



Dubbellaag en stabiliteit van lyophobe kolloïeden

<https://hdl.handle.net/1874/319692>

Dubbellaag en stabiliteit van lyophobe kolloïeden

E. J. W. Verwey

BIBLIOTHEEK DER
Rijksuniversiteit
Delft

u.

A. qu.
192

A. 4. 192, 1934.

Dubbellaag en stabiliteit van lyophobe kolloïden

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2451 093 9

Dubbellaag en stabiliteit van lyophobe kolloïeden

Proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor in de
wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht,
op gezag van de rector-magnificus dr. C. W. Star Busmann,
hoogleraar in de Faculteit der Rechtsgeleerdheid, volgens
besluit van de Senaat der Universiteit tegen de bedenkingen
van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te verdedigen
op Maandag 12 Maart 1934, des namiddags te 4 uur

door

Evert Johannes Willem Verwey

geboren te Amsterdam

M. de Waal — 1934 — Groningen

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan de nagedachtenis
van mijn Vader

De gelegenheid, mij door het gebruik geboden, benut ik gaarne, om allen te danken, die bijdroegen tot mijn universitaire vorming.

Allereerst wend ik mij tot U hoogleraren en docenten in de faculteit der Wis- en Natuurkunde te Amsterdam. Ik zal het nooit betreuren, dat ik mijn studie in de scheikunde aan de Amsterdamse Universiteit begon. In het bijzonder herinner ik mij daarbij Uw onderwijs, hooggeleerde SMITS, hooggeleerde VAN DER WAALS, hooggeleerde WIBAUT en zeergeleerde BIJVOET. Gij, hooggeleerde ATEN, hebt mijn belangstelling gewekt voor de vraagstukken der elektrolytische dubbellaag; voor uw onderricht en voor alles wat ik in Uw laboratorium van U leerde ben ik U zeer erkentelijk. Zeergeleerde BUCHNER, met groot genoegen denk ik terug aan de leerzame jaren van mijn assistentschap. In Uw laboratorium en op Uw kolloquium kwam ik in nauwer contact met de kolloïedchemie, en werd de grondslag voor dit proefschrift gelegd.

Hooggeleerde JAEGER, dat Gij mij, als Uw assistent, in de gelegenheid stelde, te Groningen in de lijn van mijn belangstelling te blijven doorwerken, heb ik op zeer hoge prijs gesteld. Grote dank breng ik U voor de onbekrompen wijze, waarop Gij mij van de nodige hulpmiddelen voor onderzoek voorzag, en de grote mate van vrijheid die Ge mij in mijn werk liet. U, zeergeleerde LIFSCHITZ, ben ik zeer dankbaar voor Uw veelvuldige en waardevolle raadgevingen, en Uw voortdurende kritiese belangstelling.

Hooggeleerde KRUYT, hooggeschatte promotor, ondanks het groter worden van de afstand tussen Utrecht en mij heb ik mij steeds meer deel gevoeld van de „Utrechtse School”. De geest van gemeenschappelijke werkzaamheid van Uw laboratorium, die ik vooral op Uw belangwekkend kolloquium leerde kennen, deed mij levendig betreuren, dat ik daarin niet vaker opgenomen kon zijn, maar de bezwaren die uiteraard aan een beperkte mogelijkheid van persoonlijk contact verbonden zijn hebt U zoveel mogelijk ondervangen in de vele en vaak langdurige besprekingen die ik met U mocht hebben. Ik verzeker U dat ik de krachtige steun, die ik bij de onderzoekingen met het zilverjodide-sol en bij het schrijven van dit proefschrift van U ondervond, ten zeerste gewaardeerd heb.

Hooggeleerde KOLTHOFF, het heeft mij zeer verheugd, dat mijn werk mij in contact heeft gebracht met U, en met Uw onderzoekingen op het grensgebied van kolloïedchemie en analytische chemie. Ik dank U voor de hartelijke gastvrijheid, in Uw laboratorium genoten, en voor Uw levendige belangstelling. Ook hier uit ik mijn dank aan de NEDERLANDS-AMERIKAANSE FUNDATIE, die mij, door het verleenen van een stipendium, in staat stelde enige tijd te Minneapolis te werken.

Ten slotte dank ik mijn vrienden, Dr. CH. ROSENBLUM (Minneapolis), en Dr. JOH. HOEKSTRA (Delft), voor vele besprekingen.

Inhoud.

	Blz.
Inleiding	1
Hoofdstuk I. — De dubbellaag.	
§ 1. De wording van de dubbellaag	4
§ 2. De invloed van elektrolyten op de dubbellaag	8
§ 3. Verschillende soorten van „adsorptie”	12
§ 4. „Adsorptie” van potentiaalbepalend elektrolyt	15
§ 5. Adsorptie van elektrolyten	17
§ 6. Uitwisseling van tegenionen	23
§ 7. Het ladingsnulpunt	34
§ 8. De topografie van de dubbellaag	38
Hoofdstuk II. — Dubbellaag en stabiliteit.	
§ 1. De stabiliteit van een lyophoob sol	49
§ 2. Primaire stabiliteit (peptisatie)	54
§ 3. Samenhang tussen NERNST-potentiaalsprong en elektrokinetische potentiaal	62
§ 4. Sekundaire stabiliteit; theorie van FREUNDLICH	72
§ 5. Onderzoekingen met het zilverjodide-sol	84
§ 6. Tegenionenuitwisseling en kolloïedchemies gedrag	89
§ 7. Zuivere elektrolytadsorptie en kolloïedchemies gedrag	93
Summary	99

Inleiding.

Vooraf door FREUNDLICH¹⁾ is de beslissende betekenis van de grensvlakverschijnselen voor de kolloïedchemie in het licht gesteld. Verschillende onderzoekers²⁾ hebben weliswaar getracht de kolloïedchemie van fazen-theoreties standpunt te behandelen. Tot het wezen van de verschillende typiese eigenschappen van de kolloïeden geraakt men echter pas door een nader onderzoek van de, hier kwantitatief zo sterk ontwikkelde, *grenslaag* tussen gedispergeerde stof en sol-medium.

Twee groepen van grensvlakverschijnselen zijn voor de eigenschappen van de kolloïeden van belang: 1) de wisselwerking tussen het deeltjesoppervlak en de molekulen van het dispersie middel; en 2) de ordening van in het systeem aanwezige ionen in de grenslaag. Voor *lyophobe* kolloïeden zijn de krachten van de eerste soort voor een verklaring van het kolloïedchemies gedrag (in het bijzonder hun stabiliteit) in eerste instantie te verwaarlozen (KRUYT).

Algemeen wordt aangenomen, dat de eigenschappen van deze groep van kolloïeden, in het bijzonder de elektrische eigenschappen, die hun deeltjes vertonen, hun oorsprong vinden in de elektrolytische *dubbellaag* welke de deeltjes omhult.

De voorstelling, welke men zich in de kolloïedchemie gevormd heeft over de wijze, waarop de toestand in de dubbellaag de eigenschappen van een kolloïed bepaalt, is echter nog verre van bevredigend. De verschillende vraagstukken, waarvoor men zich bij de lyophobe kolloïeden gesteld ziet, kunnen in de volgende punten worden samengevat³⁾.

¹⁾ H. FREUNDLICH, „Kapillarchemie“.

²⁾ P. PAWLOW, E. H. BUCHNER, W. P. A. JONKER, e.a.; zie E. H. BUCHNER, J. ALEXANDERS Colloid Chemistry, I, 126 (1926).

³⁾ Voor een uitvoeriger overzicht van „de problemen van de hedendaagse kolloïedchemie“ zij verwezen naar verschillende recente samenvattingen van die aard. In de eerste plaats: H. R. KRUYT, Chem. Weekbl. 27, 36, 54, 101, 114, 176, 241 (1930). Voorts verschillende artikelen in J. ALEXANDERS Colloid Chemistry I vooral dat van L. MICHAELIS, S. 471—507.

a. Het is niet duidelijk, waardoor en hoe de dubbellaag tot stand komt en door welke wetten de vorming van de dubbellaag wordt beheerst. Sommige onderzoekers spreken van een elektrolytische dissociatie van „randmolekulen” of nemen de vorming van bepaalde, meest complexe, ionen in het oppervlak van de deeltjes aan, ter verklaring van de lading van de deeltjes („chemiese theoriën”). Andere onderzoekers veronderstellen, dat de dubbellaag tot stand komt door „specifieke adsorptie” van een bepaald ion (dikwijls het *OH*-ion). Beide opvattingen zijn onbevredigend: zij geven slechts een analogie met meer vertrouwde verschijnselen en blijven van zuiver kwalitatieve aard; zij zijn hoogstens een middel om de verschijnselen te beschrijven.

b. Een tweede moeilijkheid is gelegen in de gekompliceerde structuur van de dubbellaag. In het bijzonder is onze kennis onvoldoende over de afhankelijkheid van de voor het kolloïedchemies gedrag beslissende „elektrokinetische potentiaal” (ζ -potentiaal) van de totale potentiaalsprong van de dubbellaag (Nernst-potentiaal). Dit vindt o.a. zijn oorzaak in de omstandigheid, dat deze laatste grootheid voor kolloïeden in het algemeen volkomen onbekend is. Het is daardoor niet mogelijk voor een bepaald sol van bepaalde samenstelling ook maar bij benadering de waarde van deze ζ -potentiaal te voorspellen.

c. Het is ten slotte nog niet gelukt, een alles-omvattende theorie te geven voor de *variatiën* van de ζ -potentiaal, wanneer bv. de elektrolytkoncentratie wordt gewijzigd of een bepaald elektrolyt wordt toegevoegd. M.a.w.: een bevredigende theorie der stabiliteit tegenover elektrolyten ontbreekt. De vlokkingstheorie van FREUNDLICH (ontlading door adsorptie) is in het algemeen onjuist gebleken en kan hoogstens voor een enkel grensgeval gehandhaafd worden. De theorie van de diffuse dubbellaag (GOUY), voor het bijzondere geval van deeltjes van kolloïdale grootte-orde vooral uitgewerkt door HANS MÜLLER, is een betere benadering van de werkelijkheid, maar voor vele gevallen te simplistisch. Tussen de oude en de nieuwe opvattingen ontbreekt alle synthese; in de kolloïedchemiese handboeken en in het kolloïedchemiese onderzoek van de laatste tijd overheersen nog steeds de verouderde opvattingen, of wel, zooals bv. in de werken van PAULI—VALKÓ en FREUNDLICH—BIKERMANN, worden beide naast en door elkaar gebruikt.

Uit deze opsomming blijkt dus, dat zowel de theorie der peptisatie (punten *a* en *b*) als die der vlokking (*c*) vele onvolmaaktheden

bevatten, en dat in het bijzonder een verdere ontwikkeling daarvan afstuit op een onvoldoende kennis van de toestand in de dubbellaag.

Op grond van onderzoekingen aan het zilverjodide-sol¹⁾ blijkt het nu mogelijk, in verschillende boven aangeroerde vraagpunten een beter inzicht te verkrijgen. In dit onderzoek, dat oorspronkelijk was opgezet om meer materiaal te verwerven over de hoeveelheden elektrolyt welke door de soldeeltjes bij de vlokking worden opgenomen, en daardoor het falen van de vlokkingstheorie van FREUNDLICH beter te kunnen verklaren, werden ook de eigenschappen van de dubbellaag bestudeerd. Hiervoor blijkt nu, ten aanzien van de sub *a* en *b* genoemde punten, een door KRUYT en VAN DER WILLIGEN uitgesproken gedachte voor nadere uitwerking vatbaar: de veronderstelling, namelijk, dat de opbouw der eerste dubbellaag en dus de peptisatie van lyophobe kolloïden bewerkstelligd wordt door roosterkrachten²⁾. Wat het onder *c* genoemde vraagstuk van de ζ -potentiaal en de vlokking betreft, gaven deze onderzoekingen een ander inzicht over de verschijnselen, die de oude vlokkingstheorie schenen te ondersteunen, en zij zullen ons in staat stellen de oude en nieuwe opvattingen tezamen te verbinden tot een sluitend geheel.

Mitsdien worden in het volgende enige theoretiese beschouwingen over de dubbellaag vooropgesteld, waarbij in het bijzonder bestaande opvattingen over „adsorptie” krities worden besproken, en het materiaal wordt geordend. In het daarop volgende hoofdstuk worden dan, met gebruikmaking van de in het eerste hoofdstuk aangegeven richtlijnen, de theorie der peptisatie en der vlokking, (de theorie der stabiliteit van lyophobe kolloïden in de ruimste zin dus) nader ontwikkeld.

¹⁾ E. J. W. VERWEY, Proc. Acad. Sc. Amsterdam 36, 225 (Febr. 1933) (1). E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, Z. physikal. Ch. (A) 167, 137, 149, 312 (1934) „Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloïden,” II, III en IV; in het vervolg geciteerd als (2), (3) en (4).

²⁾ H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Chem. (A) 139, 53 (1928), „Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloïden” I.

I. De dubbellaag.

§ 1. De wording van de dubbellaag.

Indien twee elektrolyties geleidende fazen, welke een of meer ionen gemeenschappelijk bevatten of bevatten kunnen, met elkander in contact worden gebracht, dan openbaart zich voor elke ionsoort het streven, zich in een bepaalde verhouding („verdelingskonstante”, NERNST, VAN LAAR) over de beide fazen te verdelen. In het algemeen wordt door het plaatsgrijpend ionen-transport de elektroneutraliteit verstoord, en wel in de grenslaag; uni-polair ionentransport heeft dientengevolge slechts plaats, totdat het daardoor opgeroepen potentiaalverschil verder transport verhindert.

Bezitten de fazen twee ionen gemeenschappelijk, dan is een veelvuldig voorkomend geval, dat in de ene fase de concentraties van elk ion, in de andere het produkt van deze concentraties is vastgelegd. Hieronder vallen: alle stoffen, welke in staat zijn water in zich op te nemen, in contact met water of een waterige oplossing (bekende toepassing: de glas-elektrode); voorts: een vaste elektrolyt in aanraking met zijn verzadigde oplossing in een dissociërende vloeistof; enz.

Wij brengen bv. een schoon oppervlak van vast AgJ in contact met een, tevoren aan AgJ verzadigde, elektrolyt-oplossing; de jodide-ionen concentratie zij hiervan zo groot gekozen (aan de oplossing is bv. KJ toegevoegd, zodat $c_{J^-} \gg c_{Ag^+}$), dat J^- -ionen van de oplossing overgaan naar het AgJ , en dus ook iets Ag^+ -ionen door het AgJ -rooster worden afgestaan. Als evenwicht is bereikt, is een elektrolytische dubbellaag gevormd, waarvan het binnenbelegsel gevormd wordt door de in overmaat op het oppervlak aanwezige J^- -ionen; de buitenlaag is een vloeistoflading, geleverd door een equivalente hoeveelheid positieve ionen (K^+ , Ag^+), die in de onmiddellike omgeving van het negatief geladen roosteroppervlak in overmaat aanwezig zijn. Is nu $c_{J^-} \gg c_{Ag^+}$, dan is het ionentransport prakties geheel een overgang van J^- naar de AgJ -fase; is bovendien c_{J^-} klein, dan is de positieve vloeistof-lading van de dubbellaag slechts voor een klein gedeelte een gevolg van concentratie-vermindering van de negatieve ionen, en hoofdzakelijk een

koncentratie-vermeerdering van de positieve ionen (K^+ -ionen) ter plaatse, en heeft dus een concentratie-vermindering aan K^+ in de rest van de oplossing plaats, die korrespondeert met de hoeveelheid J , die van de oplossing naar het AgJ is overgegaan. Onder deze voorwaarden wordt dus een aan het ionen-transport en aan de lading van de dubbellaag equivalente hoeveelheid KJ „geadsorbeerd”.

Op overeenkomstige wijze komt voor het geval van vast AgJ in een $AgNO_3$ -oplossing een positieve wandlading tot stand, waarvoor dan $AgNO_3$ aan de oplossing wordt onttrokken.

Voor één bepaalde waarde van c_{Ag^+} resp. c_{J^-} is reeds zonder eenzijdig ionen-transport evenwicht aanwezig, en wordt door AgJ noch KJ , noch $AgNO_3$ opgenomen (*ladingsnulpunt*).

De potentiaalsprong AgJ /oplossing, welke zich aldus instelt, hangt met de lading nauw samen; echter *niet* zo (zoals in de literatuur nog dikwijls verondersteld wordt), dat in het ladingsnulpunt de potentiaalsprong nul is: in het algemeen is hier nog een potentiaalverschil aanwezig. In de eerste plaats veroorzaakt de oriëntatie van de watermolekulen (dipolen) in de grenslaag en de wederzijdse influentie van het AgJ -rooster en deze molekulen nog een zekere potentiaalsprong (door LANGE χ -potentiaal genoemd). Zijn nog andere molekulen aanwezig dan worden deze eveneens (positief of negatief) geadsorbeerd, in de grenslaag gepolariseerd, en (of) geörienteerd, aldus tot een groter of kleiner potentiaalverschil bijdragend. Ten slotte kan ook in het ladingsnulpunt nog een uit vrije ladingen opgebouwde dubbellaag aanwezig zijn, waarvan beide lagen in de vloeistof vallen: een ordening van positieve en negatieve ionen onder invloed van de krachten in de grenslaag.

De *totale* potentiaalsprong hangt alleen af van de Ag^+ (en dus J^-) concentratie van de oplossing; in het algemeen is voor een systeem als hier beschouwd ¹⁾:

$$E = \varepsilon + \frac{RT}{nF} \ln c_+ = \varepsilon' - \frac{RT}{nF} \ln c_- \quad \dots \quad (1)$$

¹⁾ Is μ_1 de thermodynamische potentiaal van een gemeenschappelijk ion in de ene fase, $\mu_2 = \mu'_2 + RT \ln c$ die van het ion in de andere fase (verdunde oplossing), E_1 en E_2 de potentiaal in die fazen, dan is (m in molen):

$$\mu_1 dm + E_1 de = \mu_2 dm + E_2 de,$$

of daar $\frac{de}{dm} = nF$, is:

$$E_1 - E_2 = E = \frac{\mu'_2 - \mu_1}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln c.$$

waarin, wegens de gelijkheid $c_+ \cdot c_- = f(T)$, tussen de konstanten ε en ε' nog een betrekking bestaat.

De potentiaalsprong AgJ /oplossing varieert dus op dezelfde wijze met de Ag^+ -concentratie in de oplossing als de potentiaalsprong zilver/oplossing; evenzo verandert de potentiaal van een glaselektrode op dezelfde wijze met de H^+ -concentratie als de potentiaal van de waterstofelektrode¹⁾.

We beperken ons nu tot een eenvoudig geval; we veronderstellen voorlopig, dat op de ionen in de grenslaag geen specifieke krachten werken, terwijl wij voorts willen aannemen, dat de boven genoemde χ -potentiaalsprong in eerste instantie onafhankelijk van de totale potentiaalsprong en van de elektrolyt-concentratie in de oplossing is²⁾. In dit ideale geval komen de variaties in E geheel tot stand door een ladingstransport door de grenslaag, door een ladingsverandering van de elektrolytische dubbellaag. De hoeveelheid te transporteren lading per cm^2 de , voor een verandering van de potentiaalsprong dE , definieert de capaciteit van de (als condensator op te vatten) dubbellaag: $C = \frac{de}{dE}$. De, onder bepaalde voorwaarden met het ladingstransport equivalente adsorptie per cm^2 van Ag^+ resp. J^- (x resp. x') wordt dan gegeven door (E_0 = potentiaalsprong in het ladingsnulpunt):

$$x = \frac{e}{F} = \frac{C(E - E_0)}{F} = \frac{C(\varepsilon - E_0)}{F} + \frac{CRT}{nF^2} \ln c_{Ag^+},$$

$$x' = -\frac{e'}{F} = -\frac{C'(E - E_0)}{F} = -\frac{C'(\varepsilon' - E_0)}{F} + \frac{C'RT}{nF^2} \ln c_{J^-}.$$

¹⁾ J. J. VAN LAAR, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie (1907). F. HABER en BEUTNER, Ann. der Physik (4) 26, 947 (1908); F. HABER en KLEMENSIEWICZ, Z. physikal. Chem. 67, 385 (1909).

²⁾ Door E. LANGE en medewerkers (bv. E. LANGE en K. P. MISCENKO, Z. physikal. Chem. (A) 149, 1—42 (1930)) is in de laatste tijd zeer uitvoerig betoogd, dat deze χ -potentialen niet slechts kwantitatief belangrijk kunnen zijn, maar ook door hun variabiliteit niet te verwaarlozen complicaties in grensvlak-problemen veroorzaken. Volgens metingen van J. GUYOT (Ann. de Physique (10) 2, 506 (1924)) is evenwel de variatie van χ met $\log c$, voor bv. het systeem Ag in contact met een oplossing van een zilverzout, te verwaarlozen (vgl. ook M. ANDAUER en E. LANGE, Z. physikal. Chem. (A) 156, 241 (1931)). Volgens latere metingen van ANDAUER en LANGE (ibid. 166, 219 (1933)) zou deze grootheid ongeveer 0.01 volt bedragen, dus slechts een zesde gedeelte van de variatie van E met $\log c$, maar deze metingen zijn niet zeer overtuigend. Onze bovenstaande veronderstelling is dus wel gerechtvaardigd.

Voor $T =$ konstant kan men dus schrijven:

$$x = CK_1 + CK_2 \log c_{Ag^+} \quad \text{en} \quad x' = C'K_1' + C'K_2 \log c_{J^-} \quad \dots \quad (2)$$

waarin K_2 (18° C.) $= 6.0 \cdot 10^{-7}$, en K_1 en K_1' konstanten zijn, waarin de ligging van het ladingsnulpunt tot uitdrukking komt; deze zijn nog onderling afhankelijk volgens:

$$K_1' = -K_1 - K_2 \log \pi_{AgJ} \quad (\pi_{AgJ} = \text{oplosbaarheidsprodukt}).$$

De adsorptie van $AgNO_3$ of KJ door AgJ hangt dus op eigenaardige wijze samen met de vorming van de dubbellaag en het instellen van de potentiaalsprong; m.a.w. deze adsorptie van *potentiaalbepalende elektrolyten* wordt bepaald door de capaciteit van de dubbellaag; is deze capaciteit onafhankelijk van de potentiaal-sprong, dan is $x = k_1 + k_2 \log c$, of $\frac{dx}{d \log c} =$ konstant. (De hier gegeven vergelijkingen gelden, mits slechts de gestelde voorwaarden vervuld zijn, onveranderd voor de (positieve of negatieve) „adsorptie” van bv. Ag^+ door Ag).

De capaciteit van de dubbellaag wordt bepaald door de bouw van de dubbellaag; over de verdeling van de lading aan de zijde van de oplossing bestaan de bekende kinetische beschouwingen van GOUY¹⁾, CHAPMAN²⁾, HERZFELD³⁾, DEBIJE—HÜCKEL⁴⁾ (theorie van de „diffuse” dubbellaag), waarin o.a. de gemiddelde afstand van de vloeistoflading wordt berekend; wordt dan de lading op het oppervlak als liggend in één vlak gedacht⁵⁾, dan kan men met behulp van de diffuse dubbellaag-theorie de capaciteit van de dubbellaag gemakkelijk berekenen. Door O. STERN⁶⁾ is er op gewezen, dat volgens de theorie van GOUY vaak een groot deel van de vloeistoflading binnen een afstand van 10^{-8} cm van de wandlading zou vallen, en deze theorie dus gekorrigeerd dient te worden voor de afmetingen van de ionen. Hiervan uitgaande, leidt STERN af, dat de warmtebeweging slechts een deel van de tegen-

1) G. GOUY, J. de Physique (4) 9, 457 (1910). Ann. de Physique (9) 7, 129 (1917).

2) D. L. CHAPMAN, Phil. Mag. (6) 25, 475 (1913).

3) K. F. HERZFELD, Physik. Z. 21, 28, 61 (1920).

4) P. DEBIJE en E. HÜCKEL, Physik. Z. 24, 185, 305 (1923). *ibid.* 25, 49, 129 (1917).

5) Ook deze wandlading kan min of meer als diffuus in de andere fase uitlopend aanwezig zijn; dit geval wordt in II nader onder 't oog gezien.

6) O. STERN, Z. Elektrochemie 30, 508 (1924).

gesteld geladen ionen losmaakt van de wand, zodat de vloeistof-laag schematisch onderverdeeld kan worden in een laag van het oppervlak rakende ionen (tezamen met de wandlading vormend een „moleculaire” condensator) en een „diffuse” laag van „vrije” ionen. Met behulp van deze voorstelling kon bewezen worden, dat voor niet te kleine potentiaalsprong en niet te geringe concentraties de capaciteit van de dubbellaag maar weinig zal afwijken van die van een dubbellaag die beantwoordt aan de oude, vooral door PERRIN ingevoerde, simplistische voorstelling van twee elkaar rakende lagen van tegengesteld geladen ionen. Bovendien bleek de concentratie-afhankelijkheid van deze dubbellaag-capaciteit aan kwik nog kleiner te zijn, dan de theorie voorspelde¹⁾. (Zie ook § 8).

Aangezien dus in grote trekken de capaciteit bepaald wordt door de som der betreffende ionstralen $d \left(C = \frac{D}{4\pi d} \right)$ zal de grootte

van de adsorptie van potentiaalbepalend elektrolyt $\frac{d.x}{d \log c} = CK_2$ in de eerste plaats afhangen van de grootte van de dubbellaag opbouwende ionen. Volgens STERN moet men voor D niet de diëlektrische konstante van water, maar die van de ionen nemen; dan zou dus ook hun polariseerbaarheid een grote invloed hebben op de dubbellaag-capaciteit, en dus op de grootte van de adsorptie. Zonder de invloed van de ionen op de DEK van de grenslaag te ontkennen, moeten we deze veronderstelling toch niet geheel juist achten; in 't algemeen is slechts een deel van het oppervlak door ionen bezet, er zijn dus ook nog oplosmiddel molekulen aanwezig, die een deel van de krachtlijnen zullen opslorpen.

§ 2. De invloed van elektrolyten op de dubbellaag.

In het voorgaande hebben we de wijze, waarop de dubbellaag tot stand komt, aan een nadere beschouwing onderworpen. Wij willen tans nagaan, op welke wijze het boven gegeven beeld van het evenwicht in de dubbellaag door de aanwezigheid van elektrolyten wordt gekompliceerd.

Als voorbeeld nemen we weer AgJ , in kontakt met een oplossing

¹⁾ A. FRUMKIN, Erg. der ex. Naturwiss. 7, 249 (1928).

van KJ ; het AgJ zij negatief geladen, dus het binnenbelegsel van de dubbellaag bestaat uit J^- -ionen, de vloeistoflading wordt gevormd doordat in de onmiddellijke omgeving van het oppervlak K^+ -ionen in overmaat aanwezig zijn.

Reeds zonder dat aan dit systeem een of ander elektrolyt wordt toegevoegd, bestaat een mogelijkheid, die in § 1 buiten beschouwing bleef. In het algemeen zullen toch de K^+ en J^- -ionen, onafhankelijk van de elektrostatische attractie-krachten die de wandlading op hen uitoefent, nog specifieke krachten van het AgJ -rooster kunnen ondervinden; d.w.z. zij kunnen nog worden georiënteerd en gescheiden in een richting loodrecht op de grenslaag; deze oriëntatie zal weer in het algemeen gepaard gaan met een concentratieverandering in de grenslaag, met een positieve of negatieve *adsorptie* van het KJ (positief als de concentratie in de grenslaag groter is dan in de oplossing, negatief als zij kleiner is); naast de „adsorptie” van KJ als potentiaalbepalend elektrolyt, nodig voor het opbouwen van de dubbellaag, kan nog (positieve of negatieve) adsorptie plaats grijpen in de vorm van een ophoping van of een verarming aan KJ in de vloeistoflaag van de dubbellaag. Dit geval is feitelijk reeds voorzien in de theorie van STERN, waarin bij de berekening van de verdeling van de beide ionen in de grenslaag, altans in de algemene vergelijkingen, aan de ionen nog een „adsorptie-potentiaal” wordt toegekend.

A fortiori zal dit plaats grijpen, wanneer aan het beschouwde systeem nog een indifferent elektrolyt (dat dus de beide fazen niet gemeenschappelijk kunnen bezitten) wordt toegevoegd.

Een dergelijke *oriëntatie en adsorptie van elektrolyt* in de grenslaag brengt in verschillende opzichten komplikaties. Immers oriëntatie van een ionen-paar betekent het optreden van een potentiaalsprong in de vloeistof; daar de totale potentiaalsprong is vastgelegd door de concentratie van de potentiaalbepalende ionen in oplossing (welke geheel of prakties konstant blijft), en dus ongevoelig is voor de hier bedoelde concentratie-verandering en oriëntatie in de grenslaag, moet dus de potentiaalsprong in het grensvlak met een even groot bedrag afnemen; het verdelings-evenwicht van de potentiaalbepalende ionen over beide fazen wordt daardoor verstoord, en ook het ladingsnulpunt wordt naar een andere waarde van c_j of E verschoven. Voegen we bv. aan het genoemde systeem AgJ /oplossing een elektrolyt A^+B^- toe, dat zodanig in de grenslaag wordt georiënteerd, dat aan de zijde van

de oplossing een dubbellaag ontstaat, waarvan de negatieve kant naar het AgJ -oppervlak is gekeerd, dan moet, opdat de totale potentiaalsprong onveranderd blijve, de negatieve lading op het AgJ -oppervlak verminderen; de adsorptie van B^- moet dus gepaard gaan met een afgifte van J^- door het AgJ . (Dit mag echter niet beschouwd worden als een gewone vervanging van J^- door B^- , omdat, zoals we nog nader zullen uitwerken, de adsorptie van B^- en de „adsorptie” van J^- onvergelykbare processen met eigen wetmatigheid zijn). Maken we, anderzijds, de J^- concentratie zo klein, dat het ladingsnulpunt van AgJ is bereikt (dus $E = E_0$), dan wordt door toevoeging van het elektrolyt ABJ^- in de oplossing gestuurd en Ag^+ daaruit opgenomen, en het AgJ positief geladen; wij moeten dus de c_{J^-} in oplossing verhogen, en E negatiever maken, om opnieuw het ladingsnulpunt te bereiken (E_0'); *het ladingsnulpunt is dus verschoven over een afstand gelijk aan de potentiaalsprong die het indifferent elektrolyt in het ladingsnulpunt veroorzaakt: $E_0' - E_0$* (waarbij elke verschuiving van -58 mV. een 10 maal zo grote c_{J^-} betekent).

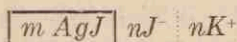
Een ordening van elektrolyt aan de vloeistof-zijde van de dubbellaag beïnvloedt dus de lading van de binnenlaag. Omgekeerd echter valt te verwachten, dat deze lading op het oppervlak een grote invloed moet hebben op de mate van deze oriëntatie; is de lading op het oppervlak negatief, dan is hierdoor de concentratie van anionen in de vloeistoflaag kleiner dan die van de kationen, en dikwijls prakties nul, waardoor de mogelijkheid van een oriëntatie van A^+B^- in boven gebruikte zin beperkt is; omgekeerd zal een vergroting van de B^- concentratie in de vloeistoflaag bevorderd worden, wanneer de anionen reeds elektrostaties, ten gevolge van een positieve wandlading, aldaar in overmaat aanwezig zijn.

Het beeld, dat wij ons van de dubbellaag moeten vormen, wordt in deze gevallen dus niet eenvoudig; in het geval, dat wij het laatst beschouwden, kan de dubbellaag een *tripellaag* worden: een positieve wandlading, een negatieve vloeistoflading die de wandlading in grootte overtreft, en daarna een resterende positieve lading diffuus in de vloeistof uitlopend. Een kwantitatieve uitwerking van de theorie van de dubbellaag, voor het geval behalve potentiaalbepalend elektrolyt nog andere ionen aanwezig zijn, zou wellicht te geven zijn door de theorie van STERN hiervoor uit te breiden. Een interessante benaderingspoging is gedaan door

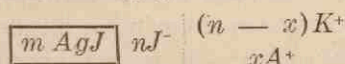
JANSSEN¹⁾, voor het bijzondere geval van de glaselektrode; hij neemt daarbij in 't glas alleen de kationen als beweeglijk aan, en gebruikt voor de vloeistoflading de theorie van GOUY. (Zie verder II, § 7).

Een vraagstuk, dat zich hierbij eveneens doet gelden, is de *verhouding, waarin de verschillende ionen van eenzelfde ladings-teken in de vloeistoflaag voorkomen.*

Er is namelijk nog een tweede mogelijkheid van wisselwerking tussen een reeds aanwezige dubbellaag en een elektrolyt dat wordt toegevoegd. Beschouwen we weer het systeem: negatief geladen AgJ /oplossing, dat we als volgt zouden kunnen formuleren:



en voegen we hieraan een elektrolyt AB toe, dan zullen, onafhankelijk van een mogelijke oriëntatie of adsorptie hiervan, de A^+ -ionen bij hun verdeling over de hele vloeistof ook doordringen in dat deel van de vloeistof, waar de positieve vloeistoflading heerst tengevolge van de ophoping van K^+ -ionen aldaar; deze A^+ -ionen zullen dus daar aan een deel van de K^+ -ionen gelegenheid geven zich over de hele vloeistof te verspreiden, terwijl de A^+ -ionen hun functie van daar een positieve ruimtelading te vormen overnemen. De eindtoestand wordt weergegeven door:



Ook deze wisselwerking manifesteert zich als een „adsorptie” van het A^+ -ion, echter zonder dat de elektrolytkoncentratie in de grenslaag verandert. Deze „adsorptie” is daardoor van veel minder ingrijpende aard voor de dubbellaag dan het straks beschouwde geval. Doordat zij geen concentratieverandering, maar slechts een verandering van bouwstenen van de dubbellaag is, en dus ook geen nieuwe ordening van ionen in de grenslaag en geen nieuwe potentiaalsprong veroorzaakt, wordt het verdelingsevenwicht van potentiaalbepalend elektrolyt in de dubbellaag niet verstoord²⁾.

¹⁾ L. W. JANSSEN, Diss. Utrecht (1933).

²⁾ Hoogstens is er een sekundaire beïnvloeding van dit „adsorptie”-evenwicht van J^- , doordat verandering van bouwstenen van de dubbellaag de capaciteit hiervan iets kan veranderen. Dergelijke sekundaire veranderingen, die evenzeer door concentratie-veranderingen in de grenslaag optreden, willen wij echter buiten beschouwing laten.

Ten einde verwarring te voorkomen, zullen wij dit laatste verschijnsel niet een „adsorptie” blijven noemen. Aansluitend bij de terminologie van PAULI zullen we slechts spreken van *uitwisseling van tegen-ionen*.

§ 3. Verschillende soorten van „adsorptie”.

Wij hebben dus nu drie groepen van verschijnselen beschouwd, die elk met meer of minder recht als een adsorptie konden worden opgevat, en die dan ook in het algemeen in de literatuur zonder onderscheiding onder die naam worden samengevat.

Het is niet mogelijk een juist inzicht te verkrijgen in de ogenschijnlijk zo gekompliceerde materie van dubbellaag en elektrolyt-adsorptie, wanneer hier geen scherpe onderscheiding wordt gemaakt.

Wij zagen in § 1, dat voor de „adsorptie” van potentiaalbepalend elektrolyt karakteristiek was, dat zij dient voor opbouw van de dubbellaag; wij hebben in voorgaande beschouwingen steeds de „adsorptie” van het potentiaal-bepalend ion beschouwd als een overgang van één fase naar de andere, in tegenstelling tot de beide andere in § 2 behandelde verschijnselen, die wij als veranderingen in het in de oplossing vallende gedeelte van de dubbellaag, onder invloed van concentratie-veranderingen in de vloeistof-faze, beschouwden. In hoeverre was dit gerechtvaardigd?

Denken we ons een AgJ -kristal in een verdunde oplossing van $AgNO_3$ (waarvan c_{Ag^+} wel zo gekozen is, dat het AgJ positief is geladen, en dus Ag^+ in overmaat bevat). Het gedeelte van het kristal, dat niet met de oplossing in contact staat, is met een zilveren sluitdraad via een grote volmaakt onpolariseerbare Ag -elektrode weer met de oplossing verbonden. Wij vergroten nu op enigerlei wijze het grensvlak AgJ /oplossing, met een bedrag $\Delta\omega$; het instellen van de dubbellaag op het nieuwe AgJ -oppervlak kan nu gebeuren doordat Ag^+ -ionen uit de onmiddellijke omgeving van het schone oppervlak op het AgJ overgaan, onder gelijktijdige diffusie van Ag^+ en NO_3^- uit de oplossing, totdat de evenwichtstoestand is bereikt, waarbij dus de dubbellaag is

gevormd door overgang van $\frac{\Delta e}{\Delta\omega} Ag^+$ -ionen naar het AgJ , terwijl in de vloeistof een even grote overmaat van NO_3^- elektrostaties

wordt vastgehouden. Bij aanwezigheid van de sluitdraad is het echter duidelijk, dat hetzelfde eindresultaat kan worden bereikt door een stroom $\frac{\Delta e}{\Delta \omega}$ door de sluitdraad, tot stand komend door het neerslaan van Ag^+ op de polariseerbare elektrode en ontleding aldaar met door de sluitdraad aangevoerde elektronen, een overgang $Ag \rightarrow Ag^+$ op het kontakt Ag/AgJ , en een transport van Ag^+ door het AgJ (waarvan het geleidingsvermogen in dit geval hoofdzakelijk op de beweeglijkheid van de Ag^+ -ionen berust) naar de grenslaag. Een dergelijke uitwendige oplading van de dubbellaagkondensator door een stroom zal ook inderdaad in het hier beschouwde geval altijd voor een deel plaats vinden; immers onmiddellijk nadat uit de oplossing enige Ag^+ -ionen op het schone oppervlak van het AgJ zijn overgegaan, en verder transport door de grenslaag moet wachten op diffusie van Ag^+ naar de aan Ag^+ verarmde grenslaag, is een lokaal „koncentratie-elementje” ontstaan, waarvan de AgJ -pool in een iets verdundere $AgNO_3$ -oplossing staat en dus de negatieve pool vormt; ter vereffening van deze *EMK* kan dus een stroom in bovenbeschreven zin optreden. De vraag, voor welk percentage beide processen zullen plaats vinden is nu niet van belang, wel echter het feit, dat *de opbouw van de dubbellaag principieel kan geschieden door een uitwendige stroom.*

Een dergelijke vorming van een door indifferent elektrolyt veroorzaakte dubbellaag is niet mogelijk: het is zelfs denkbaar, dat bij het vormen van deze dubbellaag alleen maar een oriëntatie van ionen plaats vindt, zonder daarop volgende (positieve of negatieve) adsorptie, d.w.z. diffusie van elektrolyt naar of van de nieuw gevormde dubbellaag. *Voorzover er dus oriëntatie plaats vindt* (en dit alleen vormt het wezenlike element in de vorming van deze dubbellaag) kan deze door spontane ordening van ionen (onder invloed van de krachten in de grenslaag) vanzelf, *autogeen* tot stand komen.

Thermodynamies is dit verschil tussen heterogeen en autogeen gevormde dubbellaag niet onbelangrijk. Het komt o.a. tot uiting in de vergelijking voor de grensvlakspanning volgens GIBBS, welke voor dit geval wordt ¹⁾:

¹⁾ A. FRUMKIN, Erg. der exakten Naturwiss. 7, 235—276 (1928). W. SCHOTTKY, „Thermodynamik”, 1929 blz. 121—123.

$$d\sigma = e dE - \sum \Gamma_i d\mu_i \dots \dots \dots (3)$$

(σ = oppervlakte spanning; Γ_i = ionenovermaat in de grenslaag van het i de ion; μ = thermodyn. potentiaal).

Deze vergelijking is weliswaar in deze vorm afgeleid voor de elektrokapillairkurve aan kwik, maar zal algemeen gelden wanneer men in acht neemt, dat ook de afgifte resp. opname van Hg_2^{++} door een kwikoppervlak ter vorming van een dubbellaag een (negatieve resp. positieve) adsorptie van potentiaalbepalend elektrolyt is. In deze vergelijking komen krachtens haar afleiding de lading van de dubbellaag, die door transport door de grenslaag of door toevoer door een uitwendige kring kan tot stand komen, en concentratie-veranderingen aan de vloeistof-zijde van de grenslaag afzonderlijk tot uiting.

Stellen wij eerst $\sum \Gamma_i d\mu_i = 0$, dus beschouwen we een „kapillair-inaktieve” oplossing, dan krijgen we de bekende vergelijking van LIPPMANN:

$$d\sigma = e dE, \text{ of } d\sigma = C(E - E_0) dE \text{ of } \sigma = \frac{1}{2}C(E - E_0)^2 + \text{konstant.}$$

Bij konstante capaciteit is dit een vergelijking voor een parabool; σ bereikt in het ladingsnulpunt $E = E_0$ een maximum; bij aanwezigheid van een (hier dus heterogeen gevormde) dubbellaag, of van een lading op het oppervlak van beide fazen, wordt σ verlaagd, onafhankelijk van het teken van deze ladingen, over een bedrag dat slechts bepaald wordt door de grootte van deze ladingen, of wel door het daarmee samenhangende potentiaalverschil $E - E_0$.

De tweede term van verg. (3) kan geïsoleerd worden beschouwd, indien $e = 0$, dus de concentratie van het potentiaalbepalend elektrolyt zo is gekozen, dat $E = E_0$. De waarde van σ wordt dan alleen beïnvloed door het indifferent elektrolyt, voorzover het concentratie-vermeerdering of vermindering in de grenslaag veroorzaakt; de lading van de autogeen gevormde dubbellaag komt niet explicite in de vergelijking voor.

De „adsorptie” van potentiaalbepalend elektrolyt manifesteert zich dus thermodynamies in de vorm van de daardoor ontstane lading op het oppervlak, d.w.z. in de energie, die door de onderlinge afstoting van deze puntladingen bij de vergroting van het grensvlak wordt geleverd; de zuivere adsorptie manifesteert zich inderdaad slechts als een concentratieverandering in de grenslaag, d.w.z. in de energie die bij de vergroting van het grensvlak verricht

wordt door of moet worden verricht tegen de molekulair-kinetische diffusie-krachten, bij het transport van elektrolyt van het binnenste van de vloeistof naar de grenslaag of omgekeerd.

In § 2 hebben wij de beïnvloeding van de dubbellaag door toegevoegd elektrolyt beschouwd als een superpositie van twee processen: een concentratie-verandering in de grenslaag (zuivere adsorptie), en een uitwisseling van tegen-ionen. Deze uitwisseling is slechts een vervanging van het niet-potentiaalbepalend ion van het potentiaalbepalend elektrolyt door een ander ion; de concentratie hiervan verandert in eerste instantie niet; *deze uitwisseling komt dus in verg. (3) in het geheel niet tot uitdrukking.*

Wij zullen in verg. (3) een der hulpmiddelen hebben, om de verschillende „adsorpties” van elkander te scheiden, en hun onderlinge beïnyloeding te bestuderen.

§ 4. „Adsorptie” van potentiaalbepalend elektrolyt.

Uit de veranderingen die de potentiaal-kurve bij de potentiometrische titratie van verdunde $AgNO_3$ -oplossing met NH_4J -oplossing ondergaat, wanneer verschillende hoeveelheden AgJ als bodemlichaam aanwezig zijn, konden LANGE en BERGER¹⁾ voor een concentratie-interval van ongeveer een macht van tien van de concentratie aan beide zijden van het eq. punt (daar $\pi_{AgJ} = \text{ong. } 10^{-16}$, dus tussen $c_{Ag^+} = 10^{-9}$ en 10^{-7}) de adsorptie van Ag^+ resp. J^- berekenen. Volgens deze methode is het niet mogelijk te onderscheiden tussen een adsorptie van Ag^+ of een desorptie van J^- ; men vindt slechts (zie § 1) $\frac{dx}{d \log c} = CK_2$ (resp. $C'K_2$), *niet* de waarden CK_1 (resp. $C'K_1'$), d.w.z. de ligging van het ladingsnulpunt ($x = x' = 0$). Voor het gemeten concentratie-gebied (dat betrekkelijk klein is), en de voorwaarden bij de titratie vervuld (bv. het milieu was 0.01 normaal NH_4NO_3), vinden LANGE en BERGER dat $\frac{dx}{d \log c}$ *prakties een konstante is.* VERWEY en KRUYT²⁾ hebben dergelijke metingen verricht met gedialyseerde AgJ -solen (LANGE en BERGER gebruikten geprecipiteerd AgJ); zij hebben de adsorptie van KJ door deze solen gemeten tussen $c_{J^-} = \pm 10^{-7}$

¹⁾ E. LANGE en R. BERGER, Z. Elektrochemie **36**, 171 (1930).

²⁾ E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, l.c. (3).

en $c_{J^-} = 0.5 \times 10^{-3}$ Eq./l.; hier waren andere elektrolyten afwezig. Ook bij deze metingen werd $\frac{dx}{d \log c}$ in éénzelfde sol steeds ongeveer konstant gevonden. Deze proeven stelden hen tevens in staat ongeveer de ligging van het ladingsnulpunt aan te geven; op deze kwestie komen we in § 7 nog nader terug.

In beide gevallen blijken dus de in § 1 ingevoerde, vereenvoudigende veronderstellingen gerechtvaardigd te zijn, terwijl ook de capaciteit van de dubbellaag over het betreffende concentratiegebied onafhankelijk is van de totale potentiaalsprong. LANGE en BERGER maken waarschijnlijk, dat de betrekking $dx = k_2 d \log c$ ongeveer geldt voor een aantal andere gevallen, waarin de adsorptie van potentiaalbepalende ionen is gemeten (Ag^+ aan Ag ; Hg_2^{++} aan Hg)¹⁾.

De in § 1 geschetste invloed van de aard van de dubbellaag opbouwende ionen komt tot uiting in een onderzoek van BEEKLEY en TAYLOR²⁾, waarin de adsorptie van een tiental zilverbouten door AgJ op nauwkeurige wijze (door meting van het geleidingsvermogen) werd bepaald, in een concentratiegebied van 0.0005 — 0.008 eq./l.

Bij deze metingen blijken vooral duidelijk de niet onbelangrijke verschillen, die er tussen de adsorpties van verschillende Ag -zouten bij eenzelfde concentratie bestaan. Daar de polariseerbaarheid van deze anionen onvoldoende bekend is, is het niet mogelijk te bewijzen, dat deze verschillen inderdaad geheel samenhangen met de door grootte en DEK van deze anionen bepaalde verschillen in capaciteit van de dubbellaag.

Onlangs hebben FAJANS en ERDEY—GRÚZ met een kwalitatieve methode de adsorptie van KJ , $KCNS$, KBr en KCl door AgJ nagegaan. Daar AgJ met $AgCNS$ enz. mengkristallen vormt, zijn naast J^- ook CNS^- , Br^- , Cl^- in de zin van § 1 potentiaalbepalende ionen. Ook deze ionen kunnen zich over beide fazen verdelen; zij worden in het AgJ -rooster opgenomen (in eerste instantie natuurlijk slechts in de oppervlakkige laag; langzamerhand zullen ze echter ook kunnen doordringen in het binnenste der kristalletjes, tot een bepaalde verhouding $J^- : CNS^-$ enz. is bereikt), ook

1) Vergelijk ook E. LANGE en R. BERGER, Z. physikal. Ch. (A) 147, 470 (1930); M. ANDAUER en E. LANGE, ibid. 156, 241 (1931).

2) J. S. BEEKLEY en H. S. TAYLOR, J. Phys. Chem. 29, 942 (1925).

wanneer zij in zo geringe concentratie worden toegevoegd, dat hun oplosbaarheidsprodukt niet wordt bereikt (c_{Ag^+} in de verzadigde oplossing van AgJ is immers 10^{-8}). Dat deze elektrolyten dus ook de potentiaalsprong AgJ /oplossing veranderen, blijkt nader, wanneer we overwegen, dat ook op het oppervlak een bepaalde verhouding $J^- : Ag^+$ wordt nagestreefd; er zullen dus ook J^- -ionen worden vervangen (of Ag^+ uit de oplossing meegenomen) door CNS^- enz., totdat een nieuwe evenwichtstoestand is ontstaan, waarvoor c_{Ag^+} is gedaald en c_{J^-} toegenomen, de potentiaalsprong negatiever is geworden, en dus de adsorptie van potentiaal-bepalend anion in totaal is toegenomen.

FAJANS en ERDEY—GRÚZ¹⁾ konstateren, dat ThB^{++} , dat door AgJ prakties niet wordt geadsorbeerd, wel sterk wordt opgenomen wanneer KJ , $KCNS$ enz. worden toegevoegd; zij konkluderen op grond hiervan tot een „adsorptie” van KJ enz., en wel bestaat de volgorde $J^- > CNS^- > Br^-$. In de hier gegeven beschouwingwijze kunnen we het principe van deze „indikator-methode” gemakkelijk verklaren: hoe groter de adsorptie van potentiaal-bepalend anion, des te groter is ook het aantal tegen-ionen (K^+) in de dubbellaag, en dus ook de uitwisselingsmogelijkheid voor het kation ThB^{++} . Juist andersom is de invloed van de negatieve lading op de adsorptie-mogelijkheid van een anion; de bepaling van de adsorptie van het erythrosine-ion onder invloed van deze elektrolyten leidde eveneens tot de konklusie dat de adsorptie van deze potentiaal-bepalende ionen in de gegeven volgorde afneemt; Cl^- wordt prakties niet geadsorbeerd. Hieruit blijkt dus, dat het CNS^- -ion de grootste verdelingscoëfficiënt in het AgJ -rooster bezit (als het ware daarin het beste past), Cl^- de kleinste van deze vreemde ionen.

§ 5. Adsorptie van elektrolyten.

Wij willen tans de verhoudingen in de dubbellaag iets nader beschouwen voor het geval een zuivere adsorptie van elektrolyt plaats vindt, dus in de zin van concentratievermeerdering of vermindering hiervan in de grenslaag in vergelijking met de concentratie in de oplossing.

Verschillende belangrijke konklusies zijn mogelijk op grond van

¹⁾ K. FAJANS en T. ERDEY—GRÚZ, Z. physikal. Chem. 158, 97—151 (1932).

een onderzoek van FRUMKIN¹⁾ over de invloed van elektrolyten op de potentiaalsprong lucht/water.

Deze potentiaalsprong is niet een gevolg van een verdeling van ladingen over twee fazen (de ene fase, lucht, is hier immers een isolator), maar slechts van oriëntatie en polarisatie van molekulen (eventueel ook H^+ en OH^- ionen) in de grenslaag. Dit brengt mee, dat in dit geval een oriëntatie van een toegevoegd elektrolyt in de grenslaag *wel* direkt tot uiting komt in de totale potentiaalsprong. Bij meting van de EMK van de cel: kalomelelektrode/elektrolyt-oplossing/lucht/water/kalomelelektrode wordt deze verandering van de potentiaalsprong dus onmiddellik bepaald. Een groot aantal elektrolyten is op deze wijze gemeten; gevonden wordt bv. voor 2-normale oplossingen (in millivolts): $KCNS$: — 87; NH_4CNS : — 87; $Ba(CNS)_2$: — 87; NaJ : — 55; KJ : — 52; KBr : — 16; KCl : — 6; KF : + 5. (Daar niet tegen water maar tegen zeer verdund zwavelzuur werd gemeten, zijn de werkelijke waarden nog iets negatiever).

Elektrolyten worden door lucht negatief geadsorbeerd, hetgeen o.a. daaruit blijkt, dat ze de oppervlaktespanning van water verhogen (vergelijk § 3, verg. (3); $e = 0$), en wel zo, dat de elektrolyten die de grenslaag het sterkst negatief opladen de oppervlaktespanning het minst verhogen, dus het zwakst negatief worden geadsorbeerd, d.w.z. het sterkst in de grenslaag doordringen. Uit het feitenmateriaal van FRUMKIN lezen wij, dat door verreweg de meeste elektrolyten de grenslaag negatief wordt opgeladen, terwijl er een sterke anionenspreiding bestaat; elektrolyten met verschillend kation geven slechts ondergeschikte verschillen.

Wij konkluderen dus dat de ionen door de attractie van de watermolekulen uit de grenslaag worden getrokken; de zwakst gehydrateerde ionen, dus in het algemeen de anionen en daarvan weer de ionen met de grootste straal, dringen ten gevolge van hun temperatuurbeweging nog het sterkste in de grenslaag door; des te groter het anion, des te geringer de negatieve adsorptie, maar des te groter de oriëntatie en des te negatiever de potentiaal-sprong.

Bij de adsorptie van elektrolyten aan lucht *hangen dus adsorptie en oriëntatie ten nauwste samen, en worden geheel beheerst door lyotrope faktoren* (en wel zo zuiver mogelijk lyotroop, aangezien

¹⁾ A. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. 109, 34 (1924).

hier alleen krachten tussen ionen en watermolekulen aan de orde zijn ¹⁾).

Vervangen we lucht door andere adsorbentia, dan kunnen nieuwe krachten optreden, maar zal zich deze lyotrope faktor toch onveranderd handhaven. Indien de totale potentiaalsprong in de dubbellaag wel tot stand komt door een verdeling van ionen over twee fazen, zoals we in de §§ 1 en vlg. steeds veronderstelden, komt de potentiaalsprong veroorzaakt door spontane ordening van elektrolyt in de totale potentiaalsprong *niet* tot uiting. Wij kunnen deze adsorptie-potentiaalsprong echter isoleren voor het ladingsnulpunt, wanneer wij erin slagen de ligging van dit

ladingsnulpunt en de verschuiving, die het door toevoeging van elektrolyt ondergaat, te bepalen. Deze bepaling van het ladingsnulpunt is alleen voor het geval kwik/oplossing op eenvoudige wijze mogelijk, n.l. door het opnemen van de elektrokapillairkurve. Het potentiaalbepalend ion is hier het merkuro-ion; de concentratie hiervan wordt bij de meting van de elektrokapillairkurve niet gevarieerd door verdunning, maar door (kathodiese) concentratie-polarisatie, hetgeen enig verschil geeft, hetwelk voor ons doel echter te verwaarlozen is.

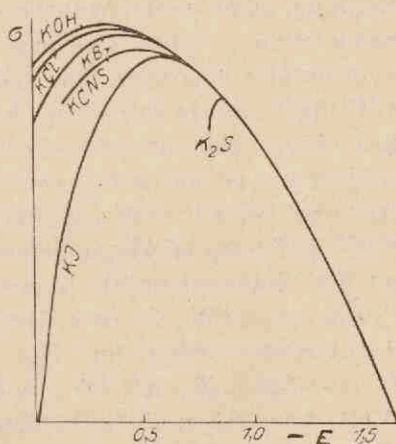


Fig. 1.

Door GOUY is de elektrokapillairkurve opgenomen voor een zeer groot aantal elektrolytoplossingen²⁾; enige vindt men in fig. 1 samengevat.

De kurven geven voor 1-normaal oplossingen het verband tussen de grensvlakspanning van kwik/oplossing en $-E$ (t.o.v. de waterstofelektrode) of $-\log c_{\text{Hg}_2^{++}}$ (zie § 3). Het maximum korrespon-

¹⁾ Over *lyotropie* als funktie van de *hydratatie* zie: H. R. KRUYT, Chem. Weekblad 27, 176 (1930) (Problemen der hedend. kolloidchemie, VII). C. ROBINSON, Diss. Utrecht (1928). E. H. BÜCHNER, ANDR. VOET en E. M. BRUINS, Proceedings Acad., Amsterdam 35, 563 (1932).

²⁾ G. GOUY, Ann. de Chim. et de Phys. (7) 29, 145—241 (1903).

deert met het ladingsnulpunt; voor elk elektrolyt ligt het bij een andere waarde van E ; in zuiver water ligt het waarschijnlijk bij ongeveer $-0,22$ Volt; $E + 0,22$ in het maximum geeft dus voor elk elektrolyt de verschuiving van het ladingsnulpunt of de grootte van de potentiaalsprong van de autogeen gevormde dubbellaag voor het landingsnulpunt. Ook hier is deze potentiaalsprong voor verreweg de meeste elektrolyten negatief (maximum naar rechts verschoven), en worden dus in de grenslaag aan het ongeladen kwik vooral anionen opgenomen. (Uitzonderingen vormen slechts enkele zouten met hooggeladen, sterk gehydrateerde anionen, als fosfaten, arsenaten, karbonaten, sulfaten). Verschuiving van het maximum naar rechts gaat hier samen met een eenparige verlaging van σ_{max} , dus de adsorptie is positief, en wel gaan adsorptie en oriëntatie volkomen symbaat: hoe groter de potentiaalsprong in dit deel van de grenslaag, hoe groter de adsorptie. Ook in dit geval geven zouten met verschillend kation ondergeschikte verschillen, en is het anion voor de adsorptie bepalend. Over het algemeen bestaat ook dezelfde, lyotrope volgorde; slechts zijn enkele anionen, blijkbaar tengevolge van de specifieke werking van het kwikoppervlak, naar groter adsorbeerbaarheid opgeschoven (S^- , CN^- , J^- , Br^-). De oriëntatie is groter dan aan lucht; zij vertegenwoordigt (zie fig. 1) voor 1 n. K_2S : -420 mV; KJ : -320 mV; $KCNS$: -220 ; KBr : -150 ; KCl : -60 mVolt; voor 0.1 n. KJ : -220 , voor 0.01 n. KJ : -160 mVolt.

Uit de veranderingen in de oppervlaktespanning lucht/oplossing of van σ_{max} voor kwik/oplossing is ook de grootte van de concentratie-verandering in de grenslaag te berekenen; de adsorptie is van de orde van 10^{-11} eq./cm².

Al wordt op deze wijze de adsorptie niet direkt gemeten, het is toch langs deze weg mogelijk een goed inzicht te verkrijgen in het wezen van de adsorptie; het blijft natuurlijk steeds de vraag, of de hier gevonden wetmatigheden gehéél teruggevonden zullen worden aan andere adsorbentia dan lucht en kwik; maar voor een groot deel blijven ze bestaan.

Over de *direkte* meting van elektrolyt-adsorptie bestaat een zeer grote hoeveelheid materiaal, dat voor een groot deel met onvoldoende nauwkeurigheid en onvoldoend gedefinieerd materiaal is verricht, om voor studie van de elektrolyt-adsorptie te kunnen worden gebruikt. Bovendien echter is het voor het merendeel geen zuivere adsorptie, die gemeten werd, maar opname van

potentiaalbepalend elektrolyt of (vooral) ionen-uitwisseling.

In het bijzonder geldt voor vele, deels recente, verhandelingen over de juiste formulering van een „adsorptie-regel” of „adsorptie-wet” HOROVITZ—PANETH—FAJANS—HAHN—IMRE—KOLTHOFF en andere pogingen om in de elektrolyt-adsorptie enige wetmatigheid te bespeuren¹⁾, dat op grond van vaak heteroogeen feiten-materiaal een onnodige theorie of een ongeoorloofde generalisatie werd gebouwd, omdat de in § 3 gegeven onderscheiding niet of niet voldoende werd gemaakt. De adsorptieneiging van een bepaald ion aan een adsorbens wordt bv. in verband gebracht met de oplosbaarheid van de gevormde „adsorptieverbinding”, met de „dissociatiegraad” daarvan, met de lading van het adsorbens, of met de grootte van de lading van het ion. Dat echter *AgI* vooral Ag^+ en I^- , en niet K^+ en NO_3^- „adsorbeert”, is voor de eerste regelmatigheid geen bewijs, aangezien de eerste ionen voor de dubbellaagvorming noodzakelijk moeten worden opgenomen; om de ongelijkheid der verschijnselen heeft ook de vergelijking van de „adsorptie” van Ag^+ en Ba^{++} aan $AgJO_3$ en $Ag_2C_2O_4$ geen zin (vergl. FAJANS en ERDEY—GRÚZ, l.c.). De opname van TlB^{2+} , Act^{3+} , Ra^{2+} e.a. door negatief geladen neerslagen is natuurlijk geheel of gedeeltelijk een tegen-ion-uitwisseling (vandaar ook de gemakkelijke verdringing door H^+ : zie de proeven van FAJANS en ERDEY—GRÚZ l.c., 129), en wettigt niet de opstelling van een „Adsorptionssatz”. Enz. Het is ondoenlijk, dit materiaal hier gedetailleerd te behandelen. De gegeven voorbeelden demonstreren, om welke redenen wij al deze „regels” en „wetten” geheel afwijzen.

Bij uitsluiting van de gevallen, waarin hoogstwaarschijnlijk of kennelijk geen zuivere adsorptie werd gemeten, blijven nog slechts enkele onderzoekingen over. Het belangrijkste schijnt vooral een recent onderzoek van Mlle. DE BROUCKÈRE²⁾, waarin de (hier ook weer positieve) adsorptie van een aantal elektrolyten over een groot concentratiegebied (10^{-4} —1 normaal) door zuiver $BaSO_4$

¹⁾ K. HOROVITZ en F. PANETH, Z. physikal. Chem. 89, 513 (1915). K. FAJANS en V. BECKERATH, Z. physikal. Chem. 97, 478 (1921). O. HAHN en L. IMRE, Z. physikal. Chem. (A) 144, 161 (1929). L. IMRE, Z. physikal. Chem. (A) 153, 127 (1931). K. FAJANS en T. ERDEY—GRÚZ, l.c. I. M. KOLTHOFF, J. phys. Chem. 36, 860 (1932). I. M. KOLTHOFF, Chem. Weekbl. 29, 332 (1932). R. MUMBRAUER, Z. physikal. Chem. (A) 163, 142 (1933). Volledige literatuur bij KOLTHOFF, l.c.

²⁾ A. PINKUS en Mlle. L. DE BROUCKÈRE, J. Chim. physique, 25, 605 (1928). L. DE BROUCKÈRE, *ibid.*, 26, 250 (1929); 27, 543 (1930); 28, 108 (1931).

is gemeten; meestal werd de adsorptie van *beide* ionen bepaald, en steeds werd gevonden, dat equivalente hoeveelheden kation en anion werden opgenomen, zodat hier werkelijk een zuivere adsorptie is gemeten; door toepassing van verschillende methoden werden de metingen geverifiëerd. In de verdunde oplossingen (beneden 0.01 n.) leveren HCl , $LiCl$, $NaCl$, KCl , $NiCl_2$, $CuCl_2$, $LaCl_3$ samenvallende kurven, en wel een rechte voor $\log x = f(\log c)$; KJ , KBr , KCl geven echter niet-samenvallende rechten, en wel variëert de adsorptie met het anion volgens $J > Br > Cl$. De theoretiese beschouwingen van mej. DE BROUCKÈRE voorbijgaand, kunnen we uit dit onderzoek konkluderen, dat de adsorptie van indifferente elektrolyten aan $BaSO_4$ evenals aan lucht en kwik een adsorptie is van anionen, waarbij de sekundair meegesleepte kationen een ondergeschikte betekenis hebben; ook hier, voorzover de enkele metingen dit demonstreren, een sterke *lyotrope* spreiding voor deze anionen; terwijl de adsorptie x verandert met de evenwichtskoncentratie c volgens $d \log x = k d \log c$, dus volgens de adsorptie-isotherm van FREUNDLICH¹⁾.

Ook in de concentratie-afhankelijkheid onderscheidt de zuivere elektrolyt-adsorptie zich dus principieel van de opname van potentiaal-bepalend elektrolyt, waarvoor immers ongeveer $dx = k d \log c$ geldt.

Naast dit onderzoek zij vermeld, dat BEEKLEY en TAYLOR (l.c.) hebben gevonden, dat HNO_3 , $KClO_4$, KNO_3 , KOH door AgJ prakties *niet* (slechts enkele 10^{-7} mol per gram AgJ , voor $c = 10^{-2}$) geadsorbeerd werden.

Wij raken hiermee aan de in § 2 gestelde vraag, welke de invloed is van de lading op de adsorptie; voor het adsorbens kwik verschaffen ons de metingen van GOUY duidelijke aanwijzingen: alle

¹⁾ In de gekoncentreerde oplossingen treden komplikaties op; in de eerste plaats kan daar de adsorptie zo groot worden, dat ze gepaard gaat met een niet langer te verwaarlozen oriëntatie in de grenslaag, en dus een verstoring van het evenwicht in de grenslaag, of een verandering van de lading. Volgens mej. DE BR. zou voor de hoogste concentraties verzadiging tot een mono-ionaire laag optreden. Een moeilijke kwestie in verband met het uitgebreide onderzoek van mej. DE BROUCKÈRE is de analytische betrouwbaarheid ervan. Mej. DE BROUCKÈRE overschat nl. schromelijk de nauwkeurigheid van haar adsorptie-metingen en de bepaling van het oppervlak. De langs verschillende wegen gemeten adsorpties komen echter zeer goed overeen. Het onderzoek is dus wellicht, kwantitatief, niet vrij van systematische fouten. De boven gebruikte, kwalitatieve resultaten zullen daardoor wel niet worden aangetast.

elektrokapillairkurven vallen nl. rechts van het maximum samen (vergl. fig. 1), ook wanneer we elektrolyten met verschillende kationen beschouwen. Dit betekent dat door negatieve oplading van het kwik-oppervlak de (anionen)-adsorptie geheel wordt teruggedrongen, zonder dat deze echter door een kationen-adsorptie wordt vervangen. Positief geladen kwik tot en met zwak negatief geladen kwik adsorberen anionen, in afnemende mate; kationen worden in 't geheel niet geadsorbeerd.

Hetzelfde hoeft niet voor polaire roosters als adsorbens te gelden. Voor het *AgJ* is controle mogelijk, aangezien (zie I, § 7) in zuiver water de lading van *AgJ* negatief is. *AgJ* zou dus in hoofdzaak slechts kationen kunnen adsorberen; daar hun adsorbeerbaarheid gering is zullen elektrolyten in 't algemeen door *AgJ* slechts zwak geadsorbeerd worden — hetgeen in overeenstemming is met de proeven van BEEKLEY en TAYLOR.

Samenvattend, blijkt dus de oriëntatie en adsorptie, ook wanneer zij tengevolge van de krachten, die van het adsorbens op de ionen uitgaan een positieve adsorptie is geworden (en dus ook polariseerbaarheid of polariteit van de ionen van betekenis worden), een door lyotropie beheerst verschijnsel te zijn; de adsorptie wordt meestal door de anionen bepaald, die over het algemeen zwakker gehydrateerd zijn dan de kationen.

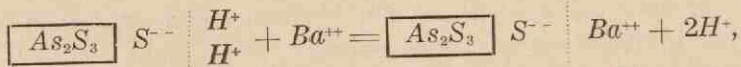
§ 6. Uitwisseling van tegen-ionen.

Het grootste gedeelte van de in de literatuur beschreven „adsorpties” van sterke elektrolyten behoort tot het terrein der tegen-ion-uitwisselingen.

Er is een oud onderzoek van WHITNEY en OBER¹⁾, dat vooral in de kolloïedchemie in verschillende opzichten onjuist is geïnterpreteerd. Deze onderzoekers meenden blijkbaar reeds niet met een gewoon adsorptie-verschijnsel te maken te hebben, toen zij de „samenstelling van het neerslag” onderzochten, dat ze kregen bij vlokking van een arseensulfide-sol met Ba^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , en K^{+} -zouten; zij vinden dat onafhankelijk van de concentratie van het toegevoegde elektrolyt (deze was bij hun proeven natuurlijk alleen steeds hoger dan de vlokkingsgrens) dit neerslag een konstante samenstelling bezit, en menen, dat equivalente hoeveelheden

¹⁾ W. R. WHITNEY en J. E. OBER, J. Am. Chem. Soc. 23, 842 (1901).

$Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ resp. KOH worden opgenomen; „how this precipitation of a basic hydroxide can be produced, together with the liberation of the acid, is yet to be explained”; het is, in verband met de beschouwingen van § 2, echter te verwachten, dat zij hebben gemeten de verdringing van H^+ uit de dubbellaag (het sol was bereid uit As_2O_3 met overmaat H_2S) door $\frac{1}{2}Ba^{++}$ enz.:



en wel, blijkens de onafhankelijkheid van de hoeveelheid elektrolyt en de onderlinge equivalentie, een prakties *totale* uitwisseling, een verdringing van alle H^+ in de dubbellaag beschikbaar.

HUIZING¹⁾ heeft er reeds op gewezen, dat dit onderzoek kwalik geschikt was om als bewijs voor de vlokkingstheorie van FREUNDLICH te dienen; in zijn bezwaren miskent ook HUIZING echter het onderzoek; tegen de „onmogelijk te vergelijken concentraties” bestaat geen bezwaar, wanneer alleen uitwisseling en geen adsorptie plaats vindt en het gebied van de totale uitwisseling (blijkbaar) is bereikt; ook het uitwassen van de neerslagen is geoorloofd, wanneer hierbij door het neerslag geen S^{--} wordt losgelaten: in het algemeen zijn inderdaad deze potentiaalbepalende ionen uiterst moeilijk uitwasbaar, hetgeen samenhangt met de logaritmische afhankelijkheid $dx = k \cdot d \log c$.

Deze tegenion-uitwisselingen zijn geheel vergelijkbaar met de uitvoerig bestudeerde „Basen-austausch” bij permutieten, klei enz.²⁾ Het verschil is slechts, dat de tegen-ion-uitwisseling bij bv. een As_2S_3 -sol zich tot het oppervlak van het deeltje bepaalt, en beperkt wordt door de hoeveelheid potentiaalbepalende S^{--} -ionen die op het oppervlak van het As_2S_3 -deeltje in overmaat aanwezig zijn, terwijl bij een permutiet, bv. $Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5aq.$, alle Me^+ -ionen door andere kationen kunnen worden verdrongen. In de plaats van de negatieve lading op het As_2S_3 -deeltje treedt het gehele kristal-geraamte, dat overblijft na wegdenken van de Me^+ -ionen.

Dergelijke „drie-dimensionale” uitwisselingen zijn uiteraard zeer

¹⁾ J. J. HUIZING, Invloed van elektrolyten en elektrolytmengfels op de kataforesesnelheid, Dissertatie Utrecht 1928.

²⁾ Bv. TH. WAY, J. M. VAN BEMMELEN, D. J. HISSINK, G. WIEGNER e.a. Overzicht bij G. WIEGNER, ZSIGMONDY-festschrift: Koll. Z. 36A, 341—369 (1925).

veel nauwkeuriger te meten, en daarom geschikter voor een studie van de wetmatigheden, dan die aan neerslagen. De „adsorptieproeven” van FREUNDLICH¹⁾, eveneens aan As_2S_3 (poeder) verricht, met elektrolyten in zo geringe concentratie, dat de uitwisseling nog niet totaal was, zijn bv. te onnauwkeurig, en bovendien door verontreinigingen van het As_2S_3 hoogst onzeker. Over de kationen-uitwisselingen aan permutiet, bentoniet en de kolloïedale fraktie van Putnam-klei zijn echter nog onlangs nauwkeurige metingen gepubliceerd²⁾.

Deze ion-uitwisselingen zijn omkeerbaar, en geven eindtoestanden die van twee zijden bereikbaar zijn, bv. door behandeling van *H*-permutiet met *NaCl*, of *Na*-permutiet met *HCl*. Het verschijnsel der tegenionen-uitwisseling onderscheidt zich phenomenologies van de werkelijke adsorptie, en gehoorzaamt aan geheel eigen wetmatigheden. Er zijn verschillende pogingen gedaan, voor dit uit bodemkundig oogpunt zeer belangrijke verschijnsel betrekkingen te vinden, die het verband tussen de uitgewisselde hoeveelheid kation en de toegevoegde hoeveelheid elektrolyt exakt weergeven. De daaruit voortgekomen formules missen echter alle een theoretiese basis en zijn half-empiries of met behulp van min of meer plausibel lijkende redeneringen opgesteld (GANSSEN³⁾, ROTHMUND en KORNFELD⁴⁾, WIEGNER en JENNY⁵⁾, VAGELER⁶⁾). Deze formules bevatten alle een of meer konstanten waarvan de fysiese betekenis niet duidelijk is. Wel poogt VAGELER zijn vergelijkingen en de daarin voorkomende grootheden nader te definiëren; de wijze waarop VAGELER zijn vergelijking rechtvaardigt door haar in verband te brengen met de adsorptie-isotherm van LANGMUIR (of de „massa-werkingswet” voor oppervlakte-reakties volgens PAULI—VALKÓ), en de daaraan vastgeknoopte beschouwingen over de „Basenaustausch”, zijn evenwel geheel onhoudbaar. Volstaan worde hier, met er op te wijzen, dat de ver-

1) H. FREUNDLICH, Z. physikal. Chem. 73, 385—423 (1910).

2) H. JENNY, J. phys. Chem. 36, 2217—2258 (1932). H. JENNY, Koll. Beih. 23, 428—472 (1928).

3) R. GANSSEN of GANS, Centr. Mineral. Geol. 1913, 699—712, 728—741.

4) V. ROTHMUND en G. KORNFELD, Z. anorg. allgem. Chem. 103, 129—163 (1918); 108, 215—225 (1919).

5) G. WIEGNER en H. JENNY, Koll. Zeitschr. 42, 268 (1927); H. JENNY, l.c.

6) P. VAGELER, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, 1932.

gelijking van LANGMUIR voor een *adsorptie* geldt en dus principieel niet voor een uitwisseling, en dat dit niet goed te maken is door aan de grootheden een andere betekenis te geven. De vergelijkingen van VAGELER en LANGMUIR zijn slechts *formeel* gelijk; afgezien van andere bezwaren tegen de vergelijking van VAGELER, blijkt de onjuistheid ervan reeds daaruit, dat ze voor kleine hoeveelheden sterk verdringende ionen tot een *onmogelijke* „supra-equivalente” verdringing zou leiden. De betekenis van de overige formules willen wij trachten te verduidelijken, door op het wezen van de uitwisseling van tegenionen nader in te gaan.

We beschouwen daartoe een vlakke dubbellaag van konstante lading, waarvan de vloeistoflading uit uitwisselbare ionen bestaat. We gebruiken weer het beeld van STERN (zie § 1), zodat dus van de totale vloeistoflading een deel η_1 door de „vastzittende” laag van de wand rakende ionen, een deel η_2 door de diffuse vloeistoflading volgens GOUY, wordt gevormd. De meeste metingen van de „Basen-austausch” zijn uitgevoerd in weinig verdunde oplossingen, zodat $\eta_1 \gg \eta_2$. We onderscheiden nu twee gevallen.

a) De krachten op de ionen in de grenslaag zijn zuiver elektrostaties en niet-specifiek. Er bestaat dan een eenvoudige betrekking. Van de kationen 1 en 2 zijn resp. x_1 en x_2 grameq. in de dubbellaag van 1 gram uitwisselingslichaam aanwezig (in de evenwichtstoestand), de concentraties van deze ionen in de oplossing zijn c_1 en c_2 . Voor elk van de ionen geldt dan volgens BOLTZMANN

$$x = C \cdot c \cdot e^{-\frac{nF\xi}{RT}}$$

waarin C = een konstante, n = de lading van het ion, ξ = de potentiaal van de „vastzittende” laag ten opzichte van de oplossing als de evenwichtstoestand bereikt is. Dus:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{c_2} e^{-\frac{(n_1 - n_2)\xi F}{RT}}, \text{ en voor } n_1 = n_2: \frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{c_2}. \quad (4) \text{ en } (4a).$$

Verg. (4a) werd bv. door JANSSEN (zie II, § 7) in zijn theorie van de glaselektrode gebruikt. In de meeste gevallen geschiedt de proefneming van de „Basenaustausch” zo, dat we een zekere hoeveelheid uitwisselingslichaam (bv. m gram per liter vloeistof), met y equivalent uitwisselbaar kation 2 per gram, in contact brengen met een elektrolytoplossing met het kation 1. Dan is $x_2 = y - x_1$ en $c_2 = mx_1$. Dus:

$$\frac{x_1^2}{y - x_1} = \frac{c_1}{m} \cdot e^{\frac{-(n_1 - n_2)F\zeta}{RT}}, \text{ en voor } n_1 = n_2: \frac{x_1^2}{y - x_1} = \frac{c_1}{m} \quad (5) \text{ en } (5a).$$

In het algemeen is de hier gestelde voorwaarde, dat de krachten op de ionen zuiver elektrostaties zijn, niet verwezenlikt. Immers wordt gevonden, dat ook ionen met even grote lading niet even sterk uitwisselen; hiertussen bestaan juist karakteristieke verschillen.

b) Wij willen daarom ook *specifieke* krachten in rekening brengen. Evenals STERN geven we daarom aan elk ion een specifieke „adsorptie-potentiaal”; de arbeid, die gewonnen wordt als we een mol kation uit de oplossing naar de „vastzittende” laag brengen is dan niet langer $-nF\zeta$, maar $\varphi - nF\zeta$. Weer het theorema van BOLTZMANN toepassend wordt nu:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{c_2} e^{\frac{\varphi_1 - \varphi_2 - (n_1 - n_2)F\zeta}{RT}} \quad \dots \quad (6)$$

$$\text{en voor } n_1 = n_2: \frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{c_2} e^{\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{RT}} = K \cdot \frac{c_1}{c_2} \quad \dots \quad (6a).$$

waarin K een door de „adsorptie-potentiaal” van beide ionen gedefinieerde konstante is. In plaats van (5) en (5a) komen analoge vergelijkingen, waarin het rechterlid met K vermenigvuldigd is.

Beschouwen we dus, als in bovenstaande afleiding, de krachten tussen rooster en ion 1 en die tussen rooster en ion 2 als van gelijke aard, en van elkander onafhankelijk, dan is voor gelijkwaardige ionen ($n_1 = n_2$) essentieel, dat

$$\frac{x_1}{x_2} = f\left(\frac{c_1}{c_2}\right) \quad \dots \quad (7)$$

Het percentage uitgewisseld kation wordt bepaald door de concentratie-*verhouding*. Voegt men aan een bepaalde hoeveelheid K -permutiet NaCl toe, dan is dus de hoeveelheid uitgewisseld kation alleen afhankelijk van de totale hoeveelheid Na^+ die men toevoegt, maar onafhankelijk van het volume waarover men dit NaCl verdeelt, of *onafhankelijk van de concentratie* die men aan de NaCl -oplossing geeft. De voorwaarde (7) is dan ook steeds om te vormen in

$$x = f\left(\frac{c}{m}\right) \quad \dots \quad (7a)$$

waarin $\frac{c}{m}$ onafhankelijk van het volume is. Ook (7a) kan dus als

voorwaarde gelden, waaraan een vergelijking voor de tegenion-uitwisseling moet voldoen, mits men daarbij in het oog houdt, dat slechts die functies f' voldoen, die uit (7) zijn af te leiden. Niet alle vergelijkingen, die onafhankelijk van de verdunning zijn, zijn dus a priori bruikbaar. Dit is zowel door WIEGNER als door VAGELER overzien. Hun vergelijkingen (ook niet de verbeterde vorm van WIEGNER) voldoen niet aan de voorwaarde (7).

Onze vergelijkingen (4) — (6) leren voorts, dat voor ongelijkwaardige ionen (d.w.z. $n_1 \neq n_2$), zoals reeds door ROTHMUND en KORNFIELD op thermodynamische gronden betoogd is, de uitwisseling niet langer concentratieonafhankelijk is. De vergelijkingen

bevatten dan een term $e^{-\frac{(n_1 - n_2)F\zeta}{RT}}$, welke niet langer een konstante is of een $f\left(\frac{c_1}{c_2}\right)$, maar afhankelijk is van de totale zoutkone. $c_1 + c_2$; immers deze term bevat de concentratieafhankelijke ζ -potentiaal. Voor betrekkelijk gekoncentreerde elektrolytoplossingen is evenwel ζ klein en weinig afhankelijk van de concentratie. In vele gevallen zal dus (6a) ook voor $n_1 \neq n_2$ nog bij benadering gelden. Dit is inderdaad bij vergelijking van 0.1 n. en 0.01 n. oplossingen voor de uitwisseling $K^{+1/3}Ca^{++}$ aan permutiet door WIEGNER en MÜLLER¹⁾ gevonden: de uitwisseling was in beide gevallen prakties dezelfde. Zelfs in veel verdunder elektrolytoplossingen vonden VERWEY en KRUYT nog een ongeveer concentratie-onafhankelijke uitwisseling H^+Pb^{++} aan AgJ ²⁾. Bij vergelijking van verdunde en gekoncentreerde oplossingen is de ζ in het eerste geval het grootst; voor $n_1 > n_2$ en positief, dus ζ negatief, is dan de faktor in verg. (5a) groter dan 1; in het algemeen zullen dus hooggeladen kationen voor kleinere hoeveelheden hiervan of in verdunde elektrolytoplossingen relatief iets sterker inruilen. Dit is ook inderdaad gevonden bij vergelijking van de alkali-metalen en de aardalkalimetalen in de proeven van JENNY.

De vergelijking van GANSSEN is gemakkelijk om te vormen in onze verg. (6a); de konstante in GANSSEN'S vergelijking is dus

gelijk aan $e^{\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{RT}}$. Strikt genomen kan de vergelijking van

¹⁾ G. WIEGNER en K. W. MÜLLER, Z. Pflanzenernähr. A. 14, 321—347 (1929).

²⁾ E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, l.c. (4).

GANSSEN dus slechts juist zijn voor gelijkwaardige ionen, waarop ook door ROTHMUND en KORNFELD is gewezen. Deze laatste onderzoekers hebben nog, o.a. op grond van hun eigen metingen,

een tweede konstante exponentieel ingevoerd: $\frac{x_1}{x_2} = K \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{\frac{1}{p}}$. Ver-

gelijking (6a) (GANSSEN) geeft inderdaad het materiaal onvoldoende weer, ook als $n_1 = n_2$. Ook na toevoeging van de exponent $\frac{1}{p}$, waarvan de fysiese betekenis onduidelijk is, is de vergelijking echter nog onbevredigend. De oorzaak van deze afwijkingen van onze vergelijkingen (4) — (6) moet gezocht worden in het te sterk vereenvoudigend karakter van onze veronderstellingen, vooral bij de permutoïde silikaten, met hun sterk ontwikkeld inwendig oppervlak. De gehydrateerde tegenionen moeten immers hun plaats vinden in de holtén van het kristalrooster, die volgens de onderzoekingen van JAEGER, WESTENBRINK en VAN MELLE ¹⁾, PAULING ²⁾ en v. NÁRAY-SZABÓ ³⁾, kenmerkend zijn voor de structuur van deze permutoïde silikaten.

Volgens de onderzoekingen van JENNY neemt bij eenwaardige ionen aan permutiet de neiging om een ander ion te verdringen toe volgens $Li < Na < K < Rb < Cs < H$; aan Putnam-klei is de volgorde $Li = Na < K < H$, aan bentoniet $Na \leq Li \leq K < H$. Hoewel dus de volgorde enigszins afhankelijk is van het uitwisselingslichaam, en dus ook de „adsorptiepotentialen” φ mede door krachten die van de wand uitgaan bepaald worden, worden over het algemeen de grootste kationen het sterkste opgenomen. Volgens JAEGER en VAN MELLE ⁴⁾ is evenwel de volgorde aan ultramarijnen bij 160° juist andersom.

Ook voor tweewaardige ionen vindt JENNY aan permutiet, dat de grootste ionen het sterkste verdringen. Maar de uitwisseling als functie van de toegevoegde hoeveelheid is iets anders; kleine hoeveelheden wisselen relatief sterker uit. De volgorde van één-

¹⁾ F. M. JAEGER, H. G. K. WESTENBRINK en F. A. VAN MELLE, Proc. Acad. Amsterdam 30, 249 (1927); 32, 167 (1929); zie ook Trans. Faraday Soc. 25, 320—345 (1929), Bull. Soc. Fr. Mineral. 53, 183 (1930).

²⁾ L. PAULING, Pr. Nat. Acad. Sci 16, 453 (1930).

³⁾ ST. v. NÁRAY—SZABÓ, Z. physikal. Ch. (B) 9, 356 (1930).

⁴⁾ F. M. JAEGER en F. A. VAN MELLE, Proc. Acad. Amsterdam 30, 884 (1927).

en tweewaardige ionen is daardoor voor kleine hoeveelheden: $Li < Mg < Na < Ca < K < Ba$, en voor grotere hoeveelheden $Mg < Li < Ca < Na < Ba < K$. De tweewaardige ionen als groep hebben hier dus ongeveer dezelfde verdringingskracht als de eenwaardige. Volgens opgaven van GEDROIZ¹⁾ is evenwel aan een (niet nader aangegeven) grondsoort de volgorde $Li < Na < NH_4 < K < Mg < Ca < Cd < Co < Al < Fe^{3+}$. Ook bij het zilverjodide-sol werd gevonden, dat de uitwisselingsneiging van een ion met de lading daarvan sterk toeneemt²⁾: $K < Cs < H < Ba < Pb \cong UO_2 < Ce^{3+}$. De onderlinge verschillen zijn in dit laatste geval zeer groot. Vooral Ce verdringt bv. de waterstofionen in de gedialyseerde AgJ -solen prakties totaal; slechts door een zeer grote overmaat van H^+ valt deze opname van Ce^{3+} terug te dringen (zie ook II, § 7).

De sterk verdringende kracht van hooggeladen kationen aan negatief geladen AgJ blijkt ook uit enkele „adsorptie“-proeven van IMRE³⁾ met ThB^{++} , Act^{+++} .

Binnen een groep van gelijkwaardige ionen blijft dus meest de „lyotrope“ volgorde bestaan: de grootste ionen verdringen het sterkst. Kleurstofionen verdringen buitengewoon sterk, zoals bv. blijkt uit de proeven van FREUNDLICH en NEUMANN⁴⁾ aan arseen-sulfide-solen en poeders (het verdrongen ion is hier, als in de proeven van WHITNEY en OBER, weer het H^+ -ion). Een bekende toepassing van deze uitwisseling vormen de „kleurstofindikatoren“ van FAJANS en KOLTHOFF bij neerslag-titraties. Negatief geladen AgJ bv. bezit positieve tegenionen, en kleurstofkationen kunnen dus worden ingeruild; evenzo kunnen kleurstofanionen alleen worden ingeruild als het binnenbelegsel van de dubbellaag uit Ag^+ , de buitenlaag uit anionen bestaat.

Uit verg. (4)—(6) volgt, dat de neiging om een ander ion te verdringen des te groter is, naarmate voor dat ion aan het betreffende uitwisselingslichaam de grootheid φ groter is. De krachten die deze φ bepalen zijn van tweeërlei aard:

(1) Een ion in de grenslaag ondervindt daar in de eerste plaats als geladen deeltje de attractiekrachten van de wand (restvelden van negatieve roosterionen, bij silikaten van het O^- -ion)

1) K. K. GEDROIZ, Koll. Beih. 33, 319—448 (1931).

2) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, l.c. (4).

3) L. IMRE, Z. physikal. Chem. (A) 153, 127 (1931).

4) H. FREUNDLICH en NEUMANN, Z. physikal. Chem. 67, 538 (1909).

enerzijds, die van de watermolekulen anderzijds (hydratatie, milieu van hoger *DEK* dan de grenslaag). Beide krachten zijn des te sterker, naarmate de randveldsterkte van het ion (lading gedeeld door ionstraal) groter is; ze heffen elkander gedeeltelijk op, maar zijn van verschillende aard.

(2) Het ion wordt in het veld van de grenslaag gepolariseerd en (wanneer het zelf reeds een dipoolmoment bezit) georiënteerd; de daardoor bepaalde attractiekrachten brengen mee, dat voor de ionen met de grootste polariseerbaarheid (bij enkelvoudige anorganiese ionen de grootste ionen, voorts organiese ionen) en nog sterker voor de polaire ionen (bv. H_3O^+ , vele organiese ionen) de φ het sterkst verhoogd wordt.

De krachten (1) en (2) bepalen, blijkens het gegeven materiaal, beide tezamen het uitwisselingsverschijnsel. Voor ionen van gelijke waardigheid zijn in het algemeen de krachten (2) voor het bepalen van de *volgorde* doorslaggevend: φ is overal groter naarmate het kation groter (polariseerbaarder) is, of zelve reeds polair is. Neemt de lading van de ionen toe, dan komt dikwijls de wand-attractie volgens (1) op de voorgrond: de hoogstgeladen ionen worden dan het sterkste in het veld van de wand getrokken. Dit komt in de uitwisselingsdrang nog sterker naar voren, doordat

met toename van n_1 ook de faktor $e \frac{(n_1 - n_2)F\zeta}{RT}$ groter wordt (de zuiver elektrostatiese werking in de dubbellaag).

In sommige gevallen is bij de meting van elektrolyt-, „adsorpties” door de onderzoekers zelve reeds opgemerkt, dat een ander ion voor het weggenomen ion in de plaats komt. Zeer vele metingen zijn verricht aan as-vrije kool. Dat ook hier echter reeds een dubbellaag aanwezig is, is onlangs bewezen door FRUMKIN en medewerkers¹⁾. Aktieve kool bereid onder uitsluiting van lucht, in een waterstofatmosfeer, gedraagt zich als een waterstof-elektrode, die in neutrale en zelfs in zwak zure oplossing negatief geladen is en dus H^+ uitstuurt (tegen-ionen). Deze H^+ moet dus weer uitwisselbaar tegen kationen zijn. Is de kool echter in kontakt geweest met lucht, dan is ze zuurstof-elektrode en stuurt

¹⁾ A. FRUMKIN en A. DONDE, Ber. 60, 1816 (1927). B. BRUNS en A. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. (A) 141, 141 (1929). R. BURSTEIN en A. FRUMKIN, ibid (A) 141, 158, 219 (1929). B. BRUNS en A. FRUMKIN, ibid (A) 147, 125 (1930).

OH^- -ionen uit, eveneens uitwisselbaar. Potentiaalbepalende ionen zijn hier dus H^+ en OH^- . Bij toevoeging van elektrolyten wordt de oplossing dus ten gevolge van de uitwisseling zuur resp. alkalies. Hierdoor is tevens verklaard, waardoor de elektrolyt-, „adsorptie” aan kool een „hydrolytische adsorptie” scheen ¹⁾.

Ion-uitwisseling is een veelvuldig voorkomend verschijnsel; het is gewenst dat het overal als zodanig erkend en geverifieerd wordt, en steeds beschouwd wordt in verband met de daarvoor geldende wetmatigheden; wij hebben gezien dat hiervoor van bepalend belang zijn de *hoeveelheid* toegevoegd elektrolyt (en minder de concentratie) en de maximaal uitwisselbare hoeveelheid tegenionen. Dergelijke metingen behoren dus steeds vergezeld te gaan van een bepaling van deze „*uitwisselingscapaciteit*”. Hiervoor is dus nodig, dat de hoeveelheid potentiaalbepalend elektrolyt in de dubbellaag, voor de opbouw hiervan opgenomen, steeds op enigerlei wijze wordt gemeten.

* *

*

In de allerlaatste tijd zijn door KOLTHOFF en zijn medewerkers proeven verricht, die er op wijzen, dat onder bepaalde omstandigheden een ion-uitwisseling kan plaats grijpen tussen een roosterion en een toegevoegd ion. Wanneer deze, nog voorlopige, onderzoeken door latere bevestigd worden, en inderdaad blijkt dat deze soort van uitwisseling een min of meer algemeen verschijnsel is, dan hebben wij hier met een geheel nieuw type van samenwerking tussen ionenrooster en toegevoegd elektrolyt te maken, dat noch tot de opname van potentiaalbepalend elektrolyt, noch tot de zuivere adsorptie, noch tot het verschijnsel der tegenionen-uitwisseling behoort. Op het ogenblik willen wij echter nog volstaan met op deze proeven, in het verband van deze §, met een enkel woord in te gaan.

KOLTHOFF en ROSENBLUM ²⁾ slaagden er namelijk niet in, met ThB^{++} als radioactieve indikator, volgens de methode van PANETH en VORWERK ³⁾, enige „adsorptie” van de potentiaalbepalende ionen SO_4^{--} en Pb^{++} door $PbSO_4$ vast te stellen. Het gebruikte $PbSO_4$ was echter grofkristallijn, zodat dit negatieve resultaat

¹⁾ Bv.: I. M. KOLTHOFF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 549 (1927).

²⁾ I. M. KOLTHOFF en CH. ROSENBLUM, J. Am. Chem. Soc. 55, 2656 (1933).

³⁾ F. PANETH en W. VORWERK, Z. physikal. Ch. 101, 445 (1922).

alleen bewijst, dat het oppervlak slechts voor een betrekkelijk gering gedeelte met dubbellaag is bezet. Dezelfde onderzoekers ¹⁾ vinden echter een betrekkelijk aanzienlijke „adsorptie” van het (tweevoudig negatieve) ion Ponceau 4R. Deze „adsorptie” is blijkbaar geen gewone adsorptie, want een korresponderende opname van het kation (Na^+) vindt niet plaats. Het kan echter ook geen tegenionen-uitwisseling zijn, want daarvoor is de dubbellaag-bezetting, en dus de tegenionen-koncentratie, te gering. Daar mengkristalvorming uitgesloten moet worden geacht, kan het ook geen opname van potentiaalbepalend elektrolyt zijn. Gewone precipitatie is ten slotte ook uitgesloten, altans in de gevallen waarin de Pb^{++} -ionenkoncentratie gering is, daar het oplosbaarheidsprodukt van het loodzout van Ponceau 4R niet overschreden is, ook al bezit dit loodzout een geringe oplosbaarheid.

Evenzo stellen KOLTHOFF en SANDELL ²⁾ vast, dat van het oppervlak van *Ca*-oxalaat het roosterion Ca^{++} door Ba^{++} , het ox^- -ion door JO_3^- kan worden verdrongen. In beide gevallen wordt weliswaar weer een betrekkelijk slecht oplosbare verbinding gevormd (*Ba ox.* en $Ca(JO_3)_2$), maar het oplosbaarheidsprodukt was niet bereikt.

KOLTHOFF en ROSENBLUM stellen zich voor, dat in het geval van $PbSO_4$ rooster-sulfaationen door Ponceau-4R-ionen worden uitgewisseld; daar hierdoor dus de SO_4^{--} -koncentratie in de vloeistof toeneemt, moet er tevens enig $PbSO_4$ geprecipiteerd worden totdat het produkt van (Pb^{++}) en (SO_4^{--}) weer zijn oorspronkelijke waarde heeft. Men zou het proces dus eveneens kunnen beschrijven als een precipitatie van het loodzout van Ponceau 4R op het oppervlak van het $PbSO_4$ (waaraan nu een korrigerend in oplossing gaan van iets $PbSO_4$ is verbonden, tengevolge van de daling van (Pb^{++})); een precipitatie, waarbij het oplosbaarheidsprodukt nog niet overschreden is. We hebben hier echter te doen met een oppervlakte-reaktie, waarbij de precipitatie zich tot een unimoleculaire laag beperkt; voor dit geval verliest het begrip oplosbaarheidsprodukt alle betekenis. In alle tot nu toe onderzochte gevallen was de „geprecipiteerde” verbinding betrekkelijk onoplosbaar. Zijn oplosbaarheid als deeltje schijnt dus groter te zijn dan zijn

¹⁾ I. M. KOLTHOFF en CH. ROSENBLUM, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2665 (1933).

²⁾ KOLTHOFF en E. B. SANDELL, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2170 (1933) (Letter to the Editor).

„oplosbaarheid” als unimoleculaire laag op een reeds aanwezig kristalrooster. In deze zin zouden we het verschijnsel van KOLTHOFF dus *tweedimensionale precipitatie* kunnen noemen. Te verwachten valt dan, dat het verschijnsel vooral daar zal optreden, waar het reeds aanwezige precipitaat betrekkelijk oplosbaar, en de te vormen verbinding betrekkelijk slecht oplosbaar is.

§ 7. Het ladingsnulpunt.

Een kwestie die voor het volgende van groot belang is nog te slotte nog iets uitvoeriger behandeld worden.

E. LANGE en R. BERGER¹⁾ menen, dat het ladingsnulpunt van AgJ , de waarde van E , of de c_{Ag^+} , waarvoor het AgJ noch Ag^+ , noch J^- in overmaat bevat, samenvalt met het equivalentiepunt $c_{Ag^+} = c_{J^-} = 10^{-8}$. Zij vinden nl. aan de Ag^+ -kant van het equivalentiepunt een iets grotere waarde voor k_2 (zie § 1) dan aan de J^- -zijde, hetgeen er op zou wijzen dat ook de dubbellaagkapaciteit in het equivalentiepunt verandert, en dat dus daar de dubbellaag wordt omgebouwd. In een latere publikatie²⁾ trachten zij deze konklusie nog te bevestigen met vlokkingsproeven, waarvan echter niet duidelijk is hoe ze werden verricht. (Hun eerste proeven waren verricht in 0.01 n. NH_4NO_3 ; hierdoor kan het nulpunt een verschuiving ondergaan; aan kwik wordt evenwel door 0.01 n. nitraten het maximum van de elektrokapilairkurve slechts enkele millivolts verschoven (GOUY); $58\text{ mV} = 1$ macht van 10 van c).

De vraag naar de ligging van het ladingsnulpunt van AgJ is niet alleen van belang voor het kolloïedchemies gedrag ervan; van grote betekenis is ze voor de *absolute* nauwkeurigheid van de potentiometrische AgJ -titratie. Deze titratie is nl. volgens LANGE en BERGER uit te voeren met een relatieve nauwkeurigheid die de nauwkeurigheid van de huidige atoomgewichtsbepalingen nabij komt; wanneer echter het nulpunt der lading niet samenvalt met het equivalentiepunt, dan maakt men een systematische fout gelijk aan de hoeveelheid Ag^+ of J^- die de dubbellaag in het equivalentiepunt opbouwt („equivalentie-punt” is dus hier 't punt van de grootste potentiaalsprong, waar $c_{Ag^+} = c_{J^-}$, niet 't punt waar equivalente hoeveelheden $AgNO_3$ en KJ zijn toegevoegd).

Er zijn nu een aantal waarnemingen die met de konklusie van

¹⁾ E. LANGE en R. BERGER, Z. Elektrochemie 36, 171 (1930).

²⁾ E. LANGE en R. BERGER, Z. Elektrochemie 36, 980 (1930).

LANGE en BERGER in strijd schijnen. In de eerste plaats het elektrokineties gedrag van AgJ . KRUYT en v. D. WILLIGEN¹⁾ hebben, ten einde de grotere stabiliteit van het negatieve AgJ -sol boven die van het positieve sol te verklaren, verdunningsproeven verricht met een ongedialyseerd positief AgJ -sol; bevat dit sol 10 mmol AgJ , en 2 mmol $AgNO_3$ in overmaat (per l.) dan neemt bij verdunning de kataforesesnelheid af, gaat tussen 250- en 400-voudige verdunning door nul (terwijl het sol in dit gebied vlokt), en wordt bij snelle nog sterkere verdunning stabiel en negatief. In het kataforeties nulpunt is dus de (bruto) Ag^+ -concentratie 5-8 maal 10^{-6} molair. LANGE en CRANE vonden later eenzelfde nulpunt ($c_{Ag^+} = 4 \cdot 10^{-6}$) voor de ζ -potentiaal bij de elektrosmose van zorgvuldig uitgewassen AgJ -poeder²⁾.

Dit „onsymmetries” elektrokineties nulpunt behoeft nu inderdaad nog niet te wijzen op een even onsymmetries ladingsnulpunt; indien immers het potentiaalbepalend elektrolyt ($AgNO_3$) ook nog een zuivere adsorptie ondergaat, b.v. een adsorptie waarbij NO_3^- primair geadsorbeerd wordt, dan zou het nulpunt in de ζ -potentiaal t.o.v. van het ladingsnulpunt naar de Ag^+ -kant verschoven kunnen zijn (zie § 2).

LANGE en BERGER vermoeden nog een andere complicatie in de dubbellaag, b.v. door gerichte watermolekulen. Het is echter niet duidelijk hoe deze watermolekulen een verschuiving van het ζ -nulpunt van 150 mV. t.o.v. het ladingsnulpunt kan veroorzaken: gelijk reeds in § 1 opgemerkt, zal in het ladingsnulpunt inderdaad nog een dergelijke potentiaalsprong aanwezig zijn als gevolg van oriëntatie van watermolekulen en andere influentie-effecten, maar deze kan nooit aanleiding geven tot een elektrokinetiese potentiaal, omdat voor deze laatste een oriëntatie van vrije, ten opzichte van elkander vrij beweeglike, ladingen nodig is.

LANGE en BERGER hebben nog getracht door schaaftproeven de door hen vermoede complicatie te verifiëren; maar daarbij traden verschijnselen op, die de verhoudingen in de dubbellaag nog ingewikkelder doen schijnen. Het mechanisme van dergelijke schaaftproeven in de dubbellaag is echter niet enkelvoudig³⁾.

¹⁾ H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Chem. (A) 139, 53 (1928).

²⁾ E. LANGE en P. W. CRANE, Z. physikal. Chem. (A) 141, 225 (1929).

³⁾ K. BENNEWITZ en IRENE BIGALKE, Z. physikal. Ch. (A) 154, 113—135 (1931). J. HOEKSTRA, Dissertatie Amsterdam 1932, blz. 58, 93.

De reeds in § 4 genoemde metingen van VERWEY en KRUYT, waarbij de „adsorptie” van J^- door het AgJ van gedialyseerde AgJ -solen als functie van c_{J^-} werd bepaald, voerden nu voor alle gemeten solen tot het resultaat, dat het ladingsnulpunt *niet*, zoals LANGE en BERGER menen, samenvalt met het equivalentiepunt, maar in elk geval *sterk naar de positieve kant verschoven* ligt. Bij deze metingen werd de hoeveelheid opgenomen J^- bepaald, wanneer aan de solen (hierin was $c_{J^-} = 10^{-7}$ Eq./l., of groter) verschillende hoeveelheden KJ werden toegevoegd. Tevens kon langs andere weg bepaald worden, hoeveel J^- reeds in de solen in de dubbellaag aanwezig was, nl. door meting van de zich daarin bevindende tegenionen. Indien wij aannemen, dat de daarbij voor een concentratiegebied van $c_{J^-} = 10^{-7}$ tot $c_{J^-} = 0.5 \times 10^{-3}$ als geldig bevondene betrekking $dx = k_2 d \log c_{J^-}$ ook voor kleiner waarden van c_{J^-} dan 10^{-7} tot aan het ladingsnulpunt toe geldig blijft¹⁾, dan kunnen we door extrapolatie de c_{J^-} voor $x = 0$ berekenen. Voor het sol, waarvan de metingen het betrouwbaarste zijn, berekenden zij dan, dat het ladingsnulpunt ligt bij $c_{J^-} < 5 \times 10^{-10}$ of $c_{Ag^+} > 0.6 \times 10^{-6}$. (De door bepaling van het tegenion H^+ gevonden waarden van x geven slechts een minimumwaarde aan; de werkelijke waarden zijn nog iets groter, maar niet nauwkeurig aan te geven: vergelijk ook VERWEY en KRUYT, l.c. (4), blz. 322). Volgens deze proeven ligt dus het ladingsnulpunt van AgJ in de buurt van $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ Eq./l., dus ongeveer 2 machten van tien naar de positieve zijde verschoven ten opzichte van het equivalentiepunt. *Het valt dus ongeveer samen met het elektrokinetische nulpunt.*

Deze laatste konklusie is voor ons van belang. Zij bewijst namelijk, dat de dubbellaag aan AgJ geen gekompliceerde structuur bezit: immers als voor $E - E_0 = 0$ ook $\zeta = 0$, zal voor $E - E_0 \neq 0$ het potentiaal verval in de dubbellaag eenduidig zijn, en steeds

1) Wij hebben bij de theoretiese afleiding van deze vergelijking weliswaar verondersteld, dat de concentratie van de vrije J^- -ionen die van de Ag^+ -ionen overtrof. Dit geschiedde echter alleen, om x met de uit de oplossing weggenomen hoeveelheid J^- te kunnen identificeren. Nemen we voor x , zoals in bovenstaand geval, de hoeveelheid J^- welke in overmaat op het AgJ -rooster aanwezig is, dan is x steeds evenredig met de lading op het oppervlak, en is dus de voorwaarde niet nodig. Indien dus in dit concentratiegebied de capaciteit van de dubbellaag niet verandert, zal $dx = k_2 d \log c$ tot aan het ladingsnulpunt streng geldig blijven.

$E - E_0 > \zeta$ zijn, zolang geen elektrolyten worden toegevoegd waarvan de ionen sterke specifieke krachten op het AgJ uitoefenen¹⁾. In hoofdstuk II, § 3, zullen wij hiervan nog gebruikmaken.

Het elektrokineties gedrag van AgJ wordt dus geheel beheerst door het verdelingsevenwicht van Ag^+ en J^- over AgJ en oplossing. Dat daarbij het J^- een grotere neiging bezit dan het Ag^+ om op het AgJ -rooster over te gaan, zodat AgJ in zuiver water negatief geladen wordt, wordt dus door de thermodynamische potentialen van deze ionen in beide fazen bepaald. Voor een gedeelte bestaat hier samenhang met de omstandigheid, dat het Ag^+ -ion een grotere hydratatie-energie bezit dan het J^- -ion.

Voor verschillende andere heteropolaire kristallen is het elektrokineties nulpunt of altans het ladingsteken in zuiver water bepaald. In al deze gevallen valt echter niet a priori uit te maken, of het ladingsnulpunt ermee samenvalt.

Wel is het ladingsnulpunt bepaald voor een aantal metalen. In de eerste plaats natuurlijk voor kwik, waarvoor het door middel van de elektrokapillairkurve op zo eenvoudige wijze te meten is (zie § 3). Voorts is het onlangs eveneens bepaald voor zilver (weliswaar bij aanwezigheid van 1 norm. KNO_3). PROSKURNIN en A. FRUMKIN²⁾ slaagden er namelijk in, in zeer zorgvuldige proeven waarbij o.a. elke gasbelading vermeden werd, de adsorptie van Ag^+ door zilverblik bij geringe concentraties te bepalen; zij vonden, dat de adsorptie van Ag^+ in de buurt van $c_{Ag^+} = 10^{-5}$ van positief in negatief omslaat, dus een nulpunt van lading aanwijst.

Ten slotte dient opgemerkt te worden, dat het niet zeker is, dat het ladingsnulpunt van een bepaald adsorbens onder alle omstandigheden bij dezelfde concentratie van de potentiaalbepalende ionen ligt. Het is mogelijk, dat het bij een vers neerslag, met een sterk ontwikkeld oppervlak, een andere ligging heeft dan wanneer het adsorbens verouderd of beter gekristalliseerd is. Recente proeven van P. F. J. A. JULIEN bewijzen, dat van vers-geprecipiteerd $AgBr$, TlJ , $AgCl$, enz. in elk geval het *elektrokineties* nulpunt verschuift met de tijd, dus met het ouder worden van het adsorbens (in contact met bv. verdunde $AgNO_3$ -opl. enz.). Uit gekoncentreerd HBr door verdunnen geprecipiteerd $AgBr$ is in

¹⁾ Zie O. STERN, Z. Elektrochemie 30, 508 (1924).

²⁾ M. PROSKURNIN en A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) 155, 29 (1932).

0.001 n. $AgNO_3$ aanvankelijk positief, na enige uren echter negatief. Gesmolten en daarna gepoederd AgJ geeft een dergelijke elektrokinetische inversie bij de veroudering in 0.001 n. $AgNO_3$, welke echter veel langzamer verloopt¹⁾.

Deze proeven van JULIEN zijn wellicht in staat enige tegenstrijdigheden in de literatuur te verklaren. Zo vinden bv. MUKHERJEE en BASU²⁾, dat $BaSO_4$ in zuiver water negatief is; volgens GYEMANT³⁾ zou het dan echter elektrokinetisch positief zijn. Dergelijke verschillen kunnen met een verschil in bereidingswijze of ouderdom samenhangen.

Deze verschuiving van het elektrokinetische nulpunt wijst er op, dat ook het ladingsnulpunt de neiging bezit om steeds asymmetrieser te worden. In gedialyseerde, en dus enigszins verouderde, AgJ -solen waren daarvoor geen duidelijke aanwijzingen te vinden; voor verschillende solen van wisselende ouderdom bleek het ladingsnulpunt steeds in de buurt van $c_{Ag^+} = 10^{-6}$ te liggen; de bepaling van dit ladingsnulpunt geschiedde echter door een betrekkelijk onnauwkeurige extrapolatie; de mogelijkheid, dat het ladingsnulpunt in sommige solen asymmetrischer (bij nog grotere c_{Ag^+}) ligt, is niet uitgesloten. Waarschijnlijk verloopt een eventuele verschuiving van het ladingsnulpunt in gedialyseerde AgJ -solen evenwel in elk geval slechts langzaam⁴⁾.

§ 8. De topografie van de dubbellaag.

In de voorafgaande paragrafen hebben wij de dubbellaag beschouwd als een vlakke condensator, waaraan bv. een zekere capaciteit per cm^2 toe te kennen viel. Ook in de dubbellaagtheorie van GOUY, CHAPMAN, STERN e.a. wordt steeds een homogeen veld voorondersteld, dat slechts in de richting van de normaal op de geladen wand een potentiaalverval levert. Alleen voor sterk gekromde oppervlakken (kolloïdale deeltjes) is soms een korrektie aangebracht (H. MÜLLER), waarbij dan echter de deeltjes weer zuiver bolvormig werden aangenomen.

Bij een gelijkmatige verdeling van de lading, en eventueel een

1) P. F. J. A. JULIEN, Diss. Utrecht, 1933.

2) J. N. MUKHERJEE en J. K. BASU, J. Ind. Chem. Soc. 3, 371—388 (1926).

3) A. GYEMANT, Z. physikal. Ch. 103, 260 (1922).

4) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, l.c. (3), blz. 161/162.

gelijkmatige kromming van het oppervlak sluiten deze beschouwingen bij de werkelijkheid aan. Het is nodig, na te gaan, in hoeverre deze voorwaarden in het algemeen vervuld zijn, en waar de gebruikelijke beschouwingwijze zijn grenzen vindt. Dit onderzoek zal ons tevens brengen tot een aantal konklusies, die voor het vervolg van groot belang zijn.

Voor een kwikoppervlak is de dubbellaag vlak, en zal ook de lading zo regelmatig mogelijk over het grensvlak zijn verdeeld; de puntladingen zijn vrij beweeglijk en stoten elkander onderling af. Langs kapillair-elektrische weg ¹⁾ vindt men voor de capaciteit van de dubbellaag (in 1 n. KNO_3) 23 mikrofarad. Bij toepassing van de formule voor een vlakke condensator $C = \frac{D}{4\pi d}$ berekenen we voor $\frac{d}{D}$: 0.34×10^{-8} , dus bv. voor $d = 5 \times 10^{-8}$ een waarde van $D = 15$. Men vindt dus een waarde voor de diëlektrische konstante, die overeenkomt met de verwachting van § 1: de waarde is iets groter dan men op grond van de gemiddelde polariseerbaarheid van de ionen uit de dubbellaag zou verwachten.

Voor een dergelijke waarde van de dubbellaag-kapaciteit komt men slechts tot een zeer geringe bezettingsdichtheid van de lading op het oppervlak. Voor elke 29 mV. die de totale potentiaalsprong van het ladingsnulpunt afwijkt (dus voor elke macht van 10 van de concentratie van de potentiaalbepalende Hg_2^{++} -ionen) berekenen we een lading van $0.029 \times 23 \times 10^{-6} = 0.67 \times 10^{-6}$ Coulomb, dus van $\frac{0.67 \times 10^{-6} \times 6.1 \times 10^{23}}{96500} = 4.2 \times 10^{12}$ elementairladingen per cm^2 . Voor ionen met een diameter van 3×10^{-8} cm. zou de maximale bezettingsdichtheid in een mono-ionaire laag (dichtste pakking) $\frac{1}{3.48 \times 1.5^2 \times 10^{-16}} = 1.3 \times 10^{15}$ ionen per cm^2 bedragen. Voor elke 29 mV van $E - E_0$ bedraagt dus de lading ongeveer 0.3 % van de maximale bezettingsdichtheid.

Aangezien de capaciteit van de dubbellaag in hoofdtrekken door afmetingen en polariseerbaarheid van de ionen in de dubbellaag bepaald wordt, zou men verwachten, dat men ook aan andere stoffen een dubbellaag-kapaciteit vindt van ongeveer dezelfde grootte. Dit is nu geenszins het geval.

¹⁾ A. FRUMKIN, l.c.

Voor het gedialyseerde *AgJ*-sol kunnen we uit de gegevens van VERWEY en KRUYT de dubbellaagkapaciteit berekenen. Voor Sol XVIII *b* vonden zij (l.c. (3), blz. 160) een lading van 440 elektronen per deeltje, de gevonden kantenlengte van de deeltjes was 43 $m\mu$. Per cm^3 is de lading dus 3.9×10^{12} elektronen. Daar c_{J^-} in het sol 0.2×10^{-6} bedroeg, was de concentratie van de J^- -ionen ongeveer 3 machten van tien groter dan in het ladingsnulpunt, en bedroeg $E - E_0$ dus ongeveer 3×-58 mV. Per 58 mV. bedroeg de lading per cm^2 hier dus ruim 10^{12} ionen per cm^2 ; voor de capaciteit van 1 cm^2 dubbellaag vinden we rond 3 μF . Ook de bezettingsdichtheid van de lading op het *AgJ*-grensvlak is dus nog weer kleiner. We moeten hierbij bovendien in aanmerking nemen, dat de werkelijke waarde van de capaciteit nog kleiner zal zijn dan de aldus gevondene. Immers: 1) de deeltjes zullen geen zuivere kubi vormen, zoals in bovenstaande berekening is aangenomen, noch een andere eenvoudige vorm bezitten, zodat het werkelijke oppervlak groter is dan het berekende; 2) de solen bevatten nog amikronen, zodat het ultramikroskopisch vastgestelde deeltjestal te klein is, en dus de gemiddelde deeltjeslading te groot werd gevonden.

Voor zilverjodide vinden we dus een waarde van de dubbellaagkapaciteit, die waarschijnlijk minstens tienmaal zo klein is als die aan kwik, wanneer beide worden aangegeven per cm^2 grensvlak. Dit verschil kan niet verklaard worden door het verschil in elektrolytkoncentratie. Bij verdunning neemt de dubbellaagkapaciteit wel iets af, tengevolge van het „dikker” worden van de diffuse laag, maar slechts betrekkelijk weinig (vgl. § 1). Voor de dubbellaag aan kwik vindt GOUY¹⁾ voor $\frac{d}{D}$ (in 10^{-8} cm) op de negatieve tak van de elektrokapillairecurve in de buurt van het maximum:

	1 norm.	0.1 norm.	0.01 norm.
KNO_3 :	0.393	0.451	0.500
<i>Na</i> -acetaat:	0.422	0.467	0.501
$MgSO_4$:	0.464	0.473	0.480

terwijl anderszijds reeds in § 4 werd vermeld dat in *KJ*-oplossingen van 5×10^{-4} n. en verdunder de opname van J^- door *AgJ* ongeveer gehoorzaamt aan de vergelijking $dx = k \cdot d \log c$. De capaciteit van de dubbellaag neemt dus bij toenemende verdun-

¹⁾ G. GOUY, Ann. de Physique (9) 7, 129—185 (1917).

ning maar weinig toe, en is in zeer verdunde systemen als konstant te beschouwen ¹⁾).

We moeten blijkbaar aannemen, dat het AgJ -oppervlak niet overal dezelfde eigenschappen bezit, en wel dat een aanzienlijk gedeelte van dit oppervlak (van de orde van bv. 90 %) niet of in verminderde mate de eigenschap bezit een dubbellaag te kunnen vormen. Het is duidelijk dat de „kapaciteit per cm^2 ” dan geen reële betekenis meer verkrijgt.

Deze konklusie wordt bevestigd door de omstandigheid, dat voor het AgJ -sol de deeltjeslading, en dus de schijnbare capaciteit per cm^2 , sterk afhankelijk is van de ouderdom van de deeltjes. Gevonden werd namelijk (VERWEY en KRUYT, l.c. (2), 142), dat naast een veroudering in de zin van vergroving (oplossen van de kleinere deeltjes en aangroeien van de grotere), welke in AgJ -solen (in tegenstelling tot andere solen, bv. het V_2O_5 -sol, waaraan deze veroudering uitvoerig is bestudeerd) zeer langzaam verloopt, nog een veroudering plaats grijpt van de individuele deeltjes. Deze laatste veroudering (door VERWEY en KRUYT veroudering van de eerste soort genoemd) verloopt zeer veel sneller dan de vergroving (veroudering van de tweede soort). Indien wij als maatstaf voor deze veroudering van de eerste soort de afname van de deeltjeslading gebruiken, die er het gevolg van is, dan is voor vers-bereide solen de „halveringstijd” (de tijd dus waarin de deeltjeslading tot de helft afneemt) van de orde van enkele uren. De vergroving daarentegen van AgJ -solen, die met niet te grote overmaat KJ gepeptiseerd werden, valt eerst na weken of maanden te constateren door middel van het ultramikroskoop (d.w.z. door tellen van het aantal submikronen). Beide processen worden bevorderd door de aanwezigheid van vrije J -ionen. In gedialyseerde solen vindt daardoor de vergroving prakties niet, de veroudering van de enkele deeltjes nog maar langzaam plaats.

Dat bij deze veroudering de lading van de deeltjes voortdurend afneemt, bleek zowel bij direkte metingen van de deeltjeslading, als door het feit dat de deeltjes J aan de vloeistof afstaan. Daar dus de concentratie van de J -ionen toeneemt en daardoor $E - E_0$

¹⁾ Zodra de concentratie van de elektrolytoplossing daalt tot de concentratie van de ionen die in het gebruikte water aanwezig zijn (en voor zorgvuldig bereid dubbel gedestilleerd water van een geleidingsvermogen van 10^{-6} mho. is deze concentratie van de orde van 10^{-5} eq./l.), heeft natuurlijk de „dikte” van de diffuse laag zijn maximum bereikt.

nog iets negatiever wordt, neemt de schijnbare capaciteit per cm^2 nog sterker af dan de deeltjeslading.

KRUYT en zijn medewerkers hebben, om deze en andere verschijnselen te kunnen verklaren, verondersteld dat de dubbellaag van AgJ slechts aanwezig is op bepaalde actieve punten van het deeltjes-oppervlak. KRUYT en DE HAAN¹⁾ hadden reeds een pleks-gewijze verdeling van de lading aangenomen, naar analogie van de hypothese van H. G. BUNGENBERG DE JONG²⁾ voor lyophile kolloïden, ten einde de toename van de kataforetische snelheid gedurende de langzame koagulatie van een AgJ -sol te kunnen verklaren. De deeltjes zouden zich daarbij in de polyonen zo ordenen, dat zoveel mogelijk ladingspunten naar buiten gekeerd worden. Niet slechts de abnormaal geringe dubbellaagcapaciteit, maar ook de verouderingsverschijnselen worden gemakkelijk verklaard door deze hypothese van de „actieve punten” (roosterstoringen, „Lockerstellen”, hoeken en kanten van de kristalletjes). De deeltjes zullen onmiddellijk na de precipitatie nog zeer onvolkomen kristalrooster en onregelmatige vorm bezitten, of vormen aggregaten van op enkele punten en onregelmatig vergroeide kleinere kristalletjes. Zij bezitten dientengevolge een groot aantal actieve punten. Zij zullen echter streven naar volkomener en energeties waarschijnlijker vormen, en tengevolge van de voortdurende overgang van ionen tussen kristal en oplossing (warmtebeweging) geleidelijk overgaan in gaver kristalletjes, waardoor de dubbellaag zich meer en meer in enkele actieve punten samentrekt³⁾. Tengevolge van het voortdurend afnemen van dit aantal actieve plaatsen neemt ook de schijnbare capaciteit van de dubbellaag af.

1) H. R. KRUYT en E. F. DE HAAN, Koll. Z. 51, 61 (1930).

2) H. G. BUNGENBERG DE JONG, Z. physikal. Chem. 130, 205 (1927).

3) Dit samentrekken van de dubbellaag op een steeds kleiner wordend aantal actieve punten heeft natuurlijk tengevolge, dat ook de inruil-capaciteit van de deeltjes kleiner wordt. De opname van tegengesteld aan het deeltje geladen ionen door tegenionen-uitwisseling wordt dus steeds beperkter mogelijk. Inderdaad is onlangs in het laboratorium van prof. KOLTHOFF gevonden, dat verouderd $AgCl$ of $AgBr$ de z.g. kleurstofindicatoren niet meer „adsorberen”. In precipitaten zal ook deze veroudering nog sneller kunnen plaats grijpen dan in solen, omdat dan het verouderingsproces nog op een derde manier kan plaats grijpen: door aaneengroeien van de kristalroosters van de individuele deeltjes in het koagulum (vgl. KOLTHOFF, Chem. Weekbl. i.c. blz. 362).

Een afname van deze capaciteit per cm^2 schijnbaar oppervlak zou natuurlijk ook mogelijk kunnen zijn doordat de aanvankelijk grillig gevormde deeltjes een veel groter werkelijk oppervlak bezitten dan men voor een kubusvormig gedacht deeltje berekent. VERWEY en KRUYT berekenen echter, dat de afname van de totale deeltjeslading zo sterk is, dat men deze onmogelijk kan verklaren als een gevolg van een evenredige oppervlakteverkleining van de AgJ -deeltjes. Men zou dan voor de versgeprecipiteerde deeltjes een volkomen onwaarschijnlijke structuur moeten aannemen: elk deeltje (van rond $40 m\mu$, dus van ongeveer 60 molekulen AgJ lang) zou dan bv. nog uit minstens 1000 kleinere deeltjes opgebouwd moeten worden gedacht. Een sterke afname van het aantal actieve punten van zo'n deeltje is veel waarschijnlijker; het is immers duidelijk, dat bij herkristallisatie van een grillig gevormd deeltje tot een kristalletje met homogener rooster en eenvoudiger vorm het totaal oppervlak maar relatief weinig, het totaal aantal actieve punten (bv. de totale ribbenlengte) daarentegen sterk afneemt.

Niet slechts de geringe schijnbare dubbellaagkapaciteit, en de gevonden vermindering daarvan tijdens de veroudering van de individuele deeltjes, maar ook de absolute grootte van de deeltjeslading is in overeenstemming met de veronderstelling, dat de dubbellaag alleen of bij voorkeur op enkele actieve punten van het oppervlak van de AgJ -deeltjes aanwezig is. Wij kunnen aannemen, dat het aantal actieve punten van één deeltje in elk geval groter is dan het aantal beschikbare adsorptieplaatsen op de ribben van een kristalletje, waaraan een zo eenvoudig mogelijke vorm wordt toegedacht, bv. een kubusje (de habitus van een uit HJ -oplossing gekristalliseerd AgJ -kristal of aan Jodyriet is veel kanrijker¹⁾). Nemen we voorts aan, dat de J -ionen op afstanden van $6,5 \times 10^{-8}$ cm. kunnen plaats nemen (overeenkomend met de grootte van de elementaircel in kubies AgJ ²⁾); we veronderstellen dus, dat op elk kanten- Ag^+ -ion slechts één J kan worden geadsorbeerd), dan berekenen we, dat op de ribben van een kubusje van $43 m\mu$ $12 \times \frac{430}{6,5} = \text{ong. } 800$ J -ionen zouden kunnen worden opgenomen. De deeltjes bevatten dus in elk geval meer

¹⁾ F. M. JAEGER, Inleiding Kristalkunde (1924), 124.

²⁾ R. BLOCH en H. MÖLLER, Z. physikal. Chem. (A) 152, 245 (1931).

dan 800 aktieve punten; de deeltjes van het zoojuist genoemde sol XVIII b telden hoogstens 440 ladingen. Er zijn dus inderdaad ruim voldoende aktieve punten beschikbaar.

De dubbellaag aan AgJ is dus stellig niet te beschouwen als een vlakke kondensator, waarvan elk punt over voldoende lange tijd beschouwd evenveel elementairladingen gebonden heeft. Aan de voor AgJ berekende capaciteit valt dus geen werkelijke betekenis toe te kennen. $\frac{D}{4\pi d} = C$ is ook niet meer bij benadering toe te passen; ook niet voor die gedeelten van het oppervlak die nog wel voor dubbellaag beschikbaar zijn, aangezien hier een verre van homogeen veld bestaat.

De geringe schijnbare dubbellaagkapaciteit wordt dus volgens deze opvatting verklaard, doordat een groot gedeelte van het deeltjesoppervlak zich geheel of gedeeltelijk aan dubbellaagvorming onttrekt. De J^- -ionen, en blijkbaar eveneens de Ag^+ -ionen (want men vindt aan de positieve kant adsorpties van dezelfde grootte-orde), ondervinden dus voor adsorptie op de kristalvlakken een verhoogde weerstand; een overgang oplossing $\rightarrow AgJ$ door de vlakken wordt aan deze ionen belemmerd.

Tot een analoge konklusie leiden de onderzoekingen van HOEKSTRA over het mechanisme van de elektrolyse aan metalen; uit de stroomspanningslijnen van voortdurend geschaafde elektroden, en uit mikroskopiese waarnemingen van het metaaloppervlak gedurende de elektrolyse, konkludeert HOEKSTRA, dat een verhoogde weerstandskapaciteit vlak aan de elektrode bestaat, en de stroomlijnen aan het metaaloppervlak tot enkele smalle bundels worden samengedrongen¹⁾.

De kristalvlakken AgJ /oplossing zijn dus min of meer isolerend. Dit kan samenhangen met de omstandigheid, dat bij adsorptie van bv. J^- op kristalkanten enz. meer energie vrijkomt dan op de vlakken²⁾; men zou dan echter het aan AgJ gevondene algemeen moeten terugvinden bij kristallijne deeltjes, wat zoals we nog zullen zien geenszins het geval is. Wellicht is in dit geval de hydratatie op de vlakken zo krachtig, dat het veel energie kost om aldaar bv. een Ag^+ -ion te dehydrateren en vrij te maken voor het aanleggen van een J^- -ion.

1) J. HOEKSTRA, l.c.

2) W. KOSSEL, Leipziger Vorträge 1928.

Verschillende kolloïedchemiese gegevens stellen ons in staat, ook de dubbellaagkapaciteit van een aantal andere stoffen te berekenen of te benaderen. In tegenstelling tot wat we bij *AgJ* vonden, blijkt dan, dat we in alle gevallen een capaciteit berekenen, die, in vergelijking met die aan kwik, abnormaal groot is.

Enige gegevens zijn in Tabel I samengevat.

Deze tabel geeft o.a. de „dubbellaagkapaciteit per cm^2 ” van geëtst zilver, zoals we die berekenen uit de proeven van PROSKURNIN en FRUMKIN¹⁾, wanneer we hun gegeven gebruiken, dat voor $c_{\text{Ag}^+} = 4.7 \times 10^{-4}$ een met 7.2×10^{-4} Coulomb overeenkomende hoeveelheid Ag^+ wordt geadsorbeerd. $E - E_0$ is hier 0.087 Volt. Daarnaast ook de waarde, welke men volgens HOEKSTRA²⁾ uit de schaafproeven van BENNEWITZ en BIGALKE berekent. Voorts berekenden we capaciteit en bezettingsdichtheid voor een aantal solen, waarvan de deeltjeslading en de deeltjesgrootte werden bepaald, of uit elektrometriese gegevens of metingen van een „Austausch” waren af te leiden. Behalve voor het guttagom-sol, namen we voor de berekening van het deeltjesoppervlak aan dat de deeltjes zuivere kubi vormden. De maximale bezettingsdichtheid werd weer voor een mono-ionaire laag, ionstraal 1.5×10^{-8} , in dichtste pakking berekend. Voor al deze kolloïeden is weliswaar de grootte van het deel van de potentiaal-sprong, dat door vrije ladingen gedragen wordt, onbekend; bij het gedialyseerde *AgJ*-sol is deze 150—200 mV, en wij veronderstellen, dat deze meestal van de orde van enige honderden millivolts is. We stelden deze potentiaal daarom steeds op $\frac{1}{4}$ Volt. De opgegeven waarden van deeltjesgrootte en -lading zijn toch met grote fouten behept; het is ons echter slechts om de orde van grootte van de berekende bezettingsdichtheden en capaciteiten te doen.

¹⁾ M. PROSKURNIN en A. FRUMKIN, l.c.

²⁾ J. HOEKSTRA, Diss., blz. 93. HOEKSTRA is weliswaar van mening, dat de gevonden hoge waarde van de capaciteit bewijst, dat het niet geoorloofd is de dubbellaagkapaciteit uit het krab-effekt te palen; BENNEWITZ en BIGALKE (l.c.) meten namelijk de stroom die van een zilverelektrode door een sluitdraad naar een andere elektrode vloeit (beide geplaatst in een oplossing van bepaalde Ag^+ -concentratie), wanneer de ene elektrode met een diamant éénmaal geschaafd wordt. Hij meent, dat de schaafstroom optreedt tengevolge van een door de verstoring in de dubbellaag tijdelijk verwekt „concentratie-elementje”. Het is echter niet duidelijk, hoe dit een stroom kan leveren, die belangrijk groter zou zijn dan de hoeveelheid elektriciteit die voor heroplading van de dubbellaag nodig is.

TABEL I.

stof	auteurs	kanten- lengte (m μ)	deeltjes- lading	maximale bezettings- dichtheid per deeltje	„kapaci- teit” (μF)	Opmerkingen
Hg	GOUY, FRUMKIN .	—	—	—	23	
Ag	PROSKURNIN & FRUMKIN	—	—	—	8.200	geëtst zilver
Ag	BENNEWITZ & BIGALKE	—	—	—	500	met diamant geschaafd Ag
Ag-sol	PAULI & ERLACH ¹⁾	16	10.000	18.000	470	
	PAULI & PERLAK .	24	30.000	45.000	560	
	PAULI & FRIED .	14	48.700	15.000	2.800	
Au-sol	PAULI & FUCHS .	25	45.000	48.000	800	gemiddelde van 9 solen
	PAULI & ADOLF .	27	57.000	57.000	840	
	FREUNDLICH, JOA- CHIMSON, ETTISCH ²⁾	25	240.000	48.000	4.200	} ladingen berekend uit ge- middelde van opgenomen tweewaardige kationen
As ₂ S ₃ -sol	idem	30(?)	60.000	70.000	700	
Fe ₂ O ₃ -sol	PAULI & KÜHNEL ¹⁾	68	200.000	360.000	400	
klei	WIEGNER ³⁾ . . .	500	400.000.000	19.000.000	17.000	
guttatgom	USHER ¹⁾	260	3.000.000	3.000.000	840	deeltjes bolv.; 2r = 260.
AgJ-sol	VERWEY & KRUYT	43	440	140.000	3	

Ter vergelijking zijn ook Hg en AgJ in de tabel opgenomen. De „kapaciteit” is natuurlijk een maat voor de lading per cm² (schijnbaar) oppervlak. We vinden dus, in tegenstelling tot het kwik of, nog sterker, het AgJ, zeer hoge bezettingsdichtheden van de lading; gemiddeld vinden we dat het gehele deeltjesoppervlak met een mono-ionaire lading bedekt is; bij het kleideeltje berekenen we zelfs het twintigvoud daarvan. Daardoor vinden we, dat de dubbellaagkapaciteit van de orde van 2 machten van 10 groter is dan bij kwik, voor klei zelfs 10³ maal zo groot.

Het blijkt dus in de eerste plaats, dat het zilverjodide-sol een opvallende uitzonderingspositie inneemt. Men is dus geneigd, aan te nemen, dat bij de meeste solen de uitgesproken voorkeur voor „adsorptie” van potentiaalbepalend ion op de kristalkanten niet bestaat, en dus ook de kristalvlakken (voorzover altans de deeltjes gekristalliseerd zijn) dubbellaag opnemen. Men is dan echter nog niet uit de moeilijkheden, daar immers de gevonden dubbellaagkapaciteiten zelfs zeer veel groter zijn dan bij kwik. Om deze

¹⁾ PAULI-VALKÓ, „Elektrochemie der Kolloide”, blz. 275, 497, 498.

²⁾ H. FREUNDLICH, K. JOACHIMSON en G. ETTISCH, Z. physikal. Chem. 141, 249—270 (1929).

³⁾ G. WIEGNER, Koll. Zeitschr. 36A, (ZSIGMONDY-festschrift), 341 (1925).

sterke afwijkingen te begrijpen kunnen twee mogelijkheden worden aangegeven:

a) De beschikbare gegevens over deeltjeslading en deeltjesgrootte kunnen nog met zeer grote fouten behept zijn. Gelijk reeds bij het *AgJ*-sol werd opgemerkt, kan men gemakkelijk te hoge waarden voor de gemiddelde deeltjeslading berekenen: bv. een sterk amikronen-gehalte zou de berekening hiervan met behulp van het aantal ultramikroskopies telbare deeltjes onbetrouwbaar maken. Het lijkt echter onwaarschijnlijk, dat daardoor fouten van enige orden van grootte zouden ontstaan, en dat deze bij alle solen in ongeveer dezelfde mate optreden; in het bijzonder voor het door gefractioneerde centrifugatie isodispers gemaakte guttagomsol is dit niet waarschijnlijk. Bovendien zou dit de te hoge waarden van geëtst en geschaafd zilver nog niet verklaren.

b) De oorzaak van de afwijkingen zouden we voorts kunnen zoeken in de structuur van deeltjes en oppervlak. Men zou kunnen veronderstellen, dat de deeltjes „poreus” zijn en een sterk ontwikkeld inwendig oppervlak bezitten, tengevolge van de aanwezigheid van kanalen enz., of doordat zij een agglomeraat vormen van een groot aantal kleinere deeltjes. Nu is inderdaad een dergelijke veronderstelling meermalen gemaakt voor de deeltjes van een klei-suspensie, en de reeds genoemde onderzoeken over de kristalstructuur van ultramarijnen van F. M. JAEGER, en van die van verschillende andere silikaten (zie § 6), hebben ook getoond dat deze verbindingen roosters bezitten waarin aanzienlijke holten en kanalen aanwezig kunnen zijn. In overeenstemming hiermee zijn van permutieten bv. alle alkali-ionen uitwisselbaar. We hebben echter gezien, dat juist een kleideeltje weer een veel hogere bezettingsdichtheid bezit dan de deeltjes van een *Au*-sol, *Ag*-sol, enz., die een normaal dichtgepakt rooster bezitten. Ook om andere redenen lijkt het echter onwaarschijnlijk, dat bv. een gouddeeltje van 25 $m\mu$ een oppervlak bezit dat enige tientallen malen groter is dan zijn schijnbare oppervlak, of geëtst zilver een oppervlak dat enige honderden malen groter is. Dan zouden bv. de deeltjes uit een goud-sol onmogelijk goede röntgenogrammen kunnen leveren, waaruit men met behulp van de breedte van de interferentie-lijnen juiste waarden voor de deeltjesgrootte heeft berekend.

Noch door proeffouten, noch door een grillige of poreuse structuur, zijn dus de gevonden afwijkingen ten volle te verklaren. Waarschijnlijk is de dubbellaagstructuur van de deeltjes van de

meeste kolloïden anders en ingewikkelder dan van kwik (type: gelijkmatige verdeling van de lading, vlakke condensator) en van *AgJ* (type: pleksgewijze lading, voorkeur voor bepaalde actieve punten). Tot een dergelijke konklusie voert de overweging, dat we aan *AgJ*-solen voor vrije lading (uit de geleidbaarheid van de solen berekend) en kataforetische lading (met behulp van de diffuse dubbellaagtheorie uit de loopsnelheid of de kataforetische potentiaal berekend) ongeveer overeenstemmende waarden berekenen ¹⁾, terwijl voor andere kolloïden in het algemeen geldt, dat de eerste tot $1000 \times$ zo groot schijnt te zijn als de laatste. Op welke wijze 99.9 % van de, volgens de geleidbaarheid van deze solen, vrije tegen-ionen zich kataforetisch-inactief gedraagt is voorlopig onverklaard. Deze komplikatie bemoeilijkt de studie van het potentiaalverloop in de dubbellaag en van de betekenis hiervan voor de stabiliteit van de lyophobe kolloïden. Voor het *AgJ*-sol echter, waarbij deze diskrepantie afwezig is, is de toestand in de dubbellaag eenvoudiger; in hoofdstuk II hebben wij mede hierom het *AgJ*-sol verschillende malen als uitgangspunt voor onze beschouwingen en berekeningen genomen.

De grootte van de „adsorptie” van potentiaalbepalend elektrolyt wisselt dus heel sterk met de aard van de wand; en, daar het aantal beschikbare tegenionen in de dubbellaag steeds equivalent is aan de lading van het binnenbelegsel van de dubbellaag, wisselt parallel daaraan ook het uitwisselingsvermogen van de wand, d.w.z. de uitwisselings-„adsorptie” ²⁾.

De derde groep van „adsorptie”-verschijnselen, de zuivere adsorptie, levert nog onvoldoende materiaal om de invloed van de topografie van de dubbellaag daarop te kunnen aangeven. Wat ten slotte de roosterionen-uitwisseling betreft, in § 6 noemden wij het onderzoek van KOLTHOFF en ROSENBLUM, waaruit bleek, dat $PbSO_4$ onmeetbaar weinig potentiaalbepalend ion opneemt maar niettemin een gemakkelijk aan te tonen roosterionenuitwisseling met het Ponceau-4R-ion geeft; het is dus niet uitgesloten, dat $PbSO_4$ een ander voorbeeld levert van een kristalrooster, waarvan de dubbellaag alleen op enkele actieve punten plaats kan vinden; de omwisseling met het SO_4^{--} uit het rooster zou dan echter wel op de gawe kristalvlakken plaats kunnen grijpen.

¹⁾ E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, l.c. (4), blz. 316.

²⁾ Zie ook de noot op blz. 42.

II. Dubbellaag en stabiliteit.

§ 1. De stabiliteit van een lyophoob sol.

De kolloïedchemie mist nog een algemeen erkend uitgangspunt van denken; het overstelpende materiaal mist de ordening volgens een theoreties-gefundeerd principe. Er zijn slechts een aantal „scholen” (bv. neergelegd in „Kapillarchemie” van FREUNDLICH, „Kolloïedchemie” van ZSIGMONDY en „Elektrochemie der Kolloïden” van PAULI-VALKÓ, „Colloids” van KRUYT). Door de „kapillairchemie” is het *grensvlakverschijnsel* centraal gesteld; terecht werd daardoor de nadruk gelegd op de betekenis van de dubbellaag, ten onrechte echter op de grensvlakspanning die slechts in bijzondere gevallen kolloïedchemies van belang is. De „elektrochemie van de kolloïeden”, een beschouwingswijze die vooral door ZSIGMONDY is ingevoerd, vormt een ander uiterste, waarin voor het eigenlijke grensvlakverschijnsel geen plaats is; met dit systeem van *chemiese analogieën* kan men inderdaad een kolloïedaal systeem voortreffelijk analyseren en beschrijven, maar niet al zijn typies kolloïedchemiese eigenschappen verklaren: aan het kern-probleem van de kolloïedchemie, de stabiliteit t.o.v. indifferente elektrolyten, gaat het bv. in de meeste gevallen voorbij. In „Colloids” wordt, ten slotte, juist *de stabiliteit der kolloïeden* aan het systeem ten grondslag gelegd, met behulp van een aantal voorlopig aan de empirie ontleende grondbegrippen (lading en hydratatie).

Een lyophoob sol kan op twee verschillende wijzen zijn stabiliteit verliezen:

1) door *koagulatie*, d.w.z. verkleven van de deeltjes tot grotere agglomeraten of polyonen (ZSIGMONDY), waarin de deeltjes hun individualiteit hebben behouden; koaguleren is dus opheffing van de regelmatige verdeling van de deeltjes over het dispersiemiddel, zonder dat de dispersiegraad van de disperse materie verandert; voor dit proces is de ζ -potentiaal bepalend;

2) door *veroudering* of *vergroving*, d.w.z. oplossen van de kleinere deeltjes en aangroei van de grotere, dus vermindering van de dispersiegraad; de vraag of dit proces zal plaats grijpen

wordt in hoofdzaak bepaald door de onderlinge verhouding van de krachten die het totale grensvlak trachten te verkleinen (grensvlakspanning) en die het grensvlak zo groot mogelijk trachten te doen worden (de elektrische energie van de dubbellaag); voor de stabiliteit in de hier bedoelde zin is dus de totale potentiaalsprong in de dubbellaag mede bepalend.

Nu wordt onder „stabiliteit” van een sol meestal alleen de stabiliteit in de zin van (1) verstaan. De ervaring heeft nl. geleerd, dat een veroudering bij lyophobe solen altijd optreedt, van merkbaar snel tot uiterst langzaam, afhankelijk van de oplosbaarheid van de gedispergeerde stof.

De grote invloed van de oplosbaarheid op de snelheid, waarmee solen hun stabiliteit verliezen door vergroven van de kristalletjes, blijkt duidelijk bij vergelijking van de solen van *AgCl*, *AgBr* en *AgJ*. De negatieve solen hiervan, gepeptiseerd met een kleine hoeveelheid halogenide, verschillen zeer sterk in houdbaarheid. Het betrekkelijk goed oplosbare *AgCl* (in zuiver water ong. 10^{-5}) geeft solen, die reeds na enige dagen door vergroven te gronde gaan; het *AgJ*, met de geringste oplosbaarheid (10^{-8}) geeft solen, die slechts uiterst langzaam vergroven en ettelijke jaren „stabil” blijven. Het *AgBr* neemt wat oplosbaarheid en stabiliteit van de solen betreft een tussenpositie in.

Aangezien de oplosbaarheid van *AgJ* door toevoeging van *J* aan het oplosmiddel sterk toeneemt (in 0.33 n. *KJ*-oplossing is de oplosbaarheid volgens HELLWIG¹⁾ 0.4×10^{-3} eq./l., dus 40000 maal zo groot als in zuiver water), neemt de vergrovingssnelheid met verhoging van de *J*-conc. in de solen enorm snel toe (VERWEY en KRUYT, l.c., (2), blz. 144), temperatuurverhoging heeft hetzelfde effect. Deze, gedeeltelijk reeds lang bekende verschijnselen, hebben overigens tot zeer verwarrende onderzoeken aanleiding gegeven²⁾.

¹⁾ K. HELLWIG, Z. anorg. Chem. 25, 180 (1900).

²⁾ A. BASINSKI, Koll. Beih. 36, 258—349 (1932). P. P. VON WEIMARN, Reports of the Imperial Industrial Research Institute Osaka Japan, XII, no. 5, blz. 1—148 (1931).

In beide onderzoeken wordt de invloed van de conc. van vrij halogenide op de „koagulatie”- en bezinkingssnelheid vastgesteld; in de eerste wordt het halogenide gevarieerd; in de tweede wordt met *AgJ*-solen gewerkt, en de oplosbaarheid hiervan door alcohol gevarieerd.

Beider uitvoerig materiaal is grotendeels een overbodige bevestiging van

De kolloïdale verdeling is dus geen thermodynamies stabiele toestand. Dit standpunt is vooral door KRUYT uitdrukkelijk op de voorgrond gesteld. (Zie bv. l.c. blz. 4). Duidelijk wordt het ook geïllustreerd door het gedrag van emulsies; hierbij heeft het „vergroeven” door samenvloeien van de druppeltjes zeer gemakkelijk plaats (bv. in een „room” van een uitgestegen emulsie). Spontane emulgering tot een thermodynamies stabiele emulsie is niet mogelijk ¹⁾.

De elektrische energie van de dubbellaag is dus blijkbaar in het algemeen onvoldoende, om een sol in de zin van (2) te stabiliseren. In sommige gevallen, wanneer de oplosbaarheid voldoende klein is, verloopt het verouderingsproces echter zo langzaam, dat de solen met enig recht in de zin van (1) nog „stabiel” kunnen worden genoemd; thermodynamies stabiel, in een toestand van minimale vrije energie, zijn ze dus niet. De dispersiegraad van een sol wordt dus bepaald door de vormingsgeschiedenis, en kan dus nog oneindig variëren; er is niet één bepaalde, stabiele, graad van dispersie, behalve dan de zo klein mogelijke.

De vraag naar de stabiliteit van een sol wordt dus in het algemeen beperkt tot de eerste mogelijkheid; er blijft dus over, een algemene oplossing te geven voor de vraag, of, *bij een eenmaal gegeven dispersiegraad*, een sol-toestand dan wel een koagulum (of ook een toestand daar ergens tusschen) in een bepaald geval de relatief stabielste toestand is, en welke daarvoor de voorwaarden zijn.

Dat het niet overbodig is dit voorop te stellen blijkt uit een aantal merkwaardige theoretiese onderzoekingen van de laatste tijd, waarin van drie verschillende kanten, en blijkbaar volkomen onafhankelijk van elkander, gepoogd is de stabiliteit van de lyophobe solen fysies te funderen.

GYEMANT ²⁾, RICE ³⁾ en MARCH ⁴⁾ hebben, ieder met een geheel

bovenstaande regel; daar zij het stabiliteitsverlies als koagulatie zien, zijn hun „verklaringen” een slag in de lucht.

Ook IMRE's „koagulerende neerslagen” zijn snel vergroevende halogenidesolen: Z. physikal. Ch. (A) 146, 41 (1930), 153, 127 (1931).

¹⁾ Vgl. J. L. VAN DER MINNE, Diss. Utrecht (1928).

²⁾ A. GYEMANT, „Grundzüge der Kolloidphysik vom Standpunkte des Gleichgewichts”, Vieweg, Braunschweig 1925. Hoofdstuk I—IV.

³⁾ O. K. RICE, J. phys. Chem. 30, 189, 1348 en 1660 (1926).

⁴⁾ A. MARCH, Koll. Zeitschr. 45, 97 (1928).

eigen uitgangspunt en met een eigen — deels niet eenvoudige en ook niet altijd even juiste — mathematische behandeling, getracht de evenwichtsvoorwaarden te formuleren voor een kolloïdaal systeem, met o.a. de deeltjesgrootte als variabele, m.a.w. getracht de dispersiegraad te bepalen als een functie van fysiese grootheden van het systeem (grensvlakspanning, dubbellaag-potentiaal enz.). Merkwaardigerwijs wordt door elk van deze theoretici éénzelfde kardinale fout gemaakt: dat zij de stabiliteit in de gebruikelijke zin bedoelen en dus als dubbellaag-potentiaal de ζ -potentiaal nemen, maar dat ze de berekening opzetten, alsof het ging om een thermodynamies stabiel systeem als onder (2) bedoeld! Daar de kolloïedchemiese ervaring tot de konklusie noopt, dat de elektrische energie in het algemeen onvoldoende is om een kolloïdale toestand te stabiliseren in de zin van (2), hadden zij, die niet de totale potentiaalsprong maar slechts de ζ als grondslag van hun berekening namen, a fortiori tot dit resultaat moeten komen. Door onjuistheden in de uitwerking ontkwamen GYEMANT en RICE aan deze konklusie; MARCH probeert door het invoeren van nieuwe hypothesen het onverwachte resultaat te redden.

Een juiste theoretiese behandeling van de „stabiliteit”, in de zin van (1), stuit op in wezen nog veel grotere moeilijkheden. Hiervoor is nodig een bepalen van de onderlinge verhouding van de krachten die tot verkleven leiden, en de krachten die deze verkleving verhinderen of kunnen opheffen.

Dit vraagstuk verkeert geheel in het empiriese stadium. Over de aard van deze verkleavingskrachten kunnen wij slechts zeggen, dat ze een zekere analogie vertonen met de krachten van VAN DER WAALS tussen molekulen; wij weten uit de kinetika der vlokking, dat, voorzover de bekende theorie van v. SMOLUCHOWSKI geldt, experimenteel steeds bevestigd wordt dat deze krachten op zeer geringe afstand werken en prakties pas zich laten gelden als de deeltjes elkander raken.

Wat de verdelende krachten betreft, kan worden opgemerkt, dat de temperatuurbeweging (per deeltje een kinetiese energie van $3kT$ vertegenwoordigend) reeds een faktor in deze richting is. Deze is echter blijkbaar in het algemeen onvoldoende, en er zijn nog andere, afstotende, krachten nodig, welke voor lyophobe solen van elektrische aard zijn; van de werking van deze elektrische krachten heeft men zich geen duidelijk, laat staan kwantitatief beeld kunnen vormen. Alles berust hier op het empiriese gegeven,

dat er een nauwe samenhang tussen de stabiliteit van een sol en zijn ζ -potentiaal bestaat, de potentiaal die wij berekenen kunnen met de formules van HELMHOLTZ—VON SMOLUCHOWSKI—DEBIJE—HÜCKEL uit elektrokinetische verschijnselen; er is een zekere minimale, „kritiese” ζ nodig voor stabiliteit (POWIS, KRUYT en BRIGGS¹⁾).

Niet duidelijk is ook, in welke verhouding koagulum en sol staan. Is in alle gevallen een koagulum stabiel, en wordt de vlokking door een hoge ζ slechts geremd? Een koagulum is immers dikwijls irreversibel. Of heeft men steeds een verkleefingsevenwicht, waarvan de ligging (met 0 % of 100 % verkleefd als uitersten) bepaald wordt door de omstandigheden, de elektrolytkoncentratie, enz.? In een irreversibel koagulum zouden dan sekundaire veranderingen snel hebben plaats gegrepen. Enkele waarnemingen van tussen-eindtoestanden, alsmede het door KRUYT en VAN ARKEL gevonden feit, dat bij langzame koagulatie de fraktie der tot verkleefing leidende botsingen voortdurend afneemt, wijzen op het bestaan van een verkleefingsevenwicht²⁾; dat in een koagulum sekundaire veranderingen plaats grijpen, waarbij de aanvankelijk slechts op enkele punten elkander rakende deeltjes tot een inniger verband vergroeien of verkitten („veroudering” van de *derde* soort, zie de noot bij I, § 8), wordt bevestigd door het feit, dat soms een koagulum direkt na de vlokking weer peptiseerbaar is, alsmede door vele waarnemingen aan vlokkige neerslagen³⁾.

Stelt men zich op het empiriese standpunt, dat de ζ de stabiliteit bepaalt, dan blijft nog de vraag, op welke wijze de grootte van deze potentiaal afhangt van de bouw van de dubbellaag, van de aard en de concentratie van de aanwezige elektrolyten, enz. Langs deze weg zullen we het verband tussen dubbellaag en stabiliteit nader onderzoeken.

¹⁾ F. POWIS, Z. physikal. Chem. 89, 91, 189 (1915); H. R. KRUYT en D. R. BRIGGS, Proc. Acad. Sc. Amsterdam 32, 384 (1929).

²⁾ Zie bv. E. F. BURTON en MAY ANNETS, J. phys. Chem. 35, 48 (1931). H. R. KRUYT en A. E. VAN ARKEL, Rec. trav. chim. 39, 656 (1920); 40, 169 (1921). Koll. Zeitschr. 32, 29 (1923).

³⁾ H. FREUNDLICH en E. HAASE, Z. physikal. Chem. 89, 417 (1915). I. M. KOLTHOFF, Chem. Weekbl. 29, 362 (1932).

§ 2. Primaire Stabiliteit (peptisatie).

We kunnen de stabiliteit in de in § 1 omschreven, beperkte, zin, nog tweeledig zien; wij onderscheiden: (1) de *peptisatie*, „het verlenen van een dubbellaag met voldoende potentiaal aan het deeltje, dat is dus de opbouw van de eerste dubbellaag”¹⁾, en (2) de stabiliteitsbeïnvloeding van het eenmaal gevormde sol.

Stabiliteit in de zin van (1) zullen we in het vervolg *primaire stabiliteit* noemen. Hoe een primair stabiel sol zich onder invloed van toegevoegde elektrolyten gedraagt is dan een vraag van *sekundaire stabiliteit*.

Over de *peptisatie*, waarvoor dikwijls elektrolyten in zeer geringe concentraties voldoende zijn, bestaan verschillende opvattingen; sommige onderzoekers geloven aan een chemiese reactie aan het oppervlak (vorming van SnO_3^{--} bij het SnO_2 -sol (ZSIGMONDY), dissociatie van FeOCl in FeO^+ en Cl^- bij het Fe_2O_3 -sol, of wel in het algemeen vorming van complex-ionen vlg. WERNER op het oppervlak der deeltjes (PAULI)); volgens anderen komt de vereiste dubbellaag tot stand door „selektieve adsorptie” van een bepaald ion (PERRIN, FREUNDLICH).

In verband met de beschouwingen van hoofdstuk I blijkt het mogelijk dit te preciseren. Wij kunnen daartoe aanknopen bij de opvattingen van KRUYT en VAN DER WILLIGEN. VAN DER WILLIGEN²⁾ had gevonden, dat van As_2S_3 en HgS , dat met H_2S gepeptiseerd was, de ζ nog aanzienlijk kan worden verhoogd door bv. Cl^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; deze ionen peptiseren neergeslagen As_2S_3 en HgS echter zelf niet; MUKHERJEE en KUNDU³⁾ en MUKHERJEE, BASU en MUKHERJEE⁴⁾ vonden evenzoo dat van AgJ , AgBr en AgCl — ζ (elektrosmoties gemeten) door KCl , KBr , KJ , NaBr , NaCNS , Na -salicylaat, Na -acetaat, NaAsO_2 , K_2SO_4 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ enz. (tot in concentraties van 0.001 normaal) in het algemeen sterk wordt verhoogd; KRUYT en VAN DER WILLIGEN⁵⁾ toonden evenwel aan, dat de geringe overmaat J^- , die bij de bereiding van een negatief AgJ -sol nodig is voor stabilisatie, ver-

¹⁾ H. R. KRUYT, Chem. Weekbl. 27, 115 (1930).

²⁾ P. C. VAN DER WILLIGEN, Dissertatie Utrecht 1927.

³⁾ J. N. MUKHERJEE en P. W. KUNDU, J. Indian Chem. Soc. 3, 335 (1926).

⁴⁾ J. N. MUKHERJEE, J. K. BASU en A. MUKHERJEE, Ibid. 4, 459 (1927).

⁵⁾ H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Ch. (A) 139, 53 (1928).

vangen kon worden door Br^- , Cl^- , CN^- , CNS^- ; maar het AgJ werd niet gepeptiseerd door NO_3^- , CO_3^{--} , PO_4^{---} , $Cr_2O_7^{--1}$.

KRUYT en VAN DER WILLIGEN veronderstelden nu, dat *alleen die ionen peptiseren, die in het kristalrooster van de te peptiseren stof passen.*

In I, §§ 1—3, hebben we de nadruk gelegd op het principiële verschil, dat er bestaat tussen de opbouw van de „eerste dubbellaag” en de opname daartoe van potentiaalbepalend elektrolyt, en de vorming van een dubbellaag door zuivere adsorptie. Ook in kolloïedchemies opzicht handhaaft dit principiële verschil zich volkomen: de „in het rooster passende” ionen zijn immers alle bij

1) Door O. HAHN en L. IMRE, Z. physikal. Ch. (A) 144, 161 (1929) is tegen het onderzoek van KRUYT en VAN DER WILLIGEN het bezwaar ingebracht, dat door mengkristalvorming een deel van het J^- in het AgJ -rooster door Cl^- , Br^- enz. kan zijn vervangen, en dat deze deeltjes dus door het daarvoor overblijvende J^- weer gepeptiseerd worden. Dit bezwaar is echter niet steekhoudend gebleken (vgl. VERWEY en KRUYT, l.c. (2), blz. 147, en de weldra verschijnende dissertatie (Utrecht) van H. A. CYSOUW).

Ten aanzien van het onderzoek van MUKHERJÉE en medewerkers moet misschien een voorbehoud worden gemaakt. Het valt namelijk op, dat de $-\zeta$ van AgJ in zuiver water en de zeer verdunde elektrolytoplossingen zo laag is; nog sterker blijkt dit uit de metingen van LANGE en CRANE (Z. physikal. Ch. (A) 141, 225 (1929)), waarin voor ζ van AgJ werd gevonden:

c_{J^-} = (zuiver water)	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3} norm.
ζ =	—4	—4.3	—5.3	—9.4 —37 milliv.

In gedialyseerde AgJ -solen met een c_{J^-} van 10^{-6} — 10^{-7} eq./l. vonden VERWEY en KRUYT (l.c. (3)) veel hogere waarden, nl. —60 tot —70 millivolt. Het is daarom waarschijnlijk, dat de door elektrolyten algemeen veroorzaakte sterke stijging van $-\zeta$ altans gedeeltelijk een schijnbare toename van de elektrokinetische potentiaal is, veroorzaakt door een methodiese fout, die bij de kataforese niet aanwezig is maar wel bij de elektrosmose. Een mogelijke verklaring voor deze afwijking biedt het (betrekkelijk grote) eigen geleidingsvermogen van deze preparaten. De stroom gaat daardoor bij de proefneming gedeeltelijk door het AgJ ; bij de elektrosmotiese proeven raken vele, bovendien grotere, deeltjes elkander, zodat de stroom gemakkelijk van één deeltje op een ander kan overgaan, en de AgJ -prop een geleidingsvermogen zal bezitten dat weinig kleiner is dan het geleidingsvermogen van vast AgJ . Wordt nu het geleidingsvermogen van de vloeistof verhoogd, dan zal een steeds geringer deel van de stroom door de deeltjes gaan en de elektrosmotiese vloeistofbeweging toenemen. Bij de kataforese treedt deze komplikatie niet op (zie II, § 3). Op deze wijze kan men dus inzien, dat de elektrosmoties gemeten ζ -waarden te klein zijn in media van gering geleidingsvermogen, en de stijging door toevoeging van elektrolyt altans gedeeltelijk een schijnbare kan zijn.

definitie (vergelijk ook ons betoog van I, § 4, ten aanzien van de proeven van FAJANS en ERDEY—GRUZ) potentiaalbepalende ionen. Wij kunnen dus de door KRUYT en VAN DER WILLIGEN gevonden regelmatigheid aldus formuleren: *bij AgJ komt peptisatie slechts tot stand door opname van potentiaalbepalend elektrolyt; indifferente elektrolyten peptiseren niet.*

De vraag dringt zich op, of dit slechts voor het AgJ-sol geldt, dan wel of hiermede *een algemene wet voor de peptisatie* is gegeven. Indien dit laatste het geval is, zal dit voor de kolloïed-chemie van het grootste belang zijn, omdat wij dan met behulp van de in hoofdstuk I besproken, volkomen bekende wetmatigheden het vraagstuk van de primaire stabiliteit van een sol principieel kwantitatief kunnen behandelen. De peptisatie wordt dan volledig bepaald door een aantal fysies welgedefinieerde begrippen: de concentratie van de potentiaalbepalende ionen, de capaciteit van de dubbellaag (zie I, § 8), en vooral de ligging van het ladingsnulpunt, alle grootheden die principieel gemeten kunnen worden. Bij voldoende kennis van de bouw van de dubbellaag kan men zelfs hopen voor een bepaald sol de grootte van de ζ -potentiaal te kunnen voorspellen. Alleen voor het AgJ-sol zijn deze gegevens op het ogenblik voldoende beschikbaar; in de volgende §§ moeten wij daarom volstaan met voor dit ene geval onze opvatting nader uit te werken. Wel willen wij hier een aantal argumenten geven voor de veronderstelling, dat de opvatting inderdaad een algemene wet van de peptisatie weergeeft, en in de plaats dient te treden van de verschillende uiteenlopende opvattingen van het wezen van de peptisatie, die voor verschillende solen zijn geopperd.

Wat voor het AgJ-sol geldt, zal mutatis mutandis voor solen, waarvan de deeltjes eveneens polair opgebouwde kristalletjes zijn, juist zijn. Zoals het voor het AgJ-sol geen enkel voordeel biedt om als peptiserend ion een of ander complex-ion te veronderstellen (bv. AgJ_2^- of AgJ_3^-), zo zullen wij bij sulfide-solen als dubbellaag-opbouwend ion eenvoudig het sulfide-ion nemen, zonder dat het nodig is bijzondere sulfo-komplexionen in te voeren. De kolloïede zouten zullen geen bijzondere moeilijkheden bieden. De oude opvattingen over de peptisatie zijn echter ontwikkeld voor solen van andere typen, in het bijzonder voor de solen van de oxyden (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ThO_2 , SnO_2 , SiO_2), de silikaten (glas, klei, permutiet), de edele metalen, of kool. *In al deze gevallen zijn evenwel H^+ en OH^- als potentiaalbepalende ionen aan te geven,*

òf doordat deze stoffen gebonden water bevatten (hydratatie, „kristalwater”), òf doordat zij als H_2^- , O_2^- , of lucht-elektrode kunnen fungeren. Omgekeerd zouden we ook moeten verwachten, dat alleen die stoffen door H^+ en OH^- gepeptiseerd worden, waarvan de potentiaalsprong in het grensvlak met de waterige oplossing bepaald wordt door de H^+ en OH^- concentratie in oplossing. Deze opvatting sluit in veel opzichten aan bij de kolloïedchemische ervaring. Immers reeds vroeg is de omstandigheid, dat H^+ en OH^- in zovele gevallen peptiserend werken, reden geweest om te veronderstellen dat deze ionen een zeer grote „adsorbeerbaarheid” bezitten, zonder dat evenwel verklaard kon worden waarom verschillende andere stoffen door deze ionen in het geheel niet worden gepeptiseerd (bv. AgJ niet, VERWEY en KRUYT, l.c. (2), blz. 148). De bijzondere functie van H^+ en OH^- die in de bodem- en kolloïedchemie voortdurend aan de dag treedt, hangt o.i. samen met de omstandigheid, dat deze ionen dikwijls als potentiaalbepalende ionen fungeren. Dit verklaart tevens, waarom deze ionen aan bv. het grensvlak AgJ /oplossing zich normaal, d.w.z. als andere indifferente ionen, gedragen, zoals nog onlangs door stromingspotentiaalmetingen van JULIEN (l.c., zie I, § 7) is bevestigd.

De opvattingen, dat de primaire stabiliteit der kolloïeden beheerst wordt door een verdelingsevenwicht van potentiaalbepalende ionen, zal vooral daar tot een eenheid van opvatting kunnen bijdragen, waar „chemiese” analogieën reeds kwalitatief het gedrag van kolloïeden op bevredigende wijze konden verklaren. De vraag, of een oxyde zich als „acidoid” of als „basoid” gedraagt (in de terminologie van MICHAËLIS, „Die Wasserstoffionenkonzentration”), al naarmate het in zuiver water negatief of positief is geladen, hangt blijkbaar samen met de ligging van het ladingsnulpunt, evenals bij AgJ de negatieve lading in water bepaald wordt door een nulpunt bij een $p_{Ag} = 6$ ($p_j = 10$). Met de positieve oxyd-solen van Fe_2O_3 , Cr_2O_3 en Al_2O_3 treden bij verdunning merkwwaardigerwijs precies dezelfde omladingsverschijnselen op, die KRUYT en VAN DER WILLIGEN bij het positieve AgJ -sol vonden¹⁾ (zie I, § 7). Van groot nut is de chemiese opvatting geweest in de onderzoekingen van ZSIGMONDY en zijn medewerkers (ZSIGMONDY, „Kolloïdchemie”), al is deze onderzoeker zich wel bewust, dat de chemiese terminologie slechts een nuttige methode is om fysiese

¹⁾ A. LOTTERMOSER en W. RIEDEL, Koll. Zeitschr. 51, 30 (1930).

verschijnselen te beschrijven. Ook volgens de moderne opvattingen van de molekuulbouw ¹⁾ is het een denkbeeldig verschil, of men de negatieve lading van een gehydrateerd SnO_2 -deeltje tot stand gekomen denkt door vorming van het stannaation (SnO_3^-) in de grenslaag of door opname van potentiaalbepalend OH^- ; dat de chemiese terminologie bij het onderzoek van het SnO_2 -sol van ZSIGMONDY, FRANZ en HEINZ voordeel bood, werd overigens veroorzaakt door het feit, dat dit sol ten opzichte van zijn *sekundaire* stabiliteit als een bijzonder geval moet gelden (zie II, § 6).

De afhankelijkheid van de ladingsgrootte (eventueel, bij omlaadbare solen, het ladingsteken) van de p_H komt niet alleen bij oxydsolen of metaalsolen voor, maar ook bij een groot aantal organiese solen, waarvan de molekulen zure of basiese groepen of beide bevatten. Ook hier is de chemiese beschrijvingswijze van het gedrag van deze solen een bijzondere formulering van de boven door ons gekozen zo algemeen mogelijke opvatting. Wij willen ons hier weer beperken tot lyophobe solen; hetzelfde zal evenwel gelden voor lyophile kolloïeden ²⁾, waarvoor immers volgens de onderzoekingen van KRUYT en zijn medewerkers de elektrische stabilisatiefactor evenzeer geldt, en alleen in vele gevallen overdekt wordt door de door de solvatatie teweeggebrachte verschijnselen. De principieel andere betekenis voor de stabiliteit van een kongorubine-sol of een mastix-sol van de H^+ -ionen in vergelijking met Na^+ , K^+ blijkt bv. uit een onderzoek van MICHAËLIS en medewerkers over de invloed van de p_H op de vlokkingswaarde ³⁾. Tussen de H^+ - en Na^+ (K^+)-concentraties bij de vlokkingsgrens bestaat hier niet een additief, maar een opmerkelijk logaritmis verband (geldig in het gemeten traject: $p_H = 4$ tot 11), zodat bij tienmalige vergroting van de H^+ -ionenconcentratie slechts 0.1 van de eerst vereiste hoeveelheid Na -zout nodig is. Dit gedrag hangt ongetwijfeld samen met primaire stabiliteitsveranderingen onder invloed van de p_H : hoe groter de OH^- -conc. in het sol, des te groter de negatieve dubbellaaglading. Dit onderzoek vond zijn bevestiging door onderzoekingen van TARTAR en medewerkers ⁴⁾

¹⁾ A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER, „Chemiese Binding” (1930).

²⁾ Zie bv. JANET DANIEL, J. Gen. Physiol. **16**, 547 (1933).

³⁾ L. MICHAËLIS en C. TIMÉNEZ—DÍAZ, Koll. Zeitschr. **29**, 184 (1921).
L. MICHAËLIS en N. HIRABAYASHI, *ibid.* **30**, 209 (1922).

⁴⁾ H. V. TARTAR en Z. J. GALEY, J. Am. Chem. Soc. **44**, 2212 (1922);
H. V. TARTAR, en C. Z. DRAVES, J. phys. Chem. **30**, 763, (1926).

over het mastix- en het guttagom-sol. Zij vonden een dergelijk eenvoudig verband tussen p_H en vlokkingconcentratie van eenwaardige ionen. Wordt aan deze solen een zuur toegevoegd, dan zijn hiervoor sterk wisselende hoeveelheden nodig voor verschillende zuren, maar de vlokking treedt op bij één bepaalde p_H ; voor kongerubine, mastix en guttagom zijn deze p_H -waarden resp. 4.0, 2.6, 2.5. Dit gedrag is blijkbaar volkomen vergelijkbaar met de vlokking van een gedialyseerd AgJ -sol met $AgNO_3$. Deze vlokking onderscheidt zich principieel van vlokking met andere (indifferentie) elektrolyten; zij komt tot stand doordat de concentratie van het potentiaalbepalend ion in het solmedium zo sterk wordt verlaagd, dat de totale dubbellaagpotentiaal en daardoor ook de ζ -potentiaal onvoldoende is voor primaire stabiliteit. Bij toevoeging van kleine hoeveelheden $AgNO_3$ aan een gedialyseerd AgJ -sol ziet men vlokking optreden zodra de concentratie van de J -ionen ongeveer 10^{-8} is geworden (dus ca. 2 machten van tien van het ladingsnulpunt verwijderd). Dezelfde verlaging van de concentratie van het potentiaalbepalend ion kan door dialyse bereikt worden; weliswaar bij het negatieve sol *prakties* niet omdat de dialyse ten slotte nog maar uiterst langzaam verloopt, bij het positieve AgJ -sol echter, wegens de asymmetrie van het ladingsnulpunt, des te gemakkelijker; hier heeft de vlokking reeds kort na de ingezette dialyse plaats¹⁾.

KRUYT en WENT²⁾ hebben solen bereid van verschillende in water onoplosbare aromatische aminoverbindingen, waarvan één (de pseudobase van kristalviolet) positief, de andere negatief waren ten opzichte van water. De solen met de laagste negatieve ζ -potentiaal waren door verlaging van de p_H (toevoeging van kleine hoeveelheden HCl) ook het gemakkelijkst omlaadbaar d.w.z. het nulpunt wordt eerder bereikt. Alle ζ , c_{H^+} -kurven hebben analoog verloop, en geven een ander voorbeeld van de wijze waarop de opbouw van de dubbellaag verandert door variatie van de concentratie van het potentiaalbepalend ion (H^+).

Wij vinden dus bij vele andere kolloïden de wetmatigheid, die we voor de peptisatie van het AgJ -sol vonden, terug, en het lijkt lonend de wetten van het verdelingsevenwicht hierop toe te passen,

¹⁾ H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Chem. (A) 139, 53 (1928).

²⁾ H. R. KRUYT en J. J. WENT, Proc. Acad. Amsterdam, 34, 1007 (1931).

en hiermee de verhouding van totale dubbellaagpotentiaal $E - E_0$ en ζ -potentiaal te onderzoeken.

Ten aanzien van kwantitatieve toepassing van deze wetten moet de restrictie gemaakt worden, dat alleen juiste waarden verkregen kunnen worden voor deeltjes waarvan de grenslaag slechts een klein aantal atomen of ionen bevat in vergelijking met het micel; in het andere geval is de thermodynamische potentiaal van het potentiaalbepalend ion in de gedispergeerde fase niet langer een konstante, en ongedefinieerd. De deeltjes moeten dus minstens submikroskopies zijn, en bovendien een niet te onvolmaakte kristalvorm bezitten, dus verouderd zijn (I, § 8). Voor een gedialyseerd AgJ -sol zijn deze voorwaarden verwezenlijkt. In verse solen is echter de thermodynamische potentiaal anders en variërend met de ouderdom: in overeenstemming hiermee hebben wij reeds vroeger gevonden, dat van vers geprecipiteerd AgJ het ladingsnulpunt waarschijnlijk voortdurend verschuift (zie I, § 7, metingen van JULIEN).

Het is duidelijk, dat door deze beschouwingwijze niet alleen de chemische peptisatie-theorieën, maar ook de opvatting dat „specifieke” adsorbeerbaarheid van bepaalde ionen tot peptisatie leidt, een beter verantwoorde en prakties waardevoller formulering verkrijgen. Uit onze beschouwingen in I bleek trouwens reeds, dat onder het begrip „adsorptie” zeer heterogene verschijnselen worden samengevat, zodat voor deze laatste opvatting een nadere precisering toch reeds noodzakelijk was. Tevens menen wij nog een derde, reeds oude, maar ook tans nog veelvuldig verdedigde opvatting¹⁾ over het ontstaan van de lading, nl. dat deze veroorzaakt wordt door het verschil in DEK van de rakende media, te moeten afwijzen. Volgens de z.g. regel van COEHN²⁾ laden stoffen van hogere diël. konst. zich positief bij aanraking van stoffen met lagere DEK . Deze regel komt inderdaad dikwijls uit, getuige bv. de omstandigheid dat de meeste stoffen zich in water, met zijn hoge DEK , negatief laden. Er zijn echter ook veel uitzonderingen. Reeds VON SMOLUCHOWSKI heeft er op gewezen, dat deze „regel”

¹⁾ Zie b.v. ZSIGMONDY, l.c. blz. 62 (4. Aufl.); in recente onderzoekingen b.v. bij P. H. PRAUSNITZ, Koll. Zeitschr. 51, 359 (1930), LOTTERMOSER, l.c., JULIEN, l.c.

²⁾ A. COEHN, Wied. Ann. 64, 217 (1898); A. COEHN en U. RAYDT, Ann. der Physik (4) 30, 777 (1909).

onvoldoende is ¹⁾; bovendien biedt een „regel” nog geen verklaring. Men kan overigens wel inzien waardoor deze regel dikwijls opgaat: in het algemeen zal immers van de altijd aanwezige ionen (bij de proeven van COEHN en RAYDT werd in enkele gevallen een gebruikte stof zelfs met zoutzuur „geleidend” gemaakt, daar anders geen elektrokinese optrad) het ion met het sterkste veld de sterkste neiging bezitten het medium van hoge *DEK* op te zoeken, en daar de anorganiese kationen gemiddeld kleiner zijn dan de anionen, zal dit ook dikwijls het positieve ion zijn. Tevens blijkt hieruit echter dat de aard van de aanwezige ionen mede een faktor is. Dit vraagstuk echter is weer alleen als verdelingsevenwicht streng te behandelen.

Wij kunnen ons ten slotte nog afvragen, *waarom* de opname van potentiaalbepalend ion noodzakelijk is voor het peptiseren; waarom kan een bepaalde kolloïed-disperse stof niet door een elektrolyt gepeptiseerd worden, dat door zuivere adsorptie in de grenslaag wordt opgenomen? Het zou kunnen zijn, dat hieraan het principiële verschil ten grondslag ligt, dat wij in I, § 3 constateerden tussen een heterogeen tot stand gekomen dubbellaag en een autogeen, door oriëntatie in de vloeistof-faze, gevormde dubbellaag. In het laatste geval immers is het geadsorbeerde ion niet in de andere faze opgenomen, maar, gehydrateerd, in het buitenbelegsel van de dubbellaag gebleven, en dus slechts kataforeties actief voorzover het door de wand wordt meegesleept. Van doorslaggevend belang is echter het verschil in concentratie-afhankelijkheid van beide verschijnselen. Immers ζ wordt verhoogd door verhoging van de lading, en verlaagd door verhoging van de elektrolyt-koncentratie. Daar ook toename van de lading tot stand komt door elektrolyttoevoeging, doorkruisen twee tendenzen elkaar; die elektrolyten zullen het gemakkelijkst een dubbellaag met voldoende ζ -potentiaal vormen, waarvoor aanvankelijk de ladingsverhoging de concentratievermeerdering (in hun beider tegengesteld gerichte invloed op de potentiaal) het sterkst overtreft, m.a.w. de elektrolyten die voor de kleinste concentraties relatief het sterkst worden opgenomen. Voor potentiaalbepalend elektrolyt zijn daardoor de verhoudingen veel gunstiger: immers hiervoor is bij benadering $dx = k \cdot d \log c$, terwijl voor de zuivere adsorptie geldt

¹⁾ M. v. SMOLUCHOWSKI, GRAETZ' „Handbuch Elektriz. und Magn.” 2, 366 (1913).

$d \log x = k' \cdot d \log c$. (Vergelijk I, §§ 4 en 5). We kunnen dit nog met een voorbeeld toelichten, waarvoor we vergelijken de „adsorptie” van KJ aan $1 \text{ m}^2 \text{ AgJ}$ (berekend uit metingen van VERWEY en KRUYT (l.c. (3)) aan gedialyseerde AgJ -solen, geïnterpoleerd, en geëxtrapoleerd tot het ladingsnulpunt), en de adsorptie van KJ aan $1 \text{ m}^2 \text{ BaSO}_4$ volgens Mlle. DE BROUCKÈRE (l.c.) (geïnterpoleerd):

TABEL II.

$c =$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	0
$x(\text{AgJ}) =$	—	0.56	0.48	0.40	0.32	0.24	0.16	0.08	0.0	—
$x(\text{BaSO}_4) =$	0.77	0.25	0.056	0.009	—	—	—	—	—	0.0

(x is gegeven in 10^{-6} eq.; het ladingsnulpunt van AgJ werd verondersteld bij $c_f = 10^{-10}$).

Uit dit voorbeeld blijkt duidelijk, dat de „adsorpties” in een totaal verschillend concentratiegebied plaats grijpen. De opname van potentiaal-bepalend elektrolyt geschiedt in hoofdzaak in het gebied van de allerkleinste concentraties, en wel des te sterker naarmate het „adsorptie”-nulpunt bij kleinere concentraties ligt.

§ 3. Samenhang tussen Nernst-potentiaalsprong en elektrokinetische potentiaal.

Wij willen nu in aansluiting op de beschouwingen in I en in de voorafgaande §§ het potentiaalverloop in de dubbellaag nader onderzoeken. Voor het geval AgJ /oplossing, in mindere mate ook voor het geval Hg /oplossing, beschikken wij op het ogenblik over voldoende gegevens om te proberen, om de verschillende elektrische eigenschappen van de dubbellaag met elkander in verband te brengen. In het bijzonder interesseert ons de vraag in hoeverre een bepaalde waarde voor de ζ -potentiaal uit het verdelings-evenwicht van de dubbellaag-opbouwende ionen valt af te leiden.

In I, § 1 zagen wij, dat de totale dubbellaagpotentiaalsprong, waarvan de absolute grootte voorlopig onbekend is, in twee gedeelten gesplitst kan worden: één gedeelte veroorzaakt door in de molekulen en ionen georiënteerde ladingen („ χ -potentialen”), en een ander gedeelte veroorzaakt door gescheiden ladingen. Van de

laatste weten wij, dat zij in het ladingsnulpunt (E_0) gelijk aan nul is. Wij hebben tevens aangenomen, dat alleen of hoofdzakelijk de laatste varieert wanneer de concentratie van het potentiaal-bepalend ion in de oplossing gevarieerd wordt. Daar ook een ζ -potentiaal slechts gedragen kan worden door vrije, ten opzichte van elkander beweeglike, ladingen, lijkt het zeer plausibel ervan uit te gaan, dat alleen de potentiaalsprong $E - E_0$ verantwoordelijk is voor de elektrokinetische verschijnselen.

Voor een gedialyseerd AgJ -sol is de waarde van $E - E_0$ (zie I, § 8) ongeveer -175 mV. Dit betekent nu echter niet, dat ook de ζ -potentiaal deze waarde zal bezitten. Immers VON SMOLUCHOWSKI (l.c.) heeft aangetoond, dat wij een principieel verschil moeten maken tussen de totale (NERNST-)potentiaalsprong en het potentiaalverval in de buitenste lagen van de vloeistoflading dat zich elektrokinetisch manifesteert. Inderdaad is de hoogste gevonden ζ voor deze solen slechts -72 mV. Aannemende, dat het gehele potentiaalverval van de dubbellaag in de vloeistof valt, is door STERN de reeds vroeger besproken (I, §§ 1 en 6) theorie ontwikkeld over de bouw van de vloeistoflading, welke theorie o.a. poogt het verband tussen ζ en de totale potentiaalsprong kwantitatief vast te leggen (in onze opvatting dus het verband tussen ζ en $E - E_0$). Deze theorie heeft weliswaar het nadeel, dat men voor de berekening van de lading van de „HELMHOLTZ-laag” (de laag van tegenionen die de wand raken en hun beweeglijkheid verloren hebben), η_1 , de „adsorptie-potentialen” φ van de ionen moet kennen, maar deze moeilijkheid is in het geval van het AgJ -sol geen bezwaar doordat wij langs andere weg de waarden van η_1 en η_2 kunnen bepalen.

Voor de lading η_2 , geleverd door het „vrije” gedeelte van de tegen-ionen, geldt de theorie van de diffuse laag van GOUY—CHAPMAN¹⁾; volgens deze theorie wordt het verband tussen η_2 en ζ voor 1 — 1 waardige elektrolytoplossingen gegeven door:

$$\eta_2 = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left(e^{-\frac{F\zeta}{2RT}} - e^{\frac{F\zeta}{2RT}} \right) \dots \dots \dots (8)$$

(η_2 = lading in e. s. e. per cm^2 ; c = konc. in gr. eq. per cm^3 vloeistof).

¹⁾ G. GOUY, J. phys. (4) 9, 457 (1910); Ann. d. Physique (9) 7, 161 (1917). D. L. CHAPMAN, Phil. Mag. (6) 25, 475 (1913).

Nemen wij, om de berekening te vergemakkelijken, voor ζ :— 75 mV, dan wordt, ook de andere waarden invullend:

$$\eta_2 = 56(e^{+1.5} - e^{-1.5}) = 240 \text{ e. s. e. per cm}^2.$$

Voor de lading per deeltje van 40 $m\mu$ berekenen we hieruit gemakkelijk een waarde van ca. 50 elementairladingen.

Nu is bovenstaande berekening van de „vrije” lading uit de ζ -potentiaal nog niet geheel juist; immers verg. (8) geldt slechts voor een *vlakke* dubbellaag. Voor ons geval, waar de kromtestraal van de deeltjes (bolvormig opgevat) zelfs kleiner is dan de dikte van de diffuse laag, is volgens DEBIJE, HÜCKEL en MÜLLER ¹⁾ het verband tussen η_2 en ζ minder eenvoudig. De mathematische moeilijkheden die zich hier voordoen zijn echter betrekkelijk gemakkelijk te ontgaan met behulp van een half-grafiese methode. Gebruik makend van de grafieken en tabellen van MÜLLER berekenden VERWEY en KRUYT (l.c. (4)) voor de lading η_2 : 90 elementairladingen.

Wij bezitten nu nog een andere methode om de „vrije” lading te bepalen, namelijk uit het geleidingsvermogen van het sol. Bij een sterk verouderd sol (dat dus ook betrekkelijk weinig amikronen bevat) vonden VERWEY en KRUYT (l.c. (3)) bv. 240 elementairladingen per deeltje (aannemend dat de beweeglijkheid van het tegenion gelijk is aan die bij oneindige verdunning, en de loop-snelheid van het „kolloïed-ion” gelijk aan de kataforesesnelheid), terwijl voor de totale lading van de deeltjes (door analyse van het sol, bepaling van de kleine hoeveelheid *HJ* in de dubbellaag) 440 elementairladingen werd gevonden. Het verschil tussen de langs beide wegen gevonden waarden van de vrije deeltjeslading, 90 en 240 elementairladingen, kan gemakkelijk verklaard worden: ten gevolge van het amikronengehalte en de variërende deeltjesgrootte berekent men met behulp van het ultramikroskopies telbare deeltjestal altijd te grote deeltjesladingen.

Dat wij hier in grootte-orde overeenstemmende waarden berekenen is echter belangrijk, want bij andere solen zijn de uit elektrochemiese gegevens berekende deeltjesladingen altijd 100 of 1000 maal te groot; op de daardoor ontstane moeilijkheden gingen wij in I, § 8 reeds uitvoerig in. In het geval van het *AgJ*-sol kunnen wij nu de elektrochemies en theoreties gevonden ladingen ver-

¹⁾ H. MÜLLER, Koll. Beih. 26, 274 (1928).

binden, wat voor andere solen blijkbaar niet mogelijk is: een daar aanwezige complicatie is bij het *AgJ*-sol afwezig.

Uit bovenstaande gegevens valt nu af te leiden, dat wij voor de vrije lading per cm^2 de (voor de sterke kromming van het oppervlak gekorrigeerde) waarde $\eta_2 = \frac{90}{50} \times 240 = 430$ e. s. e./ cm^2 ,

voor $\eta_1 = \frac{90 \times (440 - 240)}{50 \times 240} \times 240 = 360$ e. s. e. krijgen. Deze

laatste waarde van η_1 is weliswaar te hoog, want wij hebben voor de beweeglijkheid van het tegenion in de dubbellaag die bij oneindige verdunning genomen, en $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ is dus in werkelijkheid kleiner

dan hier aangegeven; dit wordt ook bevestigd door de omstandigheid, dat we elektrometries ongeveer 90 % als „vrij” vinden. We zullen echter zien, dat we voor ons betoog alleen de maximale waarde van η_1 nodig hebben. Indien wij namelijk het totale potentiaalverval in de vloeistoflaag voorlopig ψ stellen, dan is

$$K_0(\psi - \zeta) = -(\eta_1 + \eta_2) \dots \dots (9)$$

waarin K_0 de capaciteit van de „moleculaire condensator”. Het is nu duidelijk, dat we voor K_0 in de schijnbare capaciteitswaarden, die we voor *AgJ*-sol in I, § 8 berekenden, geen aanknopingspunt vinden. We konden immers aan de daar gevonden „kapaciteit per cm^2 ” geen reële waarde toekennen: niet het gehele oppervlak is voor dubbellaag beschikbaar. Het *AgJ*-oppervlak is dus bedekt met kleine condensatortjes, met daartussen geïsoleerde plekken (de gave kristalvlakken). Voor K_0 moeten we dus nemen de capaciteit van zo'n condensatortje; daar deze grootheid wordt bepaald door de *DEK* en de dikte van de „HELMHOLTZ-laag” (dus bv. door de afmetingen van de ionen) zullen wij voor K_0 kunnen nemen de waarde, die we uit de elektrokapillairkurve van kwik afleiden (I, § 8): $25 \mu\text{F}$ of 2.5×10^7 cm. Voor dit geval zal dan weliswaar verg. (9) niet meer streng gelden, maar voor onze konklusie is dit niet van belang, omdat we vinden dat $\psi - \zeta$ slechts bedraagt:

$$-\frac{430 + 360}{2.5 \times 10^7} = -3.2 \times 10^{-5} \text{ e. s. e., of ongev. } -10 \text{ mV.}$$

Bij een ζ van -75 millivolt komen we dus tot het resultaat, dat het totale potentiaalverval in het buitenbelegsel van de dubbellaag hoogstens -85 millivolt bedraagt. We komen dus langs deze weg niet bij benadering tot het bedrag $E - E_0 = -175$ millivolt.

Het beeld van de dubbellaag, zoals dat bv. in de theorie van STERN tot uitdrukking komt, lijkt dus niet volledig ¹⁾.

Voordat wij hieruit nu nadere konklusies trekken, moeten wij onder het oog zien, dat wij voor de gevonden afwijking tussen $E - E_0$ en ψ misschien een verklaring kunnen vinden in de omstandigheid, dat ζ geen direkt te meten grootheid is, maar slechts afgeleid wordt uit elektrokinetische gegevens met een op theoretische beschouwingen gebaseerde formule. De ζ en dus ook de daaruit berekende ψ kan op die manier te klein genomen zijn.

Voor de berekening van ζ uit de kataforese-snelheid van de deeltjes (deze was ultramikroskopisch, dus op de betrouwbaarste manier bepaald) was de vergelijking van HELMHOLTZ—DEBIJE—HÜCKEL gebruikt ²⁾:

$$u = \frac{DH\zeta}{6\pi\eta} \dots \dots \dots (10)$$

Over de juistheid van deze vergelijking lopen de meningen nog enigszins uiteen. Kortelings is de vergelijking door HENRY ³⁾ aan een hernieuwd onderzoek onderworpen. HENRY korrigiert een door HÜCKEL begane onjuistheid, en brengt de inhomogeniteit van het uitwendig veld, die door de aanwezigheid van het niet-geleidende deeltje ontstaat, in rekening. Hij komt dan tot de konklusie, dat, indien zekere voorwaarden vervuld zijn, de kataforese-vergelijking de algemene vorm:

$$u = \frac{DH\zeta}{4\pi\eta} f(\kappa a) \dots \dots \dots (11)$$

krijgt, waarin $\frac{1}{\kappa}$ de bekende grootheid uit de GOUY—DEBIJE—HÜCKEL-theorie is, welke een maat vormt voor de dikte van de diffuse laag, en a de deeltjesstraal is. Voor $\kappa a > 300$, dus voor zeer grote deeltjes, is $f(\kappa a)$ binnen 1 % gelijk aan 1, voor $\kappa a < 0.5$, dus

¹⁾ Tot eenzelfde resultaat komen we, wanneer we, met JANSSEN (l.c.), niet de schematische indeling in diffuse laag en „HELMHOLTZ-laag” maken (JANSSEN wijst er terecht op dat deze laatste benaming niet geheel rechtvaardig is, daar het simplistische beeld van de niet-diffuse laag eerst door PERRIN is ingevoerd; we sluiten ons echter bij de gewoonte aan, het niet-diffuse deel de HELMHOLTZ-laag te noemen), maar de gehele dubbellaag als diffuus behandelen, en dan de vloeistoflaag van de wand tot een afstand van bv. 10^{-7} cm als bij de elektrokinese meegesleept beschouwen.

²⁾ P. DEBIJE en E. HÜCKEL, Physikal. Z. 25, 49, 204 (1924). Vgl. ook L. ONSAGER, ibid. 27, 388 (1926).

³⁾ D. C. HENRY, Proc. Roy. Soc. (A) 133, 106 (1931).

voor kleine deeltjes bij zeer lage elektrolyt-koncentratie (dus bij grote $\frac{1}{\kappa}$), is $f(\kappa a)$ prakties gelijk aan $\frac{2}{3}$.

HENRY komt dus tot het merkwaardige resultaat, dat we voor grote deeltjes (zeer groot ten opzichte van de dikte van de dubbel-laag) terug moeten keren tot de oorspronkelijke vergelijking van HELMHOLTZ—SMOLUCHOWSKI ¹⁾:

$$u = \frac{DH\xi}{4\pi\eta} \dots \dots \dots (12)$$

Voor kleine deeltjes, waarbij het deeltje in de dikke ionensfeer verdwijnt, behoudt daarentegen de formule (10) van DEBIJE—HÜCKEL zijn geldigheid. Vele solen liggen in het tussengebied; voor gedialyseerd *AgJ*-sol echter is $\kappa a < 0.5$, want daar de elektrolytkoncentratie $c < 10^{-5}$ eq./l. is, is $\frac{1}{\kappa} > 10^{-5}$ cm, en $a = 0.4 \times 10^{-5}$ cm; voor dit sol werd daarom de formule (10) gebruikt.

Op dit punt moge dus het gebruik van de formule (10) gerechtvaardigd zijn, op andere punten bestaat nog geen absolute zekerheid over de juistheid van de gebruikte kataforese-vergelijking. De vergelijking is afgeleid voor bolvormige deeltjes en het blijft steeds de vraag in hoeverre deze geldig blijft voor kristallijne deeltjes, waarvan in het geval van het *AgJ* bovendien de lading pleksgewijs over het deeltje verdeeld is. ABRAMSON ²⁾ vond echter experimenteel, dat de vorm van de deeltjes geen betekende invloed heeft op de kataforese-snelheid. Een ander bezwaar tegen verg. (7), waarop HÜCKEL reeds bij zijn afleiding uitdrukkelijk heeft gewezen, is, dat de asymmetrie van de ionen-sfeer, welke in de moderne elektrolyttheorie (zoals in de theorie van DEBIJE—HÜCKEL—ONSAGER ³⁾ voor het geleidingsvermogen, of in die voor het dispersie-effekt en het spanningseffekt ⁴⁾) een belangrijke plaats inneemt, bij de berekening verwaarloosd werd. Men is er nog niet in geslaagd, deze door de beweging van het deeltje veroorzaakte asymmetrie van de ionenatmosfeer in rekening te brengen ⁵⁾. Daar het achterblijven van de ionenwolk remmend werkt op de

¹⁾ M. V. SMOLUCHOWSKI, Handbuch der Elektriz. und des Magn., 2, 366 (1913).

²⁾ H. A. ABRAMSON, Coll. Symp. 1928, 115.

³⁾ Vgl. *bv.* Far. Soc. 33, 333—544 (1927).

⁴⁾ P. DEBIJE, Z. Elektrochemie, 39, 478 (1933).

⁵⁾ J. J. BIKERMAN, Z. Elektrochemie 39, 526 (1933). Zie voor een benaderingspoging: H. H. PAINE, Proc. Cambridge Phil. Soc. 28, 83 (1931).

beweging van het deeltje, zou ten gevolge van deze verwaarlozing de uit de kataforese-snelheid berekende ζ -potentiala een iets te lage waarde bezitten. Naar analogie van de elektrolyttheorie kan echter wel gekonkludeerd worden, dat voor gedialyseerd *AgJ*-sol de relaxatie-term *klein* zal zijn, omdat κa hiervoor klein is: het is immers duidelijk, dat de asymmetrie van de ionenwolk prakties geen invloed meer heeft, wanneer de dikte van de wolk zeer groot is.

Een te lage ζ zou ook verklaard kunnen worden door het in de vergelijking invullen van een te hoge waarde van D (*DEK*) of een te lage waarde van η (viskositeit). Inderdaad is wel eens in twijfel getrokken, of men voor deze grootheden in de dubbellaag dezelfde waarden als die van zuiver water mag aannemen. Het lijkt echter onwaarschijnlijk, dat in het door ons beschouwde geval, waarvoor het milieu zeer elektrolytarm is en de dubbellaag zich tot diep in de vloeistof uitstrekt, fouten in D en η van enige betekenis zullen zijn ¹⁾.

Ten slotte kan de mogelijkheid van een te laag berekende ζ gezocht worden in het geleidingsvermogen van het deeltje. HENRY (l.c.) heeft onlangs een korrektie aangebracht in de kataforese-vergelijking, voor het geval de deeltjes niet langer niet-geleidend zijn, waarbij rekening gehouden is met de stroom die *door* de deeltjes gaat. Hij berekent voor het geval dat κa klein is:

$$u = \frac{3\mu}{2\mu + \mu'} \cdot \frac{DH\zeta}{9\pi\eta} \dots \dots \dots (13)$$

waarin μ' het geleidingsvermogen van het deeltje is, μ dat van de vloeistof.

Daar voor *AgJ* μ' waarschijnlijk van de orde 10^6 is ²⁾, zijn μ en μ' ongeveer even groot in een gedialyseerd *AgJ*-sol, en zou de uit u berekende ζ niet — 75 mV., maar ongeveer $\frac{3}{2}$ maal zo groot worden. O.i. is deze vergelijking van HENRY echter onjuist, omdat hierin geen rekening gehouden is met de weerstand, die de grenslaag biedt bij stroomdoorgang loodrecht op het vlak van de grenslaag. Bij een dergelijke stroomdoorgang treedt immers *elektrolyse* op, en de weerstand, die daardoor opgewekt wordt is

¹⁾ H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. physikal. Ch. **130**, 170 (1927); H. R. BRIGGS, J. phys. Chem. **32**, 641 (1928); L. W. JANSSEN, Diss. Utrecht, 29 (1933).

²⁾ Door extrapolatie uit de metingen van C. TUBANDT en R. LORENZ, Z. physikal. Ch. **87**, 513 (1914).

alleen dan nul wanneer de „elektrode” volmaakt onpolariseerbaar is. Wanneer men echter bedenkt, dat het potentiaalverval van het ene uiterste van een kolloïdaal deeltje tot aan het andere uiterste, dus het potentiaalverval *langs* het deeltje, bij kataforese-proeven meestal van de orde van 10^{-6} Volt/cm is, is het niet waarschijnlijk, dat enig deeltje zich daartegenover als volmaakt onpolariseerbaar zal gedragen en geen weerstand biedt voor stroomdoorgang en elektrolyse.

De formule komt dan ook niet bij benadering uit bij goud-sol, kwikemulsie, enz. waarvoor men algemeen zeer normale waarden voor de beweeglijkheid gevonden heeft, maar die, omdat in verdunde elektrolytoplossingen μ' enige orden groter is dan μ , volgens de formule van HENRY prakties geen kataforese zouden mogen vertonen. Het deeltjesoppervlak van deze solen is dus over het algemeen voldoende onpolariseerbaar, zodat, ondanks het hoge geleidingsvermogen van de deeltjes de stroom uitsluitend *om* de deeltjes heen gericht wordt, juist als bij een niet-geleidend deeltje.

Het ziet er dus niet naar uit, dat wij tengevolge van een onjuiste kataforese-vergelijking een te lage ζ vinden, en zo de diskrepantie tussen $E - E_0$ en ψ kunnen verklaren. Hoogstens behoeft deze vergelijking nog een korrektie voor de asymmetrie van de ionenatmosfeer. Het vermoeden ligt dus voor de hand, dat aan deze afwijking een algemene onvolmaaktheid van de huidige theorieën van de dubbellaag ten grondslag ligt. In dit vermoeden worden we nog gesterkt wanneer wij ook het geval *Hg*/oplossing in onze beschouwing betrekken. Hiervoor beschikken we weliswaar niet over voldoende gegevens om ψ uit ζ te berekenen, maar de diskrepantie tussen $E - E_0$ en altans ζ is hier nog veel groter.

Door BULL en SÖLLNER¹⁾ zijn onlangs kataforeseproeven verricht met kwik-emulsies, die krachtens hun bereidingswijze (inwerking van ultrageluidsgolven op zuiver kwik en water) met vrij grote zekerheid deeltjes bevatten waarvan het oppervlak uit metallies kwik bestaat (wat voor verstuvings-solen bv. twijfelachtig is). Zij vonden voor de kataforese-snelheid in verdunde $Hg_2(NO_3)_2$ oplossingen: (afgeleid uit hun fig. 1, l.c. blz. 266; c in normaliteit, u in μ /sek./Volt/cm.)

$c =$	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	(sol)
$u =$	3.3	3.6	2.7	2.4

¹⁾ H. B. BULL en K. SÖLLNER, Koll. Zeitschr. 60, 263 (1932).

dus waarden voor ζ van + 38 tot + 56 millivolt (voor deze ongeveer 1 μ grote deeltjes gebruiken we beter verg. (12); een onzekerheid schuilt in dit geval wel hierin, dat bij de kataforese van vloeistofdruppeltjes een korrektie moet worden aangebracht voor de stromingen in het bewegende druppeltje¹⁾).

Voor $E - E_0$ berekenen we, bv. voor $c = 10^{-5}$: $E - E_0 = 0.80 - 5.3 \times 0.029 + 0.22 = 0.86$ Volt of 860 millivolt (Ladingsnulpunt, zie I, § 7, — 0,22 Volt; normaalpotentiaal 0.80 Volt; c in molen $\frac{1}{2} \times 10^{-5}$), terwijl we voor dezelfde concentratie voor ζ ongeveer 50 millivolt vinden. Minder dan 10 % van het totale potentiaalverval $E - E_0$ komt hier dus slechts in de ζ -potentiaal tot uiting.

Wij komen dus tot de konklusie, dat bij het *AgJ*-sol, en waarschijnlijk ook bij het *Hg*-sol, de variaties in de totale potentiaalsprong (en dus ook in $E - E_0$, welke grootte daarmee gelijke tred houdt in het hier beschouwde geval van afwezigheid van sterk adsorbeerbare ionen) slechts onvolledig worden teruggevonden in het potentiaalverval aan de zijde van de oplossing (dus het potentiaalverschil tussen de oppervlakte-molekulen of -ionen van de wand, en het binnenste van de vloeistof). De vraag is, waardoor het ontbrekende potentiaalverval wordt opgevangen.

In I, § 1, hebben wij aangenomen, dat de in de grenslaag aanwezige potentiaalsprongen, die door gerichte watermolekulen of door verschuivingen van ladingen in de molekulen of ionen van de wand worden veroorzaakt („ χ -potentialen”), onafhankelijk waren van de totale potentiaalsprong. Dit kan slechts bij benadering juist zijn, want onder invloed van het veld van de dubbellaag zullen deze oriëntatie- en influentie-effecten iets toe- of afnemen; en variaties in χ bij verandering van E zullen uiteraard in de door vrije ladingen bepaalde ζ niet tot uiting kunnen komen. We zagen echter, dat het beschikbare materiaal er op wijst, dat de waarde van $\frac{d\chi}{dE}$ in het algemeen klein is, zodat het niet waarschijnlijk is, dat het grote verschil tussen $E - E_0$ en ζ geheel door variaties in χ wordt weggebufferd.

De oplossing van de moeilijkheid ligt veeleer hierin, dat men ten onrechte steeds aanneemt, dat het potentiaalverval $E - E_0$ in de dubbellaag geheel aan de zijde van de oplossing plaats vindt: het

¹⁾ RYBCZINSKY, Krak. Anz. 1911, 40; VON SMOLUCHOWSKI l.c.

potentiaalverval zal zich in het algemeen in de andere fase (AgJ ; Hg) voortplanten, zodat het totale potentiaalverval zich over de beide fazen, aan weerskanten van het grensvlak, verdeelt. Ook hier is het VON SMOLUCHOWSKI (l.c.) geweest, die er reeds op wees, dat deze mogelijkheid a priori niet mocht worden uitgesloten.

In het zilverjodide-rooster bezitten vooral de Ag^+ -ionen beweeglijkheid. De negatieve wandlading op het AgJ betekent, dat er in de eerste laag rooster-ionen een tekort is van Ag^+ -ionen, zodat de Ag^+ -ionen van een volgende laag de neiging bezitten dit tekort aan te vullen, en dus gemiddeld een verschuiving ondergaan ten opzichte van hun normale positie, in de richting van de oplossing. Ten gevolge van de grote dichtheid van zilver- en jood-ionen in het rooster plant deze roosterdeformatie zich waarschijnlijk slechts over enkele lagen naar binnen voort. Daar evenwel de diëlektrische konstante aan deze zijde van de grenslaag waarschijnlijk veel kleiner is dan in de oplossing, kan het over deze afstand plaats vindende potentiaalverval nog betrekkelijk groot zijn. Voor het geval Hg /oplossing zal men zich evenzo onder invloed van $E - E_0$ verschuivingen in het elektronengas moeten denken, zodat bv. bij positieve wandlading het elektronentekort in de oppervlakkige laag over een korte afstand naar binnen is uitgesmeerd. Zich hierover een kwantitatief bevredigend beeld te vormen is niet gemakkelijk, immers het is duidelijk dat de wetmatigheden die voor verdunde oplossingen zijn afgeleid hier niet meer bij benadering opgaan ¹⁾.

¹⁾ Door O. K. RICE (J. phys. Chem. 30, 1501 (1926); Phys. Rev. 31, 1051 (1928)) is een theorie voor de elektrokapillairkurve ontwikkeld waarbij RICE, bij aan hun plaats gebonden eenwaardige en eenatomige kwikionen, het elektronengas onder invloed van het veld van de dubbellaag zowel klassiek, als met behulp van de statistiek van FERMI—SOMMERFELD als een ontaard gas, behandelt. Voor de vloeistoflading gebruikt hij de gewone theorie van de diffuse laag. Deze theorie van RICE, vooral in zijn tweede vorm, leidt schijnbaar tot bevredigende resultaten voor de elektrokapillariteit, maar RICE toetst zijn vergelijkingen aan het systeem Hg /norm. KNO_3 , hetgeen in verband met de gemaakte veronderstellingen niet toelaatbaar is: voor gekoncentreerde oplossingen geldt immers de theorie van GOUY niet meer!

Wij hebben met behulp van de vergelijkingen van RICE het potentiaalverloop in de dubbellaag berekend; het bleek, dat volgens deze theorie dan, in strijd juist met het gevonden grote verschil tussen $E - E_0$ en ζ , prakties het gehele potentiaalverval in de oplossing zou moeten vallen. De theorie van RICE is dus onbruikbaar. Onze kennis over de metalliese toestand is echter nog te gering, om van dergelijke behandelingswijzen bevredigende resultaten te kunnen verwachten.

§ 4. Sekundaire stabiliteit; theorie van Freundlich.

Wij willen tans nader ingaan op de stabiliteitsbeïnvloeding van lyophobe solen door toevoeging van elektrolyten (*sekundaire stabiliteit*).

De stabiliteit van lyophobe solen ten opzichte van indifferente elektrolyten is het kern-probleem van de chemie der lyophobe kolloïeden; de groep is juist op grond van de elektrolytgevoeligheid van deze solen van andere onderscheiden. Reeds vroeg is deze stabiliteit in verband gebracht met de „lading” van de deeltjes, of algemener en juister (zoals we nog nader zullen zien), met de elektrische stabilisatiefaktor.

De studie van de vlokkingsswaarden (de concentratie van een bepaald elektrolyt nodig om een sol in een bepaalde tijd tot vlokking te brengen) had geleerd, dat elektrolyten van hetzelfde type meestal ongeveer dezelfde vlokkingsswaarden gaven. Markante verschillen traden op, wanneer de lading van het aan het sol tegengesteld geladen ion gevariëerd werd. Om een negatief sol te vlokken heeft men bv. van een 1—1, 1—2, 1—3 enz. -waardig elektrolyt meestal een concentratie van 25—100 milliequivalent per liter sol nodig, van een 2—1, 2—2, 2—3 enz. -waardig elektrolyt een concentratie van enige millieq. per l., van een 3—1, 3—2 enz. -waardig elektrolyt tussen 0.1 en 1 millieq. per l. nodig. Tussen de verschillende kationen van éénzelfde lading, en tussen elektrolyten met eenzelfde kation en verschillende anionen, bestaan slechts geringe verschillen in de vlokkingsswaarden. Deze regel van SCHULTZE—HARDY heeft weliswaar een aantal uitzonderingen.

Regel en uitzonderingen beide werden op elegante wijze verklaard door de vlokkingstheorie van FREUNDLICH¹⁾. FREUNDLICH en GANN²⁾ hebben later deze theorie samengevat, en ontleed in vier hoofdpunten.

De beide eerste punten zijn:

1) Opdat koagulatie intreedt, moeten de deeltjes tot op een bepaald bedrag ontladen worden; een bepaald bedrag van de lading moet worden geneutraliseerd (de overblijvende lading, die juist onvoldoende is om de vlokking te verhinderen, is dan de „kritiese” lading).

¹⁾ H. FREUNDLICH, Koll. Z. 1, 321 (1907); Z. physikal. Ch. 73, 385 (1910).

²⁾ H. FREUNDLICH en J. A. GANN, Koll. Beih. 8, 127 (1916).

laag dringende ionen worden tevens „geadsorbeerd”, d.w.z. gaan over in het onbeweeglijke deel van de dubbellaag, onder vermindering van de vrije lading van het deeltje. De totale lading van het deeltje zal daarbij in het algemeen weinig veranderen; immers zolang de concentratie van de potentiaalbepalende ionen in het sol niet verandert, verandert ook de totale potentiaalsprong in de dubbellaag niet; de lading kan alleen sekundair iets veranderen tengevolge van veranderingen in de totale dubbellaagkapaciteit, en deze verandert over het algemeen slechts weinig, en voorzover ze verandert neemt ze door de concentratieverhoging iets toe; de totale lading van de dubbellaag neemt dus in elk geval niet af. De „ontlading” in de theorie van FREUNDLICH moet geheel als een verschuiving van vrije lading naar onbeweeglijke lading worden opgevat, een groeien van η_1 (in de termen van de theorie van STERN, vgl. § 3) ten koste van η_2 , de lading van het diffuse gedeelte van de buitenlaag.

De tweede veronderstelling heeft nog een gemakkelijk toetsbare konsekwentie. Vlokken we eenzelfde sol met verschillende ionen, en wel weer telkens zo dat juist voldoende elektrolyt wordt toegevoegd om vlokking in een bepaalde tijd teweeg te brengen, dan moeten daarbij de deeltjes met eenzelfde bedrag ontladen worden, m.a.w. het koagulum van de verschillende ionen van aan het sol tegengesteld teken equivalente hoeveelheden meeslepen. Van deze toetsingsmogelijkheid is, zoals we zullen zien, uitvoerig gebruik gemaakt.

Om de verschillende wetmatigheden van de elektrolytvlokking te kunnen verklaren, werden aan de beide genoemde veronderstellingen nog twee toegevoegd:

3) Voor de adsorptie welke de ontlading bewerkstelligt geldt de adsorptie-isotherm van FREUNDLICH:

$$x = k \cdot c^{\frac{1}{p}} \dots \dots \dots (14)$$

(k en p zijn konstanten; $p > 1$).

4) In molen berekend vallen de isothermen voor de meeste ionen ongeveer samen; een uitzondering hierop vormen ionen met een grote, specifieke adsorbeerbaarheid, in het algemeen bv. organiese ionen.

Met behulp van deze veronderstellingen was het nu mogelijk de regel van SCHULTZE—HARDY op eenvoudige wijze te verklaren. Immers vergelijken we, bv. voor een negatief sol, de werking van

elektrolyten met een éénwaardig, een tweewaardig en een drie-waardig kation, dan valt volgens de 4e veronderstelling de adsorptie-isotherm voor deze ionen (in molen uitgedrukt) samen in een enkele kurve van de bekende vorm. (Fig. 2; kromme A).

Volgens de eerste en tweede veronderstelling moeten de hoeveelheden kation, welke opgenomen moeten worden om juist vlokking teweeg te brengen, zich onderling verhouden als $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ voor resp. 1-, 2- en 3-waardige ionen (in molen uitgedrukt). In de figuur verhouden zich nu aldus de stukken $a : b : c$. De bijbehorende evenwichtskoncentraties (bij een verdund sol waarvoor de opname gering is zijn deze prakties gelijk aan de vlokkingwaarden) moeten zich dus verhouden als $c_I : c_{II} : c_{III}$; tengevolge van de typiese vorm van de adsorptie-isotherm moeten er dus inderdaad grote verschillen bestaan in de vlokkingwaarden voor 1-, 2- en 3-waardige kationen. Is daarentegen de adsorbeerbaarheid tengevolge van specifieke krachten zeer groot, dan heeft de adsorptie-isotherm een afwijkende vorm (kurve B), en heeft de vlokking bij een zeer veel kleinere evenwichtskoncentratie plaats dan van andere ionen van dezelfde lading (voor een éénwaardig ion bv. bij c'_I , zie fig.).

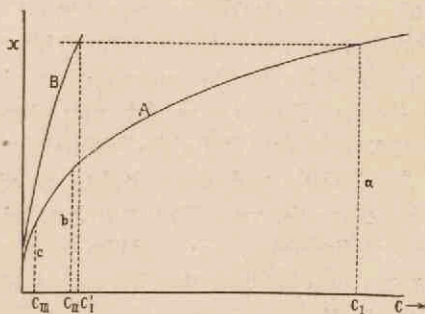


Fig. 2.

Door FREUNDLICH en zijn medewerkers is getracht deze theorie op verschillende manieren te bewijzen. De 2e, 3e en 4e veronderstelling zijn daarbij aan een toetsing onderworpen, in het bijzonder daarvan echter de 2e, de equivalentie in de bij de vlokkingsgrens opgenomen hoeveelheden ontladende ionen.

FREUNDLICH¹⁾ heeft bv. de „adsorptie” van verschillende kationen aan As_2S_3 -poeder gemeten; hoewel de metingen weinig nauwkeurig waren, meende FREUNDLICH daaruit toch te mogen konkluderen, dat de veronderstellingen 3 en 4 in grote trekken juist waren²⁾.

¹⁾ H. FREUNDLICH, Z. physikal. Chem. 73, 385 (1910).

²⁾ Het gebruikte arseensulfide was niet zeer zuiver, en bevatte als verontreinigingen nog H_2S , HCl , en een reducerende stof. De metingen waren daardoor nogal onnauwkeurig. Ondanks verschillen, in sommige gevallen,

De tweede veronderstelling werd aan verschillende solen met een groot aantal elektrolyten getoetst, bv. aan het As_2S_3 -sol, het HgS -sol¹⁾, het Al_2O_3 -sol²⁾; in al deze onderzoeken werd gevonden, dat bij de vlokkingsgrens de tegengesteld geladen ionen steeds in ongeveer equivalente hoeveelheden in het vlokssel werden meegenomen; afwijkingen konden aan experimentele fouten worden toegeschreven; de meting van deze „adsorptie”, als een relatief klein verschil tussen reeds kleine concentraties, kon niet met grote nauwkeurigheid geschieden. Door FREUNDLICH en vele andere kolloïedchemici werd dit materiaal als een voldoende bevestiging van zijn vlokkingstheorie beschouwd.

Door verschillende onderzoekers is hiertegenover materiaal gesteld, verkregen bv. door onderzoeken met het ijzerhydroxydesol, waarvoor de overeenkomst minder bevredigend was; voor sommige ionen was de afwijking zo groot, dat daaruit niet wel tot equivalentie in de „adsorptie” bij de vlokkingkonc. kon worden besloten. Een overzicht van deze discussie geeft WEISER in J. ALEXANDERS „Colloid Chemistry”³⁾.

In 1929 vond deze discussie zijn einde, doordat toen de vlokkingstheorie van FREUNDLICH zijn voornaamste verdediger verloor: zijn schepper zelf. In een uitvoerig onderzoek van FREUNDLICH, JOACHIMSON en ETTISCH werden „adsorptie”-metingen van vele kationen, zowel aan een arseensulfide-sol als aan een goudsol, verricht; zij voerden tot de konklusie, dat de bij de vlokkingkoncentratie meegesleepte kationen in het algemeen *niet* equivalent zijn, waarmee dus aan de theorie een voorname steun ontviel⁴⁾.

Opgemerkt dient, dat *dit* onderzoek een dergelijke plotselinge koerswending niet geheel rechtvaardigde. De verschillen tussen de verschillende opgenomen hoeveelheden zijn inderdaad zo groot, dat de konklusie van FREUNDLICH en zijn medewerkers gerechtvaardigd schijnt, maar er zijn verschillende redenen waarom aan

van ongeveer 100 % wordt tot equimoleculaire „adsorptie” uit equimoleculaire oplossingen besloten. De geldigheid van de vergelijking voor de adsorptie-isotherm werd dikwijls uit een drietal bepaalde kurve-punten gekonkludeerd. Als zeer overtuigend kunnen deze proeven niet gelden.

1) H. FREUNDLICH en H. SCHUCHT, Z. physikal. Ch. 85, 641 (1913).

2) H. FREUNDLICH en J. A. GANN, l.c.

3) Colloid Chemistry, I, 600 (1926).

4) H. FREUNDLICH, K. JOACHIMSON en G. ETTISCH, Z. physikal. Chem. (A) 141, 249 (1929).

de analytische volmaaktheid van dit onderzoek getwijfeld kan worden. In de eerste plaats moet aan de opgegeven nauwkeurigheid van enkele van de (meest potentiometrische, en dus door de logaritmische samenhang tussen potentiaal en concentratie toch al niet erg nauwkeurige) kation-bepalingen getwijfeld worden; in de tweede plaats bevatten de medegedeelde analytische resultaten zelve kenmerkend een leemte, gelijk bv. blijkt uit het volgende tabelletje, waarin de per gram goud opgenomen hoeveelheden kation en Cl^- , en de afgestane H^+ zijn weergegeven (alles in millieq. per gram Au) voor een aantal vlokkende elektrolyten:

TABEL III.

	— kation	— Cl^-	+ H^+
<i>NaCl</i>	8.50	3.47	—
<i>CuCl₂</i>	1.32	0.43	0.023
<i>ZnCl₂</i>	1.38	0.32	0.01
<i>InCl₃</i>	0.57	0.20	0.05

Volgens deze gegevens zou de elektroneutraliteit na de adsorptie verstoord zijn, hetgeen onmogelijk is; het verschil tussen opgenomen kation en door de deeltjes afgestane H^+ is nergens gelijk aan het opgenomen Cl^- . Of er is dus nog een vierde ion, dat in concentratie verandert (maar welk, in een gedialyseerd Au -sol?), of de metingen zijn met grote fouten behept.

Bovendien bewijst een niet onderling equivalent zijn van de opgenomen hoeveelheden kation nog niet, dat de tweede veronderstelling (ontlading door „adsorptie”) onjuist is, immers de ontladende „adsorptie” zou nog vergezeld kunnen gaan van een zuivere adsorptie in de zin van I, § 2, nl. een adsorptie van het toegevoegde elektrolyt als geheel; indien deze van geval tot geval verschillend was, zou de op grond van de tweede veronderstelling te verwachten equivalentie overdekt kunnen worden; dat ook iets Cl^- door de arseensulfide- en goud-deeltjes werd opgenomen, bewijst reeds dat er ook een adsorptie van het elektrolyt als geheel optreedt. B brengen we evenwel deze korrektie aan, dan blijft toch het gemis in equivalentie bestaan.

Door het onderzoek van FREUNDLICH, JOACHIMSON en ETTISCH is dus in elk geval met grotere stelligheid bewezen, dat bij de

vlokkings van een sol met verschillende elektrolyten de opgenomen ionenhoeveelheden in sommige gevallen ongeveer equivalent zijn, in andere gevallen echter duidelijk niet. Een verklaring voor dit onregelmatige gedrag kon niet gegeven worden.

Wat nu evenwel de theorie van FREUNDLICH betreft, ongeveer tegelijkertijd met het zojuist besproken onderzoek werd deze theorie van een geheel andere kant aangetast, en wel op zo ernstige wijze, dat zij toch niet te handhaven was. Het bleek namelijk dat de eerste veronderstelling, de voorstelling dat vlokkings een gevolg is van een vermindering van de vrije lading van de deeltjes, in het algemeen niet houdbaar is. Deze veronderstelling, die de grondgedachte van de theorie vormde, is eigenlijk lange tijd als min of meer, vanzelfsprekend aanvaard; waarschijnlijk daardoor is door FREUNDLICH nimmer een bewuste poging ondernomen, een bewijs voor deze veronderstelling te leveren.

Zowel berekeningen van de kataforetische lading van de deeltjes en de verandering daarvan door elektrolyten, als indirecte bepalingen van de beweeglijke lading, bewezen, dat deze eerste veronderstelling in het geheel niet zo voor de hand liggend was.

Met gebruikmaking van de theorie van GOUY—DEBIJE—HÜCKEL voor de diffuse laag, de kromming van het deeltje in aanmerking nemende, heeft HANS MÜLLER ¹⁾ uit elektrokinetische metingen van FREUNDLICH en ZEH ²⁾, aan arseensulfide-sol verricht, de kataforetische lading berekend. FREUNDLICH en ZEH hebben de kataforese snelheid van de deeltjes van een arseensulfide sol en de beïnvloeding daarvan door geringe hoeveelheden elektrolyten nauwkeurig gemeten; zij varieerden de lading van het kation, en om ionen van vergelijkbare eigenschappen te hebben gebruikten ze elektrolyten met complexe kationen. De kurven, die de gevonden ζ -potentialen als functie van de concentratie (c) weergeven hebben in dit geval een normaal verloop, d.w.z. de ζ daalt regelmatig en in steeds afnemende mate met verhoging van c .

Volgens een zeer exakte, half-grafiese, methode heeft MÜLLER het verloop van deze ζ, c -kurven berekend ³⁾ voor 1—1, 2—1, 3—1 en 4—1 waardige elektrolyten, waarbij hij de lading van de deeltjes als een *konstante* nam. Gaf hij daarbij aan de arseen-

¹⁾ H. MÜLLER, Koll. Beih. 26, 257 (1928).

²⁾ H. FREUNDLICH en P. ZEH, Z. physikal. Ch. 114, 65 (1924).

³⁾ Zie ook blz. 64, waar wij reeds van deze mathematische methode gebruik maakten.

sulfide-deeltjes een lading van 86 elektronen, dan vielen de berekende kurven met die van FREUNDLICH en ZEH prakties samen.

Ook de theorie van de diffuse dubbellaag is dus in staat de wetmatigheden van de ζ -potentiaal, en dus van de vlokking, te verklaren, althans wanneer de ζ, c -kurven een normaal verloop hebben (op abnormale kurven, bv. met een maximum, komen wij in de volgende §§ nog terug). In de eerste plaats is deze theorie blijkbaar in staat de invloed van de lading van het tegengesteld geladen ion te verklaren; bij de proeven van FREUNDLICH en ZEH werd immers de lading van het kation gevarieerd. Uit de theorie van de diffuse laag blijkt echter ook de ondergeschikte betekenis van het gelijkgeladen ion, zoals wij nog nader zullen zien, zodat dus deze theorie van de volledige regel van SCHULTZE—HARDY (zelfs kwantitatief) een bevredigende verklaring biedt. De uitgewerkte theorie van MÜLLER leent zich voor een korte weergave niet, maar we kunnen ons, evenals GOUY, beperken tot het geval van een vlakke wand. In dit geval bezit namelijk de differentiaalvergelijking, welke de potentiaal als een functie van de concentratie geeft, een strenge oplossing, en wordt de behandeling mathematisch veel eenvoudiger. De benaderende oplossing van deze vergelijking, die later door DEBIJE en HÜCKEL¹⁾ is gegeven, is in ons geval niet bruikbaar, omdat deze slechts geldt voor $n\zeta < 25$ mV. (n = lading van het ion). We weten echter uit de onderzoekingen van KRUYT, VAN DER WILLIGEN e.a. dat de ζ, c -krommen uit kataforese-proeven met kleine deeltjes, en die uit stromingspotentiaal-metingen langs een vlakke wand verkregen, principieel dezelfde wetmatigheden vertonen.

Is $\varphi(z)$ de potentiaal op een afstand z van de vlakke wand in de oplossing, dan is (verg. van POISSON):

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = -\frac{4\pi}{D}\rho$$

De ladingsdichtheid ρ wordt bepaald door het overschot aan ionen van één soort: (c in eq./cm³)

$$\rho = F(c_+ - c_-),$$

en tezamen met het theorema van BOLTZMANN verkrijgen we voor een n_+, n_- -waardig elektrolyt de bedoelde differentiaalvergelijking; φ varieert tussen 0 en ζ :

¹⁾ P. DEBIJE en E. HÜCKEL, Physikal. Z., 24, 185, 305 (1923).

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{dz^2} &= -\frac{4\pi Fc}{D} \left\{ e^{-\frac{n_+ F\varphi}{RT}} + e^{+\frac{n_- F\varphi}{RT}} \right\}; \\ \text{voor } z = 0: \varphi &= \zeta \text{ en } -\eta = \int_0^{\infty} dz = \frac{D}{4\pi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_0 \\ \text{voor } z = \infty: \varphi &= 0 \quad \frac{d\varphi}{dz} = 0 \end{aligned} \right\} \cdot (15)$$

Hieruit volgt dan door integratie:

$$\eta = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_+} \left(e^{-\frac{n_+ F\varphi}{RT}} - 1 \right) + \frac{1}{n_-} \left(e^{+\frac{n_- F\varphi}{RT}} - 1 \right)}. \quad (16)$$

de vergelijking, die wij voor een bijzonder geval (vergelijking (8)) reeds gebruikten.

We kunnen nu gemakkelijk met behulp van deze vergelijking de hoeveelheid van een n_+, n_- -waardig elektrolyt berekenen, die nodig is om de potentiaal van bv. een negatief geladen wand tot $\zeta = -50$ millivolt te verlagen. Wij houden daarbij, in de gedachtengang van MÜLLER, η konstant. De waarde -50 mV. is gekozen, omdat dan juist $\frac{F\zeta}{RT} = -2$, en omdat deze waarde maar weinig groter is dan de „kritiese potentiaal” van de meeste solen. Wij berekenen dus een grootheid, die een maat is voor de „vlokingswaarde”; daar wij de absolute waarde van η niet kennen, berekenen wij slechts verhoudingen tusschen „vlokingswaarden”, maar dit is voor ons doel geen bezwaar. Wij stellen daarom, volkomen willekeurig, de zo berekende „kritiese” concentratie voor een 1—1 waardig elektrolyt op 50 millieq. per liter; de andere waarden volgen dan gemakkelijk uit:

$$c \left(\frac{1}{n_+} e^{+2n_+} + \frac{1}{n_-} e^{-2n_-} - \frac{n_+ + n_-}{n_+ n_-} \right) = \text{konstant.}$$

De aldus berekende waarden zijn in een tabelletje samengevat:

TABEL IV.

	$n_+ = 1$	$n_+ = 2$	$n_+ = 3$	$n_+ = 4$
$n_- = 1$	50	10.7	2.06	0.38
$n_- = 2$	47	10.5	2.06	0.38
$n_- = 3$	46	10.4	2.06	0.38
$n_- = 4$	46	10.4	2.06	0.38

Wij komen dus inderdaad tot het resultaat, dat de elektrolyten waarvan het kation in waardigheid verschilt de bekende karakteristieke verschillen vertonen in de hoeveelheden elektrolyt, nodig om de ζ -potentiaal van de negatieve wand tot -50 millivolt te verlagen. De elektrolyten, waarvan slechts de anionen in waardigheid verschillen, vertonen slechts onbelangrijke of in het geheel geen verschillen. Maar de verhouding tussen de „vlokkingsconcentraties” voor elektrolyten met resp. 1-, 2-, 3- en 4-waardig kation is rond $125 : 25 : 5 : 1$, en deze concentraties, hoewel in equivalenten uitgedrukt, wijken onderling dus inderdaad sterk af, zoals dat door de regel van SCHULTZE geëist wordt. De gevonden verhouding strookt ongeveer met de verhouding, die experimenteel voor de vlokkingswaarden aan verschillende solen wordt gevonden; door inachtneming van de kromming van de deeltjes wordt de overeenstemming nog beter. Een grote overeenstemming is trouwens niet te verwachten, omdat de theorie van de diffuse laag nog een of meer korrekties behoeft, die wij in de volgende §§ nog nader zullen aangeven, en waarvan één (zie § 6) vooral op de waarde van de vlokkingsgrens van invloed kan zijn.

Volgens de theorie (zie tabel) heeft de lading van het anion nog wel een geringe invloed op de vlokkingswaarde van elektrolyten met een éénwaardig kation, maar reeds een volkomen onbetekenende op die met tweewaardige kationen. Merkwaardigerwijs vinden wij daarbij niet het „ontlastingseffekt”, dat PAULI en VALKÓ¹⁾ op grond van kwalitatieve beschouwingen verwachtten, maar vinden we integendeel dat ook verhoging van de lading van het anion een, zij het geringe, potentiaalverlagende werking heeft. De spaarzame gegevens in de literatuur over invloed van de lading van het gelijkgeladen ion op de vlokkingswaarde bevestigen deze konklusie gedeeltelijk; maar wegens de korrekties, waarop wij zojuist reeds zinspeelden, kunnen wij de theorie voorlopig nog niet tot op dergelijke fijnere nuances toetsen.

Tabel IV geldt natuurlijk onveranderd voor een positieve wandlading, met verwisseling van n_+ en n_- .

De fysiese achtergrond van deze, formeel uit de vergelijking van GOUY afgeleide, wetmatigheden is ook gemakkelijk aan te geven. Door de negatieve wandlading worden positieve ionen in de nabijheid van de wand getrokken, negatieve ionen daarentegen

1) W. PAULI en E. VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide (1929), blz. 141.

afgestoten; deze werking wordt tegengewerkt door de temperatuurbeweging van de ionen, waardoor het bekende beeld ontstaat van de diffuus in de vloeistof uitlopende ruimtelading. Bij gelijke lading wordt de potentiaal door de capaciteit van de dubbellaag, dus door de „dikte” van de diffuse laag bepaald (bv. door de afstand tussen de wand en het zwaartepunt van de vloeistoflading). De wandlading slaagt er des te gemakkelijker in, een tegengestelde vloeistoflading in zijn onmiddellijke omgeving te formeren, naarmate er meer ionen beschikbaar zijn; door verhoging van de elektrolytkoncentratie neemt de „dikte” van de diffuse laag, en dus ook de potentiaal, af. Hoe hoger voorts de lading van het kation, hoe moeilijker het wordt voor de temperatuurbeweging om de kationen-zwerm „uit te smeren”, van de wand te verwijderen. Des te kleiner dus ook dan de dubbellaagdikte en des te lager de ζ -potentiaal.

De ondergeschikte betekenis van de anionen is eveneens gemakkelijk kwalitatief in te zien. Voorzover zij door de temperatuurbeweging toch nog in de buurt van de wand komen, hebben zij natuurlijk de neiging om de dubbellaagdikte te vergroten en de negatieve ζ te verhogen. Maar zij komen in de diffuse laag prakties niet voor, want zij worden bij niet te lage ζ bijna geheel uit de onmiddellijke nabijheid van de wand weggestoten, en wel des te sterker naarmate hun lading weer hoger is. Blijkens de gegeven afleiding van verg. (16) wordt de (geïntegreerde) hoeveelheid anionen in de diffuse laag weergegeven door de tweede term onder het tweede wortelteken; voor $\zeta =$ negatief is deze term steeds klein ten opzichte van de eerste, en wel des te kleiner naarmate $-\zeta$ hoger en n_+ groter is. Bij $\zeta = -50$ millivolt is voor een 2—2 waardig elektrolyt bv. de verhouding kation : anion reeds $(e^+ - 1) : (1 - e^-) = 55 : 1$. De invloed van de anionen op de potentiaal is daardoor slechts een ondergeschikte.

Door deze uitweiding hebben wij willen aantonen, dat de theorie van de diffuse dubbellaag, aannemend dat de wandlading een konstante grootte is, tot resultaten voert, die in vele opzichten bij de kolloïedchemiese ervaring aansluiten. Op sommige punten is ze nog onbevredigend; de daarvoor nodige korrekties brengen we aan in de volgende §§.

Blijkbaar zonder de verhandeling van HANS MÜLLER te kennen, heeft onlangs AUDUBERT¹⁾ evenals MÜLLER het verloop van de

¹⁾ R. AUDUBERT, J. de chim. physique, 30, 89 (1933).

ζ, c -kurven voor verschillende typen van elektrolyten getracht te berekenen met behulp van de theorie van de diffuse laag. Hoewel AUDUBERT daarbij de onnauwkeurigheid begaat, dat hij daarvoor de vergelijkingen van DEBIJE en HÜCKEL in hun vereenvoudigde vorm gebruikt (die slechts streng gelden voor $n\zeta < 25$ mV), komt ook hij door vergelijking van berekende en gevonden ζ, c -kurven tot het resultaat, dat bij toevoeging van elektrolyten de kataforetische lading konstant blijft. Belangrijk is, dat AUDUBERT niet slechts de metingen van FREUNDLICH en ZEH, maar ook kataforetische metingen van hemzelf, aan andere solen en met andere elektrolyten verricht (Fe_2O_3 -sol met elektrolyten met negatieve komplexionen, guttagom-sol met verschillende gewone elektrolyten), voor zijn berekeningen gebruikt.

Samenvattend kunnen we dus vaststellen, dat het in het algemeen niet nodig is, om een „ontlading” aan te nemen (d.w.z. een vermindering van de kataforetische lading); door toevoeging van de (betrekkelijk geringe) hoeveelheden elektrolyt wordt altans in vele gevallen deze lading niet belangrijk gewijzigd. Dat niettemin de ζ -potentiaal afneemt, wordt uitsluitend verklaard door de potentiaalverlagende werking van het toegevoegde elektrolyt; door verhoging van de elektrolytkoncentratie wordt de ionenatmosfeer samengedrongen, de capaciteit ($C = \frac{D}{4\pi d}$) hiervan vermeerderd, en dus bij gelijkblijvende lading de potentiaal verlaagd.

BULL en GORTNER¹⁾ hebben een methode aangegeven, om de beweeglijke lading van de dubbellaag te bepalen²⁾. Uit gekombineerde metingen van de stromingspotentiaal en van de oppervlaktegeleiding berekenen zij de verandering van ζ en van de lading van een cellulose-preparaat, dat in contact stond met oplossingen van verschillende elektrolyten. In een concentratiegebied van 10^{-4} — 10^{-3} normale oplossingen vinden zij dat de afname van ζ bij concentratieverhoging niet in het minst veroorzaakt wordt door afname van lading; deze laatste neemt integendeel dikwijls toe.

Door verschillende onderzoekingen was dus aan de oude vlokkingstheorie van FREUNDLICH de eerste veronderstelling (vlokking door ontlading) ontnomen. Tevens was hierdoor echter

¹⁾ H. B. BULL en R. A. GORTNER, J. phys. Chem. **35**, 309 (1931).

²⁾ De volgens de methode van BULL en GORTNER bepaalde lading is blijkbaar vergelijkbaar met de volgens PAULI voor kolloïdale deeltjes gedefinieerde „vrije lading” (Elektrochemie der Kolloide, 1929).

de vraag gesteld, welke dan de betekenis en de natuur is van het verschijnsel, dat de „vlokkende ionen” door de soldeeltjes worden opgenomen, wanneer hiervan de functie niet langer als een ontladende kan worden beschouwd. Hoe kunnen wij verklaren, dat toch in vele gevallen een onderlinge equivalentie tussen die mee-gelepte ionenhoeveelheden bestaat? Welke zijn de wetmatigheden die dit verschijnsel beheersen? Betekent de theorie van MÜLLER, dat het verschijnsel voor de theorie van de vlokking geen enkele betekenis bezit?

Door een aantal recente publicaties zijn deze vragen beantwoord. Daarbij bleek ook de theorie van MÜLLER voor vele gevallen te simplisties te zijn. Hierop gaan wij in § 5 en § 6 nader in.

§ 5. Onderzoekingen met het zilverjodide-sol.

Het zilverjodide-sol vormt een voorbeeld van een hydrophoob sol, waarvoor op grond van allerlei overwegingen verwacht kan worden, dat de verhoudingen in de dubbellaag betrekkelijk eenvoudig zullen zijn.

Dit sol heeft namelijk verschillende voordelen boven de meer gebruikelijke objekten, als As_2S_3 -sol, Au -sol, enz. De konstituenten in de dubbellaag zijn volledig bekend, evenals de wetten, die de opname van het peptiserend en dubbellaag-opbouwend elektrolyt beheersen (zie I, § 4; II, §§ 2,3). De veroudering van de soldeeltjes is uitvoerig bestudeerd; in uit gekoncentreerde AgJ -solen bereide gedialyseerde solen is deze veroudering nog slechts een zeer langzaam verloopend proces; eventuele verandering in de totale deeltjeslading zijn bovendien door meting van de J -concentratie in het solmedium gemakkelijk te controleren. Het sol is tenslotte chemies goed gedefinieerd.

Om al deze redenen leek het AgJ -sol een zeer geschikt sol om de wisselwerking tussen soldeeltjes en indifferente elektrolyten te bestuderen. Een andere gunstige omstandigheid kwam hier nog bij, doordat de AgJ -soldeeltjes een — in vergelijking met andere solen — abnormaal geringe deeltjeslading bleken te bezitten. In I, § 8 (zie ook II, § 3) hebben wij er reeds op gewezen, dat er een nog niet te verklaren diskrepantie bestaat tussen de aan verschillende solen analyties bepaalde deeltjeslading (resp. dubbellaag capaciteit) en die welke wij uit elektrokinetische metingen kunnen afleiden; deze afwijking is zo sterk, dat de bepaalde deeltjeslading

enige machten van 10 maal zo groot is als de berekende waarde. Alleen het AgJ -sol vormt hierop een uitzondering. In het geval van het AgJ -sol is dus een mogelijke complicatie minder aanwezig. Bovendien bleek deze geringe deeltjeslading voor dit speciale onderzoek nog andere voordelen op te leveren. — Daar staat weliswaar tegenover, dat door deze geringe totale deeltjeslading de te meten effecten ook veel kleiner werden en het sol dus uit analytisch oogpunt groter moeilijkheden biedt, maar dit nadeel was gedeeltelijk te ondervangen doordat het AgJ -sol gemakkelijk buitengewoon sterk is te concentreren.

In het gedialyseerde AgJ -sol is het tegenion H^+ ; het soltype is dus $[AgJ]J \cdot H^+$. Aangetoond werd weer, dat bij toevoeging van elektrolyten de opgenomen kationen een equivalente hoeveelheid H^+ uit de dubbellaag verdringen; de opname geschiedt ogenblikkelijk, en wanneer niet zoveel elektrolyt wordt toegevoegd dat vlokking optreedt, hebben geen sekundaire veranderingen plaats; de evenwichtstoestand wordt snel bereikt. Verschillende elektrolyten in wisselende hoeveelheden werden aan het AgJ -sol toegevoegd; de hoeveelheid kation, die werd opgenomen of de hoeveelheid H^+ , die werd verdrongen, of beide, werden gemeten; de toegevoegde hoeveelheden elektrolyt strekten zich meest uit van ver onder de vlokkingsgrens tot hierboven. Ook de invloed van de concentratie van het sol op de vorm van de „adsorptie-isotherm” werd nagegaan.

Gevonden werd (VERWEY en KRUYT, l.c. (4)), dat de hoeveelheid opgenomen kation in sommige gevallen reeds bij lage elektrolytkoncentratie een maximum nadert en dan door verder toevoegen van elektrolyt niet meer toeneemt. Dit maximum wordt dikwijls reeds ver onder de vlokkingskoncentratie bereikt. Deze bovenste grens wordt blijkbaar bepaald door het aantal beschikbare tegenionen, want de maximaal opgenomen hoeveelheid kation is ongeveer equivalent met de hoeveelheid H^+ in de dubbellaag (bepaald door elektrochemische analyse van het sol volgens de methoden van PAULI).

Hieruit bleek dus, dat de kationenopname in elk geval niet voldoende is voor vlokking, want zij heeft in deze gevallen plaats bij veel lagere concentratie dan de vlokkingsgrens ligt. Anderzijds echter bleek, dat ze ook niet noodzakelijk was om het sol te doen vlokken, want in sommige andere gevallen werd het toegevoegde kation maar in zo geringe mate opgenomen, dat de vlokking reeds

intrad lang voordat het maximum bereikt was; dit was het geval, wanneer het kation maar een zeer geringe neiging bezat om opgenomen te worden en de H^+ uit de grenslaag te verdringen, of wanneer b.v. een grote overmaat vrije H^+ in het solmedium aanwezig was, welke de opname van het kation terugdringt.

Uit een en ander konkluderen VERWEY en KRUYT niet alleen, dat *de opname van kation door de sol-deeltjes een zuivere tegenionen-uitwisseling is* (zie I, § 6, waar wij reeds enige andere resultaten van dit onderzoek vermeldden), waarbij het opgenomen ion en het verdrongen ion een volkomen *gelijkwaardige* plaats innemen, maar bovendien, dat deze tegenionen-uitwisseling in het algemeen *niet* met het vlokingsverschijnsel samenhangt. De soldeeltjes wisselen slechts hun tegenion tegen een ander ion uit zonder dat de (diffuse) buitenlaag principiëel verandert; en er heeft geen „adsorptie” plaats in de zin van overgang van ionen uit de diffuse laag naar de vastzittende „HELMHOLTZ-dubbellaag” en nog minder een desoriëntatie in de dubbellaag of een vermindering van de totale deeltjeslading gelijk vroeger veelal werd aangenomen. Hiermee is dus tevens de mening van MÜLLER, BULL en GORTNER en AUDUBERT bevestigd, dat „ontlading” voor vlokking niet noodzakelijk is.

Aangetoond werd nog, dat de opgenomen hoeveelheden kation bij verschillende concentraties *niet* de adsorptie-isotherm van FREUNDLICH, verg. (14), of in het algemeen $x = f(c)$ gehoorzaamden, maar dat integendeel $x = f\left(\frac{c}{m}\right)$, hetgeen betekent, dat verg. (7a), de voorwaarde welke wij in I, § 6, voor uitwisseling van tegenionen afleidden, inderdaad vervuld is. Ten overvloede was hiermee bewezen, dat ook de derde veronderstelling van FREUNDLICH'S oude theorie onjuist was; gelijk uit de straks genoemde experimenten reeds bleek, dat de vierde veronderstelling (gelijke „adsorptie” uit equimoleculaire oplossingen) eveneens niet vervuld was.

In I, § 6 hebben wij voor een aantal gevallen de uitwisselingsneiging van de verschillende tegenionen door een reeks weergegeven. De uitwisselingsvolgorde bleek sterk van het uitwisselingslichaam af te hangen. Voor het *AgJ*-sol golden de regels, dat de neiging van een ion om een ander ion uit de dubbellaag te verdringen toenam met de lading, maar dat binnen een groep ionen van hetzelfde ladingsteken over het algemeen de grootste ionen

het sterkste inruilden. Volgens de proeven van WEISER en GRAY ¹⁾ schijnt de volgorde bij het As_2S_3 -sol aan de zelfde regels te gehoorzamen, terwijl ook voor de uitwisseling van anionen aan Al_2O_3 -sol schijnt te gelden, dat de hoogstgeladen ionen het sterkst inruilen ²⁾.

De hoeveelheid van een aan een sol toegevoegd ion, die door de soldeeltjes wordt opgenomen, wordt, behalve door de onderlinge positie in deze reeks van toegevoegd ion en in de dubbellaag als tegenion aanwezig ion, door de verhouding van de totale hoeveelheden van beide ionen in het sol aanwezig, bepaald. Bij gedialyseerde solen, welke niet al te sterk verdund zijn, is het aantal vrije ionen in het sol gering ten opzichte van de in de dubbellaag aanwezige ionen. In dit geval is dus de concentratie van de in het sol

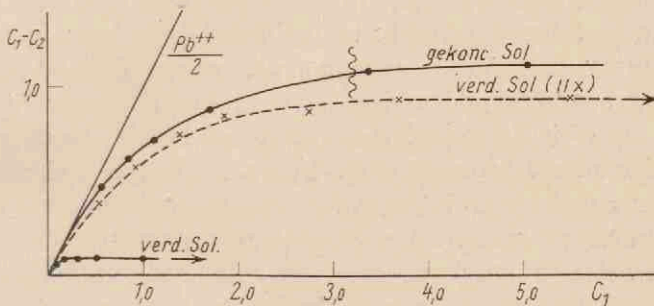


Fig. 3.

als tegenion funktionerende ionen evenredig met de solconcentratie. Aan de andere kant treedt de vlokking op bij een bepaalde concentratie van de *vrije* ionen. Het hangt dus, bij een gegeven sol en een gegeven vlokkend elektrolyt, van de solconcentratie af, hoeveel van het toegevoegde ion bij de vlokkingsconcentratie wordt opgenomen. Dit wordt nader toegelicht door fig. 3, die de opgenomen hoeveelheden Pb^{++} als functie van de toegevoegde hoeveelheden Pb^{++} (alles in meq. per liter) voor een gekoncentreerd gedialyseerd AgJ -sol weergeeft en voor hetzelfde sol, nadat dit elfmaal verdund was (getrokken lijnen). Daar het de onderlinge verhouding van Pb^{++} en H^+ (het dubbellaagion) is, die de uitwisseling beheerst, moet de curve voor het elfvoudig verdunde sol eenvoudig een elfvoudige verkleining zijn van die voor het ge-

1) H. B. WEISER en G. R. GRAY, l.c. blz. 2796.

2) H. B. WEISER, l.c. blz. 1368 (1931).

koncentreerde sol. Dit is inderdaad het geval, zoals blijkt uit de stippellijn, welke uit de kurve van het verdunde sol is verkregen door elfvoudige vergroting; deze kurve heeft precies dezelfde vorm als die voor het gekoncentreerde sol. (Dat de kurven niet geheel samenvallen komt doordat door de verdunning van het sol iets potentiaalbepalend elektrolyt (HJ) aan de vloeistof afgestaan en de deeltjeslading dus iets afgenomen is, en voorts doordat de verdunning eigenlijk iets groter is dan elfvoudig tengevolge van het volume, dat door de AgJ -deeltjes werd ingenomen). Bij de vlokingskoncentratie (aangegeven door ξ) voor het gekoncentreerde sol is juist ongeveer alle H^+ door Pb^{++} verdrongen; het korresponderende punt ligt bij het verdunde sol bij een vrije Pb^{++} concentratie die elfmaal zo klein is, m. a. w. bij een Pb^{++} -concentratie ver beneden het vlokingsgebied.

Bij andere solen dan het zilverjodide-sol is in het algemeen de deeltjeslading, en dus de tegenionenconcentratie, 100 tot 1000 maal zo groot. Voor de andere onderzoeken in de literatuur vermeld, waarbij de ionenopname door soldeeltjes werd gemeten (vooral FREUNDLICH en medewerkers) of de hoeveelheid tegenionen die door elektrolyten werd verdrongen (vooral WEISER, RABINOWITCH en hun medewerkers), was daardoor meestal het geval verwezenlijkt (ook wanneer de solen vrij verdund waren) dat de concentratie van de reeds in het sol aanwezige tegenionen betrekkelijk groot was. Bij de vlokingskoncentratie was daardoor het maximum in de uitwisselingskromme in de meeste gevallen of bijna, of in het geheel nog niet bereikt. Dit geeft in de eerste plaats een gemakkelijke verklaring van het feit, dat in sommige solen de bij de vlokingskoncentratie opgenomen hoeveelheden ion wel, in andere gevallen niet equivalent waren. In de tweede plaats heeft deze omstandigheid aanleiding gegeven tot een aantal verkeerde konklusies. In de recente onderzoeken van WEISER en GRAY¹⁾ en van BOLAM en BOWDEN²⁾, verricht met resp. het arseen-sulfide-sol en het zwavel-sol van ODÉN, hebben toevallig de verdringingskurven met een aantal elektrolyten alle een zodanige vorm, dat in beide gevallen door de onderzoekers de gevolgtrekking gemaakt wordt, dat de vlokking plaats grijpt wanneer de verdringing volledig is. WEISER en GRAY ontwikkelen op grond

¹⁾ H. B. WEISER en G. R. GRAY, l.c. 2796 (1932).

²⁾ TH. R. BOLAM en G. BOWDEN, J. Chem. Soc. 1932, 2684.

hiervan een theorie voor de vlokking; deze is echter in wezen volkomen identiek met de in § 6 reeds uitvoerig weerlegde oude theorie van FREUNDLICH¹⁾. BOLAM en BOWDEN denken zich in het vlokkingpunt de dissociatie van het polythionaat volledig teruggedrongen, dus eigenlijk, in chemiese woorden, een volledige ontleding. De onderzoekingen met het zilverjodide-sol bewijzen echter, dat het ongeveer samenvallen van het vlokkinggebied met het punt van de uitwisselingskromme waar de verdringing prakties volkomen is in het algemeen niet verwezenlijkt is, en dus louter toeval was. Hiermee verliezen de beschouwingen van WEISER en GRAY en van BOLAM en BOWDEN hun waarde. RABINOWITCH en KARGIN²⁾ vonden, dat bij konduktometrische titratie van arseen-sulfide-sol met bariumchloride-oplossing de oplopende kurve een knik vertoont, en schrijven terecht het aanvankelijk steilere verloop van de kurve toe aan de verdringing van waterstofionen door bariumionen van het deeltjesoppervlak. RABINOWITCH en WASSILIEV³⁾ constateerden, dat ook na lang wachten de solen, waaraan bariumchloride tot het knikpunt toegevoegd was, niet tot vlokking kwamen, en konkludeerden daarom tot twee „fasen” van de vlokking. Deze konklusie benadert reeds veel beter de werkelijkheid; maar wij hebben gezien, dat de eerste „fase”, de uitwisseling, voor vlokking in het geheel niet nodig is, zodat het juist is, een eventueel optredende uitwisseling voor de vlokking geheel als bijverschijnsel te beschouwen.

§ 6. Tegenionenuitwisseling en kolloïedchemies gedrag.

Voor een algemene vlokkingstheorie is de uitwisseling dus niet van belang. Voor een biezondere vlokkingstheorie mag ze echter niet verwaarloosd worden.

Volgens de theorie van MÜLLER (AUDUBERT), die wij in § 4 bespraken en nader uitwerkten, zou men verwachten, dat alle elektrolyten van eenzelfde type (d.w.z. met eenzelfde n_+ en n_-) even

¹⁾ Men vergelijkte bijvoorbeeld de beschouwingen van WEISER en GRAY, l.c. blz. 2810—2812, en het daar ontwikkelde beeld van de vlokking, met de uiteenzetting van FREUNDLICH'S oude theorie in KRUYT, *Colloids* (1927), eerste druk, door ons kort weergegeven in II, § 4.

²⁾ A. J. RABINOWITCH en V. A. KARGIN, *Z. physikal. Chem. (A)* **143**, 21 (1929).

³⁾ A. J. RABINOWITCH en D. TH. WASSILIEV, *Koll. Zeitschr.* **60**, 268 (1932).

sterk potentiaalverlagend of vlokkend werken. In werkelijkheid vinden we echter karakteristieke verschillen, wanneer we bv. het aan het soldeeltje tegengesteld geladen ion variëren. En wel blijkt het, dat de potentiaalverlagende werking van ionen van eenzelfde waardigheid, mits slechts de deeltjes voldoende lyophoob zijn ¹⁾, toeneemt met de straal van het ion; voor een positief sol is dus bv. de volgorde: $J > Br > Cl > F$, voor een negatief: $Cs > Rb > K > Na > Li$; het H^+ - of H_3O^+ -ion neemt een aparte plaats in en vlokt meestal sterker dan Cs^+ .

Reeds WIEGNER (l.c.) tracht hiervoor een verklaring te geven; hij zoekt verband met de hydratatie van de ionen en meent, dat de diffuse laag in het geval van $LiNO_3$ door de grotere watermantel van Li^+ „dikker” zal zijn dan wanneer het zwak gehydrateerde Cs^+ in de diffuse laag het kation vindt; een „dikkere” laag betekent uiteraard bij gelijke lading een grotere ζ -potentiaal. Het is evenwel moeilijk in te zien, hoe een verschil in volume van het gehydrateerde ion in de dubbellaag in uiterst verdunde oplossingen, waarin de diffuse laag zich nog ver in de vloeistof uitstrekt, reeds in zo sterke mate in de ζ tot uiting kan komen.

De volgorde, welke voor de potentiaalverlagende werking van ionen van eenzelfde lading bestaat, wordt ook gevonden voor de tegen-ionen-uitwisseling; de sterkst verdringende ionen vlokken het sterkst. O.i. bestaat er direkt verband tussen beide verschijnselen. Voor een aantal extreme gevallen in dit verband direkt duidelijk: voor de uitzonderingen op de regel van SCHULTZE. Voor de vlokking van een arseensulfidesol met bv. nieuw-fuchsinechloride heeft men slechts abnormaal weinig van het elektrolyt nodig; tegelijk neemt men waar dat daarbij het nieuw-fuchsineion kwantitatief in de dubbellaag wordt opgenomen, maar voegt men daarna nog een weinig nieuw-fuchsinechloride toe, dan kleurt zich de oplossing boven het vloksel rood (bv. FREUNDLICH en NEUMANN, l.c.). Precies hetzelfde vinden ZSIGMONDY en HEINZ (l.c., zie II, § 2) voor verschillende ionen bij het negatieve SnO_2 -sol: $[SnO_2] OH^- K^+$. Bij de vlokking van dit sol met bv. Na -zouten vindt men normale waarden voor de vlokkingsgrens; alle meerwaardige ionen echter, en ook Ag^+ , vormen hier een uitzondering op de regel van SCHULTZE: de voor de vlokking nodige hoeveelheden zijn nl. uitsluitend afhankelijk van de hoeveel-

¹⁾ A. VOET en F. BALKEMA, Rec. 52, 371 (1933).

heid peptisator, en wel zijn alle equivalent met de hoeveelheid voor peptisatie gebruikte KOH . In het bijzonder voor dit sol verdedigde ZSIGMONDY zijn reeds besproken chemiese theorie voor de peptisatie, terwijl hij voor de vlokking eveneens een chemies beeld ontwerpt: vorming van onoplosbare stannaten in de dubbellaag.

In al deze gevallen heeft men ionen, die andere ionen zeer sterk uit de dubbellaag verdringen, doordat de specifieke krachten tussen ion en wand zeer sterk zijn (dus φ groot; zie onze beschouwingen in I, § 6, in het bijzonder verg. (6)). Volgens de vergelijkingen van STERN worden deze, met grote kracht in het veld van de dubbellaag gezogen, ionen aldaar ook geïmmobiliseerd, d.w.z. zij gaan over van de diffuse laag naar de „HELMHOLTZ-laag”. In deze grensgevallen komt dus de vlokking in eerste instantie door een vernietiging van de diffuse laag tot stand (toename van η_1 ten koste van η_2), d.w.z. blijft het beeld van de oude theorie van FREUNDLICH (vlokking door „ontlading”) of van een chemiese opvatting van de vlokking tot op zekere hoogte van kracht.

De overgang naar het *normale* type van vlokking (potentiaalverlaging door concentratieverhoging van het elektrolyt) is geleidelik; de ionen der zware metalen, en H_3O^+ of OH^- , nemen een tussenpositie in; de vlokkingwaarden van deze ionen zijn meestal belangrijk lager dan die van de gelijkgeladen ionen met een elektronenstructuur van een edelgas (8-schaal), maar niet zo laag, dat vlokking reeds geschiedt door een minimale hoeveelheid die prakties kwantitatief door de deeltjes wordt opgenomen, zoals in de genoemde grensgevallen het geval was. VAN ARKEL en DE BOER¹⁾ hebben reeds verband gezocht tussen deze betrekkelijk lage vlokwaarden en de grote polariseerbaarheid van de ionen der zware metalen, resp. de dipool van H_3O^+ en OH^- , dezelfde factoren, die φ , en dus de uitwisseling beheersen (I, § 6).

Dergelijke specifieke factoren gelden natuurlijk, zij het in verminderde mate, ook voor de ionen met een 8-schaal. Wij moeten dus op onze beschouwingen van § 4 deze correctie aanbrenge, dat de verdeling van de tegenionen over de HELMHOLTZ-laag en de diffuse laag nog afhankelijk is van de aard van de tegenionen. Grijpt, door toevoeging van indifferent elektrolyt aan een sol, uitwisseling van tegenionen plaats, dan verandert de samenstelling van deze tegenionenlaag, en zal, onafhankelijk van veranderingen

¹⁾ A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER, Chemiese Binding, blz. 277 (1930).

door verhoging van de elektrolytkoncentratie, het verdelingsevenwicht van de tegenionen over de onbeweeglijke en de kataforetische actieve laag in het algemeen verschuiven. Anders gezegd: *de lading van de diffuse laag* (of de vrije deeltjeslading) *zal in het algemeen niet konstant blijven* (zoals in § 4 werd aangenomen), *maar kan zowel toe- als afnemen*. Dit wordt door de reeds genoemde proeven van BULL en GORTNER bevestigd.

Bezit het toegevoegde ion een hogere φ dan het reeds in de dubbellaag aanwezige tegenion, dan zal de lading η_2 afnemen, en daardoor de daling van ζ versterkt worden; is de φ van het toegevoegde ion lager, dan is de uitwisseling geringer, maar niettemin verdringen deze ionen een deel van de aanwezige tegenionen en bewerkstelligen een omgekeerde verschuiving, een ladings-toename. Of deze ladings-toename voldoende kan zijn, om de potentiaalverlagende werking van de concentratievermeerdering te overtreffen (en dus de ζ , c -kurve een maximum te geven) valt in het algemeen niet te voorspellen.

Voor enkelvoudige ionen wordt φ vooral door hun polariseerbaarheid bepaald; daar deze bv. in de rij $Li \rightarrow Cs$ en $F \rightarrow J$ sterk toeneemt, neemt ook de vlokkende werking van deze ionen in deze volgorde toe.

Ook voor een andere groep van verschijnselen is de tegen-ionen-uitwisseling belangrijk. De uitwisseling bepaalt namelijk mede de bruto-vlokkingsconcentratie. Er bestaat over de invloed van de sol-koncentratie op de vlokkingsgrens een uitgebreide literatuur¹⁾. De vroegere opvattingen over de vlokking hebben uiteraard bevorderd, dat in geen van deze verhandelingen de betekenis van de uitwisseling, in het bijzonder van het verdrongen ion, is gezien. Afgezien van andere factoren, die bij variatie van de sol-koncentratie de vlokkingsgrens beïnvloeden, waarvan de botsingskans wel de voornaamste is (KRUYT en VAN DER SPEK, FODOR en RIWLIN, l.c.) maar waarvan de betekenis toch slechts een ondergeschikte

¹⁾ Bijv.: H. R. KRUYT en J. VAN DER SPEK, Koll. Zeitschr. 25, 1 (1919); E. F. BURTON en E. BISHOP, J. phys. Chem. 24, 701 (1920), E. F. BURTON en E. D. MC. INNES, ibid. 25, 517 (1921); H. B. WEISER en O. NICHOLAS, ibid. 25, 742 (1921); H. FREUNDLICH en E. LOENING, Koll. Beih. 16, 1 (1922); vele stukken van D. R. DHAR en S. GOSH in J. phys. Chem. 26, 28, 29, 31. F. USHER, Trans. Far. Soc. 21, 406 (1925); FODOR en RIWLIN, Koll. Zeitschr. 44, 69 (1928). Zie ook H. R. KRUYT, in J. ALEXANDERS „Colloid Chemistry”, I, 306—322.

is (WEISER en NICHOLAS, l.c.), zal in het algemeen de bruto-vlokkingsgrens met de sol-koncentratie *toenemen, als het toegevoegde ion sterker vlokt dan het reeds in de dubbellaag aanwezige tegenion, en afnemen, als het toegevoegde ion zwakker potentiaalverlagend werkt*. Immers de ζ wordt in eerste instantie bepaald door de concentraties van de ionen in het solmedium. Wordt dus bv. een gedialyseerd *AgJ*-sol gevlokt met $Ce(NO_3)_3$, dan wordt Ce^{3+} opgenomen en dus dit sterk potentiaalverlagende ion in het solmedium vervangen door $3H^+$; de vlokkende werking van dit laatste kan in dit geval prakties verwaarloosd worden. Daardoor bedraagt van een zeer gekoncentreerd *AgJ*-sol met een uitwisselingskapaciteit van 1.34 meq./kg. sol de vlokkingsgrens voor Ce^{3+} ongeveer 1.6 meq., voor een betrekkelijk verdund sol met een uitwisselingskapaciteit van 0.18 meq. ongeveer 0.4 meq.; de netto-vlokkingsconcentratie is dus in beide gevallen ruim 0.2 meq. (VERWEY en KRUYT, l.c. (4)). Voor „normale” solen, waarvoor de deeltjeslading enige orden groter is, is het effect nog veel groter, en reeds in verdunde solen zeer duidelijk. Het is ook des te groter, naarmate het toegevoegde ion sterker verdringt, dus bv. met toenemende lading van dit ion (KRUYT en VAN DER SPEK). Het omgekeerde effect, eveneens door KRUYT en VAN DER SPEK verwezenlijkt, doet zich bv. voor, als As_2S_3 -sol (tegenion H^+) wordt gevlokt met KNO_3 : dan worden de H^+ -ionen (hier de sterkst vlokkende ionen) verdrongen door de (in grote overmaat aanwezige) K^+ -ionen, en er geraken dus des te meer H^+ in het solmedium naarmate de beschikbare hoeveelheid H^+ , dus de sol-koncentratie, groter is; m.a.w.: de vlokkingsgrens *daalt* met toenemende sol-konc. Langs deze weg is, met slechts een enkele uitzondering, het overige feiten-materiaal van geval tot geval te verklaren ¹⁾.

§ 7. Zuivere adsorptie en kolloïedchemies gedrag.

In hoofdstuk I hebben wij de wisselwerking tussen een grenslaag wand/oplossing, en in de oplossing aanwezige of daaraan toegevoegde ionen, gescheiden in (a) opname van potentiaal-

¹⁾ Van een omstandige analyse en uitwerking van dit materiaal wordt hier afgezien omdat het uitvoerig behandeld wordt in een binnenkort verschijnende dissertatie (Utrecht) van F. GIELING.

bepalende ionen; (b) ionen-uitwisseling en (c) zuivere adsorptie, en uit dit gezichtspunt nader onderzocht. In de voorafgaande paragrafen van hoofdstuk II hebben wij de betekenis van (a) en (b) voor de kolloïedchemie getracht aan te geven: wij hebben de wording van een sol, de wetten der peptisatie en de opbouw van de dubbellaag teruggebracht tot de verdelingswet voor potentiaal-bepalende ionen en wij hebben de betekenis van de ionen-uitwisseling voor de „sekundaire stabiliteit” tegenover indifferente elektrolyten nagegaan. Met het voorbeeld van het AgJ -sol $[AgJ] J^- \parallel H^+$, wij hebben de kolloïedchemiese functie van het opladend J^- -ion in de binnenste laag, en van het uitwisselend H^+ in de buitenste laag, vastgesteld. De zuivere adsorptie, (c), hebben wij tot nu toe steeds buiten beschouwing gelaten.

Dat de verhoudingen bij het AgJ -sol zoveel eenvoudiger waren dan bij het arseensulfide-sol, is zeker ten dele daaraan te danken, dat in het eerste geval prakties geen zuivere elektrolytadsorptie optreedt. Zoals b.v. blijkt uit de equivalentie tussen opgenomen kationen en verdrongen H^+ , blijft hier het verschijnsel beperkt tot de betrekkelijk eenvoudige tegenionenuitwisseling. Bij het arseensulfide-sol en het Au -sol van FREUNDLICH, JAÖCHIMSON en ETTISCH, treedt echter blijkens de weergegeven analyse-resultaten wel zuivere adsorptie op en het is te verwachten, dat dit algemener voorkomt. Het is dus zeker van belang ook voor dit geval te trachten te komen tot het inzicht, welke de invloed van een dergelijke adsorptie is op de ζ potentiaal.

Het valt nu te verwachten, dat in het geval, dat bij toevoeging van een elektrolyt A^+B^- aan een systeem adsorbens/oplossing, b.v. een arseensulfide-sol, zuivere adsorptie optreedt, de verhoudingen vrij ingewikkeld worden. Immers er is aan het arseensulfide reeds een dubbellaag aanwezig, tot stand gekomen, door verdeling van het potentiaal-bepalend ion S^{2-} of SH^- over de beide fazen: $[As_2S_3] SH^- \parallel H^+$. Bij toevoeging van AB zal dus een tegenionenuitwisseling plaats hebben tussen A^+ en H^+ . Daarnaast treedt nu zuivere adsorptie op. Maar, zoals wij in I, § 5, zagen, gaat adsorptie vergezeld van oriëntatie van ionen in de dubbellaag aan de zijde van de oplossing; meestal een zodanige oriëntatie, dat de anionen B^- het grensvlak dichter benaderen, dan de kationen A^+ . Deze oriëntatie vertegenwoordigt een (negatieve) potentiaalsprong ($-E_a$) in de oplossing; reeds in I, § 2 leidden wij af, dat daarvoor *het ladingsnulpunt verschoven wordt*, weliswaar *niet over*

een bedrag E_a maar over een ander bedrag, omdat de mate van adsorptie en oriëntatie van het elektrolyt A^+B^- weer afhankelijk is van de potentiaalsprong $E - E_0$. Wij kunnen dus alleen zeggen, dat het verdelingsevenwicht van de potentiaalbepalende ionen verstoord wordt en wel in ons geval zo, dat de totale lading (= de negatieve lading op het deeltjesoppervlak) afneemt; daardoor worden dus SH^- -ionen aan de oplossing afgegeven. Doordat nu de SH^- -concentratie in de oplossing toeneemt, wordt de totale potentiaalsprong negatiever, enz., totdat zich ten slotte een geheel nieuwe evenwichtstoestand instelt.

Het is zeker niet gemakkelijk voor deze reeks van verschijnselen algemene wetten op te geven; daarvoor is het van te veel, ook van geval tot geval verschillende, factoren, afhankelijk.

Als we de betekenis van de zuivere adsorptie voor de kolloïdchemie willen onderzoeken, moeten we ons voorlopig beperken tot vereenvoudigde grensgevallen. Is het oppervlak van de te onderzoeken grenslaag *klein*, dan kunnen de veranderingen in de concentratie van het potentiaalbepalend elektrolyt verwaarloosd worden; dit is b.v. het geval bij stromingspotentiaalmetingen, waarbij de hoeveelheid elektrolyt in de dubbellaag klein is ten opzichte van de gebruikte hoeveelheden vloeistof. De totale potentiaalsprong verandert dan niet, alleen $E - E_0$. Alleen 't potentiaalverloop wijzigt zich dus. Er komt dan weliswaar weer deze moeilijkheid bij, dat dan de adsorptie onmogelijk meer direkt te meten valt.

Vóór de toevoeging van het elektrolyt AB zij weer een negatieve lading op de wand aanwezig; deze wordt gekompenseerd door de vloeistoflading, bestaande uit kationen, waarvan een deel (η_1) gebonden (HELMHOLTZlaag) en een deel (η_2) vrij is:

$$- \eta_0 = \eta_1 + \eta_2$$

Door toevoeging van A^+B^- wordt nu ten eerste $- \eta_0$ *verlaagd*, doordat potentiaalbepalend anion aan de oplossing wordt teruggegeven: $- \eta'_0 < - \eta_0$. De ladingen in de eerste en tweede vloeistoflaag zouden daardoor gelijkelik moeten afnemen: $- \eta'_0 = \eta'_1 + \eta'_2$, wanneer niet een tweede dubbellaag en wel een waarvan *beide* lagen in de vloeistof vallen op de eerste gesuperponeerd werd. Door de oriëntatie van het geadsorbeerde elektrolyt zijn namelijk vooral anionen B^- in de eerste laag gedrongen, waardoor η'_1 nog meer afneemt en zelfs negatief kan worden — als het aantal geadsorbeerde B^- -ionen het daar aanwezige aantal kationen

(tegenionen) overtreft; η'_2 neemt met een gelijk bedrag toe, dus: $\eta''_1 < \eta'_1$ en $\eta''_2 > \eta'_2$, terwijl $\eta'_1 - \eta''_1 = \eta''_2 - \eta'_2$ ($\eta'_0 = \eta''_1 + \eta''_2$).

Nu zal in het algemeen η''_2 groter dan η_2 zijn. Immers de afname van η_0 , $\eta_0 - \eta'_0$, en de lading van de gesuperponeerde dubbellaag hangen beide samen met dezelfde potentiaalsprong $-E_a$. De afname van η_0 verdeelt zich aan de andere zijde van het grensvlak over η_1 en η_2 , dus $-(\eta_0 - \eta'_0) > \eta_2 - \eta'_2$. Voorts is de dielektiese konstante in de gesuperponeerde dubbellaag, die geheel in de vloeistof valt, gemiddeld groter dan in de eerste dubbellaag, dus de negatieve lading $\eta''_1 - \eta'_1$ is absoluut groter dan $\eta_0 - \eta'_0$. Dus:

$$\begin{aligned} & -(\eta''_1 - \eta'_1) > -(\eta_0 - \eta'_0) \\ \text{of } & \eta''_2 - \eta'_2 > -(\eta_0 - \eta'_0) > (\eta_2 - \eta'_2) \\ \text{dus a fortiori} & \eta''_2 > \eta_2 \end{aligned}$$

Door elektrolytadsorptie neemt dus in dit (veelvuldig voorkomende) geval weliswaar de totale dubbellaaglading η_0 af, maar de kolloïdchemiese of vrije lading η_2 toe. Wat nu de invloed van deze adsorptie op de ζ betreft: de vergroting van η_2 verhoogt ζ . Het zal van de grootte van de adsorptie afhangen, of aanvankelijk de eerste faktor overheerst boven de potentiaalverlagende werking van het toegevoegde elektrolyt, m.a.w. of de ζ, c -kromme een maximum vertoont of niet. Voor elektrolyten, die het zwakst de potentiaal verlagen (dus hier elektrolyten met eenwaardige kationen) is de kans op een maximum het grootst.

Met behulp van de theorie van de diffuse laag kunnen we natuurlijk η_2 weer uit ζ -metingen, op dezelfde manier als MÜLLER—AUDUBERT dit voor het arseensulfide-sol en wij dit voor het AgJ -sol deden (II, § 3), berekenen. Voor stromingspotentiaalmetingen, dus bij een vlakke wandlading, kunnen we daarvoor weer verg. (16) gebruiken. JANSSEN¹⁾ heeft dit gedaan voor stromingspotentiaalmetingen (aan glaskapillairen) van KRUYT en VAN DER WILLIGEN en van hemzelf; daar hij dit uitsluitend voor 1—1-waardige elektrolyten berekende, kon hij een vergelijking van een eenvoudiger gedaante gebruiken, welke gemakkelijk uit (16) is af te leiden. JANSSEN vond inderdaad een zeer sterke

¹⁾ L. W. JANSSEN; diss. Utrecht 1933. Dergelijke berekeningen, aan andere objecten, met ongeveer hetzelfde resultaat, zijn verricht door H. A. ABRAMSON en H. MÜLLER, Proc. Am. Phys. Soc. 7, 11 (1932), en door M. M. MOONEY, J. phys. Chem. 35, 331 (1931).

toename van η_2 , tengevolge van de zuivere adsorptie van de elektrolyten *KBr*, *KCl*, *LiCl*, *NaCl*, *RbCl*, *CsCl*. Daar de ladings-toenamen groot zijn, zijn de veranderingen van η_2 in eerste benadering gelijk aan de mate van oriëntatie in de grenslaag, en dus een maat voor de adsorptie (m.a.w. de veranderingen in η_0 mogen we verwaarlozen). Tengevolge van deze ladingstoename vertonen de ζ, c -kurven hier uitgesproken maxima. Dat hier inderdaad zuivere adsorptie plaats vindt wordt daardoor bevestigd, dat tussen $c = 10^{-5}$ en 10^{-3} eq./l. $\log \eta_2$ als functie van $\log c$ ongeveer een rechte lijn geeft, dus $d \log \eta = k \cdot d \log c$ (adsorptie-isotherm van FREUNDLICH, zie blz. 22). Voor lagere concentraties treden afwijkingen op, maar dan storen de in het gebruikte water aanwezige ionen; voor hogere concentraties treedt een soort verzadiging op, evenals in het onderzoek van Mlle. DE BROUCKÈRE (l.c.), waarbij nu echter nauwkeuriger gegevens over het oppervlak bestaan; de ionen bezitten in de verzadigde laag een schijnbare straal van ong. 10^{-7} cm, hetgeen een waarschijnlijke waarde is als men de hydratatie en de onderlinge afstoting in aanmerking neemt. Omgekeerd levert dit onderzoek van JANSSEN een door weinig komplikaties verstoord voorbeeld, hoe het „abnormale” verloop van de ζ, c -kurve van een negatieve wand geheel door het plaats grijpen van een zuivere (anionen-)adsorptie wordt beheerst¹⁾.

¹⁾ De enige moeilijkheid die zich hierbij voordoet, is, dat het gebruikte glas zich typies gedroeg als een meng-elektrode, d.w.z. zijn totale dubbellaag-potentialsprong was enigermate afhankelijk van de concentratie van de toegevoegde elektrolyten: alle gebruikte kationen zijn min of meer „potentiaal-bepalend”. Wegens de grote adsorptie kunnen echter de daardoor veroorzaakte komplikaties in eerste instantie verwaarloosd worden.

JANSSEN heeft nog getracht het potentiaalverloop in de dubbellaag te berekenen, waarbij hij ervan uitgaat, dat de door het geadsorbeerde *Cl*-meegesleepte kationen verdeeld worden over de beide fazen, en meent dat ook in de wand een diffuse maar tegengesteld gerichte laag aanwezig is, zodat de potentiaal in de geadsorbeerde laag een maximum bereikt. De moeilijkheid is hier echter, dat de absolute grootte van de totale potentialsprong onbekend is (of, in onze opvatting, de ligging van het ladingsnulpunt, en daardoor $E - E_0$), en dat betrekkelijk willekeurige veronderstellingen over de structuur van de glas-faze moeten worden gemaakt (JANSSEN veronderstelt daarin fijne poriën van eenzelfde *DEK* als de oplossing). In elk geval dient één correctie op zijn vergelijkingen te worden aangebracht: de dubbellaag voldoet hierin namelijk niet aan de voorwaarde, dat hij naar buiten als geheel elektrisch neutraal moet zijn. De adsorpties die JANSSEN uit zijn ζ, c -kurve berekent zijn volgens zijn beschouwingwijze van de dubbellaag eigenlijk nog

Een ander, kolloïedchemies belangrijk, geval, waarin een zuivere adsorptie het verloop van de ζ, c -kurve bepaalt, treedt op, wanneer de oriëntatie van het geadsorbeerde elektrolyt tegengesteld gericht is aan de potentiaalsprong $E - E_0$. Een voorbeeld hiervan vonden we reeds in de adsorptie van sommige anionen in de positieve tak van de elektrokapillairkurve (I, § 5, en fig. 1); een ander voorbeeld is de „omlading” van bv. een negatief goudsol of een negatieve glaskapillair door een indifferēt hooggeladen kation. Evenals boven bewijzen we weer gemakkelijk, dat bij voldoende sterke adsorptie omlading zal optreden: de negatieve wandlading η_0 neemt nu toe, maar de positieve lading van de „HELMHOLTZlaag”, η_1 , neemt weer zoveel sterker toe, dat ten slotte $-\eta_0 + \eta_1$ van negatief in positief omslaat, en dus tegelijk ook η_2 en de ζ -potentiaal van teken omkeren ¹⁾.

Heeft men met een systeem te maken, waarin zeer veel meer wand in kontakt is met de oplossing (dus met niet zeer sterk verdunde solen), dan worden de geschetste verschuivingen in het verdelingsevenwicht van de potentiaalbepalende ionen niet langer opgevangen door een zeer grote hoeveelheid vloeistof, en kunnen belangrijke veranderingen in de totale dubbellaag-potentiaalsprongen optreden, welke in het algemeen niet verwaarloosd mogen worden.

GRONINGEN, November 1933.

iets te klein. Deze adsorptie zou immers niet equivalent zijn met de lading η_2 , maar met de *som* van de ladingen der beide diffuse lagen.

¹⁾ Men heeft dan dus achtereenvolgens: wandlading (η_0) negatief, η_1 positief, en η_2 negatief; men heeft dan dus, als een superpositie van twee dubbellaagen (een heteroogeen gevormde, en een autogeen gevormde), een „tripellaag” gekregen.

Summary.

1. Silveriodide-sols, especially when freshly prepared and undialysed, show characteristic aging phenomena. A continuous decrease of the total charge of the particles occurs, as a consequence of their recrystallisation to more perfect crystals. In aged and dialysed sols, of the composition: $\boxed{AgI} I^- \quad H^+$, these aging phenomena prove to be only minimal; the amount of HI in the double layer of these sols is extremely small: the double layer is localised in some active spots on the surface of the particles only. In other sols (e.g. Au -, As_2S_3 -, Fe_2O_3 -sols, etc.) a complication occurs: the free charge, which is determined by the conductometrical method of PAULI, proves to be a 100 or 1000 times greater than the value calculated from the ζ -potential by using GOUY'S theory of the diffuse layer. For the AgI -sols, however, they are almost identical.

2. For the adsorption of I^- by dialysed AgI -sols the logarithmic law: $dx = k \cdot d \log c$ (x = adsorbed quantity; c = concentration in equilibrium) appears to hold; the charge proves to be zero when the concentration of I^- is about 10^{-10} , hence that of $Ag^+ : 10^{-6}$ eq./l. The zeropoint of the total charge and that of the ζ -potential coincide; this fact proves that the potential caused by the free charges at the interface gradually diminishes within the double layer. This dissymmetry of the partition of the charges, combined with the validity of the logarithmic dependence of x on c , determines the general behaviour and the different stability of positive and negative AgI -sols.

3. The „adsorption” of cations by the dialysed (negative) sols is only a poor one: it is, however, determinable in very concentrated sols in the case of a number of ions, for the estimation of which sensitive and accurate methods are available. This „adsorption” is merely due to an interchange of the ions of the outer layer, which electrostatically are held in the neighbourhood of the negative charge of the AgI . With increasing concentration of the

cation added, this exchange of counterions reaches a maximum; the maximal „adsorption” corresponds to the total charge of the double layer and indicates, therefore, the moment where practically all H^+ -ions are replaced. In contrast to the general belief, there is no direct relation between this „adsorption” and the phenomenon of flocculation. The original theory of FREUNDLICH (coagulation as a consequence of discharge by oppositely charged ions) herewith is rigorously proved to be erroneous.

4. In order to get a clear idea of the complicated functions of the double layer, a more exact analysis of the phenomena generally stamped with the word „adsorption”, appears to be necessary. From a physical point of view several totally different types of „adsorption” must be distinguished:

(1) The „adsorption” of the potential-determining electrolyte, which is necessary for the formation of the double layer.

(2) The exchange of counterions.

(3) The adsorption and orientation of electrolytes in the outer layer.

(4) The exchange of lattice-ions.

In colloid chemistry the processes (1), (2), and (3) are the more predominant ones. They can and must be isolated from each other and studied in their mutual actions by the aid of the different laws, which, for each of them, from theoretical considerations and experiments concerning these phenomena can be deduced.

5. If changes in the degree of dispersion, which in every sol more or less readily occur (increase of size of the particles), are excluded, the outstanding problem of the (relative) stability of lyophobic systems with respect to coagulation embraces: (1) the primary stability, which depends on the formation of the double layer, and (2) the secondary stability with respect to electrolytes which not totally do disturb the double layer (indifferent electrolytes).

6. For the primary stability, the formation of a heterogeneous double layer is necessary; peptising electrolytes, consequently, must be potential-determining electrolytes. Thus the primary stability of a sol is quantitatively determined by the concentration of the potential-determining ions and by the situation of the zero-point of the total charge. This theory allows to reconcile different conceptions about peptisation and to elucidate the important rôle of H^+ - and OH^- -ions in colloid chemistry. In the case of AgI , it

enables us to calculate the total drop of the potential in the double layer by using the results of the „adsorption” measurements and those of a complete electrochemical analysis of the sols considered. On the basis of the view of STERN concerning the outer layer, and by using the data about the total and the free charge of these sols, it proves to be possible to describe the whole gradual change of the potential within the double layer, and to show that part of this drop of potential occurs within the fase *AgI*.

7. Secondary stability is, in general, governed by changes in the capacity (or the „thickness”) of the diffuse layer, where changes of the free charge usually are of secondary importance or decisive only in exceptional cases. The general laws of flocculation (e.g. SCHULTZE’S rule) are quantitatively explained by the theory of the diffuse layer. The exchange of counterions, which usually takes place, is however the special cause of the more particular details. It explains why the quantities of the ions, oppositely charged to the sol, which are „adsorbed” by the particles at the flocculation-point, prove in special cases to be equivalent, in others not. Exchange of counterions, moreover, and corresponding changes of the free charge, seem to determine the usually small differences in the flocculating power of ions of the same valence („lyotropic series”, exceptions of SCHULTZE’S rule), and the rôle of the concentration of the sol with respect to the flocculation-value. In some cases a true adsorption of the electrolyte added may occur. This will considerably complicate matters by a shift of the zeropoint of the charge. It is usually this type of adsorption which gives rise to phenomena as a maximum in the ζ, c -curve or an „irregular series”.

Stellingen.

1. De pogingen van GYEMANT, RICE, MARCH, LEWIS, e. a. om fysies de voorwaarden voor stabiliteit van een lyophoob sol op te stellen, bevatten alle de onjuiste premisse, dat een dergelijk systeem een evenwichtstoestand met minimale vrije energie zou zijn.

A. GYEMANT, „Kolloidphysik”, Vieweg 1925; O. K. RICE, J. phys. Chem. 30, 189, 1348, 1660 (1926); A. MARCH, Koll. Zeitschr. 45, 97 (1928); W. C. M. LEWIS, Trans. Far. Soc. 28, 597 (1932).

2. Het optreden van de „lyotrope” volgorde in de vlokkende werking van gelijkwaardige (aan het betrokken lyophobe sol tegengesteld geladen) ionen wordt door VOET en BALKEMA onvoldoende verklaard.

A. VOET en F. BALKEMA, 52, 371 (1933).

3. Bij de „veroudering” van vlokkige neerslagen hebben in het algemeen drie verschillende processen naast elkaar plaats: 1^o. rekristallisatie van de individuële deeltjes tot volmaakter kristalletjes, 2^o. vergroving, 3^o. vergroeiing van de roosters van de verkleefde primairdeeltjes.

4. De kataforese-vergelijking van HENRY is een verbetering ten opzichte van de vroegere vergelijkingen van HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI en DEBYE-HÜCKEL; de faktor, die het geleidingsvermogen van het deeltje in rekening brengt, dient evenwel te vervallen.

D. C. HENRY, Proc. Roy. Soc. London (A) 133, 106 (1931); H. A. ABRAMSON, J. physiol. Chem. 16, 1 (1933).

5. De beschouwingen van VAGELER over de wetmatigheden van de kationen-omwisseling in de akkerbodem vormen een aaneenschakeling van onjuistheden.

P. VAGELER, Kationen- und Wasser-haushalt des Mineralbodens (1932).

6. Ten onrechte kennen LANGE en BERGER aan de potentiometrische AgJ -titratie een nauwkeurigheid van 0.01 % toe; alle AgJ -titraties, waarbij getitreerd wordt tot het equivalentiepunt in de oplossing, geven een systematische fout van enige 0.1 %.

E. LANGE en R. BERGER, Z. Elektrochemie **36**, 980 (1930); I. M. KOLTHOFF en J. H. VAN BERK, Z. anal. Chem. **70**, 369 (1927); O. TOMICEK, Coll. Tsechoslov. **1**, 443 (1929); E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, Z. physikal. Chem. (A) **167**, 149 (1933).

7. „Di-kalium-di-hydro-pyrostibiaat” is waarschijnlijk niet $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O$ maar $K[Sb(OH)_6]$.

L. PAULING, J. Am. Soc. **55**, 1895 (1933).

8. Noch de klassieke, noch de quantenmechanische theorieën geven een kwantitatief bevredigend beeld van de verschijnselen bij de kathodische waterstofontwikkeling, van het verband tussen stroomdichtheid en overspanning, en de moeilijker afscheiding van de zware isotoop van waterstof; de beste argumenten bestaan voor de opvatting, dat de te overwinnen inertie schuilt in de langzame reactie van de H -atomen.

A. FRUMKIN, Z. physikal. Chem. (A) **164**, 121 (1933); J. HOEKSTRA, *ibid.* **166**, 76 (1933); R. W. GURNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 137 (1932); R. H. FOWLER, Trans. Far. Soc. **28**, 368 (1932); C. A. KNORR en E. SCHWARTZ, Z. Elektrochemie **40**, 38 (1934); verschillende art. in Nature **132** (1933) en **133** (1934).

9. Alleen voor het geval van $NaNO_3$ is voldoende bewezen, dat z.g. overgangstrajekten in de vaste toestand verklaard worden door het zich ontwikkelen van een rotatoriese vrijheidsgraad.

J. M. BIJVOET en J. A. A. KETELAAR, J. Am. Soc. **54**, 625 (1932).

10. De chemische eigenschappen van de anorganische complexen kunnen in een groot aantal gevallen nog met vrucht van de heteropolaire kant (theorie van KOSSEL) benaderd worden.

E. J. W. VERWEY, Chem. Weekbl. **25**, 250 (1928); A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER, „Chemische Bindung” 1930, hoofdstuk VIII; L. PAULING, J. Am. Soc. **54**, 988 (1932).

11. De verschijnselen aan bewegende elektroden en aan de z.g. „geschaafde” elektroden van BENNEWITZ zijn waarschijnlijk van gelijke aard: in beide gevallen heeft hoofdzakelijk slechts een

mechaniese verstrooiing van de diffuse vloeistoflading van de dubbellaag plaats.

K. BENNEWITZ en I. BIGALKE, Z. Physikal. Chem. (A) **154**, 113 (1930); ST. PROCOPIU, *ibid.* **154**, 322 (1930); M. PROSKURNIN en A. FRUMKIN, *ibid.* **155**, 29 (1931); J. HOEKSTRA, Diss. Amsterdam 1932, blz. 58, 93.

12. Als het verschil in roosterenergie van stabiele en meta-stabiele modifikatie gering is, kan de fysiese onzuiverheid van een stof tijdens het afnemen van de dispersiegraad (in contact met verzadigde oplossing) nog toenemen.

E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, Z. physikal. Chem. (A) **167**, 137 (1933).

13. In $\alpha\alpha\beta\beta$ -tetrafenylethanol is het molekuul om de centrale C—C-as waarschijnlijk „vrij draaibaar”.

R. WEGLER, Ber. **67**, 35 (1934).

14. Uit de proeven van WALLIS volgt niet, dat het $[C R_1 R_2 R_3]^+$ -ion twee enantiomorfe vormen bezit; KARAGUNIS en DRIKOS hebben niet bewezen, dat triaryl-methylen van het type $C R_1 R_2 R_3$ uit een mengsel van twee optiese antipoden bestaan.

E. S. WALLIS, J. Am. Soc. **53**, 2253 (1931); G. KARAGUNIS en G. DRIKOS, Naturwiss. **21**, 607 (1933); I. LIFSCHITZ, Z. wiss. Photogr. **32**, 131 (1933).

