



Peptisatie en isomorfie

<https://hdl.handle.net/1874/318768>

Aug. 192, 1934.

PEPTISATIE EN ISOMORFIE

H. A. CYSOUW

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

recht

4

PEPTISATIE EN ISOMORFIE

PEPTISATIE EN ISOMORFIE

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. W. STAR BUSMANN, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP MAANDAG 19 MAART 1934, DES NAMIDDAGS
TE VIER UUR

DOOR

HENDRIK ABRAHAM CYSOUW

GEBOREN TE GROEDE

1934

DRUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS, UTRECHT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

*Aan de nagedachtenis van mijn Vader.
Aan mijn Moeder.
Aan mijn Verloofde.*

De voltooiing van dit proefschrift biedt mij de gewenschte gelegenheid mijn dank te betuigen aan de oud-Hoogleraren, Hoogleraren en Docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier onderwijs ik mocht genieten.

In het bijzonder denk ik hierbij aan U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor. Groote dank ben ik U verschuldigd voor wat ik op colleges, maar bovenal bij besprekingen, van U heb mogen leeren. Uw vriendschappelijke omgang en de groote bereidwilligheid, waarmede Gij Uw leerlingen te allen tijde bij hun moeilijkheden helpt, stel ik op hooge prijs. Dat Gij mij hebt toegestaan het experimenteel gedeelte buiten het van 't Hoff laboratorium uit te voeren, waardeer ik ten zeerste.

Hooggeleerde COHEN, U dank ik voor Uw theoretische en praktische leiding op fysisch-chemisch gebied.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, dankbaar herinner ik mij Uw boeiende colleges over Organische Chemie.

Dat Gij, Hooggeleerde KÖGL, mij de leiding van een gedeelte van het propaedeutisch-chemisch practicum hebt toevertrouwd, beschouw ik als een groot voorrecht.

Hooggeleerde RUZICKA, U dank ik voor hetgeen ik op colleges en practicum van U heb mogen leeren.

Hooggeleerde RUTTEN, Hooggeleerde SCHMUTZER, voor Uw theoretisch en practisch onderwijs in de Kristallografie, zeg ik U hartelijk dank.

Een woord van bijzondere dank richt ik tot U, Zeergeleerde STRENGERS, voor de vele steun en medewerking, welke ik van U mocht ondervinden. Gij hebt mij in de gelegenheid gesteld het experimenteel gedeelte van mijn proefschrift in Uw laboratorium te verrichten. Menige praktische raadgeving heb ik van U mogen ontvangen. De jaren gedurende welke ik Uw assistent mocht zijn, zullen mij in dankbare herinnering blijven.

Zeergeleerde KOLMEYER, door de aantrekkelijke wijze, waarop Gij mij hebt doen kennis maken met een aantal methoden, die bij het Röntgenografisch kristalonderzoek in gebruik zijn, hebt Gij mijn belangstelling in die tak van wetenschap gewekt.

Niet alleen voor Uw onderwijs in de Theoretische Chemie, Zeergeleerde MOESVELD, maar ook voor de bereidwilligheid, welke Gij mij steeds hebt betoond, ben ik U zeer erkentelijk.

Tenslotte rest mij nog een woord van dank aan de Heer KUITENBROUWER voor de zeer gewaardeerde hulp bij het vervaardigen van toestellen en aan WIM VAN DEN BURG voor de verzorging van de teekeningen.

HOOFDSTUK I

HISTORISCH OVERZICHT

Een stof is alleen in kolloide oplossing te brengen, wanneer zij uit aggregaatjes van kolloide dimensie bestaat. In het algemeen is het echter niet voldoende zulk een „poeder” met water te schudden om het in kolloide oplossing te brengen; daartoe wordt veelal de toevoeging van een kleine hoeveelheid electrolyt vereischt. Zulk in kolloide oplossing brengen noemt men peptisatie; nader bedoelt men met peptisatie de werking, die de bedoelde electrolyt uitoefent om kolloid verdeeld materiaal kolloide bestendigheid te verleen.

De peptiseerende electrolyt kan haar werking uitoefenen op een te dispergeeren poeder of wel zij oefent haar werking alreeds uit bij de vorming der kolloide deeltjes, die product eener chemische of fysieke reactie zijn.

Het resultaat is in beide gevallen een verhooging van de potentiaalsprong aan het oppervlak van de deeltjes. Zonder electrolyt heeft het deeltje reeds een zekere elektrische potentiaal t.o.v. de vloeistof. Volgens Helmholtz¹⁾ is deze het gevolg van de vorming van een elektrische dubbellaag. Het gedeelte van deze dubbellaag, dat in de vloeistof valt, heeft een geringe dikte.

Freundlich²⁾ heeft de diffuse dubbellaag ingevoerd, waarbij de dubbellaag ruimtelijk wordt voorgesteld. Dit in aansluiting met Gouy³⁾, die berekende, hoe de lading van het in de vloeistof liggend gedeelte verdeeld moest zijn.

Uit talrijke onderzoeken is gebleken, dat niet elke willekeurige

¹⁾ H. von Helmholtz. Wied. Ann. Phys. 7, 337 (1879).

²⁾ H. Freundlich. Kapillarchemie, 3e druk blz. 342.

³⁾ G. Gouy. J. phys. (4), 9, 457 (1910).

electrolyt als peptisator kan dienst doen, maar dat een zekere verwantschap moet bestaan tusschen de electrolyt, die de dubbellaag vormt en de stof, waaruit het kolloide deeltje is opgebouwd.

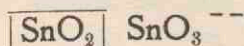
In vele gevallen heeft zich het verschijnsel voorgedaan, dat een stof werd toegevoegd, die zelf niet in staat was een ionendubbellaag te vormen, maar dat er een chemische omzetting plaats vond tusschen die stof en het te peptiseeren soldeeltje, waardoor een verbinding gevormd werd, die verwant was aan de vaste stof, welke in kolloide oplossing moest worden gebracht. De gevormde verbinding bleek wel in staat een ionendubbellaag om het deeltje te vormen en de gevormde verbinding is dus de eigenlijke peptisator geworden.

Franz ¹⁾ peptiseerde deeltjes van SnO_2 met verschillende hoeveelheden kaliloog en bepaalde de vlokingswaarden van deze solen voor verschillende electrolyten, waarbij hij tot de ontdekking kwam, dat de vlokingswaarden van sommige gebruikte zouten, juist gelijk waren aan de concentraties van de als peptisator toegevoegde kaliloog.

Zsigmondy ²⁾ heeft voor dit verschijnsel de volgende verklaring gegeven: Niet door de toegevoegde kaliloog wordt de dubbellaag opgebouwd, maar de base reageert met de buitenste moleculen van het SnO_2 -deeltje, zoodat er een stannaat gevormd wordt. De stannaat-ionen worden door de rest van het SnO_2 geadsorbeerd, waardoor het deeltje negatieve lading verkrijgt. Het K_2SnO_3 is dus de peptisator.

De zouten, waarvoor de vlokingswaarden van het SnO_2 -sol gelijk waren aan de concentraties der toegevoegde kaliloog, waren electrolyten, die met het SnO_3 -ion onoplosbare stannaten vormden. Zoodra dus alle stannaat was neergeslagen, was ook de dubbellaag verdwenen en het sol vlokte uit.

Het soldeeltje kan volgens Zsigmondy worden voorgesteld door:



Ook door toevoeging van HCl aan tinoxyde kon een SnO_2 -sol worden bereid. In tegenstelling met de peptisatie door kaliloog

¹⁾ R. Franz. Diss. Göttingen (1913).

²⁾ R. Zsigmondy. Kolloidchemie 5e druk, blz. 184.

werd hier een positief sol verkregen. Het is zeer aannemelijk, dat ook hier een chemische omzetting aan het oppervlak van het SnO_2 -deeltje heeft plaats gevonden, waardoor stannichloride is gevormd, dat door zijn verwantschap met het SnO_2 gemakkelijk de dubbellaag kan opbouwen.

Aangezien dat ion geadsorbeerd wordt, dat aan het soldeeltje chemisch verwant is, zal het soldeeltje als volgt kunnen worden voorgesteld:



waaruit ook tevens de positieve lading verklaard wordt.

Bij de bereiding van een ijzeroxyd-sol door Heinz ¹⁾ is gebleken, dat een geringe hoeveelheid chloor-ionen voor de stabiliteit van het sol noodzakelijk aanwezig moet zijn.

Een geringe hoeveelheid zoutzuur kon versch geprecipiteerde vlokken van ijzerhydroxyde kolloid in oplossing brengen, maar ook ferrichloride ²⁾ bleek als peptisator te kunnen fungeren.

Evenzoo gelukte het aan Maffia ³⁾ om solen van zirkoon- en thoriumoxyde te maken door neergeslagen en door decanteeren gewasschen zirkoon-, respectievelijk thoriumoxyde met behulp van zirkoon-, respectievelijk thoriumnitraat te peptiseeren.

Het is zeer waarschijnlijk, dat in deze gevallen de toegevoegde electrolyten met de buitenste moleculen der kolloide deeltjes basische zouten vormen, die op hun beurt voor de vorming van een dubbellaag zorgen.

In de drie laatstgenoemde gevallen werden positieve solen gevormd, zoodat we de soldeeltjes kunnen voorstellen als:



Bij het Fe_2O_3 -sol neemt men aan, dat de dubbellaag door $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ wordt opgebouwd, zoodat $\boxed{\text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ Fe}_2\text{O}_2^{++}$ de toestand beter weergeeft.

Voor de bereiding van een As_2S_3 -sol ⁴⁾ is een zekere hoeveel-

¹⁾ E. Heinz. Diss. Göttingen (1914).

²⁾ A. Müller. Ber. 39, 2859 (1906).

Z. anorg. Chem. 52, 313 (1907).

³⁾ Z. B. Maffia. Kolloidchem. Beihefte 3, 93-94 (1912).

⁴⁾ H. Schulze. J. pract. Chem. 25, 431 (1882).

heid H_2S noodig boven de met het As_2O_3 aequivalente hoeveelheid, terwijl een Berlijnschblauw-sol¹⁾ niet bestendig is als niet een overmaat $K_4Fe(CN)_6$ is toegevoegd.

Kruyt en van der Willigen²⁾ konden door kataforesemetingen nagaan, dat $K_4Fe(CN)_6$ de lading van een kwik sulfide-sol verhoogde, maar pogingen om hiermede een HgS -sol te maken uit versch neergeslagen HgS -vlokken (die door decanteeren met water waren gewasschen, zoodat alle HCl en H_2S verwijderd was), mislukten.

Dit resultaat wijst al heel sterk op de noodzakelijkheid van chemische verwantschap tusschen de peptisator en het te peptiseeren deeltje. In elk geval is een chemisch verwant ion heel sterk bevoorrecht.

Uit tal van onderzoekingen door Debye en Scherrer³⁾ verricht, is gebleken, dat de meeste kolloide deeltjes gekristalliseerd zijn.

Mukherjee⁴⁾ en Fajans⁵⁾ hebben op grond hiervan de aandacht gevestigd op de mogelijkheid van dubbellaagvorming als gevolg van roosterkrachten in het kristaloppervlak van het deeltje.

Een sprekend voorbeeld geeft Kruyt⁶⁾ aan de hand van de onderzoekingen door Lottermoser⁷⁾ verricht aan de zilverhalogeniden.

Worden oplossingen van $AgNO_3$ en KBr in aequivalente hoeveelheden samengebracht, dan wordt er een onoplosbaar $AgBr$ gevormd, dat in vlokken wordt neergeslagen. Na een paar uur ligt al het $AgBr$ op de bodem en de bovenstaande vloeistof is helder. Wordt echter aan de KBr -oplossing een iets meer dan

¹⁾ R. Zsigmondy. Lehrb. der Kolloidchem. 5de druk, blz. 160.

²⁾ H. R. Kruyt en P. C. v. d. Willigen. Rev. Gen. des Coll. **55**, 118 56, 149 (1928).

³⁾ P. Debye en P. Scherrer. Phys. Zeitschr. **17**, 277 (1916).

⁴⁾ J. Mukherjee. Trans. Farad. Soc. **16A**, 103 (1920—1921).

⁵⁾ K. Fajans en K. von Beckenrath. Z. physik. Chem. **97**, 478 (1921).

⁶⁾ H. R. Kruyt. Colloids 1e druk, blz. 102.

⁷⁾ A. Lottermoser. J. prakt. Chem. **68**, 341 (1903).

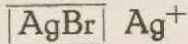
Idem. **72**, 39 (1905).

Idem. **73**, 374 (1906).

Z. physik. Chem. **60**, 451 (1907).

Idem. **133**, 69 (1928).

aequivalente hoeveelheid AgNO_3 toegevoegd, dan wordt er een kolloide oplossing van AgBr gevormd, voor te stellen door:



De lading van het soldeeltje is positief.

Wordt er daarentegen een overmaat van KBr -oplossing gevoegd bij een oplossing van zilvernitraat, dan ontstaat er wel is waar ook een sol van AgBr , maar nu met negatieve lading:



Mukherjee en Fajans ¹⁾ verklaren de dubbellaagvorming van het AgBr -deeltje als volgt:

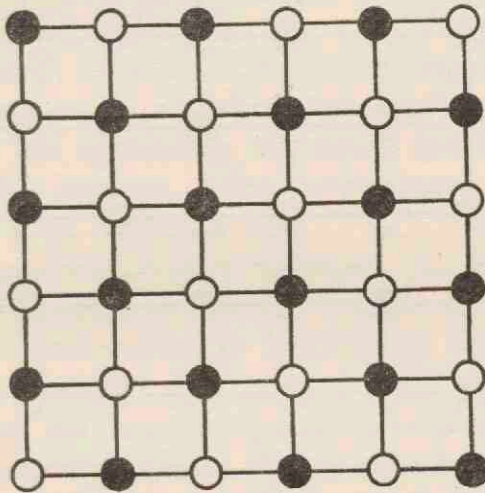


Fig. 1.

In een kristal AgBr bevinden zich om een Ag -ion zes Br -ionen een zoo ook om elk Br -ion zes Ag -ionen. (Zie fig. 1, waarin elk ● een Ag -ion voorstelt, terwijl een ○ de plaats aangeeft van een Br -ion.) In het platte vlak bevinden zich om elk ion vier tegengesteldgeladen ionen, ruimtelijk staan loodrecht onder en boven dit vlak ook zulke ionen.

De ionen aan de buitenkant van het kristal maken een uitzondering, want om een Br -ion in het oppervlak zijn niet zes maar vijf Ag -ionen gerangschikt, evenzoo bevinden zich om elk Ag -ion

¹⁾ l. c.

van het oppervlak slechts vijf Br-ionen. Bij het sol, dat gevormd werd met een overmaat aan KBr, zullen de Br-ionen van het KBr zich rangschikken op de plaatsen, waar het zesde Br-ion zich zou bevinden, als het AgBr-kristal verder doorliep. Het Br-ion uit de oplossing sluit zich dus aan bij het kristalrooster van het AgBr,

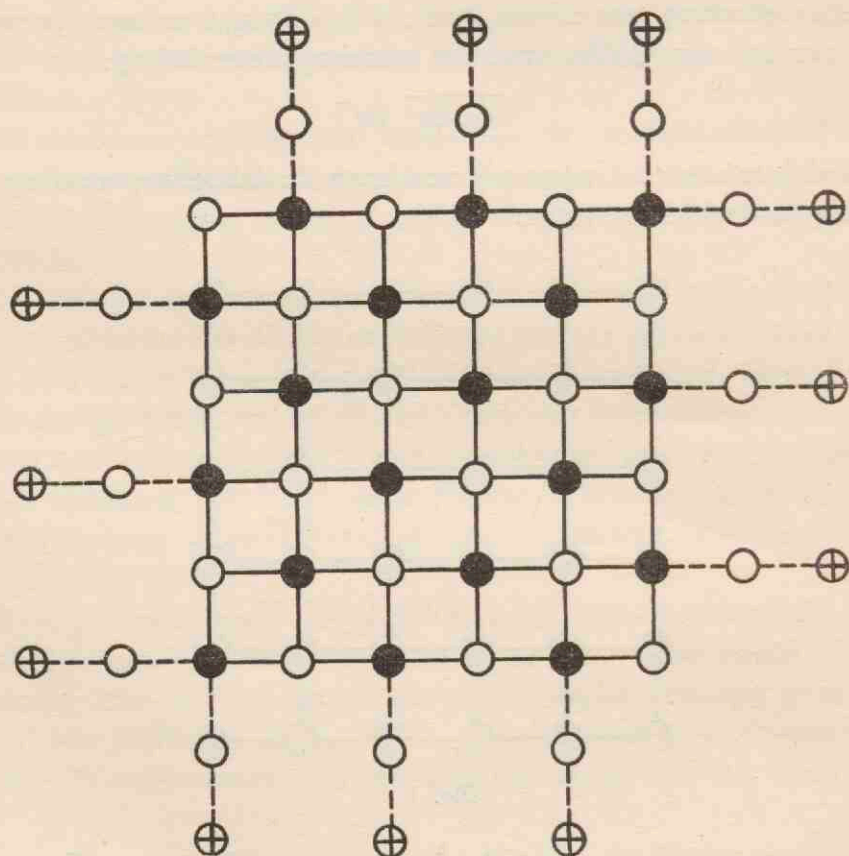


Fig. 2.

terwijl het bijbehorende K-ion in de oplossing tegenover het Br-ion zal postvatten.

Bij een overmaat van AgNO_3 zullen de Ag-ionen van de oplossing de zesde plaats om de buitenste Br-ionen van het AgBr-kristal innemen en de NO_3 -ionen zullen nu in de oplossing blijven.

Fig. 2 geeft het beeld weer van een AgBr-sol met een overmaat aan KBr. \oplus stelt een K-ion voor, terwijl het Br-ion wordt voorgesteld door \circ en het Ag-ion door \bullet

Indien aequivalente hoeveelheden AgNO_3 en KBr worden samengebracht, zal zich in de oplossing nog KNO_3 bevinden.



Daar in dit geval geen sol gevormd wordt, is dus blijkbaar de aanwezigheid van KNO_3 niet voldoende om een dubbellaag om het AgBr op te bouwen. Noch het K -ion, noch het NO_3 -ion past in het kristalrooster van het AgBr , er kan dus geen peptisatie plaats hebben.

Paneth¹⁾ en Fajans²⁾ geven aan het feit, dat KNO_3 geen dubbellaag bij het AgBr vormt, een andere verklaring. Volgens hun meening is de adsorptie niet zoozeer een kwestie van het al of niet passen van één der ionen van de als peptisator toegevoegde electrolyt in het rooster van het kristallijne deeltje, maar voor adsorptie van een electrolyt is noodig de mogelijkheid, dat één der ionen van de te adsorberen verbinding met het tegengesteldgeladen ion van het adsorbens een moeilijk oplosbare verbinding vormt of een verbinding, die weinig gedissocieerd is.

KNO_3 wordt dus niet aan AgBr geadsorbeerd, omdat zoowel KBr als AgNO_3 goed oplosbaar zijn.

Tegen de zoogenaamde „Adsorptionsregel” van Paneth-Fajans maakt Hahn³⁾ bezwaar. Hahn en Imre hebben evenals Paneth en Fajans en hun medewerkers de hoeveelheid electrolyt bepaald, welke meegesleept werd bij het neerslaan van een stof uit zijn oplossing. Zij hebben dat nauwkeurig kunnen bepalen door gebruik te maken van radioactieve elementen, die als indicatoren dienst deden.

Zij hebben de adsorptie nagegaan van niet radioactieve verbindingen, door de adsorptieverdringing van een radioactief element te bepalen. Voor dit doel werd meestal gebruik gemaakt van ThC , een isotoop van thallium, ThC , een isotoop van bismuth en ThB , een isotoop van lood.

Het resultaat van het onderzoek van Hahn⁴⁾ was zijn zooge-

¹⁾ K. Horovitz en F. Paneth. *Phys. Z.* **15**, 924 (1914).

Z. Physik. Chem. **89**, 513 (1915).

²⁾ K. Fajans en K. von Beckenrath. *Z. Physik. Chem.* **97**, 478 (1921).

³⁾ O. Hahn, Erbacher en Feichtinger. *Ber.* **59**, 2014 (1926).

O. Hahn en L. Imre. *Z. physik. Chem. A* **144**, 162 (1929).

O. Hahn. *Z. angew. Chem.* **43**, 875 (1930).

O. Hahn, H. Kädig und R. Mumbrauer. *Ber. Berl. Akad.* **30**, 547 (1930).

⁴⁾ l. c.

naamde „Fällungssatz”, waarin hij in afwijking van de „Adsorptionsregel” van Paneth-Fajans beweert: „Ein Ion wird aus beliebig grosser Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlags eingebaut wird, also Mischkristalle mit den Ionen des kristallisierenden Niederschlags bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetztgeladenen Bestandteil beliebig schwer löslich ist”.

Voor adsorptie van vreemde niet met het kristalrooster verwante ionen formuleert Hahn het resultaat van zijn onderzoekingen in de „Adsorptionssatz: „Ein Ion wird aus beliebig grosser Verdünnung an einem Niederschlage (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist”.

Kruyt en van der Willigen¹⁾ hebben zich de vraag gesteld welke ionen aan zilverhalogeniden zullen worden geadsorbeerd, zoodanig, dat er een stabiel sol gevormd wordt. Zij veronderstelden, dat alle zouten, welke een ion bevatten, dat met een Ag-ion een verbinding geeft, die isomorf is met het zilverhalogenide, tot peptisatie in staat zouden zijn.

Als materiaal voor het soldeeltje kozen zij het AgJ, daar van alle gebruikte zouten het zilverjodide het minst oplosbaar is, zoodat complicaties door kleinere oplosbaarheid werden vermeden.

Als peptiseerende electrolyten werden gebruikt: KJ, KBr, KCl, KCNS, KCN, KNO₃, K₂SO₄, K₂CO₃, K₂HPO₄, K₂Cr₂O₇ en K₃Fe(CN)₆. De vijf eerstgenoemde zouten, alsmede het kaliumferricyanide, bleken in staat te zijn de dubbellaag van het AgJ-deeltje op te bouwen.

Uit smeltpuntsdiagrammen²⁾ is bekend, dat de zilverhalogeniden onderling mengkristallen kunnen vormen, waarschijnlijk is dit ook het geval met het cyanide en het rhodanide t.o.v. de halogeniden. (Van zilverbromide met zilverrhodanide is de mogelijkheid tot mengkristalvorming bekend.³⁾

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. v. d. Willigen. Z. physik. Chem. 139, 53 (1928).

²⁾ Monckmeyer. N. Jahrbuch f. Min. u. Geol. 22, 1 (1906).

³⁾ Küster en Thiel. Z. anorg. Chem. 33, 29 (1903).

Van het $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ is het zeer onwaarschijnlijk, dat het isomorf zal zijn met het AgJ . Kruyt en van der Willigen verklaren het gedrag van $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ als een gevolg van de hydrolytische splitsing van de complexe verbinding, waardoor vrij HCN ontstaat, zoodat het geen verwondering behoeft te wekken, dat ook het $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ zich gedraagt als een der vijf andere zouten.

De zilverzouten van de niet peptiseerende ionen vormen geen mengkristallen met de zilverhalogeniden, de ionen passen niet in het rooster van het AgJ en zij kunnen dientengevolge geen dubbellaag om de deeltjes opbouwen.

Basinski¹⁾ heeft getracht uit de bezinkingssnelheid der deeltjes van een zilverhalogenide-sol de stabiliteit na te gaan en speciaal het verschil in stabiliteit als gevolg van een andere peptisator. Hij komt daarbij tot de conclusie, dat de theorie van Paneth-Fajans in vele gevallen opgaat, maar dat zij slechts ter oriëntering kan dienen. Zij is echter niet in staat het mechanisme van het proces en de rol, die daarbij de structuur en de eigenschappen der geadsorbeerde ionen spelen, bevredigend te verklaren.

Volgens Basinski komen bij dit probleem nog eenige andere factoren in het spel, n.l.:

1. de ionenhydratatie
2. de ionengrootte
3. de ionenstructuur
4. het z.g. „Entlastungseffect”.²⁾

Onder Entlastungseffect wordt dan verstaan de elektrische aantrekking van de buitenste ionen van de dubbellaag door de tegengesteldgeladen ionen in de intermicellaire vloeistof.

Verder maakt Basinski verschil tusschen ionen van het binnenbelegsel van de dubbellaag, die goed geadsorbeerd worden en andere, die minder goed geadsorbeerd worden, waarvan de laatste een invloed op de buiten-ionen van de dubbellaag uitoefenen tegengesteld aan het Entlastungseffect.

Basinski controleert de stabiliteit van alle zilverhalogenide-solen met dezelfde electrolyten, welke Kruyt en van der Willigen als peptisator hebben gebruikt en breidt het aantal peptisatoren

¹⁾ A. Basinski. Kolloidchem. Beih. 36, 265 (1932).

²⁾ W. Pauli en E. Valkö. Electrochemie der Koll. Berlin (1930).

uit tot zestien. De zouten, die tot peptisatie in staat bleken, waren dezelfde als die, welke Kruyt en van der Willigen hebben gevonden.

De verklaring, die Basinski geeft voor de zouten, die niet als peptisator kunnen dienst doen, wijkt in verschillende opzichten af van die, welke Kruyt en Van der Willigen hebben gegeven.

Basinski stelt zich op het standpunt van Paneth-Fajans, uitgebreid met de reeds genoemde factoren. Volgens deze theorie zouden ook ionen als het CO_3^- , CrO_4^- en PO_4^- ion voor adsorptie in aanmerking komen, met het gevolg, dat zij invloed zouden kunnen uitoefenen op de stabiliteit van de zilverhalogenide-solen.

Basinski zegt, dat uit de beweeglijkheid der CO_3^- en CrO_4^- ionen volgt, dat het volume slechts weinig verschilt van dat der halogeen-ionen (een conclusie, die men niet zonder meer mag trekken) en dat de zilverzouten van deze ionen weinig oplosbaar zijn, zoodat dit dus geen redenen kunnen zijn voor het niet geadsorbeerd worden van de ionen.

De oorzaak moet volgens Basinski gezocht worden in de meerwaardigheid van de ionen, want, zegt hij: Het tweewaardige CO_3^- ion moet aan twee eenwaardige Ag-ionen geadsorbeerd worden en komt daarbij in het afstootend veld van het negatieve jodium-ion van het rooster, met het gevolg, dat het minder sterk zal worden aangetrokken door de Ag-ionen.

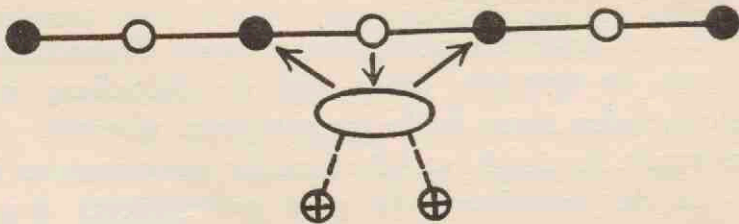


Fig. 3.¹⁾

Uit proeven, die door Basinski werden genomen aan het AgJ met als peptisatoren respectievelijk KCN, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ is gebleken, dat de solen met de complexe cyaniden als peptisator,

¹⁾ In fig. 3 stelt ● een Ag-ion voor, een Br-ion is weergegeven door ○, terwijl ○ en ⊕ de plaats aangeven van een CO_3^- resp. een K-ion.

stabielier zijn dan die met KCN. Op grond hiervan, zegt Basinski, moet de peptisatie door de complexe zouten aan de adsorptie van de complexe ionen zelf worden toegeschreven en niet aan het door hydrolyse daaruit vrijgemaakte HCN, zooals Kruyt en van der Willigen hebben verondersteld.

Als tweede argument wordt genoemd het verschil in oplosbaarheid der zilverzouten. Het $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en het $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ bleken minder oplosbaar te zijn dan het AgCN .

Bij de bespreking van onze eigen resultaten komen wij hier nog nader op terug.

Hahn¹⁾ en zijn medewerkers hebben soortgelijke onderzoeken verricht als Fajans en wel hoofdzakelijk over de mogelijkheid van adsorptie aan kristallijne neerslagen.

Hahn onderscheidt twee gevallen van adsorptie n.l.:

1. Adsorptie aan het oppervlak, die meestal gering is en die zich vlug instelt.
2. Inbouw in het kristalrooster, die veel langzamer plaats heeft. „Man hat es bei den Adsorptionserscheinungen mit zwei prinzipiell verschiedene Vorgänge zu tun, einer primären Momentanadsorption und einer secundären zeitlichen oder integralen Adsorption. Die sehr rasch erfolgende Primäradsorption ist eine Funktion der Oberflächenladung des Adsorbens und der Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions; die Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung spielt dabei keine Rolle.”

De secundaire adsorptie is volgens Hahn een soort van moleculbinding aan het oppervlak en is belangrijk als de gevormde moleculen moeilijk oplosbaar of gemakkelijk hydrolyseerbaar zijn. Hahn en zijn medewerkers hebben dit nagegaan door de adsorptie te bepalen in afhankelijkheid van de tijd, hetgeen zij konden doen door gebruik te maken van radioactieve zouten. Zij vonden daarbij toeneming van adsorptie bij electrolyten, waarvan een der ionen met een ion uit het kristalrooster een verbinding kon vormen, isomorf met het kristallijne neerslag.

Ook bleek het van invloed of de stof sterk of minder sterk polair was, bijv. AgI adsorbeerde sterker dan Hg_2I_2 .

¹⁾ O. Hahn l.c.

Geheel in overeenstemming met het onderzoek van Hahn zijn de resultaten van een onderzoek van Mumbrauer.¹⁾ Deze onderzoeker laat een adsorbens ontstaan in aanwezigheid van een electrolyt, waarvan hij de adsorptie wil bepalen en vindt dan, dat een zout isomorf met het gevormde neerslag veel en veel sterker wordt opgenomen, dan een verbinding, die niet in staat is een met het adsorbens isomorf zout te vormen.

Kolthoff²⁾ heeft de adsorptieregel van Fajans en de adsorptiewet van Hahn samengevat in één formulering, waarbij de oude volgens Fajans gehandhaafd blijft, maar aangevuld wordt voor de verschijnselen, door Hahn en zijn medewerkers gevonden. Tevens wordt deze regel uitgebreid voor de adsorptie van ionen met verschillende valentie. In het laatste hoofdstuk worden deze theorieën nog nader besproken in verband met de resultaten van ons eigen onderzoek.

De bedoeling van het experimenteele gedeelte, dat wij in de volgende hoofdstukken beschrijven, is de verschijnselen, welke door Kruyt en van der Willigen aan het AgJ-sol zijn geconstateerd, ook waar te nemen aan andere solen, terwijl wij daarbij steeds gelet hebben op het al of niet strijdig zijn van onze resultaten met de theorieën van Fajans en van Hahn.

¹⁾ R. Mumbrauer. Z. physik. Chem. **163**, 142 (1933).

²⁾ I. M. Kolthoff. Chem. Weekbl. **29**, 332 (1932).

HOOFDSTUK II

METHODIEK

Zooveel mogelijk is de methode gevolgd, die Kruyt en van der Willigen hebben toegepast bij de bereiding van de AgJ-solen. Standaardoplossingen werden gemaakt en wel zoodanig, dat gelijke volumina aequivalente hoeveelheden opgeloste stof bevatten. In vlogklaasjes, die met chroomzuur gereinigd en daarna uitgestoomd waren, werden hoeveelheden van de standaardoplossingen in stoichiometrische verhouding gepipetteerd en daarna gemengd. De als peptisator toegevoegde stof werd aan die oplossing toegevoegd, welke de komponent bevatte, waarmee hij niet chemisch reageerde en het totale volume op 30 cc. gebracht.

Bij de bereiding van het AgJ-sol is gebleken, dat aan de methodiek zeer bijzondere eischen moeten worden gesteld, wil men te allen tijde reproduceerbare waarden verkrijgen. Oplossingen van AgNO_3 en KJ zullen, indien zij in aequivalente hoeveelheden worden samengebracht, een neerslag vormen van AgJ. Een zeer geringe overmaat van de KJ- of de AgNO_3 -oplossing zal echter, in plaats van een neerslag te vormen, een kolloide oplossing van AgJ geven. Het is dus wel noodig, dat de aequivalente hoeveelheden der oplossingen uiterst nauwkeurig kunnen worden afgemeten, zoodat de proeffout kleiner blijft dan de hoeveelheid overmaat van een der standaardoplossingen, die noodig is om een sol te vormen.

Door Kruyt en van der Willigen is een pipet geconstrueerd, die zeer goed aan de gestelde eischen voldoet.

Een gewone 10 cc. pipet is aan de punt nauw uitgetrokken, terwijl aan de andere kant een nauwe kapillair is aangesmolten, waarop een merkstreep is aangebracht. Om niet direct met de mond aan de kapillair te moeten zuigen, is er omheen een klein reservoir aangesmolten.

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen. Z. physik. Chem. 139, 53 (1928).

Aan de onderkant van het reservoir is een zijbuisje, aan de bovenzijde een kraantje aangeblazen.

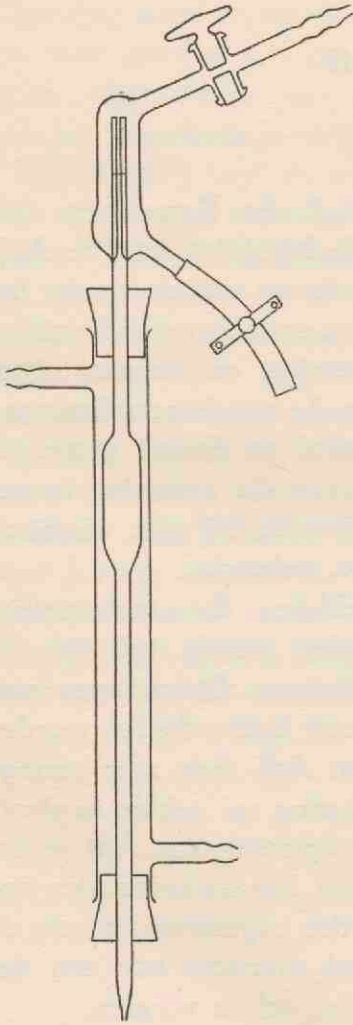


Fig. 4.

Aan het onderste buisje is, door middel van een gummislang, een driewegkraan aangebracht, bovendien is er een klemkraantje op de gummislang bevestigd. Door middel van de driewegkraan en het klemkraantje konden wij de snelheid, waarmee de vloeistof opgezogen werd, zeer nauwkeurig regelen. Het opzuigen geschiedde door middel van een waterstraalpomp.

Meestal werd de vloeistof opgezogen tot even boven de merkstreep op de kapillair; met een filtreerpapiertje, voor quantitative doeleinden, werd dan zoo veel vloeistof onderaan de punt van de pipet weggezogen, dat het beeld van de meniscus juist aan de streep raakte.

Aan de bovenste buis met het kraantje werd een persballon aangesloten, deze diende om, nadat de pipet was leeggelopen, de laatste druppel in het vlokglasje te blazen. Door de laatste druppel uit te blazen is het pipetteeren veel nauwkeuriger geworden.

Om de invloed van de temperatuurschommelingen van de omgeving te ondervangen, is om de pipet een glazen buis aangebracht, die zodoende een luchtmantel vormt.

De werkelijke inhoud van de pipet is van geen principieel belang, het was alleen onze bedoeling steeds zooveel mogelijk dezelfde hoeveelheid van aequivalente oplossingen af te meten. De nauwkeurigheid van de pipet hebben wij gecontroleerd, door het gewicht te bepalen van 10 hoeveelheden water, met deze

pipet afgemeten, en wij vonden 10,0986 gram als een gemiddelde waarde van de volgende getallen:

10,0983	10,0977
10,0994	10,0994
10,0979	10,0999
10,0987	10,0982
10,0971	10,0994

Als gemiddelde fout dus: 0,076 ‰.

Wanneer in tabellen voor vloeistoffen staat opgegeven, dat 10 cc. van de eene gemengd werd met 10 cc. van de andere, om de grondstof te vormen voor de bereiding van een sol, dan is steeds een hoeveelheid bedoeld, die met deze pipet werd afgemeten.

HOOFDSTUK III

DE GEBRUIKTE STOFFEN

Kopersulfaat.

Wij hebben een p. a. product nog eenige keeren omgekristalliseerd. Deze stof moest dienen voor de bereiding van een van de standaardoplossingen; daartoe was het noodig, dat wij zeer nauwkeurig een bepaalde hoeveelheid konden afwegen. Wij hebben daartoe het kopersulfaat bewaard boven een zwavelzuur-watmengsel met een waterdampspanning, waarbij het zouthydraat stabiel is.

Voordat een standaardoplossing gemaakt werd, hebben wij het gehalte aan kristalwater bepaald, door een afgewogen hoeveelheid kopersulfaat op 200° C. tot constant gewicht te verhitten. In de oplossing, die wij gemaakt hadden, werd het kopergehalte door jodometrische titratie gecontroleerd. Een paar keer werd de controle ook langs electrolytische weg uitgevoerd.

Koperchloride.

Dit zout is op het anorganisch chemisch laboratorium voor ons gemaakt en gezuiverd. Het bewaren en de controle geschiedde op dezelfde manier, als bij het kopersulfaat is beschreven.

Kaliumferricyanide.

Een praeparaat van Merck „zur Analyse” werd door ons een keer omgekristalliseerd. De standaardoplossing van deze verbinding moest herhaaldelijk opnieuw gemaakt worden, aangezien het zout, bij een concentratie, zooals wij die gebruikten, sterk hydrolytisch gesplitst wordt. De versch bereide oplossing werd steeds door middel van jodometrische titratie op het gehalte aan $K_3Fe(CN)_6$ gecontroleerd, waarbij het gevormde kaliumferrocyanide met een oplossing van $ZnSO_4$ werd neergeslagen¹⁾.

¹⁾ I. M. Kolthoff. Maszanalyse. 1e druk, pag. 355 (1928).

Kaliumcobalticyanide.

Met eenige wijziging werd deze verbinding gemaakt volgens een voorschrift van Biltz¹⁾, door de inwerking van KCN op cobaltacetaat. Hierdoor werd eerst het $K_4Co(CN)_6$ verkregen, dat vervolgens in oplossing geoxydeerd werd door een luchtstroom, welke er door middel van een waterstraalpomp doorheen gezogen werd. De oplossing werd daarna gefiltreerd en op een waterbad ingedampt, totdat er zich een kristalhuidje op de vloeistof begon te vormen. Door afkoeling werd dan een kristalbrei van kaliumcobalticyanide verkregen. Deze kristallen werden uit een KCN-oplossing van 5 procent omgekristalliseerd.

Om werkelijk een volledige oxydatie van het $K_4Co(CN)_6$ te verkrijgen, bleek het noodig de luchtstroom langer door de oplossing te leiden, dan in het voorschrift van Biltz wordt aangegeven.

Analyse.

De analyse van het kaliumcobalticyanide werd uitgevoerd volgens een voorschrift van Spacu en Dick²⁾. Met geconcentreerd zwavelzuur werd de complexe verbinding eerst afgedampt en de rest in water opgenomen, uit deze oplossing hebben wij het cobalt neergeslagen met NH_4CNS en pyridine in de vorm van $Co(Py)_4(CNS)_2$ (Py stelt de pyridinegroep voor).

Het neerslag kon door verwarming in oplossing worden gebracht, bij afkoeling kristalliseerde de cobaltverbinding in prachtige naaldjes uit. De aldus verkregen kristallen werden afgefiltreerd, met een waterige oplossing van pyridine en ammoniumrhodanide uitgewassen en vervolgens werd het neerslag nog met de volgende waschvloeistoffen behandeld:

1. verdund alcoholische oplossing van pyridine en rhodanide.
2. absolute alcohol, waaraan een weinig pyridine was toegevoegd en tenslotte met aether + een paar druppels pyridine nog 8—10 keer gewassen.

Het filtraat werd ingedampt en de achterblijvende stof gegloeid, na afkoeling met een paar druppels geconcentreerd zwavelzuur bevochtigd en vervolgens weer verhit. Het achtergebleven K_2SO_4

¹⁾ H. und W. Biltz. *Übungsbeisp. aus der unorg. Exper. Chem.* (1927) blz. 140.

²⁾ G. Spacu und J. Dick. *Z. anal. Chem.* 71, 97 (1927).

werd gewogen en wij vonden in het $K_3Co(CN)_6$ een kaliumgehalte van 35,3 % en 35,35 % (ber. 35,3 %).

Voor het cobalt hebben wij gevonden: 17,69 % en 17,78 % (ber. 17,73 %).

Zilvernitraat.

Wij gebruikten een product van Gehe, voor analytische doeleinden. Het praeparaat werd onderzocht op zuiverheid door een hoeveelheid zilvernitraat als AgCl neer te slaan en het neerslag te wegen. Gevonden werd 0,3269 gram AgCl, ber. 0,3273 gram en 0,3247 ber. 0,3249 gram AgCl.

Kaliumjodide.

Eveneens een praeparaat van Gehe „zur Analyse“. Hierin werd het jodide gewichtsanalytisch bepaald als AgJ.

Gevonden werd: 0,5419	ber. 0,5417 gram AgJ
0,5429	ber. 0,5434 „ „

De overige stoffen, die op hun peptiseerend vermogen onderzocht moesten worden, waren meestal praeparaten p.a. Sommige werden nog eenmaal omgekristalliseerd. De zouten, die voor het AgJ als peptisator moesten dienst doen, werden speciaal op de halogenide-ionen onderzocht.

Eenige organische verbindingen, die niet in de handel verkrijgbaar waren, zijn, door de welwillende medewerking van professor F. Kögl, op het organisch chemisch laboratorium door verschillende candidaten vervaardigd, waarvoor wij hier hartelijk dank zeggen.

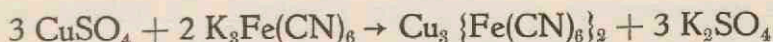
Wij hebben ook zelf eenige stoffen gemaakt; de bereiding daarvan is in de hoofdstukken, waar hun toepassing besproken wordt, nader aangegeven.

HOOFDSTUK IV

DE COMPLEXE VERBINDINGEN

Voor het verkrijgen van analoge verschijnselen als door Kruyt en van der Willigen ¹⁾ aan het AgJ sol werden geconstateerd, kozen wij het koperferricyanide- en het kopercobalticyanide-sol.

Wij maakten standaardoplossingen van CuSO₄ en van K₃Fe(CN)₆. Daar gelijke hoeveelheden van de oplossingen aequivalente hoeveelheden aan vaste stof moesten bevatten, maakten wij de koper-sulfaatoplossing in een concentratie van 30 millimolen per liter en de kaliumferricyanide-oplossing ter sterkte van 20 millimolen per liter.



De concentraties der oplossingen werden steeds gecontroleerd. Zoowel het koperzout als het K₃Fe(CN)₆ werden jodometrisch getitreerd. Het kaliumferrocyanide, dat bij de laatste bepaling gevormd werd, moest met overmaat eener zinksulfaatoplossing ²⁾ eerst worden neergeslagen.

Naast het K₃Fe(CN)₆ gebruikten wij ook een oplossing van kaliumcobalticyanide, hetzij als peptisator, hetzij voor de bereiding van een kopercobalticyanide-sol. Daartoe maakten wij ook hiervan een standaardoplossing, bevattende 20 millimolen opgeloste stof per liter.

Aangezien ons voor de contrôle van het K₃Co(CN)₆ geen titratie bekend was, hebben wij telkens, voordat wij een nieuwe oplossing maakten, de stof gewichtsanalytisch op de juiste samenstelling gecontroleerd. De analyse geschiedde volgens het reeds beschreven voorschrift van Spacu en Dick ³⁾.

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen. Z. physik. Chem. **139**, 53 (1928).

²⁾ M. Kolthoff. Maszanalyse 1e druk, blz. 355 (1928).

³⁾ G. Spacu en J. Dick. Z. anal. Chem. **71**, 97 (1927).

De oplossing van $K_3Co(CN)_6$ was bij eenige dagen staan geel geworden en op de bodem van de maatkolf bevonden zich vlokjes. Wij hebben daarom een oplossing niet langer dan een paar dagen gebruikt, maar werkten steeds met een verse oplossing.

De proeven werden steeds als volgt uitgevoerd:

In elk van een reeks uitgestoomde vlogklaasjes werd, met behulp van de op blz. 22 beschreven pipet, ongeveer 10 cc. van de kopersulfaatoplossing gepipetteerd. Vervolgens werd in een andere reeks vlogklaasjes met dezelfde pipet telkens 10 cc. van de kaliumferricyanide-oplossing gepipetteerd. Aan de eerste twee glaasjes van deze laatste reeks werd 10 cc. dubbelgedestilleerd water toegevoegd, terwijl de overige met een oplossing van een electrolyt werden bedeed, die als peptisator moest dienst doen en wel zoodanig, dat het volgende vlogklaasje steeds meer peptiseerende electrolyt bevatte dan het voorgaande. Aan elk der met peptisator bedeede vlogklaasjes werd steeds nog zooveel dubbelgedestilleerd water toegevoegd, dat de peptiseerende electrolytoplossing tot 10 cc. werd aangevuld. Elk glaasje van de kaliumferricyanidereeks bevatte dus steeds in totaal 20 cc. vloeistof. De inhoud van een vlogklaasje van de $K_3Fe(CN)_6$ -reeks werd daarna vlug overgeschonken in een der vlogklaasjes van de kopersulfaatreeks, de inhoud hiervan weer direct in het oorspronkelijke vat teruggeschonken en zulks werd tot vijf keer herhaald. Deze bewerking werd steeds op dezelfde manier uitgevoerd.

Metingen.

De meeste series zijn vaak meerdere malen herhaald, veelal met nieuw bereide oplossingen en daarbij is de reproduceerbaarheid van de waarnemingen gebleken.

Een groot gebied van concentraties kon worden bestreken door de hoeveelheid oplossing, die de peptisator bevatte, over een lange reeks te variëren.

De zoutoplossingen, welke als peptisator moesten dienst doen, werden meestal in een concentratie van 30 millimolen per liter gemaakt; alleen als wij een zout nodig hadden, waarvan ons een standaardoplossing voor de bereiding van een sol ter beschikking stond, hebben wij wel een andere concentratie gebruikt, bijv. bij de oplossingen van de complexe ferri- en cobaltcyaniden.

Het al of niet peptiseeren van een verbinding kon meestal twee uur na de menging geconstateerd worden. Ook voor het bepalen van een grensconcentratie aan peptisator, d.w.z. van de concentratie, waarbij een verbinding juist nog wel gepeptiseerd werd, was een tijd van twee uur voldoende. Wij hebben echter steeds langer gecontroleerd, met het doel na te gaan of er naderhand nog veranderingen optraden.

Na eenige dagen zakten ook de gepeptiseerde solen eenigszins uit, maar nadat wij deze even omschudden, bleken het weer prachtige solen te zijn, men heeft dan dus met bezinking en niet met vlokking te doen.

TABEL 1.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m. mol. per L. in cc.	Water in cc.	Extra K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m. mol. per L. in cc.	Kolom 5 omger. op 30 m. mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	0	vlokt uit
2	10	10	10	0	0	„
3	10	10	9,9	0,1	0,07	„
4	10	10	9,8	0,2	0,13	gepept.
5	10	10	9,5	0,5	0,33	„
6	10	10	9,0	1,0	0,67	„
7	10	10	5,0	5,0	3,33	„

In tabel 1 hebben wij een reeks proeven weergegeven met het koperferricyanide als te peptiseeren stof en het kaliumferricyanide als peptisator. De peptisator werd in een concentratie van 20 millimolen per liter toegevoegd.

In de zesde kolom van tabel 1 is het aantal cc. van kolom 5 omgerekend op een concentratie van 30 millimolen per liter; daar het totaal volume van elk sol 30 cc. werd, geven de cijfers van de zesde kolom ook direct de eindconcentratie aan peptisator in millimolen per liter.

De nummers 1 en 2 waren na een half uur uitgevlokt.

De vlokking ging bij dit sol niet gepaard met het samenballen

van het neerslag, zooals dat bij het AgJ-sol en de andere zilverhalogeniden het geval is, maar het koperferricyanide zonk geleidelijk naar beneden. Na omschudden zakte het neerslag weer direct uit. Nummer 3 was na twee uur een beetje uitgezakt, de bovenstaande vloeistof bleef het Tyndall-effect vertoonen, maar op de bodem van het vloglaasje waren vlokken waar te nemen.

Na twee dagen was No. 3 totaal uitgevlokt, de nummers 4 t/m 7 waren prachtige kolloide oplossingen. Onder het ultramicroscop bleken het solen met hooge dispersiteitsgraad te zijn.

Vervolgens hebben we geprobeerd dit sol ook te maken, door in plaats van een zout met het eigen ion, een chemisch verwante stof als peptisator te gebruiken.

In tabel 2 is een serie weergegeven met een oplossing van $K_3Co(CN)_6$ als peptiseerende vloeistof.

TABEL 2.

Nummer	$CuSO_4$ 30 m.mol. per L. in cc.	$K_3Fe(CN)_6$ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	$K_3Co(CN)_6$ 20 m.mol. per L. in cc.	Kolom 5 omger. op 30 m.mol. per L.	Resultaat
1	10	10	10	0	0	vlokt uit
2	10	10	10	0	0	"
3	10	10	9,9	0,1	0,07	gepept.
4	10	10	9,8	0,2	0,13	"
5	10	10	9,65	0,35	0,23	"
6	10	10	9,5	0,50	0,33	"
7	10	10	9,0	1,0	0,67	"

De twee eerste nummers van tabel 2 waren na een half uur uitgevlokt, aan de andere was niets van uitvlokking of bezinking waar te nemen.

Na 2 uur, 1 dag en 2 dagen werden de waarnemingen herhaald, maar steeds was er geen verandering te constateeren; bij de nummers 3 tot en met 7 had dus solvorming plaats gehad.

Het resultaat van tabel 1 en 2 vergelijkende is dus gebleken,

dat zowel $K_3Fe(CN)_6$ als $K_3Co(CN)_6$ het $Cu_3\{Fe(CN)_6\}_2$ kunnen peptiseeren.

Kruyt en van der Willigen hebben bij de peptisatie van het AgJ met vreemde electrolyten erop gewezen, dat het beslist noodzakelijk is het onderzoek te verrichten aan de minst oplosbare verbinding, daar in het andere geval de peptisator met de te peptiseeren verbinding zal reageeren. Wij hebben ons afgevraagd: is het geval van tabel 2 werkelijk peptisatie van $Cu_3\{Fe(CN)_6\}_2$ met $K_3Co(CN)_6$, of is misschien het $Cu_3\{Co(CN)_6\}_2$ minder oplosbaar, waardoor een hoeveelheid $K_3Fe(CN)_6$ onomgezet zou blijven, aequivalent aan de hoeveelheid $K_3Co(CN)_6$, die is toegevoegd, zoodat de dubbellaag door $K_3Fe(CN)_6$, in plaats van door $K_3Co(CN)_6$, zou worden opgebouwd.

Het was bovendien geenszins zeker, dat de meer of mindere oplosbaarheid van de mogelijke verbindingen *alleen* de doorslag geeft. De vormingssnelheid kon wel van meer overwegend belang zijn.

Om dit na te gaan hebben wij, ter vermijding van mogelijke complicaties, het AgCl- en het AgJ-sol als voorwerpen voor nader onderzoek gekozen.

Een liter $AgNO_3$ -oplossing, die 21 millimolen bevatte, werd gemengd met een liter KCl-oplossing van dezelfde concentratie en 100 cc. KJ-oplossing, eveneens van 21 millimolen per liter. De menging werd op dezelfde manier uitgevoerd, als beschreven werd bij de proeven met de vlogklaasjes. Een lichtgeel gekleurd sol ontstond. Door een collodion-filter werd de intermicellaire vloeistof van de rest gescheiden. Het ultrafiltraat werd tot een volume van ongeveer 10 cc. ingedampt en hierin werd op de aanwezigheid van jodide gereageerd. De vloeistof bleek geen jodide te bevatten, maar wel een geringe hoeveelheid chloride.

Eenzelfde proef werd uitgevoerd met $AgNO_3$ -oplossing en een aequivalente hoeveelheid KJ-oplossing, waaraan weer 100 cc. van een KCl-oplossing waren toegevoegd. Het gevormde sol was ei-geel gekleurd. Het ultrafiltraat werd weer tot een klein volume ingedampt en deze vloeistof werd weer op jodide en chloride onderzocht. Ook nu bleek alleen een geringe hoeveelheid chloride aanwezig. Hieruit is wel gebleken, dat we bij onze proeven de minst oplosbare verbinding moeten kiezen.

Daar de oplosbaarheidsbepalingen van de complexe verbindingen

grootte bezwaren opleveren, hebben wij op een soortgelijke manier als hierboven voor AgCl beschreven, proeven genomen om uit te maken, welke ionen er in de oplossing blijven en welke worden neergeslagen. Wij hebben dus weer een liter CuSO_4 -oplossing van 30 millimolen per liter gemengd met een oplossing van $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in een concentratie van 20 millimolen per liter, waarbij gezorgd is voor precies gelijke hoeveelheden van elke oplossing en als peptisator werd een hoeveelheid $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ toegevoegd.

Het ultrafiltraat werd weer tot ongeveer 10 cc. ingedampt en hierin werd op het $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -ion gereageerd met FeSO_4 . (Het $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ geeft met FeSO_4 geen gekleurd neerslag.) Een intensieve blauwkleuring trad op. Wij concludeeren dus, dat bij onze peptisatieproeven het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ was neergeslagen en dat er een hoeveelheid $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in de oplossing was gebleven.

Uit het bovengezegde volgt, dat peptisatie van de reeks in tabel 2 weergegeven, waarschijnlijk het gevolg is van de mindere oplosbaarheid van het kopercobalticyanide. Als dit zoo is, moeten de concentraties, waarbij nog juist peptisatie optreedt, voor tabel 1 en 2 ongeveer gelijk zijn.

Om dit na te gaan werd een lange reeks proeven met het koperferricyanide ingesteld; de hoeveelheid peptisator werd daarbij varieerd met 0,01 millimol in de eindconcentratie. De peptisator werd toegevoegd in een concentratie van 2 millimolen per liter, waardoor de hoeveelheid bij elke proef van de reeks nauwkeuriger kon worden afgemeten. In de vijfde kolom van tabel 3 zijn de waarden van de vierde kolom omgerekend op een concentratie van 30 millimolen per liter, zoodat deze het aantal millimolen peptisator in een liter sol aangeven.

De nummers 1 tot en met 5 van de reeks in tabel 3 waren twee uur na de bereiding volkomen uitgevlokt. De nummers 6 tot en met 10 waren uitgezakt, doch de bovenstaande vloeistof was niet doorzichtig, maar vertoonde het Tyndall-effect. No. 6 was het sterkst uitgezakt, No. 10 het minst sterk en de overgang van 6 naar 10 was heel geleidelijk. De overige nummers waren prachtige kolloide oplossingen. Na 2 en 6 dagen was de toestand nog nagenoeg dezelfde, alleen waren de nummers 6 tot en met 10 iets verder uitgezakt.

Een eindconcentratie van 0,07 millimol $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ bleek dus in

staat een stabiel $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ -sol te maken. Bij herhaling van deze reeks bleek de concentratie van 0,07 millimol tot op ongeveer 0,02 millimol reproduceerbaar.

Tevens werd de concentratie bepaald, waarbij nog juist peptisatie van het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ met behulp van een $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -oplossing als peptisator optrad. De eerste twee nummers van de reeks in tabel 4 aangegeven, waren binnen 2 uur volkomen uitgevlokt. De nummers 3 tot en met 6 waren in diezelfde tijd uitgezakt, doch de bovenstaande vloeistof was noch helder noch kleurloos. Naar mate meer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -oplossing was toegevoegd, was het uitzakken van de vlokken minder.

TABEL 3.

Nummer	CuSO_4 30 m.mol. per L. in cc.	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 2 m.mol. per L. in cc.	Kolom 5 omger. op 30 m.mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	9,9	0,1	0,007	vlokt uit
2	10	10	9,8	0,2	0,013	"
3	10	10	9,7	0,3	0,020	"
4	10	10	9,6	0,4	0,026	"
5	10	10	9,5	0,5	0,033	"
6	10	10	9,4	0,6	0,040	ged. gep.
7	10	10	9,3	0,7	0,046	"
8	10	10	9,2	0,8	0,053	"
9	10	10	9,1	0,9	0,060	"
10	10	10	9,0	1,0	0,066	"
11	10	10	8,9	1,1	0,073	gepept.
12	10	10	8,8	1,2	0,080	"
13	10	10	8,7	1,3	0,086	"
14	10	10	8,6	1,4	0,093	"
15	10	10	8,5	1,5	0,100	"

De overige nummers bleken twee uur na hun bereiding volledig gedispergeerd. De concentratie aan peptiseerende electrolyt, waarbij juist volledige peptisatie optrad, was dus hier 0,08 millimol per liter.

TABEL 4.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	Extra K ₃ Fe(CN) ₆ 2 m.mol. per L. in cc.	Kolom 5 omger. op 30 m.mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	0	vlokt uit
2	10	10	9,5	0,5	0,03	"
3	10	10	9,3	0,7	0,05	ged. gep.
4	10	10	9,1	0,9	0,06	"
5	10	10	9,0	1,0	0,07	"
6	10	10	8,9	1,1	0,073	"
7	10	10	8,8	1,2	0,080	gepept.
8	10	10	8,7	1,3	0,087	"
9	10	10	8,6	1,4	0,093	"
10	10	10	8,5	1,5	0,100	"

Wij hebben een gedeelte van de reeks uit tabel 4 tot driemaal toe herhaald en steeds 0,08 millimol per liter als concentratie gevonden, waarbij het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ volledig in oplossing bleef.

Uit de tabellen 3 en 4 blijkt dus, dat de hoeveelheid peptisator, noodig om een koperferricyanide-sol te maken, in beide gevallen ongeveer gelijk is. Gezien het resultaat van de proef beschreven op blz. 32 was dit ook te verwachten.

Inplaats van het koperferricyanide met $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ te peptiseeren, moesten we dus uitgaan van het kopercobalticyanide en zien of er nu ook peptisatie plaats vond door $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Inderdaad bleek dit ook het geval te zijn.

In tabel 5 zijn een viertal proeven vermeld. De eerste vlokke na twee uur volkomen uit, terwijl de drie andere dagenlang volkomen in oplossing bleven. De kleur van het kopercobalticyanide was lichtblauw. Wij stelden ook een reeks proeven in met het doel, de nauwkeurige waarde te bepalen, waarbij het kopercobalticyanide nog juist door het $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in kolloïde oplossing werd gehouden en vonden hiervoor een waarde van $0,07 \pm 0,02$ millimol per liter. Dit is dus weer practisch dezelfde waarde als die, welke bij de solen in tabel 3 en 4 werd gevonden.

TABEL 5.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Co(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	vlokt uit
2	10	10	9,9	0,1	ged. gepept.
3	10	10	9,8	0,2	gepept.
4	10	10	9,7	0,3	„

Wij probeerden K₃Cr(CN)₆ te maken, volgens een voorschrift van van Dijke Cruser en Miller¹⁾. De stof, die we kregen werd omgekristalliseerd uit een KCN-oplossing van $\pm 5\%$. De zoo bereide kristallen bleken bij analyse steeds een kleine hoeveelheid KCN te bevatten. Het beste praeparaat, dat we verkrijgen konden, bevatte 0,4 % vrij KCN. Een handelspraeparaat van Riedel—de Haën was zeer onzuiver en ook pogingen tot omkristalliseeren hiervan gaven geen beter product, dan wij zelf hadden gemaakt.

Een oplossing van deze stof in een concentratie aan K₃Cr(CN)₆ van 20 millimolen per L. werd gebruikt om het kopercobaltcyanide te peptiseeren. Een prachtig sol werd verkregen, maar wij stelden ons de vraag of hier misschien ook het KCN de peptisator kon zijn. Daarom hebben wij eerst nagegaan of een KCN-oplossing Cu₃{Fe(CN)₆}₂ of Cu₃{Co(CN)₆}₂ kon peptiseeren. Dit bleek werkelijk het geval te zijn.

We mengden aequivalente hoeveelheden van een kopersulfaat-oplossing met die van kaliumferricyanide, waaraan 0,2 cc. van een KCN-oplossing, welke 30 millimolen KCN per liter bevatte, was toegevoegd. We vulden het volume met water aan tot 30 cc., zoodat de eindconcentratie aan KCN gelijk was aan 0,2 millimolen per liter. Dit mengsel vormde een koperferricyanide-sol, dat na twee uur vlokken op de bodem van het vlokglasje vertoonde. Werd

¹⁾ F. van Dijke Cruser en E. H. Miller. Journ. Am. Chem. Soc. 28, 1133 (1906).

inplaats van 0,2 cc., 0,4 cc. KCN-oplossing van 30 millimolen per liter gebruikt, dan was het sol wekenlang stabiel. Bij grotere concentraties aan KCN, bijv. 1 millimol en hoger (eindconcentratie), werd de kleur van het sol donkerder.

Ook voor het kopercobaltcyanide werd een reeks proeven genomen met stijgende hoeveelheden KCN als peptisator; 0,4 millimol eindconcentratie bleek weer voldoende om een stabiel sol te vormen. De kleur van het lichtblauwe kopercobaltcyanide-sol veranderde niet met grotere concentratie aan KCN.

Om de concentratie te bepalen, waarbij KCN nog juist in staat is te peptiseren, werd een serie proeven genomen, vermeld in tabel 6. De peptiseerende vloeistof werd in stijgende hoeveelheden toegevoegd, opklimmend van 0 tot 1,7 cc. van een 6 millimolaire KCN-oplossing. In de tabel zijn de getallen omgerekend op 30 millimolen per liter, zoodat de getallen in de 6de kolom direct de eindconcentratie aan KCN vermelden, in millimolen per liter.

TABEL 6.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	KCN 6 m.mol. per L. in cc.	Kolom 5 omger.op 30 m.mol. per L.in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	0	vlokt uit
2	10	10	9,6	0,4	0,08	"
3	10	10	9,4	0,6	0,12	"
4	10	10	9,3	0,7	0,14	"
5	10	10	9,2	0,8	0,16	"
6	10	10	9,1	0,9	0,18	"
7	10	10	9,0	1,0	0,20	"
8	10	10	8,9	1,1	0,22	"
9	10	10	8,8	1,2	0,24	"
10	10	10	8,7	1,3	0,26	"
11	10	10	8,6	1,4	0,28	"
12	10	10	8,5	1,5	0,30	"
13	10	10	8,4	1,6	0,32	gepept.
14	10	10	8,3	1,7	0,34	"

De nummers 1 t/m 12 van tabel 6 vlokten uit. Bij een gedeelte bleef de bovenstaande vloeistof een kolloide oplossing. Alleen de nummers 13 en 14 gaven volkomen stabiele solen.

Ook door het ultramicroscop gezien waren zij zeer fijn gedispergeerd.

Voor $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ met KCN als peptisator vonden wij voor de minimum-concentratie, waarbij het sol volledig in oplossing bleef, een waarde van 0,42 millimol KCN per liter. De reproduceerbaarheid van de resultaten uit tabel 6 en 7 was tot 0,2 cc. KCN van 6 millimolen per liter mogelijk, d.i. dus, uitgedrukt in de eindconcentratie, tot 0,04 millimol nauwkeurig.

TABEL 7.

Nummer	CuSO_4 30 m.mol. per L. in cc.	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	KCN 6 m.mol. per L. in cc.	Kolom 5 omger. op 30 m.mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	0	vlokt uit
2	10	10	9,0	1,0	0,20	"
3	10	10	8,5	1,5	0,30	"
4	10	10	8,25	1,75	0,35	ged. gep.
5	10	10	8,0	2,0	0,40	"
6	10	10	7,9	2,1	0,42	gepept.
7	10	10	7,8	2,2	0,44	"
8	10	10	7,7	2,3	0,46	"

De nummers 1 t/m 3 van tabel 7 vlokten binnen een half uur uit, de nummers 4 en 5 zakten uit — ongeveer 3 uur na de bereiding was dit zichtbaar — de nummers 6 t/m 8 waren prachtige solen.

Wanneer wij de resultaten met de verschillende peptisatoren vergelijken, dan zien we, dat de concentraties, waarbij het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ en het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ juist in oplossing blijven, voor de eigen ionen zoowel als voor de verwante ionen nagenoeg gelijk zijn. Voor het KCN als peptisator wijken deze waarden sterk af, maar als wij de peptisatorconcentraties in aequivalenten uitdrukken, is het

verschil betrekkelijk gering. Dat behoeft ons niet te verwonderen, gezien de vele CN-groepen, die in de complexe koperverbindingen aanwezig zijn.

Nu gebleken is, dat ook KCN in staat is als peptisator bij de complexe cyaanverbindingen dienst te doen, dringt zich de vraag aan ons op, of ook het rhodanide in staat is dezelfde verbindingen te peptiseeren.

De eerste vijf nummers van de serie uit tabel 8 vlokten uit, terwijl de twee overige goede solen vormden. No. 5 vlokte pas na eenige uren uit, de bovenstaande vloeistof was niet heelemaal helder.

TABEL 8.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	NH ₄ CNS 30 m.mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	vlokt uit
2	10	10	9,9	0,1	"
3	10	10	9,8	0,2	"
4	10	10	9,5	0,5	"
5	10	10	9,0	1,0	vlokt langz. uit
6	10	10	8,5	1,5	gepept.
7	10	10	8,0	2,0	"

Vergelijken we de hoeveelheid NH₄CNS noodig om een stabiel sol te maken met de hoeveelheid KCN, die daarvoor noodig is, dan blijkt de hoeveelheid rhodanide die van het cyanide ver te overtreffen. Bij grotere concentraties aan rhodanide dan bij de proeven 5, 6 en 7 van tabel 8 bleek de kleur van het sol rood te worden. Vermoedelijk heeft hier hydrolyse plaats gehad en heeft het rhodanide met de hydrolyseprodukten ferrirhodanide gevormd. Het is dus waarschijnlijk, dat de peptisatie hier niet door het rhodanide heeft plaats gehad, maar door het vrijgekomen KCN. Door waarnemingen aan het Cu₃{Co(CN)₆}₂ werden wij hiervan nog sterker overtuigd.

Wij hebben n.l. geprobeerd het kopercobaltcyanide op dezelfde manier te peptiseeren met rhodanide. Telkens werden weer aequivalente hoeveelheden CuSO_4 - en $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ -oplossing samengevoegd, nadat eerst het $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ met de mogelijke peptisator was gemengd en vervolgens met water tot 20 cc. was aangevuld.

Wij varieerden de hoeveelheid NH_4CNS van 0 tot 5 millimolen per liter (uitgedrukt in de eindconcentraties aan peptisator), terwijl de toegevoegde hoeveelheden opklommen met 0,1 cc. van 30 millimolen per liter. Bij geen enkele proef van de lange reeks was iets van peptisatie waar te nemen. Binnen een half uur na de samenvoeging der oplossingen was alles uitgevlokt, ook de bovenstaande vloeistof was volkomen helder.

Op dezelfde manier onderzochten wij, of het koperferricyanide of het kopercobaltcyanide zich met KCl , respectievelijk KBr liet peptiseeren. De concentratie van de electrolyt, die als mogelijke peptisator werd toegevoegd, varieerde weer over een groot traject, maar nu trad ook bij het koperferricyanide geen peptisatie meer op. Gezien de verklaring, die we gegeven hebben voor de verschijnselen, die zich voordeden bij de peptisatie van $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ met NH_4CNS , was dit ook niet te verwachten, daar hier geen onoplosbare verbinding naast het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ gevormd kon worden.

Het gedrag van KJ vertoonde overeenkomst met dat van het NH_4CNS . Hier vond wel weer peptisatie plaats bij het ferricyanide, maar niet bij het cobaltcyanide. Bij onderzoek van het door KJ gepeptiseerde koperferricyanide bleek intusschen, dat het ultrafiltraat vrij jodium bevatte. De bovenstaande vloeistof van de uitgevlokte kopercobaltcyanide-solen was daarentegen jodiumvrij.

Het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ zal met het als peptisator toegevoegde KJ Cu_2J_2 gevormd hebben, terwijl bij het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ geen omzetting met KJ heeft plaats gehad.

Dit verklaart ook, waarom in het eene geval wel en in het andere niet peptisatie optrad; immers, door de omzetting van het koperferricyanide met het KJ heeft zich een hoeveelheid $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ vrijgemaakt, aequivalent met de hoeveelheid toegevoegd KJ ; dit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ is nu de peptisator geworden van het overige $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$.

Aangezien de omzetting met KJ bij het kopercobaltcyanide niet plaats had, was er dus ook geen $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ voor de peptisatie beschikbaar.

Wij probeerden nog of misschien grotere concentraties aan KJ het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ konden peptiseeren. Bij concentraties van 15 tot 20 millimolen (eindconcentraties) KJ per liter bleek wel een geringe hoeveelheid jodium gevormd te worden, peptisatie trad echter niet op. Dit verwonderde ons ook niet, want de hoeveelheid electrolyt is al zoo gestegen (K_2SO_4 en KJ), dat we hier wel boven de vlokingsconcentratie zullen gekomen zijn.

Volgens Fajans-Paneth worden stoffen goed geadsorbeerd, die met het adsorbens een moeilijk oplosbare verbinding kunnen vormen. Wij hebben voor onze verdere proeven zouten gekozen, die met het Cu-ion van het koperferri-en kpercobalticyanide een weinig oplosbare verbinding kunnen geven.

We zijn begonnen met het fosphaat als mogelijke peptisator toe te voegen. De fosphaatoplossing werd bereid uit een oplossing van phosphorzuur, waaraan zooveel NaOH-oplossing werd toegevoegd, dat de pH ongeveer 7 was. De oplossing, waarmee we werkten, kwam overeen met een concentratie van 20 millimolen phosphorzuur per liter.

Tabel 9 geeft een reeks proeven met het koperferricyanide als te peptiseeren stof, terwijl in tabel 10 een reeks proeven voor het kpercobalticyanide wordt beschreven.

TABEL 9.

Nummer	CuSO_4 30 m.mol. per L. in cc.	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	Fosphaat 20 m.mol. per L. pH 7 in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	vlokt uit
2	10	10	9,5	0,5	„
3	10	10	9,3	0,7	„
4	10	10	9,0	1,0	„
5	10	10	8,5	1,5	gepept.
6	10	10	8,0	2,0	„

De eerste vier nummers van tabel 9 vlokten direct uit, de overige

twee waren kolloide oplossingen. Na een dag waren echter ook deze ver uitgezakt en na 3 dagen vrijwel uitgevlokt.

TABEL 10.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Co(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	Phosphaat 20 m.mol. per L. pH 7 in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	vlokt uit
2	10	10	9,5	0,5	"
3	10	10	9,0	1,0	"
4	10	10	8,5	1,5	"
5	10	10	8,0	2,0	"
6	10	10	7,5	2,5	gepept.

De eerste vijf mengsels van tabel 10 vlokten weer binnen een half uur uit. De laatste bleef weer een paar dagen in oplossing, maar ging ook langzaam tegronde. Bij herhaling van deze proeven bleek, dat het geen zin had nauwkeuriger waarden te bepalen, want de gevonden concentraties aan fosphaat, waarbij nog juist peptisatie optrad, varieerden vrij sterk, maar steeds zoodanig, dat bij een concentratie van 2 millimolen vlokking optrad, terwijl 2,5 millimolen een sol vormden.

Overeenkomstige proeven werden verricht met een oxalaatoplossing met een pH 7 als mogelijke peptisator.

De nummers 1 t/m 4 van tabel 11 vlokten uit, de andere mengsels vormden kolloide oplossingen. De solen waren maar enkele dagen houdbaar.

De reproduceerbaarheid van de concentratie, waarbij nog juist peptisatie optrad, was ongeveer 0,1 millimol oxalaat per liter. De oxalaatoplossing was weer bereid uit oxaalzuur met NaOH, samengevoegd tot een pH 7 was bereikt.

TABEL 11.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	Oxalaat 30 m.mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	vlokt uit
2	10	10	9,8	0,2	"
3	10	10	9,7	0,3	"
4	10	10	9,6	0,4	"
5	10	10	9,5	0,5	gepept.
6	10	10	9,0	1,0	"
7	10	10	8,0	2,0	"

TABEL 12.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Co(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	Oxalaat 30 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	Resultaat
1	10	10	0	10	vlokt uit
2	10	10	0,3	9,7	"
3	10	10	0,5	9,5	"
4	10	10	0,6	9,4	"
5	10	10	0,7	9,3	"
6	10	10	0,8	9,2	"
7	10	10	0,9	9,1	gepept.
8	10	10	1,0	9,0	"
9	10	10	2,0	8,0	"

Het kopercobalticyanide werd bij een concentratie van 0.9 millimolen oxalaat gepeptiseerd, want de nummers 1 t/m 6 van tabel 12 vlokten direct uit, terwijl de overige 3 nummers een paar dagen in oplossing bleven. Ook deze solen waren echter zeer weinig

stabiel, want na enkele dagen lag al het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ op de bodem van het vlokglasje en was het door omschudden niet meer in oplossing te brengen.

Een volgende serie proeven werd genomen met een oplossing van NaHS als peptisator (zie tabel 13). Alleen bij de proeven 11 en 12 van tabel 13 bleef het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ volkomen in oplossing, de overige nummers vlokten uit of het grootste gedeelte van het koperferricyanide zakte op de bodem, terwijl de bovenstaande vloeistof een zeer verdund sol was.

De kleur van de solen (ook van de uitgevlokte) was donkerder, naarmate meer NaHS-oplossing was toegevoegd. Het maakte geen verschil uit of we het zwavelnatrium eerst aan de CuSO_4 -oplossing toevoegden en daarna pas het $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, of dat we NaHS en $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ tegelijk aan het kopersulfaat toevoegden.

TABEL 13.

Nummer	CuSO_4 30 m.mol. per L. in cc.	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20 m.mol. per L. in cc.	NaHS 30 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	Resultaat
1	10	10	0	10	vlokt uit
2	10	10	0,1	9,9	"
3	10	10	0,2	9,8	"
4	10	10	0,3	9,7	"
5	10	10	0,4	9,6	"
6	10	10	0,5	9,5	"
7	10	10	0,6	9,4	"
8	10	10	0,7	9,3	"
9	10	10	0,8	9,2	"
10	10	10	0,9	9,1	"
11	10	10	1,0	9,0	gepept.
12	10	10	1,5	8,5	"

TABEL 14.

Nummer	CuSO ₄ 30 m.mol. per L. in cc.	K ₃ Fe(CN) ₆ 20 m.mol. per L. in cc.	NaHS 30 m.mol. per L. in cc.	Water in cc.	Resultaat
1	10	10	10	10	vlokt uit
2	10	10	0,5	9,5	„
3	10	10	0,8	9,2	„
4	10	10	0,9	9,1	„
5	10	10	1,0	9,0	gepept.
6	10	10	1,1	8,9	„
7	10	10	1,5	8,5	„

De eerste vier nummers van tabel 14 vlokten direct uit; bij een eindconcentratie vanaf 1 millimol NaHS per liter bleef het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ in oplossing. Bij het kopercobalticyanide was de kleursverandering bij toevoeging van meer NaHS nog veel duidelijker te zien dan bij het koperferricyanide. De solen met NaHS als peptisator waren zeer stabiel.

De kleursverandering van het sol door het NaHS heeft in ons sterk de gedachte opgewekt, dat de peptisatie hier niet het gevolg is van de vorming van een dubbellaag door het NaHS zelf, maar dat het hier gaat om een hoeveelheid vrij $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ of $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$. Door de vorming van een hoeveelheid CuS is een aequivalente hoeveelheid $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ onomgezet gebleven, deze is de oorzaak van de dubbellaagvorming aan het koperferricyanideoppervlak. Later zullen we bij het AgJ -sol eenzelfde verschijnsel waarnemen.

Wij meenen, dat in alle gevallen waar peptisatie optreedt door een niet met het soldeeltje isomorfe verbinding, een onoplosbare stof gevormd wordt door een ion van de peptisator met het tegengesteldgeladen ion van het solbestanddeel; deze verbinding kan door het eigenlijke solbestanddeel ingesloten worden, zoodat een hoeveelheid van de normale peptisator beschikbaar blijft. Deze op-

vatting wordt versterkt door de ervaring, dat de concentraties, die noodig zijn om peptisatie te bewerken, bij niet-isomorfe verbindingen vele malen grooter zijn dan bij isomorfe zouten.

Het KCN maakt hier een uitzondering, want het is niet waarschijnlijk, dat het $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ isomorf is met het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ of het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ en toch ligt de minimumconcentratie noodig voor de peptisatie in de buurt van die van het $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (uitgedrukt in aequivalenten). In het laatste hoofdstuk komen we hier nog nader op terug.

HOOFDSTUK V

HET AgJ-SOL

Wij hebben in het vorige hoofdstuk waargenomen, dat het koperferricyanide en het kopercobalticyanide ook door niet-isomorfe zouten konden worden gepeptiseerd, mits het negatieve ion van de peptisator met het positieve ion van het soldeeltje een moeilijk oplosbare verbinding kon vormen. Tevens is gebleken, dat de concentratie van het niet-isomorfe zout om peptisatie te bewerken grooter moest zijn dan die van een isomorfe verbinding.

Uit de onderzoeken van Kruyt en van der Willigen¹⁾ is gebleken, dat AgJ niet gepeptiseerd werd door niet isomorfe zouten, niettegenstaande het negatieve ion van de peptisator met het Ag-ion een onoplosbare verbinding kon vormen. Wij veronderstelden, dat de electrolytconcentratie, welke Kruyt en van der Willigen gebruikten om daarmee te trachten het AgJ te peptiseeren, niet groot genoeg was geweest om zulk een indirecte peptisatie te doen optreden. Bovendien deden zich bij genoemd onderzoek eenige complicaties voor, die al eenigszins wijzen in de richting van onze veronderstelling. „Mit dem peptisatorreichen Sol C (dit is een sol met een eindconcentratie van 0,5 millimol fosphaat per liter) trat eine geringe Komplikation auf. Augenscheinlich bildet sich bei einem relativ so groszen Übermasz des peptisierenden Elektrolyten (1 : 20) auch ein wenig von anderen unlöslichen Silber-salzen als das AgJ; diese anderen Salze werden dann vom AgJ umhüllt. Deshalb bleibt ein wenig KJ in Freiheit und dies reicht aus zur Peptisierung des gemischten Silbersalzes.”

Naderhand, zoo geven genoemde onderzoekers aan, vertoonden deze solen weer hetzelfde gedrag als die met kleinere hoeveelheid

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen Z. physik Chem. **139**, 53 (1928).

phosphorzuur; ze vlokten weer spoedig uit, alleen de conclusie over het al of niet peptiseeren werd pas na 7 dagen getrokken.

Wij veronderstelden op grond van onze ervaringen met de complexe cyaniden, dat wanneer we nog grootere concentratie aan fosphaat gebruikten ook de houdbaarheid van het sol wel grooter zou worden.

Inderdaad bleef bij een groote concentratie aan fosphaat het AgJ langer in kolloide oplossing.

Wij wilden nagaan welke stoffen er bij menging ontstaan waren en hebben daartoe een groote hoeveelheid sol gemaakt.

500 cc. AgNO₃ van 30 millimolen per liter.

500 cc. KJ van 30 millimolen per liter.

100 cc. Na-phosphaat van 20 millimolen per liter, aangevuld tot 500 cc.

In beker glazen van 3 liter werden deze vloeistoffen op dezelfde manier gemengd als beschreven werd voor de kleine hoeveelheden in vlogkglasjes. Het resultaat was een vrij goed sol.

Door een collodionfilter, dat wij gemaakt hebben in een Bechholdtrechter, werd het sol aan ultrafiltratie onderworpen. De heldere oplossing, die verkregen werd, hebben we op een waterbad tot ongeveer 10 cc. ingedampt en in deze geconcentreerde oplossing werd op jodide gereageerd. Dit geschiedde, na de oplossing met H₂SO₄ zuur gemaakt te hebben, met behulp van een oxydatiemiddel en een zetmeeloplossing om eventueel vrijgekomen sporen jodium zichtbaar te maken. Een duidelijke blauwkleuring trad op.

Het neerslag, dat op het collodionfilter was achtergebleven, werd ook nader onderzocht. De vaste massa werd grondig met water uitgewasschen, totdat in de waschvloeistof geen fosphaat meer was aan te toonen. Het neerslag werd daarna behandeld met ammonia. De vloeistof werd afgezogen en in de ammoniakale oplossing op fosphaat gereageerd. Met magnesiमितuurst was een duidelijk neerslag waar te nemen. Bij het overgieten van het neerslag met ammonia was een zeer duidelijke kleursverandering waar te nemen, de eigele kleur van Ag₃PO₄ verdween en de bleekgele AgJ-kleur bleef over. Werd de ammoniak over het neerslag gegoten zonder het erin om te schudden, dan kwam na het afzuigen van de vloeistof bij het loskrabben van het neerslag de kleur van het zilverphosphaat weer te voorschijn. Werd het neer-

slag nu weer met ammonia behandeld, dan kon in het filtraat opnieuw fosphaat worden aangetoond.

Hiermede is duidelijk aangetoond, dat bij een groote concentratie aan fosphaat naast het AgJ ook inderdaad Ag_3PO_4 gevormd wordt, met als gevolg, dat een met het Ag_3PO_4 aequivalente hoeveelheid KJ onomgezet blijft, die nu weer als peptisator dienst doet, ja zelfs in de intermicellaire vloeistof kan KJ worden aangetoond. Wij hebben het bovenbeschreven experiment herhaald en hebben een overeenkomstig resultaat bereikt.

Het geheel komt dus hier op neer, dat we soldeeltjes krijgen bestaande in hoofdzaak uit AgJ, maar die een kleine hoeveelheid Ag_3PO_4 ingesloten bevatten of een tweede mogelijkheid is, dat er een mengsel van twee solen ontstaat. Dit laatste is echter zeer onwaarschijnlijk, want dan zou het sol veel spoediger tegronde moeten gaan, doordat het Ag_3PO_4 vrij snel door het vrije KJ uit de oplossing zou worden omgezet. In het eerste geval heeft deze omzetting niet zoo gemakkelijk plaats, want het KJ zal het omhulde Ag_3PO_4 niet zoo gemakkelijk kunnen bereiken.

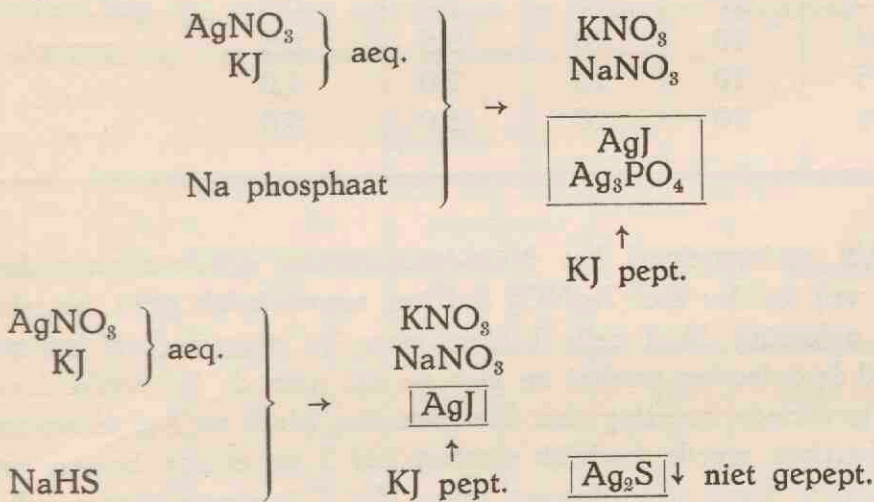
Ook oxalaat bleek in grootere concentraties een zilverjodide-sol te kunnen peptiseeren. Het sol was echter veel minder stabiel dan dat met fosphaat als peptisator. Bij nader onderzoek bleek ook deze peptisatie een gevolg te zijn van de vorming van zilveroxalaat naast AgJ. Er ontstond dus eerst weer een sol met inhomogene soldeeltjes.

Zilverphosphaat en zilveroxalaat zijn meer oplosbaar dan zilverjodide, daardoor is de concentratie van het fosphaat en ook die van het oxalaat noodig om peptisatie te verkrijgen zoo groot.

Wanneer we nu inplaats van een beter oplosbaar zilverzout een minder oplosbare zilververbinding lieten ontstaan, dan zou moeten blijken, dat een zeer kleine concentratie (ongeveer een hoeveelheid aequivalent aan de hoeveelheid KJ noodig voor peptisatie van het AgJ zonder meer) in staat moest zijn het AgJ te peptiseeren. Inderdaad bleek dit ook het geval te zijn, want 0,1 cc. NaHS, van 30 millimolen per liter, gaf met 10 cc. AgNO_3 en 10 cc. $\text{KJ} + 9,9$ cc. H_2O een zeer stabiel AgJ-sol, dat maanden houdbaar bleek. Aangezien AgJ en Ag_2S geen mengkristallen kunnen vormen, moet de peptisatie ook hier weer het gevolg zijn van de vorming van het Ag_2S ; een hoeveelheid KJ aequivalent met het gevormde

Ag_2S kan als peptisator voor het AgJ dienen. Dit wordt ook nog nader door eenige waarnemingen gesteund. De kleur van het sol was heel zwak bruin, natuurlijk door de vorming van het Ag_2S . Na ongeveer een maand staan (terwijl het sol herhaaldelijk werd omgeschud) lagen de zwarte vlokjes van het Ag_2S op de bodem van het vlogklaasje, terwijl de kleur van het sol nagenoeg gelijk was aan die van een sol door KJ gepeptiseerd.

Hier volgt nog een schema waarin de beide gevallen worden voorgesteld:



Peptisatie met organische verbindingen.

Kruyt en van der Willigen hebben AgJ met isomorfe zouten gepeptiseerd. Wij hebben ons de vraag gesteld of het noodig was, dat de peptisator een halogeen-ion of een eveneens in het kristalrooster passend ion kon afsplitsen, misschien zou ook wel een organisch ion, waarin zich een jodiumatoom bevond, in staat zijn zich aan het oppervlak van het AgJ te hechten. Het zou immers mogelijk kunnen zijn, dat het jodiumatoom in het rooster van AgJ paste en zoo de organische groep naar het oppervlak meenam. Voorzover de organische verbinding dan tot de zouten behoorde, zou er een dubbellaagvorming mogelijk zijn.

In tabel 15 is een reeks proeven aangegeven, zooals we die genomen hebben met het doel AgJ met behulp van β joodpropionzuur in oplossing te brengen. De nummers 4, 5 en 6 van deze tabel waren stabiele solen, de eerste drie nummers vlokten direct uit.

TABEL 15.

Nummer	KJ 30 m. mol. per L. in cc.	AgNO ₃ 30 m. mol. per L. in cc.	Water in cc.	β joodpropion- zuur 30 m. mol. per L. in cc.	Resultaat
1	10	10	10	0	vlokt uit
2	10	10	9,9	0,1	"
3	10	10	9,7	0,3	ged. gepept.
4	10	10	9,5	0,5	gepept.
5	10	10	9,0	1,0	"
6	10	10	5,0	5,0	"

Wij onderzochten het β joodpropionzuur op de aanwezigheid van vrij jodide; met AgNO₃ gaf het aanvankelijk geen neerslag. De oplossing bleef zelfs helder, maar na ongeveer vijf minuten werd de oplossing troebel en met de tijd nam de hoeveelheid van het gevormde neerslag toe. Het neerslag bleek uit AgJ te bestaan.

Hierdoor wordt duidelijk waarom sol 3 na eenige keeren omschudden weer in oplossing ging. Het β joodpropionzuur zal in oplossing door hydrolyse een weinig HJ vormen. De hoeveelheid is aanvankelijk gering, want met AgNO₃ komt in het begin geen neerslag. Door de toevoeging van het zilvernitraat zal het β joodpropionzuur verder gesplitst worden. Maar niet alleen AgNO₃ kan het HJ binden, ook AgJ-vlokken kunnen het joodwaterstofzuur uit de oplossing binden en wel door adsorptie aan het oppervlak.

Hierdoor zal een dubbellaag gevormd worden en de AgJ-vlokken zullen in oplossing gaan.

Bij onze keuze van een organische jodiumverbinding moesten we er dus op bedacht zijn de afsplitsing van HJ uit te sluiten. Met het parajoodbenzoezuur hadden we daartoe de beste kans. Op het organisch chemisch laboratorium is voor ons doel zeer zuiver para joodbenzoezuur gemaakt; het werd door sublimatie gezuiverd (smp 264°). Hieruit maakten we zelf het natriumzout. Een afgewogen hoeveelheid parajoodbenzoezuur werd in een berekende hoeveelheid NaOH-oplossing 0,1 normaal door verhitten opgelost

en de vloeistof werd tot op ongeveer de helft ingedampt. Bij afkoeling kristalliseerde het natriumzout uit. De kristallen werden geanalyseerd door een afgewogen hoeveelheid zout met sterk zwavelzuur af te rooken en de rest boven een blaasvlam te gloeien; het achtergebleven Na_2SO_4 werd gewogen. Voor het natriumgehalte werd gevonden: 8,16% en 8,19%, terwijl voor het zout met een half molecule kristalwater berekend werd: 8,23%.

Wij overtuigden ons ook van de afwezigheid van vrij jodide, door een hoeveelheid van het zout op te lossen en met behulp van een oxydatiemiddel en zetmeel op jodium te reageeren. Een blauwkleuring was niet waar te nemen.

TABEL 16.

Nummer	AgNO_3 30 m. mol. per L. in cc.	KJ 30 m. mol. per L. in cc.	p. joodben- zoez. Na. 30 m. mol. per L. in cc.	Water in cc.	Resultaat
1	10	10	0	10	vlokt uit
2	10	10	1	9	"
3	10	10	2	8	ged. gepept.
4	10	10	3	7	"
5	10	10	5	5	gepept.

De nummers 3 en 4 van tabel 16 bleven aanvankelijk gedeeltelijk in oplossing, No. 5 nagenoeg geheel. Na een dag waren 3 en 4 totaal uitgevlokt. No. 5 werd direct na zijn vorming aan ultrafiltratie door een collodionfilter onderworpen. In het filtraat kon duidelijk een spoor jodide worden aangetoond.

We hebben hier dus weer met dezelfde verschijnselen te doen als bij het fosphaat. Ook hier werd naast het zilverjodide een andere onoplosbare verbinding gevormd.

De peptisatie is dus ook hier niet veroorzaakt door het para-joodbenzoeat, maar door het onomgezette kaliumjodide.

Naast de proeven met het para-joodbenzoezure natrium hebben wij ook geprobeerd een reeks solen te maken van het AgJ met

natriumbenzoaat als peptisator. Het is ons echter niet gelukt op deze manier het AgJ te peptiseeren, ook niet in de hoogere concentraties (Onze peptisatorconcentraties varieerden tusschen 0,5 en 10 millimolen per liter). De oorzaak voor het uitblijven van de peptisatie bij het benzoaat, in tegenstelling met de ervaringen met het para joodbenzoaat, meenden wij te moeten toeschrijven aan het verschil in oplosbaarheid van de respectievelijke zilverzouten. Wij hadden het vermoeden, dat het zilverparajoodbenzoaat minder oplosbaar zou zijn dan het zilverbenzoaat. De oplosbaarheid van het zilverbenzoaat is bekend uit het proefschrift van Wouter Bosch ¹⁾, die hiervoor gevonden heeft 11,62 millimolen per liter. De oplosbaarheid van het parajoodbenzoezure zilver hebben wij zelf bepaald en we hebben daarvoor gevonden 0,15 millimolen per liter.

Het zilverzout van parajoodbenzoezuur werd bereid uit het natriumzout van dit zuur. Een afgewogen hoeveelheid van het natriumzout werd in water opgelost en een geringe overmaat van een AgNO₃-oplossing toegevoegd. De geringe overmaat aan AgNO₃ was hier noodig om het zout neer te slaan (we komen hierop nog nader terug). Het neerslag werd vele malen met steeds versch warm water omgeschud en na bezinking van de vlokken werd de bovenstaande vloeistof afgeschonken. Door het herhaaldelijk uitwasschen met heet water had het zout een zwak bruine tint gekregen, vermoedelijk door een geringe hydrolyse. In schudfleschjes van ongeveer 50 cc. werd het zout met water in een thermostaat bij 25° C geschud. Na 3 dagen en soms langer schudden, werd de bovenstaande vloeistof door een wattenprop in een destilleerkolfje overgeperst.

De oplosbaarheid van het zilverparajoodbenzoaat werd bepaald door de potentiaalmeting van een Ag-AgCl electrode t.o.v. de verzadigde oplossing. Hierbij werd de methode gevolgd, welke door Wouter Bosch ¹⁾ is beschreven. Als normaal-electrode werd een calomel-electrode met 1 N. KCl gebruikt. Als drager eener zilver-electrode gebruikten wij een cilindrisch gebogen platinanetje van ± 0,3 mm. dikte, een hoogte van ± 15 mm. en een diameter van 5 mm.

Het netje werd met HNO₃ goed gereinigd, daarna met kokend gedestilleerd water gewassen en vervolgens in een vlam zacht gegloeid.

Met behulp van een accubatterij van 4 volt werd het netje verzilverd, waarbij een reepje zuiver zilver als anode dienst deed, terwijl het verzilveringsbad bestond uit een mengsel van gelijke hoeveelheden van een KCN-oplossing van 13% en een AgNO₃-oplossing van 18%. De verzilvering had plaats in een U-vormige buis, die aan de buitenkant zwartgelakt was, verder werden alle metingen in een donkere kamer uitgevoerd.

Gedurende 24 uur werd een stroom van 1 milliampère door het bad gezonden, daarna werd het verzilverde netje met water uitgekookt. Door het netje vervolgens

¹⁾ Wouter Bosch, Diss. Utrecht (1931) blz. 37-38.

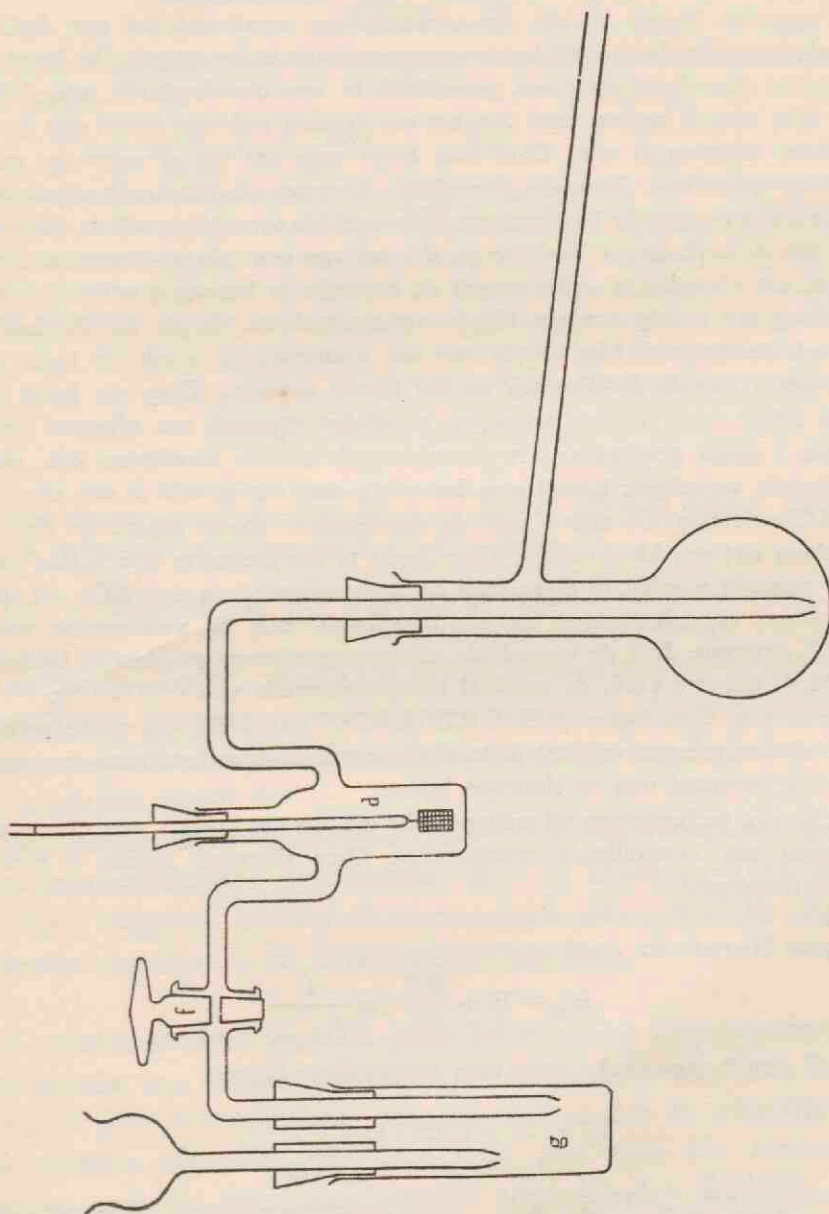


Fig. 5.

als anode in een 1 normaal oplossing van HCl met een stroomsterkte van 3,5 milliampère, gedurende 20 minuten te gebruiken, werd het met een laagje AgCl bedekt. In fig. 5 is het schema geteekend van het apparaat, waarmee we de oplosbaarheid van het p. joodbenzoezure zilver bepaald hebben.

Het apparaat bestaat uit een vat d, waarin het verzilverde en met AgCl bedekte platinagaasje door middel van een gummikurk is bevestigd. De lange buis aan de eene kant loopt door een gummikurk in een destilleerkolfje van 100 cc. In de buis aan de andere kant van het vat bevindt zich een kraan met een diameter van ongeveer 3 mm. Deze buis loopt naar een vat g, waarvoor we een vlogklaasje gebruikten. Door de gummikurk, waarmee dit vat wordt afgesloten, is een buis aangebracht, die bovenaan trechtervormig is verwijd, terwijl de derde doorboring van de kurk diende voor de aansluiting van een calomel-electrode. Om het apparaat met vloeistof te vullen wordt de buis, die in het vat g uitkomt, door een gummislang met behulp van een klemkraantje afgesloten. In de destilleerkolf bevindt zich de vloeistof. Met behulp van een vacuumpomp wordt de lucht langs de afvoerbuis van de destilleerkolf uit het toestel gezogen. Door de lucht langs dezelfde zijbuis weer te laten toetreden, wordt het apparaat met vloeistof gevuld. De kraan f wordt gesloten en het gummislangetje met de klemkraan kan verwijderd worden, vervolgens brengt men het vat g aan, dat gevuld is met een verzadigde KCl-oplossing. De zijbuis van de destilleerkolf wordt afgesloten door een gummislang met een klemkraantje. Door lucht in het toestel te blazen kan versch contact gemaakt worden in g tusschen de zilveroplossing en het KCl. De bepalingen waren reproduceerbaar tot op 1 millivolt, ook bij vernieuwing van de Ag-AgCl electrode. Met de verzadigde zilverparajoodbenzoeuroplossing hebben we een E.M.K. gemeten t.o.v. de normaal calomel-electrode van 0,2933 volt, als een gemiddelde van 4 metingen. (0,2937, 0,2935, 0,2929 en 0,2932). Om uit de gevonden E.M.K. de concentratie van het p. joodbenzoezure zilver te berekenen, moesten we de normaalpotentiaal van de electrode kennen.

Deze konden we berekenen uit metingen, die we verricht hebben aan zilvernitraatoplossingen van verschillende concentraties. Deze metingen werden in hetzelfde apparaat uitgevoerd.

Volgens Nernst is:

$$E_o = E + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{Ag^+}}$$

Bij 25° C wordt deze vergelijking voor monovalente ionen:

$$E_o = E + 0,0591 \log \frac{1}{a_{Ag^+}}$$

$a_{Ag^+} = f_{Ag^+} \cdot c_{Ag^+}$ Hierin is f_{Ag^+} de activiteitscoëfficiënt van de zilverionen en c_{Ag^+} de concentratie van het zilverzout.

f_{Ag^+} hebben we berekend met behulp van de formule van Debye-Hückel.

$$-\log f_{Ag^+} = 0,5 \sqrt{c}$$

Voor verschillende concentraties van zilvernitraat hebben we a_{Ag^+} berekend en de E.M.K. gemeten t.o.v. de beschreven zilverelectrode, waarna E_o berekend werd.

TABEL 17.

conc. AgNO_3 in gr. mol per L.	$-\log f_{\text{Ag}^+}$ uit form. D-H.	f_{Ag^+}	a_{Ag^+}	E.M.K. in volts	E_o berekend
0,0985	0,1569	0,697	0,0686	0,4514	0,5202
0,0300	0,0816	0,829	0,0249	0,4247	0,5195
0,0098	0,0496	0,892	0,0088	0,3965	0,5180
0,0030	0,0274	0,939	0,0028	0,3675	0,5187
				gemiddeld	0,5191

$$0,5191 = 0,2933 + 0,0591 \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$$

Daar de oplossing zeer verdund is en het ons alleen te doen is om de orde van de oplosbaarheid kunnen we $f_{\text{Ag}^+} = 1$ stellen.

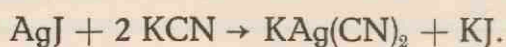
Voor a vinden we dan 0,15 millimolen per liter.

Gezien het groote verschil in oplosbaarheid met het zilverbenzoaat behoeft het dus geen verwondering te wekken, dat er gemakkelijker zilverparajoodbenzoaat gevormd wordt naast het AgJ dan bij het benzoaat het geval is.

Wij hebben ook geprobeerd om het AgJ met behulp van ammonia resp. kaliumjodaat te peptiseeren, maar in beide gevallen was het resultaat negatief, hoewel de concentratie aan mogelijke peptisator wisselde tusschen 0 en 5 millimolen per liter.

Tenslotte hebben we ook geprobeerd goed uitgewasschen AgJ met behulp van eenige verbindingen te peptiseeren, door de AgJ -vlokken met een oplossing van een der zouten te schudden in een concentratie van ongeveer 1 millimol per liter. De AgJ -vlokken werden gemaakt door aequivalente hoeveelheden AgNO_3 - en KJ -oplossing samen te voegen, de vlokken te laten bezinken en de bovenstaande KNO_3 -oplossing af te schenken. De vlokken werden herhaaldelijk met water gewasschen, daarna met de electrolytoplossing geschud. Het uitwasschen der vlokken kon in ongeveer

vier uur geschieden. Wij kozen als mogelijke peptisatoren KJ, KBr, KCl, KCN en NH_4OH . Het AgJ loste alleen op bij schudden met KJ en KCN en vrijwel spontaan. Met de overige verbindingen bleek het stabiliseeren niet mogelijk. Vermoedelijk is tot deze krachtproef alleen het eigen ion in staat. Het geval met KCN als peptiseerende electrolyt is waarschijnlijk het gevolg van de vorming van vrij KJ en het wegnemen van een gedeelte van de Ag-ionen.



Het vrijkomende kaliumjodide kan dan als peptisator dienst doen.

HOOFDSTUK VI

PEPTISATIE VAN HgS , Ag_2S , HgSe EN Ag_2Se

De bereiding van een HgS -sol ¹⁾ heeft als volgt plaats. In een ongeveer halfverzadigde sublimateoplossing wordt H_2S geleid tot de oplossing aan het gas verzadigd is. De gevormde HgS -vlokken bezinken en de bovenstaande vloeistof kan worden afgeschonken. Door vele malen met gedestilleerd water om te schudden en te decanteren wordt het HgS gewasschen, daarna weer met water geschud, terwijl tevens een H_2S -stroom wordt doorgeleid, totdat het neerslag kolloid is opgelost. Met een luchtstroom wordt daarna het overtollige zwavelwaterstofgas verdreven.

Wij hebben de HgS -vlokken op bovenbeschreven manier gemaakt en gezuiverd, maar in plaats van met H_2S hebben wij geprobeerd het HgS met H_2Se te peptiseeren.

Het seleenwaterstofgas hebben wij bereid volgens het voorschrift van Moser en Doctor ²⁾.

Wij bereidden het gas uit aluminiumselenide, dat gemaakt werd uit de elementen ³⁾.

Het seleen, dat wij gebruikten, was een gezuiverd product. Wij onderzochten het op de aanwezigheid van zwavel, door het met soda en natriumperoxyde in een nikkelen kroes om te smelten. De smelt werd in water opgelost en de oplossing gefiltreerd. De heldere oplossing werd met 6 N HCl aangezuurd en het gevormde selenaat met BaCl_2 neergeslagen. De vloeistof werd vervolgens ongeveer 5 minuten gekookt, waarna het neerslag volkomen in

¹⁾ Winssinger. Bull. Acad. Belg. (3) 15, 390 (1888).

H. Freundlich en H. Schucht. Z. physik. Chem. 85, 64 (1913).

²⁾ L. Moser und E. Doctor. Z. anorg. Chem. 118, 284 (1921).

³⁾ Fonzes-Diacon. C. R. 130, 1314 (1902),

Matignon. C. R. 130, 1393 (1902).

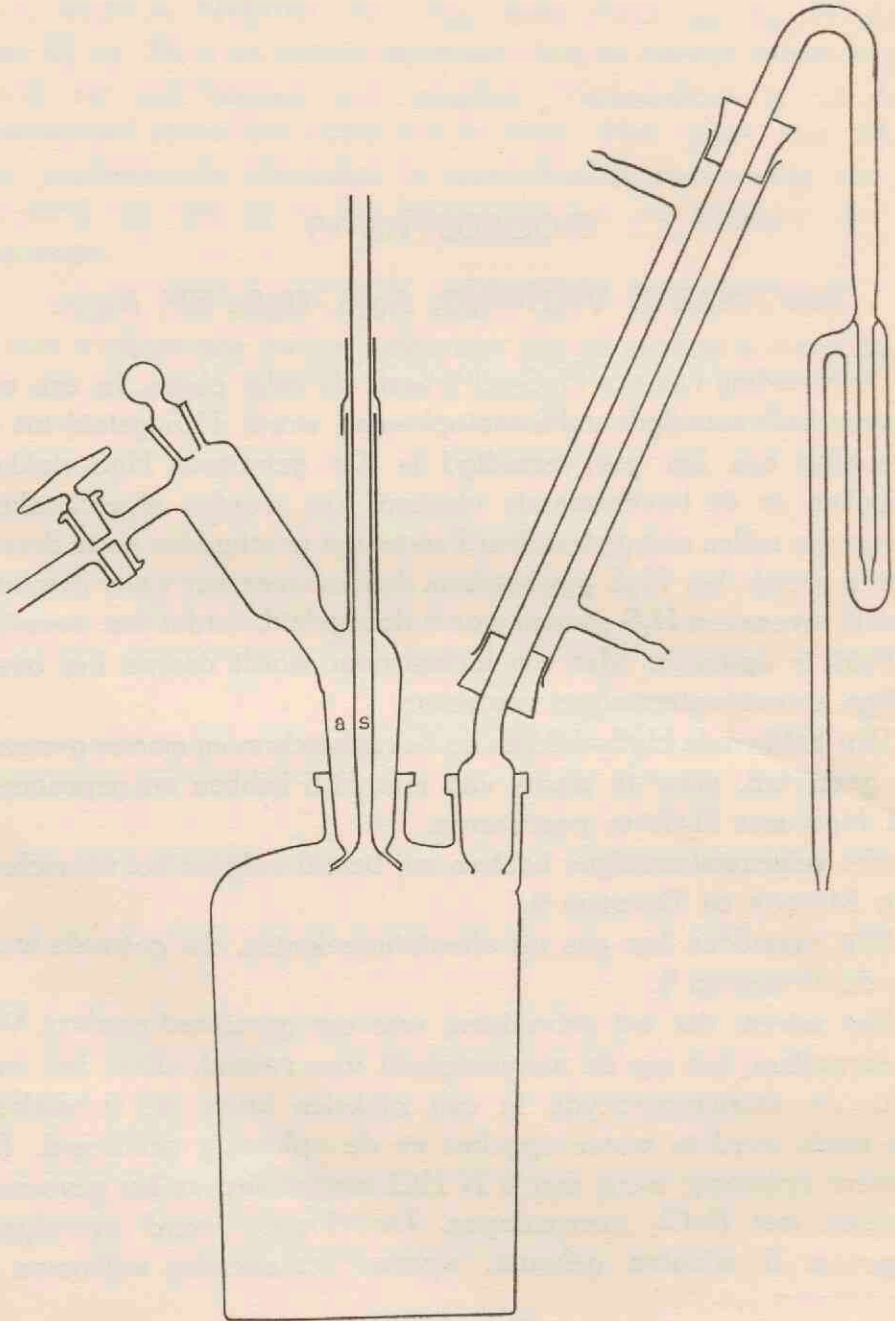


Fig. 6.

oplossing was gegaan. Wij dampten de vloeistof in en namen de achtergebleven stof op in water. De oplossing, die wij verkregen, was volkomen helder, BaSO_4 was dus niet aanwezig.

De inwerking van aluminium en seleen op elkaar had plaats in een chamotte kroes. 1 deel poedervormig aluminium en 6 deelen seleen (ongeveer 50 % overmaat) werden zeer goed gemengd. Door een stukje brandend magnesiumdraad werd deze reactie ingezet en de kroes direct gesloten, terwijl het deksel met een tang werd vastgehouden. Het gevormde aluminiumselenide had een grauwe metaalachtige kleur; met een hard voorwerp moest het losgemaakt worden. Door de aanraking met vochtige lucht ontstond een kleine hoeveelheid H_2Se , daarom werd het aluminiumselenide in een exsiccator boven H_2SO_4 bewaard.

Het H_2Se werd in een goed trekkende zuurkast ontwikkeld. Door Moser en Doctor¹⁾ is opgemerkt, dat de toevoeging van zuur aan het aluminiumselenide een matige opbrengst aan H_2Se gaf vanwege de groote plaatselijke warmteontwikkeling. Het selenide werd daarom poedervormig aan het zuur toegevoegd.

Om oxydatie van het H_2Se door de lucht te voorkomen, werd de lucht uit het gasontwikkelingstoestel door een waterstofstroom verdreven. Om te voorkomen, dat tijdens het toevoegen van aluminiumselenide aan het zuur lucht in het toestel zou dringen, werd het gas in een toestel ontwikkeld, dat schematisch in figuur 6 is afgebeeld.

Het toestel bestaat uit een flesch met twee halzen. In de eene hals is een koelertje ingeslepen met aan het einde een waschfleschje. In de andere hals is een cilindrisch vat aangebracht, dat onder en bovenaan nauwer toeloopt. Aan de onderkant is het vat afgesloten door een holle zuiger s, waardoor het mogelijk is er een H_2 -stroom door te leiden. Het uiteinde van de zuiger is conisch verwijd en sluit zodoende het vat a af. Het bovineinde van de zuiger wordt met behulp van een gummislang met het vat a verbonden. De zuiger moet in de gummislang heen en weer bewogen kunnen worden, hetgeen bevorderd wordt door de slang van binnen met glycerine te bevochtigen.

Het vat a heeft weer een zijbuis, waar een glazen stop is in-

¹⁾ l.c.

geslepen en waaraan ook een kraantje is aangebracht. Door het kraantje kan een H_2 -stroom in de zijbuis en in a worden geleid en door het stopje kan poedervormig aluminiumselenide worden bijgevuld, het toestel blijft zodoende geheel met H_2 gevuld.

In het zijreservoir van a wordt dus het aluminiumselenide gebracht, daarna wordt het toestel met H_2 gevuld; in de flesch bevindt zich 4 normaal HCl.

Door zacht kloppen, of een weinig scheef houden van het toestel, wordt een hoeveelheid selenide in a gebracht. De zuiger wordt naar beneden geschoven en het selenide valt in het zoutzuur en ontwikkelt direct H_2Se , dat via het waschfleschje kan ontwijken. Het waschfleschje wordt met water gevuld.

Met het aldus bereide H_2Se probeerden we HgS-vlokken kolloïd op te lossen, daartoe leidden we het gas in het water, waarin het HgS voortdurend werd omgeschud. Na een korte tijd waren de vlokken verdwenen en het HgS in oplossing gegaan. Het sol werd van het overtollige H_2Se bevrijd door er een waterstofstroom door te leiden. Aan het sol was geen verschil te zien met een HgS-sol, dat wij maakten uit HgS met H_2S als peptisator.

Op de manier, zooals we de bereiding van een HgS-sol beschreven, hebben we een HgSe-sol gemaakt.

Uit een sublimaatoplossing werden HgSe-vlokken door H_2Se neergeslagen. Door decanteeren werd het HgSe herhaaldelijk gewasschen en tenslotte in water geschud, terwijl een H_2Se -stroom werd ingeleid. Ook hier werd een sol verkregen, dat in uiterlijk op een HgS-sol geleek. Het sol was ook vrij lang houdbaar, na een paar dagen was het weliswaar een weinig uitgezakt, maar door schudden was het weer in zijn oude toestand terug te brengen.

Vervolgens probeerden we goed uitgewasschen HgSe-vlokken met behulp van een H_2S -stroom en goed omschudden te peptiseeren. Zelfs het doorleiden van H_2S gedurende tweemaal 24 uur had geen resultaat.

Een overeenkomstig resultaat werd verkregen, toen wij inplaats van HgS en HgSe, Ag_2S en Ag_2Se bestudeerden. We maakten Ag_2S uit een oplossing van zilvernitraat en zwavelwaterstof. De bovenstaande vloeistof werd weer afgeschonken en het neerslag meerdere malen met water omgeschud, dit werd dan weer door

decanteeren verwijderd. Het Ag_2S -neerslag werd daarna in water geroerd en tegelijkertijd werd een H_2S -stroom doorgeleid. Het zilverulfide loste kolloid op tot een stabiel Ag_2S -sol. Ook met het doorleiden van H_2Se door een in water omgeschud Ag_2S -neerslag werd een stabiel sol verkregen, terwijl ook een Ag_2Se -neerslag met H_2Se gepeptiseerd kon worden. Een Ag_2Se -neerslag kon daarentegen weer niet met H_2S gepeptiseerd worden.

Werd bij deze vlokken weer H_2Se ingeleid, dan had weer direct peptisatie plaats.

HOOFDSTUK VII

POSITIEF GELADEN SOLEN

Bij het AgJ is bekend, dat niet alleen een overmaat KJ het zilverjodide kan peptiseeren, maar dat ook AgNO_3 hiertoe in staat is. De verklaring van dit verschijnsel werd reeds in het eerste hoofdstuk besproken. Bekend zijn ook positieve solen van Berlijnsch blauw¹⁾, ontstaan door een overmaat van een ferrizout aan een $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6^-$ oplossing toe te voegen. Ook ferriphosphaat²⁾ werd met een overmaat FeCl_3 in oplossing gebracht. De gevormde solen waren echter zeer onstabiel.

Wij probeerden een koperferricyanide-sol te maken uit een oplossing van $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ met overmaat CuCl_2 , waarbij de overmaat gevarieerd werd (met kleine verschillen) van 0 tot 20 millimolen CuCl_2 per liter. Het resultaat was negatief.

Overeenkomstige proeven met kopercobalticyanide en koperchloride in overmaat mislukten eveneens. In beide gevallen werden wel solen gevormd, maar deze hadden zoo'n korte levensduur, dat het geen zin had te trachten de overmaat CuCl_2 door een isomorfe verbinding te vervangen.

Daarom besloten wij ons onderzoek met AgJ voort te zetten. Wij wilden n.l. probeeren of de overmaat AgNO_3 , die noodig is voor de vorming van een positief AgJ-sol, ook door een verbinding vervangen kon worden, waarvan het positief ion een aan het AgJ isomorf jodide kan vormen.

Uit smeltpuntsdiagrammen³⁾ is bekend, dat AgJ en LiJ mengkristallen kunnen vormen, AgJ en TlJ daarentegen niet.

¹⁾ W. Bachmann. Z. anorg. Chem. **100**, 77 (1917).

²⁾ H. N. Holmes en R. Arnold. J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1018 (1918).

³⁾ Landolt Bornstein. Phys. chem. Tab. I, blz. 598, 5de druk.

Met de in hoofdstuk II beschreven nauwkeurige pipet werd een reeks vlogklaasjes van 10 cc. KJ voorzien, een andere serie vlogklaasjes werd, eveneens met de nauwkeurige pipet, met 10 cc. eener AgNO_3 -oplossing bedeed. Aan de glaasjes met AgNO_3 werd een hoeveelheid LiNO_3 -oplossing toegevoegd en de hoeveelheid vloeistof in elk vat tot 20 cc. met water aangevuld. De concentratie van het LiNO_3 wisselde van 0,1 tot 5 millimolen per liter.

Het zilvernitraat en het lithiumzout werden gemengd met het kaliumjodide, maar een AgJ -sol werd in geen enkel geval gevormd.

Hetzelfde experiment werd uitgevoerd met TlNO_3 als mogelijke peptisator, maar ook in dit geval was het resultaat negatief. Met mercuronitraat en met een caesiumzout gelukte het al evenmin om AgJ te peptiseeren.

Hieruit blijkt dus, dat noch het ion, dat een aan het sol isomorfe verbinding kan vormen, noch het ion, dat met het soldeeltje een onoplosbare verbinding kan geven, zoodanig aan het AgJ geadsorbeerd wordt, dat het AgJ tot een positief sol in oplossing gaat.

Metaalhydroxyde-solen

Naar uit de literatuur blijkt, is het in vele gevallen gelukt versch gepraecipiteerde hydroxyden met een peptiseerende electrolyt tot een sol op te lossen. Zoo kon $\text{Fe}(\text{OH})_3$ met behulp van HCl of H_2SO_4 gepeptiseerd worden, maar ook een ferrichloride-oplossing bleek in staat de goed uitgewasschen vlokken in soltoestand te brengen. Van zirkoon- en thoriumoxyde is bekend, dat zij door $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, respectievelijk $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -oplossing gepeptiseerd kunnen worden. Een kleine hoeveelheid van een chloride of een nitraat bleek voor de stabiliteit van een $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sol absoluut noodzakelijk, want een ferrihydroxyde-sol gemaakt door hydrolyse van een FeCl_3 -oplossing ging te gronde wanneer te veel van de Cl -ionen werden onttrokken.

Szilard¹⁾ toonde aan, dat het niet noodig was de hydroxyden met een zout van hetzelfde metaal te peptiseeren. Ook andere zouten zijn daartoe in staat, mits zij, volgens Szilard, maar voldoende hydrolyseeren. Zoo peptiseerde Szilard ijzeroxyde met thoriumacetaat en thoriumoxyde met uranylacetaat.

¹⁾ B. Szilard. J. Chim. Phys. 5, 488 en 636 (1907)

Om voldoende hydrolyse van de peptiseerende electrolyt te verkrijgen, werden de oplossingen, die als zoodanig moesten dienst doen, vaak op kookhitte gebracht.

Juist die voorwaarde van voldoende hydrolytische splitsing van de als peptisator toegevoegde electrolyt, wekte in ons het vermoeden op, dat hier iets anders plaats moest hebben dan peptisatie door vreemde of verwante electrolyten. Het kon, naar ons idee, het gevolg zijn van een omzetting tusschen het door hydrolyse vrijgekomen zuur met het te peptiseeren hydroxyde, waardoor een zout in de oplossing kwam met het eigen ion van het te peptiseeren materiaal. Heeft een zoodanige omzetting plaats gehad, dan zal de rest van het hydroxyde het eigen ion adsorbeeren en het hydroxyde zal in kolloide oplossing gaan. Een gering gedeelte van de gevormde verbinding zal na de instelling van het adsorptie-evenwicht nog in de vloeistof aanwezig zijn. Daarom hebben we getracht het ion, afkomstig van het te peptiseeren materiaal, na de solvorming in de intermicellaire vloeistof aan te toonen.

De oplossing van de gebruikte zouten hadden een concentratie van 3 en 4 gram per 100 cc. water. 5 cc. van een drie-procents ferrichloride-oplossing werd met gedestilleerd water tot 300 cc. verdund en daarna werd met een zoo gering mogelijke overmaat NH_4OH het ijzerhydroxyde neergeslagen. De vlokken werden na het bezinken van de bovenstaande vloeistof gescheiden en vervolgens met water gewasschen, het waschwater werd weer afgeschonken en de vlokken opnieuw met schoon water geschud. Deze bewerking had plaats tot de vloeistof met Nessler's reagens in een half uur geen verkleuring meer gaf. De vlokken werden dan in 300 cc. water omgeschud en ongeveer 5 cc. chroomchloride-oplossing toegevoegd. De kolf werd herhaaldelijk omgeschud en na een paar dagen was er een ijzeroxyde-sol gevormd. Dit sol werd door een ultrafilter gefiltreerd en de intermicellaire vloeistof werd met een druppel NH_4CNS bedeed. Een duidelijke roodkleuring was waar te nemen.

Op dezelfde manier werden goed gewasschen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -vlokken met 5 cc. AlCl_3 -oplossing bedeed en in ongeveer 300 cc. water geschud. Het $\text{AlCl}_3.6\text{aq}$ werd meerdere keeren omgekristalliseerd, waarna het, in oplossing gebracht, geen roodkleuring met NH_4CNS gaf. Ook door schudden van de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -vlokken met dit zout

werd een sol gevormd. In de intermicellaire vloeistof was ook bij dit sol een duidelijk aantoonbare hoeveelheid Fe-ionen ontstaan.

Precies hetzelfde resultaat werd verkregen als wij thoriumnitraat of uranyl-nitraat namen inplaats van aluminiumchloride.

Thoriumhydroxyde hebben we gemaakt door 15 cc. van een $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -oplossing tot 300 cc. met water te verdunnen en met een kleine overmaat ammonia neer te slaan. Door afschenken en opnieuw met water schudden werd het neerslag gewasschen. Het decanteeren had meestal 10 tot 15 keer plaats, met Nessler's reagens was dan geen spoor ammonia meer aan te toonen.

Het zoo verkregen ThO_2 werd in 300 cc. water geschud en 5 cc. CrCl_3 -oplossing toegevoegd. Een prachtig gekleurd sol ontstond. Het sol werd aan ultrafiltratie onderworpen en de heldere vloeistof met ammoniumoxalaat behandeld; een kleine hoeveelheid thorium kon worden aangetoond.

Chroomtrioxyde werd na herhaaldelijk wasschen met schoon water met uranyl-nitraat gepeptiseerd, door de vlokken met een verdunde oplossing van het uraanzout te schudden; het ultrafiltraat werd daarna op het chroom-ion onderzocht. Dit geschiedde volgens een druppelreactie door de oplossing eerst te oxydeeren met KOH en broom, vervolgens de overmaat broom weg te nemen met phenol, nadat de oplossing eerst met H_2SO_4 was aangezuurd; bij toevoeging van diphenylcarbazine ontstond een violetkleuring.

Zoo kon ook in een met $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ gepeptiseerd Cr_2O_3 -sol na ultrafiltratie chroom worden aangetoond. Dit was eveneens het geval bij een met ferrichloride gepeptiseerd Cr_2O_3 -sol. Nog tal van andere combinaties hebben wij bestudeerd.

In alle gevallen, die wij onderzocht hebben, bleek er omzetting te hebben plaats gehad tusschen de als peptisator toegevoegde stof en het te peptiseeren deeltje. Wij meenen daarom te mogen aannemen, dat we hier niet te doen hebben met peptisatie, die veroorzaakt wordt door een vreemd of door een verwant ion, maar dat de peptisatie geschiedt door een zout met het eigen ion.

Hiermede is het duidelijk geworden, waarom Szilard alleen peptisatie kon verkrijgen met zouten, die sterk hydrolytisch gesplitst worden.

In werkelijkheid hebben we hier dus waarschijnlijk met een mengsel van twee solen te doen en dit verklaart tal van verschijn-

selen, die Szilard¹⁾ ons meedeelt, o.a. „Une matière une fois peptonisée ne change pas sous l'influence de nouvelles matières peptonisantes” en bij de bereiding van het ThO_2 -sol door uranyl-nitrat zegt Szilard: „Il est intéressant de remarquer que cette limite n'augmente pas d'intensité lorsqu'on augmente la dose d'uranyle, au contraire en augmentant la quantité de thorium, la coloration devient plus intense.” Aangezien het uraanoxyde-sol de oorzaak is van het kleureffekt, is het geenszins te verwonderen, dat de kleur intensiever wordt, als meer ThO_2 wordt toegevoegd; immers het ThO_2 reageert met het door hydrolyse van het uranyl-nitrat ontstane salpeterzuur. Hoe meer ThO_2 wordt toegevoegd, des te intensiever de kleur van het mengsel dus zal worden.

Zeer duidelijk is dit ook waar te nemen bij de combinaties Cr_2O_3 met FeCl_3 en Fe_2O_3 met CrCl_3 . Naarmate meer Cr_2O_3 in oplossing gaat, wordt de kleur van het sol donkerder en bruiner. Het Fe_2O_3 -sol veroorzaakt de kleursverandering en van dit sol ontstaat des te meer, naarmate meer HCl door het Cr_2O_3 wordt weggenomen.

Men kan de verhouding van Fe_2O_3 met CrCl_3 en die van Cr_2O_3 met FeCl_3 zoodanig kiezen, dat de solen, die gevormd worden, in uiterlijk niet van elkaar zijn te onderscheiden.

Szilard¹⁾ heeft zelf al opgemerkt, dat in bepaalde gevallen bij een groote overmaat van het hydroxyde geen sol gevormd wordt, doordat er een omzetting plaats heeft tusschen het hydroxyde en de peptisator. „Si l'on prépare de l'hydrate de plomb bien pur en suspension dans l'eau, la dissolution d'azotate de thorium a la propriété de dissoudre ce corps. Le phénomène se produit toujours que la dissolution d'azotate soit chaude ou froide, mais la préparation marche plus vite avec une solution chaude. Un excès d'hydrate de plomb modifie la réaction. Au lieu du composé colloïdal on obtient dans ce cas de l'azotate de plomb restant en solution, et de l'hydrate de thorium qu'on précipite.”

Het is ons ook gebleken, dat de snelheid, waarmede het sol gevormd wordt, ook afhankelijk is van de hoeveelheid van de als peptisator toegevoegde electrolyt en ook bleek het eene zout sneller te peptiseeren dan het andere. Dit kan het gevolg zijn van

¹⁾ l. c.

meerdere of mindere hydrolytische splitsing. Szilard bevorderde de peptisatie in sommige gevallen door de peptisator eerst te koken en bij de heete oplossing het te peptiseeren hydroxyde te voegen. Door deze bewerking werd natuurlijk de omzetting van het oxyde met de als peptisator toegevoegde verbinding nog meer bevorderd en het gevolg was dat het sol in dit geval direct gevormd werd.

Het absolute bewijs, dat de oxyden van ijzer, chroom, thorium, zirkoon en andere metalen niet door een willekeurige hydrolyseerende electrolyt van een dubbellaag kunnen worden voorzien, is door ons onderzoek niet gegeven, daartoe zou het noodig zijn in het wezen der dubbellaag zelf door te dringen, maar de aanwezigheid na de peptisatie van een zout, afkomstig van het te peptiseeren materiaal en de verschijnselen, die zich bij het peptiseeren voordeden, maken het toch zeer waarschijnlijk, dat hier het eigen ion als oorzaak voor het oplossen der hydroxyden moet worden aangezien. Wij achten de dubbellaagvorming door een zout van een ander ion als dat, waaruit het deeltje is opgebouwd, geenszins uitgesloten, als dan de desbetreffende ionen maar afkomstig zijn van een verbinding, die isomorf is met het te peptiseeren materiaal, zoodat ze dus de ionen in het rooster kunnen vervangen. Maar in de besproken gevallen is het bewijs daarvoor niet geleverd.

HOOFDSTUK VIII

HET ZILVERPARAJOODBENZOAAT-SOL

Bij ons onderzoek aan AgJ met een organische verbinding als peptisator maakten we o.a. gebruik van het joodbenzoezure natrium. Hierdoor kwamen wij op de gedachte, het zilverparajoodbenzoezure als materiaal voor de solbereiding te bestuderen. Het parajoodbenzoezure en het parabroombenzoezure kunnen mengkristallen vormen, terwijl het parachloorbenzoezure met deze beide niet tot mengkristalvorming in staat is. Wij hoopten hier nog een voorbeeld te vinden van peptisatie door een isomorfe verbinding en het uitblijven daarvan bij gebruik van een niet-isomorf zout. De oplossingen van AgNO_3 en joodbenzoezure natrium werden in een concentratie van 30 millimolen per liter gemaakt. Met behulp van de nauwkeurige pipet werden 10 cc. van elke oplossing afgemeten en aan het joodbenzoezure nog 10 cc. water toegevoegd. De oplossingen werden vervolgens op de bekende wijze gemengd. Het eigenaardige was nu, dat hierbij reeds een vrij stabiel sol werd gevormd, dat ongeveer 2 dagen bleef bestaan. Aanvankelijk werd een proeffout verondersteld, maar bij herhaling met opnieuw gemaakte oplossingen, bleef het resultaat steeds hetzelfde en een reeks proeven, welke genomen werd met een overmaat parajoodbenzoezure, opklimmend met 0,001 tot 0,01 millimol, gaf geen verandering te zien. Evenmin was er eenige wijziging te bespeuren bij een overmaat aan AgNO_3 , varierend van 0,001 m.mol tot 0,01 m.mol. Eerst bij een overmaat van 0,1 m.mol AgNO_3 vlokte de kolloïde oplossing uit.

De verklaring voor dit verschijnsel moet waarschijnlijk gezocht worden in de hydrolytische splitsing van het parajoodbenzoezure, waardoor een geringe hoeveelheid parajoodbenzoezure vrij wordt, die het overige zilverzout peptiseert.

Door deze afwijking konden de experimenten, welke wij ons voorgenomen hadden, niet worden voortgezet.

Een soortgelijk geval hebben we nog geconstateerd bij het koperferricyanide. Toen wij namelijk probeerden een positief sol te maken, vlokte het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ spoedig uit. We schonken de bovenstaande vloeistof af en wuschen de vlokken met water uit; de vlokken lieten we bezinken en de vloeistof weer wegloopen. Werden de vlokken nu weer met schoon water geschud, dan losten ze kolloid op. Bij onderzoek bleek een negatief sol te zijn ontstaan, de intermicellaire vloeistof bevatte sporen $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ -ion.

Dit verschijnsel is ook waargenomen door Sen en Mehrotra¹⁾ bij het Berlijnschblauw-sol. Genoemde onderzoekers voegden een overmaat $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ toe aan een oplossing van FeCl_3 , en door het gevormde Berlijnschblauw met water uit te wassen brachten zij het neerslag in kolloïde oplossing. Daarna werd het sol nog eenige dagen gedialyseerd. Het stabiliseeren werd door Sen en Mehrotra toegeschreven aan een kleine hoeveelheid $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, welke verbinding niet volledig was weggewassen. Uit onze onderzoekingen is gebleken, dat ook al zou al het $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ weggewassen zijn, het neerslag toch gepeptiseerd zou worden, want wij hebben bij het neerslaan van het koperferricyanide een overmaat van CuCl_2 gebruikt. Hier kan dus geen onomgezet $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ voor de peptisatie verantwoordelijk worden gesteld. Vooral door de dialyse van het sol, welke Sen en Mehrotra toepasten, zal het Berlijnschblauw sterk hydrolytisch gesplitst worden en de verhoogde stabiliteit is dus niet alleen het gevolg van het wegnemen van het teveel aan $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Wij konden ook een kopercobalticyanide-neerslag door herhaaldelijk uitwassen met schoon water in oplossing brengen. Het ververschen van het waschwater moest bij deze verbinding vaker geschieden om een sol te doen ontstaan dan bij het koperferricyanide, maar deze laatste verbinding wordt ook gemakkelijker door water ontleed.

¹⁾ K. C. Sen en M. R. Mehrotra. Z. anorg. Chem. 142, 345 (1925).

HOOFDSTUK IX

THEORETISCH GEDEELTE

De stabiliteit van een kolloiddispers systeem, voorzoover dit tot de lyophobe kolloïden behoort, wordt bepaald door de orientatie van de ionen in de grenslaag tusschen het soldeeltje en de omringende vloeistof. Hierdoor wordt om het deeltje een electriche dubbellaag gevormd.

Door de meeste onderzoekers wordt de oorzaak van de dubbellaagvorming gezocht in de preferente adsorptie van een der ionen van een electrolyt uit de oplossing aan het oppervlak van het kolloïde deeltje. (Perrin, Freundlich). Hoe grooter de afstand tusschen de ionen van het binnen- en buitenbelegsel van de dubbellaag, des te grooter is het potentiaalverschil tusschen de wand van het deeltje en de omringende vloeistof.

Dit potentiaalverschil wordt beschouwd als zijnde een maat voor de stabiliteit van het kolloïde systeem.

Bij peptisatie van kolloïd verdeeld materiaal dient de toegevoegde electrolyt voor de vorming van zulk een dubbellaag.

Volgens Zsigmondy¹⁾ verloopt peptisatie gemakkelijk, als het peptisatiemiddel (bijv. een zuur of een base bij peptisatie van een oxyde) met de moleculen van het oppervlak dissocieerende verbindingen kan vormen, waarvan het eene ion aan het oppervlak wordt vastgehouden en de oplading veroorzaakt. Hoe meer peptisator, hoe kleiner de kolloïde deeltjes worden, zegt Zsigmondy en bij overmaat peptiseerende electrolyt kan zelfs een moleculairdispers systeem ontstaan. Dit soort van peptisatie geeft de indruk, alsof het hierbij gaat om het gewoon oplossen onder vorming van hoogmoleculaire zouten en sommige onderzoekers beschouwen de peptisatie ook geheel als zoodanig (Pauli).

¹⁾ Zsigmondy. Kolloïdchemie. 5e druk, blz. 124.

De theorie omtrent de chemische omzetting tusschen de als peptisator toegevoegde electrolyt en de moleculen aan het oppervlak van het deeltje, opgesteld o.a. voor het geval van peptisatie van het SnO_2 door KOH en van het Fe_2O_3 door HCl , is door sommige onderzoekers (Pauli, Dhar en Ghosh) nog verder doorgevoerd, zoodat peptisatie van een neutraal zout door een ander neutraal zout aan complexvorming wordt toegeschreven. Pauli¹⁾ noemt bijv. de solvorming door dubbele omzetting van twee zouten in een overmaat van de eene komponent ($\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$) analoog aan de vorming van een complexe verbinding (bijv. mercurijodide lost op in overmaat kaliumjodide).

Dhar en Ghosh meenen, dat door deze opvatting verklaard wordt, waarom een AgJ -sol bij dialyse zoo lastig de laatste sporen peptiseerende electrolyt afgeeft en vooral wordt deze theorie gehuldigd om de stabiliseerende werking van glycerine, rietsuiker en polyosen op metaaloxysolen te verklaren.

In de literatuur spreekt men in 't algemeen van adsorptie, als de concentratie aan het oppervlak van het adsorbens anders is dan in de omringende vloeistof. De sterkte van de adsorptie is specifiek voor de ionen, die geadsorbeerd worden.

De meeste electrolyten hebben in zuiver water reeds een geringe elektrische lading, die echter niet voldoende is voor peptisatie.

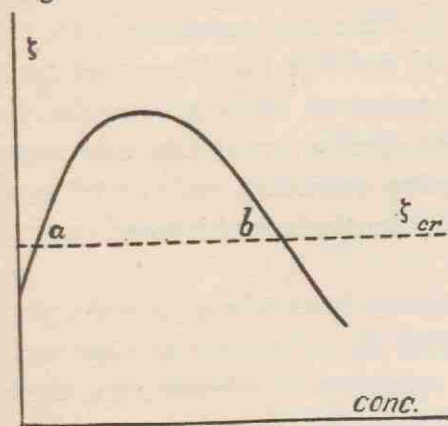


Fig. 7.

Voor de vorming van een sol is meestal nog een geringe hoeveelheid van een bepaalde electrolyt noodig. Maar niet elke electrolyt is in staat de potentiaal van de deeltjes te verhoogen.

We kunnen ons voorstellen, dat de potentiaalverandering door adsorptie van ionen uit de oplossing, plaats heeft volgens de kurve uit fig. 7²⁾.

¹⁾ Pauli en Valkó. Elektrochemie der Kolloide, blz. 67.

²⁾ Overgenomen uit Colloids H. R. Kruyt, blz. 84 (1927).

Fajans en Frankenburger ¹⁾ geven een duidelijk beeld van wat er gebeuren zal bij de toevoeging van een zout met het eigen ion van een onoplosbare verbinding. Door een kristalrooster wordt een bepaald ion van die, welke het rooster samenstellen, preferent geadsorbeerd. De adsorptiekrachten zijn hier in wezen identiek met die, welke de ionen in het kristal samen houden. Wanneer we gemakshalve aannemen, dat een moeilijk oplosbaar zout zijn beide eigen ionen even sterk adsorbeert, d.w.z., dat in aanraking met de verzadigde oplossing in het water beide ionen in gelijke concentratie aanwezig zijn en er dus geen potentiaalverschil tusschen zout en oplossing heerscht, dan zal bij toevoeging van een der ionen (bijv. de kationen) bij de verzadigde oplossing in water het adsorptie-evenwicht tusschen dit ion en het roosteranion verstoord worden. Het gevolg hiervan zal zijn, dat een hoeveelheid kationen zich op de anionen van het rooster afzetten en het rooster verkrijgt hierdoor een positieve lading. Maar nu is het evenwicht met de anionen in de oplossing verstoord, want de door positieve ionen bedekte anionen in het oppervlak worden aan de kinetische uitwisseling met de oplossing onttrokken.

Het positief geladen oppervlak oefent dan een sterke aantrekking uit op de anionen uit de oplossing, zoodat de laatsten zich op het oppervlak zullen afscheiden. Dit zal doorgaan, tot een nieuwe evenwichtstoestand is bereikt met een kleinere anionenconcentratie in de oplossing. Dit beteekent dus, dat de oplosbaarheid van het zout door de overmaat kationen wordt verminderd, maar tevens dat de roosterionen na de instelling van het nieuwe evenwicht niet meer in gelijke concentratie in de oplossing aanwezig zullen zijn, wat tot gevolg heeft, dat er nu *wel* een potentiaalverschil tusschen het zout en de oplossing is ontstaan.

Kolthoff ²⁾ bewijst met behulp van een kinetische voorstelling op eenvoudige wijze, dat een ionenrooster niet alleen de *neiging* heeft overmaat van zijn eigen ionen uit de oplossing te adsorbeeren, doch dit *altijd* zal doen; slechts bij een bepaalde roosteranionen-(kationen) concentratie van de omringende vloeistof zal de concentratie van de roosteranionen in het grensvlak kristal-oplossing gelijk zijn aan die der kationen.

¹⁾ K. Fajans en W. Frankenburger. Z. physik. Chem. **105**, 270 (1923).

²⁾ I. M. Kolthoff. Chem. Weekbl. **29**, 307 (1932).

Het verband tusschen de thermodynamische potentiaal van een weinig oplosbare stof en de ionenactiviteit in de oplossing, leidt Kolthoff af met behulp van de formule van Nernst.

In het historisch overzicht hebben wij reeds vermeld, hoe verschillende pogingen zijn gedaan om eenige wetmatigheid in het verschijnsel der adsorptie te ontdekken.

Dat een kristal zijn eigen ionen adsorbeert, is door verschillende onderzoekers (Lottermoser¹⁾, Lange en Berger²⁾, Paneth en Vorwerk³⁾) aangetoond. Deze adsorptie noemt Kolthoff⁴⁾ de primaire adsorptie.

De ionen, die primair geadsorbeerd worden, zijn in staat vreemde ionen van het kristaloppervlak te verdringen, de adsorptie van aan het kristalrooster verwante ionen moet dus volgens deze opvatting ook als primair worden beschouwd.

Volgens Paneth worden aan een kristalrooster alleen die ionen goed geadsorbeerd, waarvan de verbinding met het tegengesteldgeladen ion van het rooster weinig oplosbaar is. Voegt men dus aan een weinig oplosbare stof AB een oplossing van een verbinding AC toe, dan zullen de A-ionen van dit zout door de B-ionen van de verbinding AB geadsorbeerd worden, terwijl de C-ionen op eenige afstand in de oplossing blijven, maar ook een verbinding CD zal aan een neerslag van AB geadsorbeerd worden, als een der ionen van CD een weinig oplosbare verbinding met een der ionen van AB kan vormen.

Fajans zegt, dat de adsorptie des te sterker zal zijn, naarmate de „adsorptieverbinding”, die gevormd wordt, minder oplosbaar is.

Behalve de ionen, die met het adsorbens een weinig oplosbare „adsorptieverbinding” kunnen vormen, zullen ook andere ionen aan het oppervlak worden geadsorbeerd, mits zij met het tegengesteldgeladen ion van het adsorbens een weinig gedissocieerde verbinding kunnen aangaan.

Adsorptie van vreemde ionen aan een electricisch neutraal opper-

¹⁾ A. Lottermoser. J. pract. Chem. **72**, 39 (1905), **73**, 374 (1906).

²⁾ E. Lange en R. Berger. Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930).

³⁾ F. Paneth en W. Vorwerk. Z. physik. Chem. **101**, 445, 480 (1922).

⁴⁾ I. M. Kolthoff. Chem. Weekbl. **29**, 332 (1932).

vlak heeft volgens Hahn¹⁾ niet plaats; alleen als het oppervlak een zekere hoeveelheid van het eigen of van een verwant ion heeft geadsorbeerd, kan ook een vreemd ion door het neerslag opgenomen worden, mits hier weer een onoplosbare verbinding tusschen het eigen of verwante ion met een der ionen van de vreemde electrolyt mogelijk is.

Deze adsorptie noemt Kolthoff²⁾ de secundaire adsorptie. De secundaire adsorptie neemt toe, naarmate eerst meer primaire adsorptie heeft plaats gehad.

Het verschil in opvatting over adsorptie tusschen Paneth—Fajans en hun medewerkers eenerzijds en Hahn—Imre en hun medewerkers anderzijds berust volgens Kolthoff³⁾ hierop, dat zij geen onderscheid maken tusschen primaire en secundaire adsorptie. Tegen de regel van Hahn bestaan twee bezwaren:

1. Wanneer een neerslag door adsorptie van zijn eigen ionen een zekere lading heeft verkregen, dan is het niet noodzakelijk, dat de vreemde ionen, die daardoor geadsorbeerd worden, een moeilijk oplosbare verbinding kunnen vormen.

2. Wanneer de geadsorbeerde roosterionen een uitgesproken neiging vertoonen die ionen te adsorbeeren, waarmee zij een moeilijk oplosbare verbinding vormen, is te verwachten, dat ook de ionen uit het rooster zelf de vreemde ionen zullen kunnen adsorbeeren.

Van theoretisch standpunt bezien³⁾ ligt het voor de hand, dat ook vreemde ionen aan een kristaloppervlak zullen worden geadsorbeerd. Evenals bij het oplossen van een zout kunnen we hier weer twee krachten tegenover elkaar stellen, n.l. de wederzijdsche electrostatische werking der ionen uit de oplossing op de ionen van het kristalrooster en de hydratatie-energie der ionen. Wil adsorptie plaats hebben, dan moeten de electrostatische werkingen een gedeelte der hydratatie-energie overwinnen. Onafhankelijk, of het ion met het rooster al of niet verwant is, zal het geadsorbeerd kunnen worden, als de electrostatische krachten maar groot genoeg zijn.

¹⁾ O. Hahn. Ber. 59, 2014 (1926), O. Hahn en L. Imre. Z. physik. Chem. A 144, 161 (1929).

²⁾ I. M. Kolthoff. Chem. Weekbl. 29, 332 (1932).

³⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel. D. B. Centen, Amsterdam (1930).

Voor adsorptie zullen dus die ionen het eerst in aanmerking komen, welke weinig gehydrateerd zijn en die met het tegengesteldgeladen ion van het kristalrooster een onoplosbare verbinding kunnen vormen.

Kolthoff toont de onhoudbaarheid van het standpunt van Hahn over het niet adsorberen van vreemde ionen door een neutraal kristaloppervlak aan, met gegevens uit het werk van Imre¹⁾, een medewerker van Hahn. Imre vindt n.l., dat actinium zelfs nog aan positief geladen bariumsulfaat geadsorbeerd wordt.

Uit hetzelfde werk blijkt eveneens, dat actinium bijna even sterk aan negatief geladen zilverbjodide-suspensie geadsorbeerd wordt als ThB^{++} niettegenstaande het actiniumjodide zeer gemakkelijk oplosbaar is. Ook de valentie van het ion blijkt dus invloed op de adsorbeerbaarheid te hebben.

Wij vestigen hier de aandacht op het verschil tusschen de invloed van de lading van het geadsorbeerde ion bij primaire en die bij secundaire adsorptie. De formuleering van het gedeelte, dat Kolthoff²⁾ wil toevoegen aan de adsorptieregel van Fajans, n.l. „Een ion wordt des te sterker door een neerslag geadsorbeerd, naarmate het een grootere lading heeft”, is in lijnrechte tegenspraak met wat Basinski³⁾ beweert over adsorptie van meerwaardige ionen aan een kristaloppervlak. Kolthoff formuleert de aanvulling van de regel van Fajans op grond van de betere adsorptie van een meerwaardig ion aan een kristalrooster, waaraan reeds primaire adsorptie heeft plaats gehad (n.l. een AgJ -rooster met een overmaat J -ionen).

Basinski zegt, dat de adsorptie van een meerwaardig ion aan een neutraal kristaloppervlak wordt tegengewerkt, doordat het ion, wanneer dit het tegengesteldgeladen ion van het kristaloppervlak wil naderen, in het afstootend electricch veld van de omringende ionen van het rooster komt.

Uit de toelichting door Kolthoff op zijn aanvulling van de adsorptieregel van Fajans gegeven, blijkt, dat hij deze opvatting voor de primaire adsorptie niet uitsluit. Verder zegt hij: „Uit het

¹⁾ L. Imre. Z. physik. Chem. 153, 262 (1931).

²⁾ I. M. Kolthoff. Chem. Weekbl. 29, 337 (1932).

³⁾ A. Basinski. Kolloidchem. Beih. 36, 257 (1932).

gedrag van kolloïde oplossingen hadden we deze regel reeds van tevoren kunnen voorspellen. We weten immers, dat de vlokkingswaarde van een ion zeer sterk van zijn valentie afhangt, of anders uitgedrukt, de adsorptie van ionen met een lading, tegengesteld aan die der kolloïde deeltjes, neemt zeer sterk met de valentie toe. De overeenstemming met de adsorptie aan een uitgevlokt neerslag is zeer algemeen; de vlokkingswaarde neemt af, wanneer het vlokking ion met het peptiseerende ion van het kolloïde deeltje een moeilijk oplosbare verbinding vormt."

Bij secundaire adsorptie staat de geldigheid van de regel dus wel buiten twijfel vast. Om de geldigheid voor de primaire adsorptie na te gaan, zullen we de gedachtengang van Basinski even volgen: AgJ wordt gepeptiseerd door KJ, KCl, KBr, KCN, KCNS, $K_3Fe(CN)_6$ en $K_4Fe(CN)_6$; door KNO_3 , KFHF, K_2CO_3 , K_2CrO_4 , K_3PO_4 e.a. heeft peptisatie niet plaats. De zilverzouten van de anionen der eerste zeven verbindingen zijn oplosbaar, die van de twee volgende zijn gemakkelijk oplosbaar, terwijl die van de overige weer onoplosbaar zijn. Volgens Paneth—Fajans zullen de genoemde kaliumverbindingen, met uitzondering van het nitraat en het fluoride, aan AgJ geadsorbeerd worden, bij onderzoek blijken alleen de eerste zeven tot peptisatie in staat. De zouten, die niet peptiseeren, maar waarvan we de peptisatie wel zouden verwachten, bezitten allen een meerwaardig anion. Dit moet volgens Basinski dus als de oorzaak beschouwd worden van het uitblijven van de peptisatie, dus van de adsorptie. Met behulp van de schematische figuur 3 (blz. 18) is gemakkelijk in te zien, wat Basinski bedoelt. Bij primaire adsorptie zou dus de meerwaardigheid van het te adsorbeeren ion juist tegenwerken.

Wij kunnen ons met de opvatting van Basinski niet vereenigen, omdat het ons zeer onwaarschijnlijk lijkt, dat het CO_3 -ion zich op de manier, zooals Basinski het zich voorstelt, aan het AgJ-oppervlak zal orienteeren. Een toestand, zooals figuur 8 ¹⁾ weergeeft, is immers veel stabiel en volgens deze opvatting zou de potentiaal van het AgJ juist toenemen. De meerwaardigheid van het ion kan naar onze meening de oorzaak van het uitblijven van

¹⁾ Deze aequivalent-adsorptie wordt ook door H. G. Bungenberg de Jong en J. Lens aangenomen bij de uitvloking en omlading van verschillende lyophile solen. Biochem. Z. 235, 180 (1931).

de peptisatie niet zijn. Uit het onderzoek van Kruyt en van der Willigen¹⁾ aan AgJ blijkt duidelijk, dat een ion, dat sterk geadsorbeerd wordt, niet altijd tot peptisatie in staat is; een AgJ-oppervlak kan b.v. OH-ionen sterk adsorbeeren, toch is het OH-ion niet in staat het AgJ te peptiseeren.

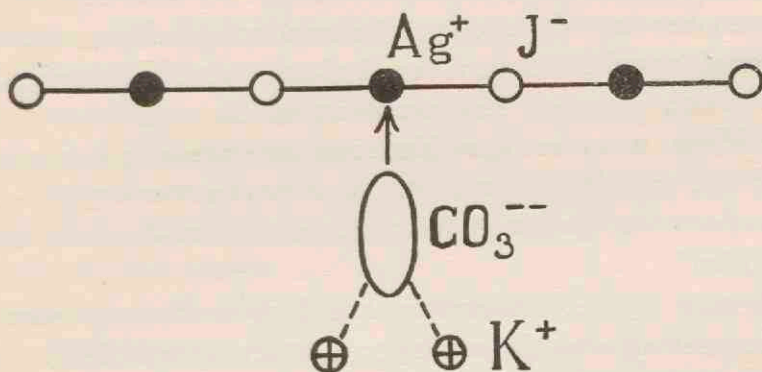


Fig. 8.

Volgens onze opvatting is dus de meerwaardigheid van een ion bij primaire adsorptie geen bezwaar, integendeel beweren wij, dat de adsorptie er juist door zal worden bevorderd. De grootte van het ion zal o.i. van *meer* invloed zijn.

Een tweede argument tegen de theorie van Basinski is het resultaat van ons onderzoek aan het AgJ met het p.joodbenzoezure natrium. Hier is immers voldaan aan alle eischen, waaraan volgens Basinski voldaan moet worden, wil peptisatie optreden. Het zilverzout van p.joodbenzoezuur is weinig oplosbaar (ongeveer de oplosbaarheid van AgCl) en het is eenwaardig, toch peptiseert het joodbenzooat-ion zelf niet.

Een derde argument tegen de peptisatie-theorie van Basinski is het verschijnsel, dat $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wel in staat zijn het AgJ te peptiseeren.

Kruyt en van der Willigen schrijven deze peptisatie toe aan een kleine hoeveelheid CN-ionen, die vrij komen door de hydrolyse van de complexe verbindingen. Basinski is het hiermede

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen. Z. physik. Chem. 139, 53 (1928).

niet eens, want een AgJ-sol door een complex zout gepeptiseerd, zou minder stabiel moeten zijn dan eenzelfde sol met KCN als peptisator, terwijl uit bezinkingssnelheden van de verschillende solen juist het omgekeerde blijkt. Om deze verschijnselen te verklaren, beweert Basinski juist het tegengestelde van wat hij in zijn peptisatietheorie heeft verkondigd. Hij schrijft n.l. de stabilisatie aan de adsorptie van het $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$ -ion en het $\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}$ -ion zelf toe, want de zilverzouten van deze ionen zijn minder oplosbaar dan AgCN en de bezinkingssnelheid van een AgJ-sol, met KCN gepeptiseerd, is grooter dan wanneer een complex-zout als peptisator is toegevoegd. Maar waarom kan hier een meerwaardig ion weer wel geadsorbeerd worden, terwijl dit voor de tweewaardige en ook voor de driewaardige ionen (bijv. het fosphaat-ion) als bezwaar moet gelden?

We komen op het onderzoek van Basinski nog even terug bij de bespreking van de resultaten uit het voortreffelijke onderzoek van Verwey en Kruyt ¹⁾.

Uit het onderzoek van Fajans en Erdey—Grúz ²⁾ blijkt de adsorptie ook afhankelijk van de ionen-grootte, dit kan natuurlijk gelden zoowel voor het ion, dat geadsorbeerd wordt, als voor ionen van het kristalrooster. Een neutraal kristaloppervlak van AgJ, AgBr of Ag₂S adsorbeert geen ThB⁺⁺, door de „Aequivalentkörpern” van AgJO₃, Ag₂CrO₄, Ag₂C₂O₄, en Ag₃PO₄ wordt ThB⁺⁺ wel geadsorbeerd en zelfs ook nog als de kristaloppervlakken door overmaat zilver-ionen positief geladen zijn. De onoplosbaarheid wordt hier dus door een andere factor overheerscht, volgens Fajans is deze de grootte van het ThB-ion.

Bij het AgJ-rooster zal het ThB⁺⁺ door de Ag-ionen worden afgestooten, bij het AgJO₃ zal vanwege de grootte van het jodaat-ion de afstootende werking van de Ag-ionen van minder invloed zijn.

Ook de deformeerbaarheid van het ion is volgens Fajans van invloed en hiermede wil hij verklaren, dat ThB⁺⁺ in het rooster van Ag₂CrO₄ wordt opgenomen, terwijl dat voor het Ra⁺⁺ niet het geval is ³⁾.

¹⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt. Z. physik. Chem. A 167, 137, 149, 312 (1933). E. J. W. Verwey, Diss. Utrecht (1934).

²⁾ K. Fajans en T. Erdey—Grúz. Z. physik. Chem. 158, 97, (1932).

³⁾ R. Mumbrauer. Z. Physik. Chem. A 163, 142 (1933).

Op de primaire adsorptie zullen al deze factoren zeker niet zonder invloed zijn, maar voor de secundaire (deze is het, welke Fajans in hoofdzaak heeft bepaald) kunnen zij van ondergeschikt belang worden geacht.

Het onderzoek van Kruyt en van der Willigen¹⁾ aan AgJ-solen, waarbij verschillende zouten als peptisator worden gebruikt, is door Fajans, Hahn, Imre, Basinski, resp. hun medewerkers, steeds aangevoerd als het bewijs voor hun adsorptie- of peptisatietheorieën. In tegenstelling met Basinski, verklaren Kruyt en van der Willigen het peptiseeren van AgJ met verschillende zouten door aan te nemen, dat voor peptisatie een overmaat van het eigen ion of een daarmee verwant ion noodig is. In elk geval moet het peptiseerende ion in het kristalrooster van het te peptiseeren deeltje passen.

Inderdaad beschrijft deze opvatting de waargenomen verschijnselen volkomen en ook de resultaten van ons onderzoek, in de vorige hoofdstukken beschreven, komen daarmee overeen.

Het peptiseeren van $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ en $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ door KCN zou als uitzondering kunnen worden beschouwd, maar we zullen bij de bespreking van de resultaten uit het onderzoek van Verwey zien, dat hiervoor een redelijke verklaring kan worden gegeven.

Fajans' theorie over genoemde verschijnselen hebben we besproken bij de kritische beschouwing van de opvatting, die Basinski over dit onderwerp heeft.

Hahn is het heelemaal eens met Kruyt en van der Willigen, hij noemt het werk van genoemde onderzoekers een bewijs voor zijn „Fällungssatz”, waarin Hahn o.a. zegt, dat een ion alleen dan met een neerslag wordt meegesleurd, als het in het kristalrooster van het neerslag kan worden ingebouwd (I pag. 16).

Ook uit het onderzoek van Weir²⁾, die door adsorptieverdringing van natriumerythrosinaat aan AgBr nagaat welke ionen sterk aan AgBr worden geadsorbeerd, blijkt, dat dit de in het rooster passende zijn.

In een noot (pag. 55, Diss. Utrecht 1934) wordt door Verwey de opmerking gemaakt, dat Hahn en Imre tegen het onderzoek

¹⁾ l. c.

²⁾ H. C. Weir. Diss. München (1926).

van Kruyt en van der Willigen het bezwaar inbrengen, dat door mengkristalvorming een deel van de J-ionen in het AgJ-rooster door Cl^- , Br^- , enz. kan zijn vervangen en dat deze deeltjes dus door het vrijblijvende J^- weer gepeptiseerd worden.

Wij veronderstellen, dat dit op een misverstand van Verwey berust; wel zou men verwachten, dat Hahn en Imre dit bezwaar zouden hebben aangevoerd; immers, bij consequent doortrekken van de analogie met het geval radium-bariumchloride, waaraan Hahn zijn „Fällungssatz” ontleent, komt men tot genoemde conclusie. In zijn beschouwingen over het onderzoek van Kruyt en van der Willigen zegt Hahn ¹⁾ echter: „Erstere (dat zijn de ionen, die in staat zijn het AgJ te stabiliseeren) bilden eine elektrische Doppelschicht an den Grenzflächen der AgJ-Kriställchen”.

Bij de bespreking van het werk van Weir zegt Hahn: „In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse zweifellos so, dass die verdrängenden Ionen Rhodan, Br^- und Cl^- deshalb das Farbstoffion verdrängen, weil sie Mischkristalle mit dem AgBr bilden und das Gitter weiter aufzubauen suchen, usw.”

Uit de onderzoekingen van Hahn blijkt ook, dat ThC'' (isotoop van thallium) niet door neutraal AgBr en AgCl geadsorbeerd wordt; hiermee komt overeen het negatief resultaat, dat wij verkregen bij onze pogingen, AgJ met TlNO_3 te peptiseeren.

Wanneer we thans de resultaten van ons onderzoek toetsen aan de besproken adsorptie- en peptisatietheorieën, dan zou de eerste indruk kunnen zijn, dat de regel van Fajans ook voor peptisatie kan worden toegepast, mits de concentratie aan mogelijk peptiseerende electrolyt voldoende hoog is. Bij nader onderzoek is echter gebleken, dat we de zouten, waarmee peptisatie optreedt, in twee groepen kunnen verdeelen:

1. De zouten met een ion, dat in staat is met het tegengesteldgeladen ion van de te peptiseeren deeltjes een aan die deeltjes isomorfe verbinding te vormen.

2. De zouten met een ion, dat in staat is met het tegengesteldgeladen ion van het te peptiseeren materiaal, een onoplosbare ver-

¹⁾ O. Hahn en L. Imre Z. physik. Chem. A 144, 161 (1929).

binding te vormen, welke verbinding *niet* isomorf is met het adsorbens.

Het verschil tusschen (1) en (2) komt hierop neer, dat bij de peptisatie door een zout van groep 1, de als mogelijke peptisator toegevoegde verbinding werkelijk de dubbellaag opbouwt, terwijl bij peptisatie door een zout van groep 2, deze electrolyt niet in de dubbellaag komt te zitten. Bij deze laatstgenoemde peptisatie wordt n.l. bij de menging der vloeistoffen, waaruit het sol ontstaat, een andere onoplosbare verbinding gevormd, naast het eigenlijke solbestanddeel, zoodat hierdoor ionen in de oplossing blijven, die in het rooster passen; deze ionen zijn het dan, die de dubbellaag opbouwen.

De concentratie, waarbij een sol nog juist gestabiliseerd wordt en de stabiliteit van een eenmaal gevormd sol geven duidelijk het verschil tusschen (1) en (2) te kennen.

Het verschil in stabiliteit is gemakkelijk te verklaren, wanneer we als voorbeeld nemen het AgJ-sol, dat door fosphaat is gestabiliseerd. Uit een onderzoek naar de samenstelling van de gevormde soldeeltjes is gebleken, dat er een hoeveelheid Ag_3PO_4 gevormd was naast het AgJ, terwijl de intermicellaire vloeistof J-ionen bevatte. Het is bekend, dat bij veroudering van een AgJ-sol de deeltjes door rekristallisatie beter gevormd en soms grover worden. Bij deze rekristallisatie krijgt het ingesloten Ag_3PO_4 weer gelegenheid om in aanraking te komen met het KJ uit de oplossing, met het gevolg, dat alle peptiseerende ionen uit de oplossing verdwijnen.

Een uitzondering op (1) is de peptisatie van het $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ en van het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ met KCN; we kunnen immers moeilijk aannemen, dat het $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ isomorf is met de complexe koper-verbindingen.

De geringe kleursverandering bij een groote hoeveelheid KCN, toegevoegd aan een $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_2$ -sol, zou nog kunnen doen vermoeden, dat we hier met een geval van peptisatie te doen hebben als zoo juist beschreven is voor het AgJ met fosphaat, maar hiermee komt niet overeen de geringe concentratie (ongeveer gelijk aan de concentratie van het $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, uitgedrukt in equivalenten), noodig om het sol nog juist te stabiliseeren. Bij het $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ trad een kleursverandering in het geheel niet op en gezien de uiterst geringe oplosbaarheid (proef met KJ blz. 40)

van $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_2$ is de peptisatie door het CN-ion zelf wel zeer waarschijnlijk.

Deze uitzondering is dus een soortgelijk geval als de peptisatie van AgJ door $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, welke Kruyt en van der Willigen ¹⁾ hebben beschreven.

Uit al deze gegevens blijkt, hoe weinig houvast ons de adsorptieregels geven om de peptisatiemogelijkheid te voorspellen.

Kruyt en van der Willigen trekken uit hun onderzoek de conclusie, dat alleen de eigen en verwante ionen een neerslag kunnen peptiseeren, de ionen moeten in het rooster passen.

Uit de voorstelling, die we ons gemaakt hebben over de vorming van een dubbellaag, is het moeilijk te begrijpen, waarom de ionen in het rooster moeten passen en waarom b.v. OH-ionen niet even goed het binnenbelegsel van de dubbellaag kunnen vormen.

Door de reeds genoemde onderzoekingen van Lange en Berger ²⁾, Verwey en Kruyt ³⁾ en de daarmee verbandhoudende theoretische beschouwingen van Verwey ⁴⁾ krijgen we een duidelijker beeld van de stabiliseerende factoren van een sol, alsmede van de factoren, die deze stabiliteit beïnvloeden.

Dezelfde verschijnselen, welke wij hebben waargenomen bij de peptisatie van AgJ met fosphaat of oxalaat, vinden we in het onderzoek door Verwey en Kruyt voor AgJ met KOH. Een AgJ-sol wordt gevormd met een mengsel van KJ en KOH, waarbij de hoeveelheid KJ zoodanig is gekozen, dat deze in staat is ook zonder KOH het AgJ te peptiseeren. Aanvankelijk wordt een geringe hoeveelheid AgOH gevormd, naderhand zet zich dit om in AgJ; bij neutralisatie van de totale hoeveelheid OH^- blijft het sol stabiel, waaruit dus volgt, dat het J^- de stabiliteit veroorzaakt. Door een kleine wijziging van de proef blijkt, dat het OH-ion niet stabiliseert.

Het verschijnsel, dat in de literatuur algemeen adsorptie wordt genoemd, moet volgens Verwey in vier soorten gesplitst worden. Drie van deze soorten zijn voor een beter begrip van de algemeene adsorptie- en peptisatieverschijnselen van belang.

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen. *Z. physik. Chem.* **139**, 53 (1928).

²⁾ E. Lange en R. Berger. *Z. Electrochem.* **36**, 171 (1930).

³⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt. *Z. physik. Chem.* **167**, 137 149 312 (1933).

⁴⁾ E. J. W. Verwey. *Diss. Utrecht* (1934).

1. Adsorptie van potentiaalbepalende ionen.
2. Uitwisseling van tegenionen.
3. Zuivere adsorptie.

Lange en Berger konden uit de verandering van de potentiaalkurve bij de potentiometrische titratie van verdunde AgNO_3 -oplossing met NH_4J -oplossing, als hierbij verschillende hoeveelheden geprecipiteerde AgJ -vlokken aanwezig waren, berekenen, hoeveel Ag^+ resp. J^- geadsorbeerd werd, mits de concentratie aan Ag^+ lag tusschen 10^{-7} en 10^{-9} . Zij vonden, dat $\frac{dx}{d \log c}$ practisch konstant is.

Verwey en Kruyt hebben de J -adsorptie aan AgJ -solen over een zoo groot mogelijk concentratie-interval gemeten. Ook zij vinden $dx = kd \log c$ tusschen concentraties aan KJ van $\pm 10^{-7}$ en $0,5 \cdot 10^{-3}$. Hieruit volgt, dat de capaciteit van de dubbellaag over het betreffende concentratiegebied onafhankelijk is van de totale potentiaalsprong.

Deze „adsorptie” van KJ als potentiaalbepalend ion is noodig voor de opbouw van de dubbellaag, maar de K - en J -ionen zullen buitendien nog specifieke krachten van het AgJ -rooster kunnen ondervinden, waardoor orientatie kan optreden, hetgeen in 't algemeen een concentratieverandering in de grenslaag tengevolge zal hebben.

Ook een vreemde electrolyt uit de oplossing zal georiënteerd kunnen worden en zal daardoor de lading van de dubbellaag kunnen beïnvloeden; het gevolg van deze orientatie zal immers een potentiaalsprong in de vloeistof tengevolge hebben. Daar de totale potentiaalsprong alleen afhankelijk is van de potentiaalbepalende electrolyt, zal deze door de orientatie van de vreemde ionen weinig veranderen, maar dan zal de lading op het oppervlak van AgJ moeten veranderen, d.w.z. het AgJ zal Ag - of J -ionen afgeven, al naarmate het positieve of het negatieve ion van de vreemde electrolyt geadsorbeerd wordt.

Wij hebben de verhooging van de stabiliteit van een sol, dus ook de peptisatie, beschreven als een verhooging van de ζ . We moeten de stabiliteitsverhoging volgens Verwey tweeledig zien, n.l.:

1. als het verleenen van een dubbellaag met een voldoende potentiaal, dus de eerste dubbellaag (peptisatie).

2. als de invloed op de stabiliteit van een eenmaal gevormd sol.

Wij hebben voor de interpretatie van ons onderzoek in hoofdzaak met de onder (1) genoemde factor te doen, maar we zullen zien, dat we met de tweede factor onze schijnbare uitzonderingen zeer plausibel kunnen verklaren. We zullen met Verwey (1) de primaire stabiliteit en (2) de secundaire stabiliteit noemen.

De primaire stabiliteit kan nu, volgens Verwey, alleen verleend worden door z.g. potentiaalbepalende ionen. Potentiaalbepalende ionen zijn zij, die zich over beide fasen kunnen verdeelen; voor het geval AgJ/water zullen alle ionen potentiaalbepalend zijn, die, aan een Ag-ion gebonden, mengkristallen met AgJ kunnen vormen, dus de ionen J^- , Br^- , Cl^- , CN^- en CNS^- . Dat deze ionen potentiaalbepalend zijn, maakt Verwey duidelijk voor het systeem AgJ/oplossing, waaraan CNS^- -ionen worden toegevoegd. De CNS^- -ionen zullen zich over beide fasen verdeelen; tot een bepaalde verhouding $J^- : CNS^-$ is bereikt, zullen ze langzamerhand in het binnenste der kristalletjes doordringen (het is hiervoor niet noodig, dat het oplosbaarheidsproduct van AgCNS is overschreden). Ook het oppervlak streeft een bepaalde verhouding $J^- : CNS^-$ na, zoodat hier eveneens een bepaalde hoeveelheid J^- door CNS^- zal worden vervangen. De J-ionenconcentratie in de oplossing zal, wanneer evenwicht is ingetreden, grooter zijn geworden.

Bij de adsorptieverdringing van erythrosinaat door J^- , Br^- , CNS^- en Cl^- heeft Weir¹⁾ een bepaalde volgorde waargenomen van de sterkte, waarmee deze ionen verdringend werken. De volgorde is volgens Verwey afhankelijk van de verdeelingscoëfficiënt van de verdringende ionen over water-AgJ, dus afhankelijk van het passen van de ionen in het ruimterooster.

Wanneer de voorstelling van de dubbellaag, zooals die door Verwey en Kruyt voor AgJ is ontwikkeld, ook voor andere solen geldt (en voor polair opgebouwde kristalletjes kunnen we aannemen, dat het zoo is), dan worden verschillende gevallen, die we genoemd hebben (I, blz. 10—12 en verder blz. 16) veel begrijpelijker, terwijl de uitzonderingen op de peptisatieregels van Kruyt en van der Willigen, zooals de peptisatie van AgJ door $K_3Fe(CN)_6$, alsmede het op blz. 36 beschreven onderzoek

¹⁾ l. c.

over peptisatie van $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_{1/2}$ en $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_{1/2}$ met KCN, geheel binnen het kader van deze voorstelling vallen. Alvorens dit nader uiteen te zetten, moeten we eerst even wijzen op de derde soort adsorptie, die Verwey de zuivere adsorptie noemt.

Naast de „adsorptie” van potentiaalbepalende ionen kunnen ook nog andere ionen geadsorbeerd worden, deze zuivere adsorptie wordt door geheel andere wetten beheerscht dan die van potentiaalbepalende ionen. Voor de laatste hebben we gezien, dat de betrekking geldt: $dx = k d \log c$, terwijl voor de zuivere adsorptie van ionen uit het werk van mej. de Brouckère ¹⁾ de betrekking volgt: $d \log x = k' d \log c$.

Door zuivere adsorptie alleen is peptisatie niet mogelijk, maar wanneer er een zekere hoeveelheid potentiaalbepalende ionen aan het oppervlak aanwezig is, kan de adsorptie van vreemde ionen de stabiliteit van de soldeeltjes beïnvloeden.

Wij herinneren aan de pogingen om HgS-vlokken met $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ te stabiliseeren (Kruyt en van der Willigen), welke mislukten, als niet een hoeveelheid H_2S eerst was toegevoegd. Zoo moet ook de peptisatie van AgJ door $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ beschouwd worden als een gevolg van adsorptie van een kleine hoeveelheid potentiaalbepalende electrolyt (KCN, afkomstig van door hydrolyse gesplitst $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) en van beïnvloeding van de primaire stabiliteit door een autogeen door $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in de vloeistofphase gevormde dubbellaag.

Ook de peptisatie van $\text{Cu}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_{1/2}$ en $\text{Cu}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}_{1/2}$ door KCN wordt thans begrijpelijk. Immers deze complexe verbindingen zullen in een waterige oplossing zoowel als $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$, resp. $\text{Co}(\text{CN})_6^-$ electrode, en als CN-electrode kunnen fungeren, waardoor dus ook door KCN de primaire dubbellaag kan worden gevormd.

In „Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. II” ²⁾ (blz. 142 noot 1) wordt het stabiliteitsverschil tusschen een AgJ-sol met verschillende peptisatoren toegeschreven aan een deeltjesvergroving, afhankelijk van de invloed, die de peptisator heeft op de oplosbaarheid van het AgJ. Hiermee is een verklaring gegeven, die het bezwaar, dat Basinski aanvoert tegen de theorie door

¹⁾ A. Pinkus en Mlle. L. de Brouckère. J. Chim. physique, **25**, 605 (1928). L. de Brouckère, *ibid.*, **26**, 250 (1929).

²⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt. Z. physik. Chem. **167**, 137 (1933).

Kruyt en van der Willigen gegeven over de peptisatie van AgJ door $K_3Fe(CN)_6$, opheft.

Uit de adsorptiebepalingen van ionen met zeer uiteenlopende eigenschappen aan een gedialyseerd AgJ-sol blijkt, dat de adsorptiemetingen van Fajans, Hahn en hun medewerkers, in hoofdzaak neerkomen op het bepalen van de uitwisseling van tegenionen, zoodat de geldigheid van de adsorptieregels, daaruit afgeleid, voor zuivere adsorptie geenszins is bewezen.

Dat onze pogingen om een positief AgJ-sol te maken door peptisatie met verschillende in hoofdstuk VII genoemde zouten mislukten, is thans niet te verwonderen. Alleen de proeven met $LiNO_3$ moeten nog even worden besproken, we zouden immers verwachten, dat het AgJ hiermede wel gepeptiseerd zou worden, daar Li^+ een potentiaalbepalend ion is. Het Li-ion zal zich over de beide fasen verdeelen, maar de omstandigheden liggen hier eenigszins anders dan bij het geval: AgJ met het CNS-ion. Het AgJ en het LiJ zijn wel isomorf, maar het LiJ is goed oplosbaar, zoodat de Li-ionen, die zich over het AgJ-rooster zullen kunnen verdeelen, door de hydratatiekrachten van het water sterk zullen worden tegengehouden.

Door Kruyt en van der Willigen¹⁾ is door middel van kataforesemetingen de asymmetrische ligging van het ladingsnulpunt bij een AgJ-sol aangetoond. Verwey en Kruyt²⁾ bepalen de hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen bij een sterk gedialyseerd AgJ-sol door de concentratie aan tegenionen te meten en met behulp van de betrekking, die zij gevonden hebben voor de adsorptie van potentiaalbepalende ionen, $dx = k d \log c$, kunnen zij berekenen, dat het ladingsnulpunt moet liggen bij ongeveer $C_j = 10^{-6}$.

Deze asymmetrische ligging van het ladingsnulpunt bij AgJ geeft ons een nieuw gezichtspunt voor de mogelijke verklaring van het gedrag van het in hoofdstuk VIII beschreven zilverpara-joodbenzoesol. Hier doet zich immers het verschijnsel voor, dat bij aequivalente hoeveelheden $AgNO_3$ en p.joodbenzoesure natrium een sol gevormd wordt, dat eerst bij een $C_{Ag} = 10^{-4}$ uitvlokt.

We moeten hier dus rekening houden met de mogelijkheid, dat

¹⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen. Z. physik. Chem. **139**, 53 (1928).

²⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt. Z. physik. Chem. **167**, 149 (1933).

het ladingsnulpunt bij dit sol zoover naar de positieve kant ligt, dat bij het equivalentiepunt voldoende lading aanwezig is om het sol te stabiliseeren, niettegenstaande de aanwezigheid van een hoeveelheid NaNO_3 , welke bij de vorming van het sol ontstaan is.

In hoeverre bij de metaalhydroxyde-solen de door hydrolyse vrijgekomen H-ionen ¹⁾, dan wel de door chemische omzetting ontstane eigen ionen, de dubbellaag opbouwen, is zonder nader onderzoek niet te zeggen, maar ook in deze gevallen is het ontstaan van de dubbellaag in analogie met de beschreven verschijnselen, ook zonder het aannemen van een fantastische verbinding, begrijpelijk, daar in dit geval zoowel H-ionen als Fe-ionen potentiaalbepalend zijn.

¹⁾ E. J. W. Verwey. Diss. Utrecht (1934), blz. 56.

INHOUD

	Bladz.
HOOFDSTUK I	
Historisch overzicht	9
HOOFDSTUK II	
Methodiek	21
HOOFDSTUK III	
De gebruikte stoffen	24
HOOFDSTUK IV	
De complexe verbindingen	27
Metingen	28
HOOFDSTUK V	
Het AgJ-sol	46
Peptisatie met organische verbindingen	49
HOOFDSTUK VI	
Peptisatie van HgS, Ag ₂ S, HgSe, Ag ₂ Se	57
HOOFDSTUK VII	
Positief geladen solen	62
Metaalhydroxyde-solen	63
HOOFDSTUK VIII	
Het zilverparajoodbenzoaat-sol	68
HOOFDSTUK IX	
Theoretisch gedeelte	70

STELLINGEN.

I.

Het is zeer onwaarschijnlijk, dat de dubbellaag bij metaalhydroxyde-solen, die gepeptiseerd zijn door hydrolyseerende zouten, uit ionen van de als peptisator toegevoegde electrolyt is opgebouwd.

II.

De uitvlokking van AgJ bij menging van aequivalente hoeveelheden AgNO₃- en KJ-oplossingen in concentraties van 20 millimolen per L moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van KNO₃, dat bij de reactie is ontstaan.

H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen. *Z. physik. Chem.* **139**, 53 (1928).

III.

Het optreden van stereoisomerie bij de verbinding Fe(Py)₄(CNS)₂ is door Spacu niet bewezen.

G. Spacu. *Ann. Scient. de l'Univers. de Jassy* **8**, 175 (1914).

Z. anorg. Chem. **216**, 165 (1933).

A. Rosenheim. *Z. anorg. Chem.* **216**, 173 (1933).

W. Hieber en E. Levy. *Z. Elektrochem.* **39**, 25 (1933).

IV.

Het ontstaan van de verschillende eindproducten bij de inwerking van diazomethaan op een zuurchloride kan alleen verklaard worden wanneer aangenomen wordt, dat primair een gechloreerd dihydrofurodiazol gevormd wordt.

M. Nierenstein. *J. Am. Chem. Soc.* 1504 (1930).

F. Arndt en H. Scholz. *Ber.* **66**, 1012 (1933).

V.

De viscositeitsmetingen van Banerji en Ghosh aan ijzerphosphaat-solen zijn aan bedenkingen onderhevig. Hun opvattingen betreffende de invloed van een electrolyt op de viscositeit van een lyophiel sol zijn niet juist.

S. N. Banerji en S. Ghosh. *Kolloid. Z.* **65**, 37 (1933).

VI.

Het verschijnsel der allotropie of polymorfie blijft nog altijd een struikelblok voor de kristalchemie. Het is geenszins in het schema van dit vak ingelijfd door er het woord morfotropie voor in de plaats te stellen.

VII.

Het bestaan van andere hydraten van koperchloride tusschen 0 en 100° C. dan het $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is zeer onwaarschijnlijk.

E. Boye. *Z. anorg. Chem.* **215**, 75 (1933).

H. Benrath. *Z. anorg. Chem.* **216**, 207 (1933).

VIII.

Bij de potentiometrische titratie van zilverzouten verdienen de zilver/zilverhalogenide-electroden de voorkeur boven de zilver-electrode. Ook als normaalelectrode kunnen zij in vele gevallen de calomelelectrode met voordeel vervangen.

W. Hiltner. *Z. anal. Chem.* **95**, 37 (1933).

IX.

Het is gewenscht, dat het onderwijs in de propaedeutische chemie voor Medici gewijzigd wordt.

Diss.

1