2.32 grw	0.30 0.34 0.40 0.43 =	2.64 2.56 2.50 2.44 grw	0.07 0.16 0.24 0.34 0.41 0.43 =	3.90 3.14 2.76 2.50 2.40 2.39 grw	0.08 0.16 0.24 0.27 0.30 0.32 gr	3.53 2,92 2.54 2.40 2.40 2.38 w=0.	3.05 2.90 2.81 2.72 2.72 35	0.05 0.11 0.16 0.22 0.24 0.27 0.30 0.32 =	3.32 3.17 3.12 3.07 3.00 2.98 2.82 2.80 grw	0.05 0.11 0.16 0.19 0.23 0.27 =	3.59 3.01 2.86 2.84 2.82 2.82 grw

TABEL XV

\* afkorting voor Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Ongeveer eenzelfde gedrag vertoont congorubine-sol met KOH. Wij onderzochten dit stelsel geheel in aansluiting op tabel IX en fig. 2, dus weer werd aan 5 c.c.M. van het sol of aan 5 c.c.M. van een sol-KOH-mengsel  $2\frac{1}{2}$  c.c.M. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> opl. toegevoegd. De hoogere electrolytconc. waren bij congorubine echter zeer moeilijk te onderzoeken en gaven slecht reproduceerbare waarden. Daarom is tabel XVI onvolledig, maar doet toch wel (zie 4e en 5e kolom) een verhooging van de krit. u vermoeden.

Bij lage KOH-conc. ging weer een grw. verhooging gepaard met een kleinere krit. u.

TABEL XVI

u	van	congorubi	ne-so.	i in menge	sels v	an KOH	en Da	I(INO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .		
KOH	: 0	0.05		0.11		0.16		0.21	.21	
$Ba(NO_3)_2$	u									
0 0.05 0.10 0.13 0.18 0.20 grw:0.23	4.04 3.77 2.56 2.36 2.33 2.33	0 0.10 0.13 0.18 0.23 0.28 grw:0.31	3.53 3.08 2.60 2.33 2.08 2.08	0 0.13 0.23 0.28 0.31 0.36 grw:0.41	2.97 2.78 2.29 2.11 2.10 2.04	0 0.10 0.20 0.26 0.31 0.36 grw:0.46	3.25 2.49 2.26 2.10 2.37 2.37	0 0.10 0.20 0.31 0.38 0.46 grw:0.60	3.93 2.56 2.41 2.30 2.33 2.31	

Dat hier, evenals bij de Au-solen, een stabiliteitsvermindering plaats heeft bij het grooter worden der krit. u, ziet men in fig. 3 aan de buigpunten in de verdunningslijnen met KOH. Zooals wij in het vorige hoofdstuk reeds vermeldden, heeft ook LüERS (tusschen pH = 9 en 10) een dergelijken knik gevonden. Een ander deel van het sol gaf, zooals tabel XVII toont, met KOH direct een uverhooging. Dit sol was, toen de u werd gemeten, eenige weken ouder dan het vorige. Het sol heeft dus een verandering ondergaan, wat bij congorubine niet ongewoon is. Reeds het  $CO_2$  uit de lucht heeft een zeer sterk sensibiliseerende werking. Eigenaardig was echter, dat nu ook de grw. met Ba  $(NO_3)_2$  waren teruggeloopen. In fig. 2 is de verdunningscurve met KOH van dit sol geteekend en men ziet, dat deze beneden die van het vorige sol ligt.

In tabel XVII is ook de u gemeten op  $\frac{n}{H} = 0.5$ . Uit deze waarden maken wij op, dat NaOH wel de glas-potentiaal verhoogt, waar deze

van het congorubine-sol reeds wordt verlaagd. Overigens komt hier de u-verlaging van het congorubine-sol ook wel tot uiting.

	u van congorubine	-sol met KOH opl.	
кон	$rac{h}{H} = 0.2$	$\frac{h}{H} = 0.8$	$\frac{h}{H} = 0.5$
0 0.07 0.10 0.13 0.28 0.41	3.72 4.16 4.06 3.59 3.57 3.63	3.72 4.18 4.20 3.59 3.71 3.59	6.69 7.54 7.88 6.90 7.14 7.76

TABEL XVII.

Bij congorubine-solen is, behalve met KOH, het antagonisme zeer weinig uitgesproken. In tabel XVIII zien wij den invloed van KJ-Ba $(NO_3)_2$ -mengsels kataforetisch onderzocht. Ondanks beginstijging van u kon toch geen antagonisme, dus verhooging der grw. met Ba $(NO_3)_2$ , worden geconstateerd. Hier was met KJ de krit. u stijgend.

TABEL XVIII

	u van	congorubine	-sol me	t KJ-Da(IV	C <sub>3/2</sub> mer	1	-
KJ	0	0.2		0.0	)	-	_
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	u	$Ba(NO_3)_2$	u	$Ba(NO_3)_2$	u	$Ba(NO_3)_2$	u
0 0.05 0.08 0.11 0.16 0.22 0.23	3.25 2.63 2.35 2.20 2.14 2.11 2.05	0 0.05 0.11 0.18 0.22	3.48 2.89 2.53 2.31 2.24	0 0.04 0.11 0.15 0.18 0.24	3.91 3.07 2.78 2.57 2.45 2.29	0 0.04 0.11 0.16 0.20 0.23	3.60 3.26 2.78 2.47 2.41 2.38
(grw. : 0.26)		(grw. :	(grw. : 0.26)		0.24)	(grw. : 0.23)	

In tabel XIX ziet men, dat ondanks dat geen beginverhooging van u optreedt, het sol beslist iets stabieler met KCNS wordt. Hier is het eigenaardig, dat de krit. u niet stijgt, doch een weinig daalt. Daarentegen gaf BaJ<sub>2</sub> een lagere grw., doch hier is, geheel in overeenstemming met de vorige tabel, de krit. u hooger dan met mengsels van KCNS en Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

KCNS 0		0.2	2	0.	8	0	
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	u	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	u	$Ba(NO_3)_2$	u	BaJ <sub>2</sub>	u
0 0.05 0.11 0.16 0.21 0.28	3.65 3.35 3.07 2.80 2.63 2.39	0 0.11 0.18 0.27 0.30 0.32	3.54 2.63 2.47 2.32 2.24 2.21	• 0 0.05 0.18 0.27 0.30 0.32	3.53 3.00 2.45 2.35 2.28 2.21	$\begin{array}{c} 0.05 \\ 0.14 \\ 0.17 \\ 0.20 \\ 0.22 \\ 0.25 \end{array}$	3.00 2.74 2.72 2.70 2.62 2.56
(grw. : 0.31)		(grw. : 0.35)		(grw. : 0.34)		(grw. : 0.26)	

TABEL XIX

In tabel XX en fig. 4 ziet men eenige u-metingen met 0.6 m.molaire KCl, KJ,  $K_2SO_4$  en  $K_3Fe(CN)_6$ -oplossingen. De grw. met Ba- $(NO_3)_2$  (voor  $K_2SO_4$ -serie met Mg $(NO_3)_2$ ) waren ongeveer gelijk aan die van de verdunningsreeks met H<sub>2</sub>O, behalve bij de K<sub>3</sub>Fe $(CN)_6$ serie, waar een kleine verhooging kon worden geconstateerd. Overigens is het nog twijfelachtig of hier ook geen veranderingen van de krit. u plaats hebben.

Dat dergelijke snelverdwijnende u-verhoogingen nog invloed op de stabiliteit zouden hebben, is haast niet denkbaar.

Wij maten u in deze mengsels dan ook meer met het doel den vorm der u-c-curven nog eens nader te bestudeeren (zie fig. 4).

$\begin{array}{l} A = \text{ congor.} \\ B = \text{ electrolyt} \\ \text{opl. 0.6 m.mol./L.} \end{array}$	u van congorubine-sol in mengsels met H <sub>2</sub> O of electr.							
	B=H <sub>2</sub> O	B=KC1	B=KJ	B=K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$B = K_3 Fe(CN)$			
$\begin{array}{c} A\\ 9.5 \ A+0.5 \ B\\ 9 \ A+1 \ B\\ 8 \ A+2 \ B\\ 7 \ A+3 \ B\\ 6 \ A+4 \ B\\ 5 \ A+5 \ B\\ 4 \ A+6 \ B\\ 3.5 \ A+6.5 \ B\end{array}$	4.14 4.30  4.34  4.50  4.57 	4.10 3.97 4.08 4.41 4.41 4.33 3.90  3.86	4.00 4.14 4.41 4.20 4.17 4.13	4.10 4.30 4.67 4.75 4.37 4.37 4.37 4.37 4.30	3.88 4.30 grw. 0.26 4.59 grw. 0.30 4.59 grw 0.42 4.50 grw. 0.46 4.67			

TABEL XX

Opmerkelijk is ook hier, dat KJ, KCl en  $K_3Fe(CN)_6$  een zeer kleine beginverlaging van u geven. De verdunningslijn met water geeft een zeer regelmatige u-verhooging te zien, geheel in overeenstem-



ming met de theorien van Gouy en DEBYE—HüCKEL. Immers bij verdunnen zal de dubbellaag rondom het sol-deeltje worden uitgerekt (in tegenstelling tot uitvlokken), wat een directe u-verhooging ten gevolge heeft. Wij wilden deze kataforese-metingen, die zooals wij reeds gezien hebben eenige verrassende feiten aan het licht brachten, niet beëindigen, alvorens, geheel afgescheiden van de questie der sol-mengsels, aan een zeer zuiver, gemakkelijk te meten sol kataforese en uitvlokking beide nog eens nader te beschouwen. Wij kozen hiervoor AgJ-solen, die onder den ultramicroscoop meestal een zeer fraai beeld vertoonen. Beide solen bevatten 11 m.mol.AgJ per L, waren resp. met 0.5 en 0.1 m.mol KJ gepeptiseerd, doch waren voor ultramicroscopisch onderzoek nog te dicht. Daarom verdunden wij beide solen tot een op tien met glvm.water, waarna het glvm.

resp. 4.5. 10<sup>-6</sup> en 2.5. 10<sup>-6</sup>  $\Omega^{-1}$  bedroeg. De solen waren nu op  $\frac{\pi}{H}$  = 0.8 te meten.

In alle proeven, zoowel vlok- als kataforese-proeven, is de solconcentratie constant gehouden. Bij de vlokproeven namen wij als grw. die concentratie van het vlokkend electrolyt, waarbij na 3 uur een bepaald lettertype op een gedrukt papier, geplaatst achter de vlokglaasjes, nog net leesbaar was (dus niet zooals in tabel V, waar de conc. zijn genomen, waarbij na verdere toevoeging van electrolyt de troebeling onveranderd bleef). Deze metingen gaven zeer scherpe en goed reproduceerbare waarden.



Tabel XXI geeft u met verschillende electrolyten. Aan de waarden van zuiver AgJ ziet men de goede reproduceerbaarheid. Met  $K_2SO_4$  kregen wij een zeer onregelmatig verband tusschen u en concentratie (zie ook fig. 5). Overigens geven zoowel  $K_2SO_4$  als  $K_3Fe(CN)_6$  en  $K_4Fe(CN)_6$  een sterke u-verhooging. Bij KJ en ook eenigszins bij  $K_3Fe(CN)_6$  is in uiterst kleine concentraties weer een begindaling van u merkbaar.

u	u van AgJ-sol (0,5 KJ pep.) in electrolytoplossing in m. molen/L.								
KJ	u	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	u	K3Fe(CN)6	u	K4Fe(CN)6	u		
0 0.05 0.075 0.10 0.15 0.20 0.30 0.40	3.45 3.10 3.31 3.33 3.36 3.32 3.31 3.30	0 0.025 0.05 0.075 0.10 0.125 0.15 0.20 0.30	3.47 4.34 5.02? 4.08 4.04 4.00 4.64 4.32 4.48	0 0.025 0.05 0.075 0.10 0.20 0.25 0.30	3.54 3.69 3.79 4.20 4.34 4.60 4.71 4.66	0.0125 0.025 0.05 0.075 0.10 0.125 0.175	3.63 3.87 4.26 4.45 4.54 4.57 4.70		

TABEL XXI

Tabel XXII toont de grw. met  $Mg(NO_3)_2$ . Zooals men ziet, veroorzaken de groote u-stijgingen uit tabel XXI geen verhooging der grw. Slechts in hoogere concentraties, die voor het ultramicroscopisch onderzoek van u reeds te hoog waren, trad een kleine grw.verhooging in. Omtrent de oorzaak hiervan konden wij dus geen verdere proeven nemen. Ook het onderzoek der krit. u lag buiten ons bereik wegens de hooge grw.

KJ	Grw.	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Grw.	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Grw.	K4Fe(CN)6	Grw.
0 0.10 0.20 0.30 0.50 1 3	$2.70 \\ 2.70 \\ 2.64 \\ 2.76 \\ 2.64 \\ 2.52 \\ 2.40$	0 0.075 0.15 0.30 0.60 1	2.70 2.76 2.76 2.88 2.88 3.24	$\begin{array}{c} 0 \\ 0.025 \\ 0.05 \\ 0.10 \\ 0.20 \\ 0.40 \\ 0.50 \\ 1 \end{array}$	2.76 2.88 2.88 2.88 2.76 2.88 3.00 3.12	0 0.05 0.10 0.20 0.40 0.60 0.80	2.70 2.58 2.58 2.58 2.70 2.82 2.94

TABEL XXII

Bij het AgJ-sol (0.1 KJ pep.) trad een complicatie op. Hier vonden wij een buitengewoon lage u, die met eenwaardige electrolyten in uiterst geringe concentraties tot een gewone waarde steeg (zie tabel XXIII). Ongetwijfeld hebben wij hier te doen met den invloed van het glvm. op de kataforese<sup>1</sup>). Doch ook hier zien wij, dat in de hoogere electrolyt-concentraties u met  $K_2SO_4$  weer hooger is dan met bijv. KNO<sub>3</sub>.

VCO VCON										
KJ	u	KNO3	u	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	u	$K_4 Fe(CN)_6$	u			
0 0.05 0.10 0.175 0.35 0.55 0.65	2.68 2.82 3.16 3.30 3.63 3.92 3.92	0 0.05 0.15 0.25 0.35 0.45 0.55	2.75 2.87 3.10 3.36 3.69 3.50 3.49	0 0.025 0.05 0.075 0.10 0.125 0.175 0.20 0.28	2.51 3.08 3.72 3.86 3.95 3.92 3.95 4.12 4.14	0 0.013 0.025 0.038 0.05 0.075 0.10 0.15	2.49 3.37 3.50 3.80 4.04 4.08 4.19 4.31			

TABEL XXIII

Tabel XXIV toont aan, dat de verhooging van u door  $K_2SO_4$ , geen grw.-verhooging met KNO<sub>3</sub> of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ten gevolge heeft.

Grv	v. van Ag	J-sol (0.1	KJ pep.)	met electr	rolytmeng	sels.					
Uitvl. electrol. in m. molen per L.	conc. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in m. mol. per L.										
	0	0.15	0.30	0.40	0.50	0.75	1.00				
KNO3	104	100	104		110	110	104				
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.44	3.44	3.56	3.44	3.56	3.62	—				

TABEL XXIV

1) HENRY, Proc. Roy. Soc. London, 133, 106 (1931).

#### Overzicht der resultaten.

De kataforese-metingen, in dit hoofdstuk beschreven, zijn uitgevoerd met de o.i. best bruikbare cuvet en op een cuvet-hoogte, die theoretisch het best te verantwoorden is. Aan den anderen kant werkte het feit, dat de solen in slechts zeer geringe electrolyt-conc. konden worden onderzocht, beperkend op het onderzoek.

Met zekerheid kon echter worden geconstateerd:

- 1e. dat bij Au-sol en congorubine-sol de verandering van de kritische potentiaal van het grootste belang is voor de vraag, of electrolytmengsels sensibilisatie of antagonisme vertoonen. Sensibilisatie werd steeds begeleid door een hoogere kritische potentiaal.
- 2e. dat de potentiaalverhoogingen, door een-eenwaardige electrolyten alleen veroorzaakt, van weinig beteekenis zijn voor een grenswaarde-verhooging met een tweeden elect.olyt. Alleen wanneer aan deze potentiaal-verhooging een potentiaal-verlaging voorafging, werd een merkbare grw.-verhooging geconstateerd. Bij AgJ-solen had een potentiaalverhooging, voorzoover wij deze met de cuvet konden nagaan, niet den minsten invloed op de grw. met een anderen toegevoegden electrolyt.
- 3e. dat bij zoowel Au-sol als congorubine-sol en AgJ-sol en meestal bij zeer kleine electrolyt-concentraties, de kataforesesnelheid en daarmee dus de ζ-potentiaal, verlaagd kan worden, alvorens tot een maximum te stijgen.

Daarnaast memoreeren wij nog, dat de kataforese-snelheid onafhankelijk is gevonden van het potentiaal-verval in de cuvet, waardoor wij geen polarisatie-potentiaal in rekening hoefden te brengen.

In het volgende hoofdstuk zullen wij trachten de veranderingen van de kritische potentialen in verband te brengen met door anderen waargenomen verschijnselen en zullen wij den vorm der  $\zeta$ -c-curven en den invloed daarvan op de stabiliteit der solen nader beschouwen.

#### HOOFDSTUK IV

#### Theoretisch gedeelte

Opvattingen over antagonisme en sensibilisatie. - In hoeverre is ? een maat voor de stabiliteit? - De proeven van v. Buzagh. - Invoering van een tweeden stabiliteitsfactor. - Bespreking van de theorieën van Gouy, STERN en Müller in verband met den vorm der 2-c-curven.

Zooals reeds eerder is uiteengezet 1), kan men bij toevoegen van twee electrolyten aan een sol de volgende gevallen onderscheiden: ten eerste sensibilisatie, wanneer toevoeging van den eenen electrolyt een grw.-vermindering met den tweeden veroorzaakt; ten tweede antagonisme, wanneer toevoeging van den eenen electrolyt een grw.verhooging met den tweeden veroorzaakt, en als grensgeval additiviteit. Het is begrijpelijk, dat men de oorzaken van deze gevallen heeft gezocht in een verandering van de &-potentiaal, die de sol-stabiliteit beheerscht. De verklaring, dat het antagonisme zou worden veroorzaakt door een ζ-verhooging door den eenen electrolyt, wat een grw.-verhooging met een anderen electrolyt ten gevolge zou hebben. is reeds in 1915 door BANCROFT 2) gegeven en later door zeer velen 3), vooral SEN 4) en medewerkers, verdedigd. Deze &-verhooging zou dan door de ionen van hetzelfde ladingsteeken als het sol worden veroorzaakt. Ook WEISER 5) beschouwt dit als een der oorzaken van het antagonisme, doch daarnaast is volgens hem ook de wederzijdsche adsorptieverdringing door de beide soorten tegengesteld geladen ionen van belang.

Inderdaad toonde hij aan, dat door het As2S3-sol Ba" sterker geadsorbeerd wordt, indien het alleen aan het sol wordt toegevoegd dan tegelijk met bijv. KCl, in welk laatste geval ook antagonisme plaats heeft.

Aan den anderen kant is, zooals WEISER zelf aantoonde, een dergelijke verklaring vaak nog onvoldoende. Immers bleek bij As2S3-sol de terugdringing der Ba"-adsorptie het grootst bij KCl, minder bij NaCl en nog minder bij LiCl, terwijl de verhooging der grw. met BaCl2 door LiCl grooter was dan door aequivalente hoeveelheden NaCl of KCl. Nu kan men in dit geval wel als volgt redeneeren, dat ook de Li-adsorptie door BaCl2 meer wordt teruggedrongen dan de Na' of K'-adsorptie en er per slot toch meer BaCl2 voor uitvlokking noodig is, maar een dergelijke verklaring is gewrongen en heeft meer bewijzen noodig, dan WEISER aanvoert. Beschouwen wij eens de opvatting van SEN c.s. dan moeten wij direct toegeven,

- <sup>1</sup>) Huizing Diss., Utrecht (1928). <sup>2</sup>) J. Phys. Chem. 19, 374 (1915).
- <sup>(1)</sup> J. Phys. Chem. 19, 374 (1915).
  <sup>(2)</sup> Zie o.a. BURTON-BISHOP, J. Phys. Chem. 24, 701 (1920). Wo OSTWALD Kolloid Z. 26, 28 en 69 (1920).
  <sup>(4)</sup> Zie voor overzicht: SEN Kolloid Z. 39, 324 (1926).
  <sup>(5)</sup> J. Phys. Chem. 25, 665 (1921).
  <sup>(7)</sup> , 28, 232 (1924).
  <sup>(7)</sup> , 30, 23 (1926).

dat in vele gevallen een sterke adsorptie van het gelijkgeladen, opladende ion is geconstateerd, bijv. Cl'-adsorptie door As2S3-sol bij toevoegen van KCl<sup>1</sup>) en Fe(CN)<sub>6</sub>-adsorptie na toevoeging van  $K_4Fe(CN)_6$  aan  $Cu_2Fe(CN)_6$ -sol<sup>2</sup>).

Ook niet te miskennen is, dat in vele gevallen een verhooging van u door de eerste hoeveelheden electrolyt is geconstateerd<sup>3</sup>) en ook onze onderzoekingen toonen dit herhaaldelijk aan. Eveneens vond men bij metingen van stroomingspotentialen en electroendosmose vaak een dergelijke ζ-verhooging, zooals aan kwartsen glascapillairen 4) een BaSO4- 5) of cellulose-diafragma 6), enz.

Zeer weinig is echter kataforese naast uitvlokking door electrolytmengsels bestudeerd. Wij vestigen daarom des te meer de aandacht op een verhandeling van KRUYT 7) en v. D. WILLIGEN waarin van HgS- en Se-solen beide verschijnselen zijn onderzocht. Een zout als K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> geeft volgens deze onderzoekers zoowel een grw.verhooging met MgCl<sub>2</sub> als een verhooging van u aan een HgS-sol. Maar toch gaat een maximale u (bij 20 m. aeq. K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>8</sub>) hier niet parallel met een maximale grw. met MgCl<sub>2</sub> (bij 35 m. aeg. K<sub>4</sub>Fe-(CN)6). Trouwens dezelfde onderzoekers publiceerden eenigen tijd daarna 8) een onderzoek met een HgS-sol, waaraan K4Fe(CN)6 nog een verhoogde niet terugloopende u gaf in concentraties, die reeds uitvlokkend werkten, hetgeen dus neerkomt op een verhoogde kritische u.

Een dergelijk feit was reeds bekend uit het onderzoek van LIM-BURG <sup>9</sup>) en wel bij olie-emulsies met K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Een uitgebreid onderzoek van Tuorila<sup>10</sup>) aan verschillende glas- en klei-suspensies geeft overvloedig materiaal, dat ons doet twijfelen aan ζ als bepaler van de stabiliteit. Daarbij vermelden wij nog, dat hier de kataforese ultramicroscopisch werd gemeten en de snelheden uit metingen op verschillende  $\frac{h}{H}$  werden berekend.

Al bijzonder eigenaardig is, dat bij glas- en klei de ζ-conc. curven een zoodanig verloop hebben, dat (meestal zonder elkaar te snijden) de curve met LiCl lag boven die met NaCl en deze boven die met KCl, hetgeen hierop neerkomt, dat de krit. potentialen de lyotrope reeks volgen. Evenzoo constateerde TUORILA dit met de aardalcalichloriden. Uit het fraaie onderzoek ontleenen wij allereerst de volgende tabel, betrekking hebbend op den invloed van NaOH en BaCla op een kwartssuspensie.

<sup>1</sup>) SEN — J. Phys. Chem. 29, 522 (1925).
 <sup>2</sup>) FRANKERT-WILKINSON — J. Physic. Chem. 28, 651 (1924).
 <sup>3</sup>) o.a. POWIS (olie-emulsies) Z. physik. Chem 89, 91 (1915). THIESSEN-HEUMANN (Au-sol + Na<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>) Z. anorg. Chem. 148.382 (1925). TUORILA (kwarts, glas, klei-susp. enz.) Kolloidchem. Beihefte 27.44 (1928).
 <sup>4</sup>) ELISSAFOF — Z. physik. Chem. 79, 406 (1912).
 <sup>5</sup>) MICHAELIS-DOKAN — Kolloid Z. 37, 406 (1925).
 <sup>6</sup>) BULL-GORTNER — Colloid-Symp. 8, 309 (1930).
 <sup>7</sup>) Proc. Acad. Sci., Amsterdam XXIX 484 (1925).
 <sup>8</sup>) Z. Physik. Chem. 130, 170 (1927).
 <sup>9</sup>) Diss., Delft (1924).

9) Diss., Delft (1924).

10) I.c.

	NaOH	1. J. 1.	BaCl <sub>2</sub>				
conc. m. aeq. L.	(m. Volt)	vloktijd in min.	conc. m. aeq. L.	(m. Volt)	vloktijd in min.		
0 1.0 2.5 5.0 10.0 20.0 30.0	$ \begin{array}{r}44.8 \\ -52.5 \\ -49.8 \\ -46.4 \\ -45 \\ -44.7 \\ -\end{array} $	∞ 100 10 5 4 4 4	0 5 10 15 20 30		∞ 35 14 12 11 10		

Invloed van NaOH en BaCl, op kwarts-suspensies volgens TUORILA.

Wij zien dus, dat NaOH bij een krit. pot. uitvlokt, die ongeveer dezelfde is als de oorspronkelijke & zonder NaOH, terwijl BaCl, bij een krit. pot. uitvlokt, die ongeveer de helft bedraagt van die met NaOH! Ook op een suspensie van Belgische klei heeft NaOH een vlokkende werking bij een zeer hooge pot.

Invloed van NaOH op Belgische klei volgens Tuorila.

conc. NaOH m. aeq. L.	ζ (m. Volt)	uitvlokking
$\begin{array}{c} 0\\ 0.31\\ 0.62\\ 1.25\\ 2.50\\ 5.0\\ 10.0 \end{array}$	$-15.94 \\ -24.86 \\ -26.60 \\ -25.62 \\ -24.32 \\ -23.88 \\ -16.88$	geen vl. """ langz. vl. sneller nog sneller

Maar ook in het algemeen mogen wij zeggen, dat de krit. pot. bij eenwaardige vlokkende ionen hooger is dan bij meerwaardige. Dit constateerde Powis<sup>1</sup>) reeds bij As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sol, LIMBURG<sup>2</sup>) later bij olie-emulsies, BENDIEN 3) bij Au-solen en PENNYCUICK 4) bij Pt-solen. Nu kan men deze afwijkingen wel verklaren met een verandering in de diel. constante D, die volgens onderzoekingen van Fürth 5) ongeveer beginnen bij conc. van 10 m.mol., zoodat bij in rekening brengen van deze veranderingen in de formule voor ζ, de krit. pot. voor alle electrolyten weer ongeveer even groot zou zijn, maar ons onderzoek van Au- en congorubine-solen heeft juist aangetoond. dat deze veranderingen in de krit. pot. ook bij zeer lage electrolyt-conc. plaats hebben en zeer nauw samenhangen met de stabiliteit van de solen.

1) J. Chem. Soc. 109, 734 (1916).

2) 1.c.

- <sup>3</sup>) Diss., Delft (1926).
- <sup>4</sup>) J. Chem. Soc. 133, 1447 (1930). <sup>5</sup>) Physik. Z. 25, 676 (1924).

Uit het voorafgaande meenen wij te mogen concludeeren, dat  $\zeta$  slechts een zeer betrekkelijk beeld van de sol-stabiliteit in het algemeen geeft.

Voor een inzicht in de verschillende factoren, die de stabiliteit beheerschen, zijn de reeks fraaie proeven van v. Buzagh<sup>1</sup>) van het grootste belang.

Laat men een kwartssuspensie bezinken op een kwartsplaat, dan kan men deze sedimentatie voorstellen als een soort kunstmatige uitvlokking, waarbij de botskans maximaal is. Als maat voor de stabiliteit kan men dan bepalen:

- het aantal deeltjes, dat na het omkantelen van de plaat hierop blijft kleven (kleefgetal, klg.).
- 2e. de hoek, waarover men de plaat moet doen hellen, om de deeltjes nèt te doen afglijden (glijhoek, a).

Indien men nu hiernaast de u der deeltjes bepaalt, dan zal men zich een beeld kunnen vormen van den invloed der  $\zeta$ -pot. op de stabiliteit.

Stelt men zich voor dat een blijven kleven aan den wand veroorzaakt wordt door een aantrekkingskracht p tusschen suspensie en wand, dan zal afglijden (als wij dit verschijnsel eens alleen beschouwen) van de suspensie plaats vinden, indien:

$$pl^2 = l^3 (\rho - \rho\sigma) g. \sin \alpha$$

- 1 =lengte van het deeltje, dat als cubus is gedacht
- $\rho$  en  $\rho\sigma$  = spec. gewicht resp. kwarts en water
- g = versnelling zwaartekracht
- $p = aantr. kracht per c.M.^2$

Men zou verwachten dat stijging of daling van  $\zeta$  een daling of stijging van sin a moet veroorzaken. Dit constateerde von Buzagh inderdaad in electrolyt-oplossingen met meerwaardige kationen en



van NaOH (verg. fig. 6), in welke oplossingen sin  $\alpha$ dus parallel met & verandert. Maar in oplossingen van alcalichloriden en van pikrinezuur vond v. Bu-ZAGH een merkwaardige afwijking. Ook hier werd een maximum in de ζ-c. curve gevonden doch daarmede ging steeds gepaard een grootere  $\sin \alpha$ (fig 7). De maximale & had slechts een flauw buigpunt in de sin  $\alpha$ -c-curve

ten gevolge. v. BuzaGH verklaart dit als volgt. Stelt men zich de deelties voor als omgeven met een watermantel (dikte d), dan zullen, bij constante d, sin a en klg. van ( afhankelijk zijn of beter gezegd van de potentiaal vop de contactplaats tusschen plaat en deeltje. Wordt nu d kleiner dan zal p. welke men zich maximaal denkt aan den wand en tot nul afdalend in de vloeistof, grooter worden en blijkbaar den invloed van ¿ gaan overheerschen. De dikte van de tusschenliggende waterlaag is inderdaad soms variabel. Zoo toonde v. Buzagh dit aan met NaOH, waar een tijdeffect optrad, omdat het zich langzaam vormende Na-silicaat lyophiel is en dus d grooter wordt; en met 50 % alcohol-water-mengsel steeg sin a met een sprong, wat aantoont. dat d hier plotseling verandert. Echter hoeft d nog niet te veranderen

om de verschünselen bij alcaliain cente chloriden en pikrinezuur te verklaren. Wij vragen ons af waarom wij dit niet zouden toeschrijven aan een p-verandering? Wij zullen zien, dat een dergelijke p-verandering van grooten invloed is op de stabiliteit. De hierboven gegeven -4-24 verklaringen maken dus gebruik van een p, die nog in de vloeistof werking uitoefent en dus niet een p, zooals men steeds aannam, gelocaliseerd op het oppervlak. Ook HARDY 1) was reeds vroeger tot het inzicht gekomen, dat p, de de uitvlokking bevorderende kracht, op



afstand van den wand werkt en in een recent artikel hebben KALL-MANN<sup>2</sup>) en WILLSTAETTER hieraan reeds een meer mathematisch discutabelen grond willen geven. Ook wij stellen ons op het standpunt, dat de kleef- en afglijproeven, maar ook andere verschijnselen als reversibele coagulatie en de structuurvorming in solen volgens Zocher3), alleen verklaard kunnen worden met een p, die op een, met de dikte der el. dubbellaag te vergelijken afstand van den micelwand nog merkbaar is.

Wat het laatste verschijnsel betreft zal het op het eerste gezicht verwondering wekken, dat in solen structuren kunnen bestaan. die niet door de Brownsche beweging worden verstoord. Men bedenke echter, dat het bestaan van vloeibare kristallen bewijst, dat zelfs in zuivere vloeistoffen nog zeer gecompliceerde structuren mogelijk zijn.

Voor een vergelijking met & is het echter beter deze kracht p te vervangen door een potentiaal p.

- <sup>1)</sup> Kolloid Z. 46, 268 (1928).
   <sup>2)</sup> Naturwissenschaften 20, 952 (1932).
   <sup>3)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. 147, 91 (1925).

In Fig. 8 stellen wij de electrische potentiaal in het algemeen met  $\psi$  voor, den afstand tot den micelwand met x en de electr.



Fig. 8.

een verhooging der krit. pot. tot  $\zeta_3$ , immers het is nu de  $\psi_3$ -x-curve, die samenvalt met de p<sub>2</sub>-x-curve;

ten tweede: uitgaande van de  $\psi_4$ -x-curve, die wij ons (met Gouy) voorstellen te behooren bij  $\zeta_4 > \zeta_1$  (dus bij verhooging van u): een ongeveer gelijke grw. als die bij  $\zeta_1$  behoort, maar daarmede tegelijk weer een hoogere krit. pot. (zie Au + KJ of KCNS en congorubine + NaOH). Het omgekeerde geldt natuurlijk bij een verlaging van de p<sub>1</sub>-x-curve.

Stelt men zich de p-x-curve voor als de  $p_3$ -x-lijn, die van ligging niet verandert (bijv. indien  $p_3$  de vrije oppervlakte-energie voorstelt), dan is een verandering in de krit. pot. niet te verklaren.

Het verschil in ligging van p-x- en  $\psi$ -x-curven bepaalt dus de stabiliteit; de absolute grootte van  $\zeta$  is van weinig beteekenis.

In fig. 9 is het geval van reversibele uitvlokking geteekend. Bij verlaging en inkorting der oorspronkelijke  $\psi_1$ -x-curve door electrolyten (evenals vorige fig. volgens GOUY) tot bijv. de  $\psi_2$ -x-curve, zal ook hier bij botsing een ander soldeeltje in een gebied kunnen komen, waarin  $p > \psi_2$ ; doch verder naar den micelwand toe (links van P) is weer een gebied waar  $\psi_2 > p_2$  is.

Bij zeer sterke overschrijding der grw. wordt de ligging van  $\psi_3$ -x

bereikt en heeft irriversibele vlokking plaats. Een dergelijken gang vertoont de uitvlokking van congorubine.

Het is natuurlijk zeer de vraag, of p-x- en  $\psi$ -x-curve niet met elkaar samenhangen. In de figuren hebben wij bij een verandering van de p-x-curve de  $\psi$ -x-curve constant gehouden. In werkelijkheid echter wordt bij een verhooging der p-x-curve ook de  $\psi$ -x-curve in ligging verhoogd (zie bijv. tabel XV en XVIII). Over de proeven van v. Buzagh hebben wij reeds het een en ander mede-

gedeeld. Over het algemeen krijgen wij den indruk, dat sin  $\alpha$  en klg een gevolg zijn van de veranderlijke  $\zeta$ . De uitzonderingen hierop, bij

kleine conc.

Fig. 9. .

43

W

x

ų

en D.

x-d

alcalichloriden en pikrinezuur, zouden wij willen verklaren door een verhoogde p-x-curve. Hierdoor zou, ondanks een hoogere  $\zeta$ , het verschil tusschen  $\psi$  en p ongeveer constant blijven en daarmee sin  $\alpha$ . Wij mogen echter niet verhelen, dat er nog vele onverklaarbare feiten blijven, bijv. de werking van de lyotrope reeks.

Zoowel in opl. van alcali als aardalcalichloriden vond v. Buzagh bij u en sin  $\alpha$  de lyotrope reeks voor den dag komen en wel als wij eens een bepaalde, overigens willekeurige conc. der alcalichloriden beschouwen:

u LiCl > u NaCl > u KCl en daarbij  $\sin \alpha$  LiCl <  $\sin \alpha$  NaCl <  $\sin \alpha$  KCl.

Dit geldt ook voor zeer hooge conc. waar de kwartssuspensie zeker uitgevlokt is. Ongetwijfeld zal echter de lyotrope reeks bij uitvlokken als volgt zich doen gelden:

# grw. LiCl > grw.NaCl > grw. KCl.

Wij zien dus hier dat een hoogere krit. pot. ook gepaard gaat met een hoogere grw. Voor een verder inzicht is echter nog veel experimenteel werk noodig.

Van bijzondere beteekenis voor de kennis van p zullen metingen van sedimentatie-volumina kunnen zijn, vooral als maat voor het elkaar naderen van de sol-deeltjes.

Er is nog een ander gebied, waar men een toetsing van de hierboven

uiteengezette gedachte kan verwachten, nl. bij de snelle coagulatie. Bij snelle coagulatie in electrolyt-conc., waar het sol geheel ontladen is, geldt volgens v. SMOLUCHOWSKI 1):

$$\Sigma_{\rm v} = \frac{\rm v_o}{1 + \frac{\rm t}{\beta}}$$

waarin  $\Sigma_v$  het totale aantal deeltjes (zoowel primaire als secundaire, enz.) t minuten na electrolyt toevoegen voorstelt, vo het beginaantal deeltjes en

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{N \eta}{RT v_o} \cdot \frac{a}{S}$$

N — getal van Avogadro

 $\eta$  — abs. viscositeit

 $\dot{R}$  — gasconstante T — abs. temp.

De grootheid, die ons hier interesseert, is  $\frac{a}{S}$ , waarin S den straal van de primaire deeltjes voorstelt en a den afstand tusschen de middelpunten van twee deeltjes, als deze elkaar zoover genaderd zijn, dat uitvlokking plaats heeft. Door bepalen van vo en  $\Sigma_v$  en bij kennis van de overige grootheden kan dus  $\frac{a}{s}$  worden bepaald. Theoretisch moet  $\frac{a}{S}$  dan een constante zijn en, indien de soldeeltjes volkomen ontladen zijn, minstens de waarde 2 hebben.

Inderdaad vonden WESTGREN<sup>2</sup>) en REITSTÖTTER bij Au-solen  $(S = 76-152 \ \mu\mu)$  voor  $\frac{a}{S}$  resp. de waarden 2.21, 2.38, 2.36, 2.52, 2.06, 2.27 en 2.17 of gemiddeld 2.28. Dit beteekent dus, dat reeds vóórdat de sol-deeltjes tegen elkaar botsten, er uitvlokking plaats had, of in onzen gedachtengang, dat p niet op den micelwand gelocaliseerd is. Wij vermelden echter, dat een dergelijk onderzoek met seleen-sol 3) andere resultaten opleverden. Bij zeer hooge electrolytconc. werd hier  $\frac{a}{S}$  wel constant, doch <2 gevonden, bij nog hoogere conc. echter naderde a tot 2. Dit bewijst, dat er nog coagulatietegenwerkende krachten aanwezig waren, m.a.w. dat het sol nog niet genoeg ontladen was, hetgeen dan ook kataforetisch kon worden aangetoond. Zoo hoeft dus dit onderzoek nog niet tegen onze opvattingen te pleiten.

In het onderzoek met Au-solen van WESTGREN en REITSTÖTTER zien wij echter in de waarde 2.28 meer dan een toevalligheid. Met hun slotconclusie, dat bij het kleven van deeltjes geen verte-krachten een rol spelen, kunnen wij dan ook niet instemmen.

<sup>1</sup>) Z. physik Chemie 92, 129 (1918).
 <sup>2</sup>) Z. physik. Chemie 92, 750 (1918).
 <sup>3</sup>) KRUYT-V. ARKEL — Kolloid Z. 32, 29 (1923).

Voordat wij nog even het Z-c-verband zullen bespreken, meenen wij op grond van onze proeven, zoowel als die van anderen, te mogen besluiten, dat & slechts een zeer betrekkelijke maat voor de stabiliteit is en dat vele verschijnselen erop wijzen, dat er een variabele, uitvlokking bovorderende kracht is, die buiten den micelwand invloed uitoefent.

Wij willen nu de krit. potentialen eens even buiten beschouwing laten en den vorm der Z-c-curve nader bezien in verband met de sol-stabiliteit en de belangrijkste theorieën over de electrische dubbellaag. In hoeverre een maximum in de ¿-c-curven een verhooging van de stabiliteit veroorzaakt, kon uit onze proeven niet met zekerheid beslist worden. Immers bij Au- en congorubine-solen trad tegelijkertijd meestal een verandering van de krit. ζ op. terwijl bij de AgI-solen bij de u-metingen de grw. niet meer genoeg kon worden benaderd.

Dat bij deze solen echter een u-verhooging van 25 % (die dan nog stijgend was) toch geen grw.-verhooging veroorzaakte, pleit niet bepaald voor de opvattingen van SEN en de vele anderen, die het antagonisme geheel willen verklaren met een &-verhooging. Wel trad bij hoogere conc. van de K-zouten een merkbaar antagonisme op met Mg(NO3)2, hetgeen met het volgende kan samenhangen.

Wij hebben getracht aan te toonen, dat het vlokproces zich verder van den micelwand afspeelt dan de plaats, waar & wordt gemeten.

Is nu de ¿-verhooging zoodanig, dat ook verder van den wand af een verhooging van  $\psi$  plaats heeft, bijv. bij de hoogere conc., dan is dus de mogelijkheid aanwezig, dat de grw. wordt verhoogd. Gemakshalve hebben wij in fig. 8 steeds met een &-verhooging een verhooging van de geheele  $\psi$ -x-curve laten gepaard gaan, vooral omdat dit in overeenstemming met de theorieën van Gouy 1) en Mül-LER<sup>2</sup>) is, doch als vaststaand is dat niet te beschouwen. Vragen wij ons eens af, in hoeverre deze beide theorieën en die van STERN 3) de extreme waarden in de ¿-c-curven kunnen verklaren.

Gouy wilde de ionen-verdeeling rond om een geladen micelwand verklaren met het aannemen van twee factoren, die deze verdeeling beinvloeden, nl. de warmte-beweging, waardoor steeds een streven zal bestaan om de ionen gelijkmatig te verdeelen, zóó dat per c.c.M. oplossing steeds evenveel kationen als anionen aanwezig zijn en de van het micel-oppervlak uitgaande electrische krachten, die zullen bewerken, dat in de nabijheid van het grensoppervlak een der ionensoorten in overmaat aanwezig is.

De voor ons belangrijkste conclusies kunnen uit de volgende formules worden getrokken. Is x weer de afstand tot de negatieve celwand, c de concentratie en zijn Uk en Uko verhoudingsgetallen die de conc. der kationen aangeven op afstanden x en 0 van de celwand af (zijn bijv. Na en Nk het aantal gram-ionen per c.c.M. in de oplossing, dan zijn op een afstand x en o van den wand aanwezig

J. phys. (4) 9, 457 (1910).
 <sup>2</sup>) Kolloidchem. Beihefte 26, 276 (1928).

<sup>3)</sup> Z. Electrochem. 30, 508 (1924).

 $N_k U_k$  en  $N_k U_{ko}$ -kationen en  $N_a U_a$  anionen enz.) dan volgt uit Gouy's theorie voor een zout als KCl:

$$\mathbf{x} = \frac{1}{2\sqrt{2} \mathbf{F}} \left\| \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}}{\mathbf{c} \cdot \pi} \right\| \frac{\sqrt{\mathbf{U}_{ko}} - 1}{\sqrt{\mathbf{U}_{k}} - 1} - \ln \frac{\sqrt{\mathbf{U}_{ko}} + 1}{\sqrt{\mathbf{U}_{k}} + 1} \right\|$$
  
of  $\mathbf{U}_{k} \left( = \frac{1}{\mathbf{U}_{a}} \right) = \left\| \frac{\sqrt{\mathbf{U}_{ko}} + 1}{\sqrt{\mathbf{U}_{ko}} - 1} \cdot \frac{\mathbf{x}}{\mathbf{e}^{a}} + 1}{\sqrt{\mathbf{U}_{ko}} - 1} \cdot \frac{\mathbf{x}}{\mathbf{e}^{a}} - 1 \right\|$ 

(a is in de laatste formule een coëfficient).

Wij zien dat bij stijgende c, x voor een bepaalde  $U_k$  steeds kleiner wordt, m.a.w. de dubbellaag wordt "ingedrukt".

Een verlaging van U<sub>k</sub>, waarmede een verhooging van  $\psi$  gepaard gaat, zal men dan ook bij verlaging van c, dus bijv. bij verdunnen, kunnen constateeren (zie bij congorubine-sol, tabel XX). De eenige andere manier, waarop volgens deze theorie de  $\psi$ -x-curve hooger zal komen te liggen, is door oplading van den wand, door adsorptie van gelijkgeladen ionen, waardoor de U<sub>k</sub>-x-curve zal worden verschoven, tot de nieuwe waarde van U<sub>ko</sub> zal zijn bereikt. Andere mogelijkheden voor een verhooging van  $\psi$  en daarmee van  $\zeta$ , worden door deze theorie niet gegeven.

Wij moeten er even op wijzen, dat een verandering van U<sub>ko</sub>, U<sub>ao</sub>, dus in 't algemeen van  $\psi_{\circ}^{1}$ ), eigenlijk niets anders beteekent dan een verandering van  $\epsilon$ , de thermodynamische potentiaal van NERNST. Nu blijkt uit verschillende onderzoekingen<sup>2</sup>), dat  $\psi_{\circ}$  en  $\zeta$ vaak van verschillende teekens zijn en geheel verschillend worden beinvloed door electrolyten en dat in vele gevallen de SCHULTZE-HARDY-regel voor  $\psi_{\circ}$  in het geheel niet geldt. Ook maxima komen in de  $\psi_{\circ}$ -c-curve niet voor. Wij kunnen dus gerust zeggen, dat het stuk ( $\psi_{\circ}$ — $\psi_{1}$ ) van de  $\psi$ -x-curve totaal anders door electrolyten wordt beinvloed dan het stuk ( $\psi_{1}$ —o). Deze moeilijkheden, die veel afbreuk doen aan de bruikbaarheid van de theorie van Gouv, heeft MüLLER zeer listig ontloopen door alleen het stuk ( $\psi_{1}$ —o) van de  $\psi$ -x-curven te beschouwen. Voor dit stuk geldt, indien  $\frac{\psi}{\Lambda} < <1$ 

 $\psi$ -x-curven te beschouwen. Voor dit stuk geldt, indien  $\frac{1}{A} < <1$ (waarbij A bij 18° C. 25 millivolt bedraagt):

$$\frac{\psi}{A} = K. \frac{e^{-CD}}{D}$$

<sup>1</sup>) In onze verdere beschouwingen noemen wij  $\psi_0$  de pot. aan den micelwand,  $\psi_1 = \zeta$  de electrokinetische pot. en in 't algemeen  $\psi_x$  de pot. op een afstand x van den micelwand. Wij kunnen  $\psi_1$  ook de pot. van het deeltje (= micel benevens daaraan vastzittende waterlaag) noemen.

)	FREUNDLICH-ETTISCH,	Z.	physik.	Chemie	116,	401	(1925).	
	GYEMANT		"	,,,	103,	260	(1923).	
	COEHN-SCHAFMEISTER		,,	"	125,	401	(1927).	

waarin

$$C = \sqrt{\frac{\Sigma c_1 z_1^2}{\Sigma c_1}}$$
 (c<sub>1</sub> en z<sub>1</sub> = conc. en waardigheid  
van één ionen-soort).  
$$D = \frac{(x + R) \sqrt{\Sigma c_1}}{4 32 \times 10^5}$$
 (R = micel-straal.)

Door de bovengenoemde beperking geldt de formule zeker niet voor Z, welke varieert van 100-25 millivolt, doch alleen voor het uiterste deel der  $\psi$ -x-curve.

Door toepassing van een grafische methode was Müller echter in staat om uit experimenteele ζ-c-curven ook het een en ander te berekenen van het eerste deel van de  $\psi$ -x-curve. Hij maakte hiervoor gebruik van de door FREUNDLICH en ZEH aan As2S2-sol bepaalde ¿-c-curven en vond, dat deze curven waren te verklaren met één bepaalde deeltjesstraal en deeltjes-lading. Wij merken hier echter op. dat in de curven van FREUNDLICH en ZEH geen maxima voorkomen.

Het interessante van de formule van Müller is de groote invloed van de waardigheid der ionen. De  $\psi$ -x-curve bij een neg. geladen sol met een electrolyt als KCl zal hooger liggen dan de curve met een electrolyt als BaCl2. Denken wij ons deze curven tot & uitgebreid. dan is verklaard, waarom inderdaad de ζ-c-curven met KCl hooger liggen dan die met BaCl<sub>2</sub> (natuurlijk heeft dit niets te maken met de vraag waarom een sol met KCl en BaCl2 bij twee verschillende krit. ζ kan uitvlokken). Aan den anderen kant zou de ζ-c-curve met KCl hooger moeten liggen dan die met K2SO4 en deze weer hooger dan met K3Fe(CN)6. Dit is, voorzoover wij kunnen nagaan, nog nimmer aan een neg. geladen sol geconstateerd.

Uit de formule volgt ook, dat bij grootere R de  $\psi$ -x-curve lager zou komen te liggen dan bij kleinere R, hetgeen een kleinere & voor grootere deeltjes zou geven. Het tegendeel is echter geconstateerd 1). Ook wij konden vaak constateeren, dat in een polydispers congorubine-sol & voor de grove deeltjes veel grooter was dan voor de fijne.

De theorie van Müller laat de maxima en minima in de ζ-ccurven buiten beschouwing. De theorie is opgesteld voor ideale gevallen, waarbij adsorptie is uitgesloten, en dit zal slechts zeer zelden het geval zijn.

De theorie van STERN is de eenige, waarbij rekenschap wordt gegeven van het verschillend gedrag van  $\psi_o$  en  $\psi_1$ . Wij hebben reeds eenige onderzoekingen vermeld, waarbij  $\psi_{\circ}$  (=  $\epsilon$ ) en  $\psi_1$  (=  $\zeta$ ) met elkaar werden vergeleken. Daarbij trekt vooral het verschillend teeken van  $\psi_0$  en  $\psi_1$  de aandacht. Maar ook het quantitatief verschil houde men in het oog! Zoo bedraagt volgens FREUNDLICH en ET-TISCH  $\psi_1$  voor glas bij een conc. KCl van  $10^{-7}$  mol.: -35 millivolt en bij een conc. KCl van 10-4 mol.: -4 millivolt, terwijl bij deze conc.  $\psi_0$  resp. -92 en -54 millivolt bedraagt.

 v. D. MINNE — Diss., Utrecht blz. 19 (1928). MOONEY — Phys. Rev. 23, 396 (1924). Het door Müller aangehaalde feit, dat in een polydispers sol de grovere deeltjes sneller uitvlokken dan de fijnere, kan voor ons niet als argument voor de juistheid van Müller's formule dienen.

Volgens COEHN en SCHAFMEISTER bedraagt  $\psi_{o}$  (= $\epsilon$ ) voor Pt, Ag, Au, Mo en W ongeveer 500 millivolt, terwijl de veranderingen bij verschillende electrolyt-conc. hoogstens ongeveer 20-30 % bedragen. Bij Pb varieert  $\psi_0$  van -20 millivolt tot ongeveer -100 millivolt en bij Zn van -300 tot -500 millivolt. Bij al deze metalen mag men  $\psi_1$  op ongeveer -80 tot -25 millivolt schatten. Op dit groote verschil tusschen  $\psi_0$  en  $\psi_1$  komen wij straks nog even terug.

Hebben wij een metalen wand in een electrolyt-oplossing, dan zal volgens NERNST  $\psi_0$  tot stand komen, doordat bijv. positieve ionen op het metaal neerslaan. Volgens STERN zal nu de overmaat negatieve ionen niet alleen door electrische krachten tot den wand worden aangetrokken, doch er zal meestal ook nog een specifieke adsorptie aan den wand plaats hebben. Een deel van deze negatieve ionen zal dan zoo sterk gebonden worden, dat zij door de warmtebeweging niet meer kunnen worden losgerukt. Deze beide homogene ladingen op den wand.  $\eta_0$  en op een afstand d (gelijk aan den ionenstraal)  $\eta_1$  zullen een condensator vormen (zie fig. 10, curve I), waarvoor geldt:



 $\eta_{\circ} = \frac{\mathrm{D}}{4 \, \pi \, \mathrm{d}} \left( \psi_{\circ} - \psi_{1} \right)$ (D = diel. constante)

De rest van het overschot aan negatieve ionen zal dan tengevolge van de warmtebeweging een diffuus deel der dubbellaag vormen ( $\eta_2$ ). Er geldt natuurlijk:  $\eta_{\circ} = \eta_1 + \eta_2$ . In fig. 10 toont curve II het 4-x-verband aan als  $\psi_0$  en  $\psi_1$  verschillend teeken hebben, hetgeen afhangt van de grootte der adsorptie-potentialen  $\phi_{-}$  en  $\phi_{+}$ , welke de arbeid voorstellen, die noodig is om 1 mol anion resp. kation naar het grensvlak te brengen. Volgens STERN is nu (bij eenwaardige binaire electrolyten):



terwijl volgens STERN (l.c.) en CHAPMAN<sup>1</sup>) geldt:

$$\eta_2 = \left| \frac{\text{DRT}}{2 \pi} c \left( e^{\frac{F \psi_1}{2 \text{RT}}} - e^{\frac{-F \psi_1}{2 \text{RT}}} \right) \right|$$

Verwaarloozen wij  $\eta_2$  (wat in verdunde electrolytoplossingen <sup>1</sup>) Phil. Mag. 25, 475 (1913).

zeker niet geoorloofd is) dan geeft gelijkstelling van  $\eta_0$  en  $\eta_1$  een vorm die quadratisch is in de conc. c. Voor extreme waarden is dan:

$$c_{m} = e^{\frac{\phi_{+} + \phi_{-}}{2 RT}} = e^{\frac{-Q}{2 RT}}$$

waarbij Q de adsorptiewarmte van 1 mol zout voorstelt. Deze vergelijking is nog nimmer gecontroleerd. Van meer belang voor ons is de waarde van  $\frac{d^2 \psi_1}{dc^2}$  bij c<sub>m</sub>, waarvoor STERN afleidde, zij het met eenige vereenvoudigingen:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \psi_1}{\mathrm{d}c^2} = \left(\psi_{\mathrm{o}} - \psi_{\mathrm{1m}}\right) \frac{2\mathrm{k}}{\left(\frac{\mathrm{c}}{\mathrm{c_m}}\right)^3} \frac{1}{1+4\mathrm{k}}$$

Een maximum of minimum <sup>1</sup>) zal dus optreden in de  $\psi_1$ -c-curve indien:

$$(\psi_0 - \psi_{1m}) < 0 \text{ of } > 0$$

Dit verband tusschen  $\psi_0$  en het optreden van extreme waarden 1) leidt echter tot onjuiste conclusies. Immers, bij de edele metalen is, zooals wij reeds zagen, steeds  $\psi_0 > > \psi_1$  en positief. In de  $\psi_1$ -ccurven zou dus geen maximum kunnen optreden, wat door onze proeven met Au-solen niet wordt bevestigd. Jammer genoeg zijn uit de metingen van COEHN en SCHAFMEISTER geen conclusies te trekken aangaande de juiste waarde van ( $\psi_o - \psi_{1m}$ ). Bij glas is volgens FREUNDLICH en ETTISCH  $\psi_0$  steeds negatief en daarbij  $< <\psi_1$ . m.a.w. hier zou de L-c-curve met een electrolyt als KCl geen minimum mogen hebben, terwijl dit wel degelijk het geval is. Wij kunnen dus zeggen dat de conclusie van STERN, dat de extreme waarden in de  $\zeta$ -c-curven worden bepaald door het verschil tusschen  $\psi_0$  en  $\psi_1$ . volgens de experimenteele gegevens niet juist, althans zeer twijfelachtig blijkt te zijn; dit laatste kan o.i. ook komen door de gelijkstelling van  $\psi_1$  en  $\zeta$ . Het is natuurlijk zeer goed mogelijk, dat  $\zeta$  niet op een afstand d = de ionenstraal, doch op een grooteren afstand (d<sub>1</sub> in fig. 10) wordt gemeten. Alleen een meting van  $\psi_1$  zou dan dus een juiste toetsing van de theorie van STERN kunnen opleveren, doch dit zou dan vrijwel onmogelijk zijn. Ook bij STERN speelt dus. evenals bij Gouy, de adsorptie aan den wand een groote rol. Uit onze u-metingen hebben wij gezien, dat bij zeer kleine conc. toegevoegd electrolyt eerst meestal & in absolute waarde verhoogd wordt om daarna verlaagd te worden. Wij schrijven dit toe aan de verschillende adsorptie van resp. kation en anion. In sommige gevallen, bijv. bij congorubine-solen (zie fig. 4), was deze kationenwerking zeer sterk uitgesproken. Dat deze kationen-adsorptie relatief een veel grooteren invloed op & kan hebben dan de "indrukkende" werking, zal uit de theorieën van STERN en GOUY wel duidelijk zijn.

<sup>1</sup>) Hierbij rekenen wij  $\psi$ , in absolute grootte dus bij maximum:  $\psi$ , zoo klein mogelijk negatief enz. Wat wij dus tot nog toe een verhooging van  $\zeta$  hebben genoemd, moeten wij in verband met de theorie van STERN een verlaging noemen. Wij veronderstellen dus twee  $\zeta$  (in absolute waarde) verhoogende invloeden bij negatieve solen, nl. één door kationen-adsorptie en één die door de "indrukkende" werking der kationen veroorzaakt wordt.

De adsorptie van anionen en van kationen hangt natuurlijk ook van den peptisatiegraad van de solen af. Zoo waren bij de Au-solen, waar nog peptisator in overmaat aanwezig was, de  $\zeta$ -veranderingen bij kleine conc. een-eenwaardigen electrolyt nog maar weinig uitgesproken. Bij hoogere conc. een-eenwaardigen electrolyt zal dan de "indrukking" der dubbellaag volgens Gouv en Müller de adsorptieverschijnselen geheel gaan overheerschen. Dat dan de adsorptie nog niet geheel en al geëindigd is, zien wij uit de metingen van COEHN en SCHAFMEISTER, waar bij de edele metalen de pos.  $\psi_0$  nog steeds een weinig daalde in electrolyt-conc., die op de solen van deze metalen reeds volkomen uitvlokking zouden veroorzaken.

De zouten van de eenwaardige tegengesteld geladen ionen geven dus het beste inzicht omtrent de verschillende invloeden op de electrische dubbellaag.

Bij de meerwaardige tegengesteld geladen ionen overheerscht door de waardigheid de "indrukkende" werking zoozeer, dat nog zelden iets van de adsorptie-verschijnselen gemerkt zal kunnen worden.

56.

#### SAMENVATTING.

Bij het onderzoek van de mengsels Au-sol-AgJ-sol, Au-sol-AgClsol en AgJ-sol-congorubine bleek, dat de invloeden van AgJ- en AgCl-solen konden worden teruggebracht tot den invloed van KJ en KCl, de peptisatoren van deze zilverhalogeniden.

Geheel anders was de invloed van  $SnO_2$ -solen op congorubine-sol. Bij deze mengsels oefenen de  $SnO_2$ -solen een beschermende en sensibiliseerende werking uit, overeenstemmend met de werking van gelatine op Au-sol.

Ons verder onderzoek van de werking van KJ en KCNS op Ausolen en van KOH, KJ en KCNS op congorubine-solen bracht aan het licht, dat antagonisme of sensibilisatie in electrolytmengsels ten nauwste verband houdt met verlaging of verhooging van de kritische potentiaal. Een verhooging van de electrokinetische potentiaal door den toegevoegden electrolyt met eenwaardige uitvlokkende ionen, bleek veel minder invloed te hebben. Bij AgJ-solen had deze verhooging van de electrokinetische potentiaal al zeer weinig invloed op de stabiliteit ten opzichte van een toegevoegden tweeden electrolyt.

Tenslotte bleek de invloed van zouten met een eenwaardig uitvlokkend ion op de electrokinetische potentiaal vaak ingewikkelder, dan men zou verwachten. Dit laatste schrijven wij toe aan een adsorptie van zoowel kationen als anionen.

In het theoretisch gedeelte hebben wij erop gewezen, dat vele verschijnselen doen vermoeden, dat de uitvlokking bevorderende kracht tusschen de soldeeltjes nog ver buiten den micelwand reikt. De veranderingen van de kritische potentiaal en de werking daarvan op de sol-stabiliteit schrijven wij toe aan veranderingen van deze kracht, die wij in onze beschouwingen door een potentiaal hebben vervangen.

Hiermede wordt de electrokinetische potentiaal slechts een zeer betrekkelijke maat voor de stabiliteit en is materieele botsing tusschen de soldeeltjes voor uitvlokking niet meer noodig.

Tenslotte zijn de theorieën van Gouy, Müller en Stern over de electrische dubbellaag besproken.







#### STELLINGEN

De electrokinetische potentiaal is slechts een zeer betrekkelijke maat voor de stabiliteit van solen.

#### II

De wijze, waarop van ARKEL en DE BOER de uitvlokking van solen in verband brengen met adsorptie van tegengesteld geladen ionen, is misleidend.

> VAN ARKEL en DE BOER: Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel § 48, 1930.

#### III

Het bestaan van H<sub>3</sub> wordt door de experimenten niet gesteund. DUANE-WENDT: J. Am. Chem. Soc. 41, 545 (1919). WENDT-LANDAUER: """"42, 930 (1920). HIEDEMANN: Z. physik. Chem. 153, 210 (1931).

#### IV

De theorie van Kossel en STRANSKI over den kristalgroei is in beginsel aanvaardbaar, doch heeft uitbreiding noodig.

#### V

Ondanks de bezwaren van Ruzicka moet het structuurschema voor galzuur van WIELAND voor het waarschijnlijkste gehouden worden.

> WIELAND-DANE, Z. physiol. Chem. 216, 91 (1933). RUZICKA-THOMANN: Helv. Chim. Acta 16, 216 (1933).

#### VI

De dichtheidsbepalingen aan phosphor van IPATIEFF zijn een steun voor de opvatting dat bij phosphor dynamische allotropie optreedt.

IPATIEFF: Bull. Soc. Chim. 49, 670 (1931).

#### VII

Zonder in een beoordeeling te treden van den invloed dien, van aesthetisch standpunt bezien, de restauratie op,, de Staalmeesters'' heeft gehad, moet deze als mislukt worden beschouwd.









