Het antagonisme der electrolyten bij de uitvlokking van suspensoiden

HET ANTAGONISME DER ELECTROLYTEN BIJ DE UITVLOKKING VAN SUSPENSOIDEN

C. F. VESTER

HET ANTAGONISME DER ELECTROLYTEN BIJ DE UITVLOKKING VAN SUSPENSOIDEN

Diss Utrecht 1935

HET ANTAGONISME DER ELECTROLYTEN BIJ DE UITVLOKKING VAN SUSPENSOIDEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 6 MEI 1935, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

CORNELIS FRANS VESTER

GEBOREN TE SOERABAJA

H. J. PARIS

AMSTERDAM MCMXXXV

AAN MIJN VROUW

De voltooiing van dit proefschrift biedt mij de welkome gelegenheid, U, Oud-Hoogleeraren en Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, mijn dank te betuigen voor het van U ontvangen onderricht.

Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, Gij hebt mij in de gelegenheid gesteld in Uw laboratorium dit onderwerp op het terrein der kolloidchemie te bewerken, niettegenstaande de oorspronkelijke combinatie van mijn studievakken voor een andere richting bestemd was. De overzichtelijke wijze, waarop Gij Uw leerlingen een probleem weet uiteen te zetten, is ongetwijfeld de reden waarom zoovelen bij U vrijmoedig aankloppen voor het inwinnen van een advies. Uw voorlichting en talrijke aanwijzingen zijn voor mij van groote waarde geweest. Daarvoor en niet minder voor de belangstelling, welke Gij steeds in dit onderzoek hebt getoond, ben ik U zeer dankbaar.

Hooggeleerde COHEN, voor Uw onderricht in de physische chemie, waarbij Gij zooveel nadruk legt op de noodzakelijkheid van nauwkeurig werken, ben ik U zeer erkentelijk.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, aan Uw colleges en practica behoud ik de aangenaamste herinnering.

Aan U, Hooggeleerde RUZICKA, heb ik een groot deel van mijn practische opleiding op het gebied der organische chemie te danken.

Doch ook U, Hooggeleerde KÖGL, ben ik dank verschuldigd voor het onderricht in de organische chemie.

Hooggeleerde WENT, de botanische physiologie heeft mij steeds aangetrokken. Uw colleges en het werk in Uw laboratorium waren daarvan voor een aanzienlijk deel de oorzaak. Voor de van U ontvangen leiding dank ik U zeer.

Zeergeleerde MOESVELD, voor Uw raadgevingen en opmerkingen ben ik U zeer erkentelijk.

Tenslotte gevoel ik mij verplicht, een woord van dank te richten tot het personeel van het Van 't Hoff-Laboratorium, dat mij in menig opzicht van dienst is geweest.

INHOUD

Blz.

I

INLEIDING

1 – Voegt men aan een kolloide oplossing van een stof voldoende electrolyt toe, dan kan een voor het bloote oog waarneembare scheiding van de bestanddeelen optreden. Heeft de oorspronkelijk gedispergeerde stof een grootere dichtheid dan het milieu, zoo vormen zich vlokken, die na eenigen tijd omlaag zakken, terwijl de daarboven staande vloeistof nagenoeg vrij wordt van gesuspendeerde materie. Boven de vlokken ontstaat dus uit het sol een doorzichtige vloeistof.

Bij de hydrophobe kolloiden gebeurt dit door het electrolyt alleen, bij de hydrophiele dient men meestal bovendien nog een dehydrateerend middel (b.v. alcohol, aceton, e.d.) toe te voegen.

In bepaalde gevallen kan in een hydrophiel sol, dat voor het oog bijna volkomen helder is, door toevoegen van een zout (en daarnaast een waterbinder) een troebeling ontstaan, waarbij de, aanvankelijk onzichtbare, deeltjes zich tot kleine druppeltjes vereenigen. In zulke gevallen spreekt men van coacervatie.

Houdt men in een kolloide oplossing het gehalte aan gesuspendeerde stof onveranderd, dan kan men van dit sol de grenswaarde voor een zeker electrolyt bepalen. Deze grenswaarde is die concentratie aan electrolyt in het mengsel, die nog juist in staat is, binnen een afgesproken tijd (en onder constante bijkomstige omstandigheden), de uitvlokking van het sol, in een vooraf vast te stellen mate (b.v. de doorzichtigheid van de vloeistof), te doen optreden.

Wanneer men nagaat, wat er kan gebeuren, als de uitvlokking wordt veroorzaakt door mengsels van twee electrolyten, dan blijken zich drie mogelijkheden voor te doen: *a*) *additiviteit*, *b*) *sensibilisatie*, *c*) *antagonisme*. Onder deze gevallen is het volgende te verstaan:

a) De vlokkende werking van twee electrolyten is *additief*, indien men b.v. 25% van de grenswaarde voor electrolyt A in het

mengsel aanwezig moet hebben naast 75% van de grenswaarde voor electrolyt B, om nog juist uitvlokking te zien optreden. Volkomen *additiviteit* vindt men zelden, er zijn bijna altijd afwijkingen.

b) In het geval van *sensibilisatie* moet er b.v. 20% van de grensconcentratie van electrolyt A in het mengsel gebracht zijn naast 50% van de grenswaarde voor B.

c) Het mengsel vertoont bij de uitvlokking van een sol *antagonisme* van twee electrolyten, wanneer naast b.v. 25% van de grenswaarde voor zout A, meer dan de additieve hoeveelheid van stof B (meer dan 75%) toegevoegd moet zijn, wil er juist nog uitvlokking optreden. Gewoonlijk noemt men alleen die gevallen, waarin van het electrolyt B belangrijk meer dan zijn oorspronkelijke grenswaarde is toegevoegd, een antagonisme. Bereikt in de mengsels de hoeveelheid der stof B ongeveer de grenswaarde daarvoor, of blijft zij daar beneden, dan wordt dit type, ter onderscheiding van het vorige, als: „*superadditiviteit*" aangeduid.

Het maakt dus den indruk, alsof (in de gevallen onder *c* vervat) het ééne electrolyt het vlokkend vermogen van het andere vermindert (dus zijn grenswaarde doet stijgen) zoodra zij in een mengsel op het sol inwerken.

Van de drie mogelijkheden is het antagonisme het meest opvallende verschijnsel; de effecten kunnen vaak zeer groot zijn.

2 – Het is van belang na te gaan, onder welke voorwaarden antagonisme zal optreden. Bij de proeven en de verklaring daarvan, welke men in de literatuur aantreft, is er geen rekening mede gehouden, dat er een antagonisme kan ontstaan, verband houdend met de primaire stabiliteit („peptisatie") van het deeltje, en een ander, dat daar niet mede samenhangt. De eerste groep van verschijnselen is gemakkelijk verklaarbaar, de tweede is ook vroeger wel gevonden, maar niet voldoende herkend en daardoor vaak vanuit een onjuist standpunt beschouwd.

Nadat eerst stelselmatig de voorwaarden zijn nagegaan voor het optreden van antagonisme in het algemeen, beoogt dit onderzoek de condities op te sporen voor het ontstaan van het antagonisme van de tweede soort en daarvoor een verklaring te vinden.

II

INVLOED VAN ELECTROLYTEN OP DE STABILITEIT VAN EEN SOL

1 – Invloed van één electrolyt:

Er moet aan zekere voorwaarden worden voldaan, opdat van een stof een bestendige „kolloide oplossing" kan worden verkregen. Het dispersiemiddel moet een verzadigde ware oplossing zijn van de kolloid te dispergeeren substantie. Van stoffen, die weinig oplosbaar zijn, is het meestal betrekkelijk gemakkelijk, een bestendig sol te maken. Bij het AgJ b.v. treedt niet zoo snel vergroving van de deeltjes op [1]). In sommige gevallen, zooals bij het bariumsulfaat, is het toch nog niet mogelijk een bestendige suspensie te maken.

a) De peptisatie:

Verder moet de gedispergeerde materie in de gelegenheid gesteld worden, zich te omgeven met een net van positieve of negatieve ladingsplekken, zoodat de huid van elk deeltje ten opzichte van de omgevende vloeistof-massa een behoorlijk potentiaalverschil verkrijgt. Men moet dan echter aan het milieu, rondom de deeltjes, iets toevoegen. De stoffen, welke men daarvoor gebruikt, zijn de „peptisatoren". Zij waarborgen de „primaire stabiliteit" van het sol door vorming van een „primaire dubbellaag" [2]). De aldus ontstane lading, is aan bepaalde plaatsen in de huid van het deeltje tamelijk vast gebonden, en vormt het „binnenbelegsel" van de dubbellaag. Het „buitenbelegsel" bestaat uit een, naar buiten toe in dichtheid afnemenden zwerm van aan het deeltje zèlf tegengesteld geladen „vrije" tegenionen („Gegenionen").

Bij zeer veel solen, verkregen uit materiaal van biosynthetischen oorsprong, weet men, dat de „opladende groep" met de rest van het deeltje een stevig geheel vormt. Er ontstaat daar een dubbel-

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

2) H. R. Kruyt: Chem. Weekblad, **27**, 115, (1930).

laag, waarvan het binnenbelegsel niet uit toegevoegde ionen bestaat. De peptisator „etst" hier het deeltje en de primaire electrische stabiliteit is het gevolg van een chemische reactie.

Gaat men een stap verder, en beschouwt men de peptisatie van b.v. een metaaloxyde door een zuur, dan ziet men reeds de noodzakelijkheid, dat het ion van het binnenbelegsel door het bouwsel van de hoofd-massa van het deeltje moet kunnen worden geaccepteerd.

Nog duidelijker komt deze voorwaarde aan den dag, wanneer men aan de gedispergeerde stof een electrolyt toevoegt als directen peptisator. Één der ionen van dit electrolyt moet zich dan in het oppervlak van het deeltje hechten. Dit is een primaire adsorptie [1]). Nu kan principieel ieder ion geadsorbeerd worden, mits de electrostatische krachten maar groot genoeg zijn [2]). Het eerste zullen dus die ionen uit de vloeistof worden opgenomen, welke weinig zijn gehydrateerd en in staat zijn met ionen uit het kristalrooster een onoplosbare verbinding te vormen. Daarmede heeft men echter nog niet den peptisator. Volgens VERWEY en KRUYT [3]) kan de primaire stabiliteit alleen worden verkregen door de „potentiaalbepalende ionen". Dit zijn die ionen, welke zich over beide phasen kunnen verdeelen. Men denke aan het geval van negatief AgJ in water. Hier zullen al die ionen potentiaal-bepalend zijn, welke bij binding aan een zilver-ion van het rooster mengkristallen met AgJ kunnen vormen. Voor het zilverjodide zijn dus: J^-, Br^-, Cl^-, CN^- en CNS^- potentiaalbepalende ionen. Deze ionen geven in water zeer weinig oplosbare zilverzouten. Door de isomorfie dezer zouten met het AgJ zullen de genoemde ionen, in tegenstelling met andere aanwezige ionen, zich bij voorkeur in de huid van het deeltje vasthechten. Er is reeds door KRUYT en VAN DER WILLIGEN aangetoond, dat ionen, welke met een bestanddeel van het rooster een in water onoplosbare verbinding vormen, zonder dat deze met de substantie van het deeltje isomorf is, niet tot peptisatie in staat zijn.

Van bijzonderen aard is de peptisatie van AgJ door complexe

---

1) I. M. KOLTHOFF: Chem. Weekblad, **29**, 332, (1932).

2) A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER: „Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel", Amsterdam, (1930).

3) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT: Z. physik. Chem. (A) **167**, 137, 149, 312, (1933).

zouten als $K_3[Fe(CN)_6]$ en $K_4[Fe(CN)_6]$. KRUYT en VAN DER WILLIGEN [1]) hebben deze peptisatie waargenomen en door CYSOUW [2]) is er op gewezen, dat deze schijnbare uitzonderingen op den peptisatieregel moeten worden verklaard door het optreden van zeer kleine hoeveelheden KCN, ontstaan door ontleding van het bloedloogzout. Voor een vollediger inzicht in de peptisatieverschijnsels kan hier verwezen worden naar de dissertaties van CYSOUW [2]) en van VERWEY [3]).

Toch dient hier nog even er aan herinnerd te worden, dat niet de lading van het deeltje, doch volgens de algemeene ervaring de electro-kinetische potentiaal, de stabiliteit van een sol bepaalt. In zeer sterk gedialyseerde solen is de concentratie aan peptiseerend electrolyt uiterst gering. Hoewel de lading klein is, is de ζ-potentiaal van een zeer behoorlijke grootte. VERWEY [4]) berekent deze voor een scherp gedialyseerd AgJ-sol, met een $C_{J^-} = 10^{-7}$, op -60 à -70 m. Volt.

Maakt men een serie solen met toenemende hoeveelheden peptisator, dan zal in die reeks de lading der deeltjes aanvankelijk wat grooter worden (het sol wordt „opgeladen"). Daarnaast echter, laat zich de invloed van de aan het deeltje tegengesteld geladen ionen, door het indrukken van de dubbellaag, hoe langer hoe meer gelden. Ten slotte neemt de lading niet meer toe en, terwijl het deeltje niet ontladen wordt, zal ζ gaan afnemen. De stabiliteit van een sol doorloopt dus met stijgende concentraties van peptiseerend electrolyt een maximum. Dit wordt weergegeven in figuur 1.

Indien men een zorgvuldig gedialyseerd sol eerst voorziet van een hoeveelheid peptisator en daarna opnieuw gaat dialyseeren doorloopt men de boven aangegeven reeks in omgekeerde volgorde. Daarbij dient men echter te bedenken, dat bij een zeer scherp gedialyseerd sol het oorspronkelijk peptiseerende electrolyt als zoodanig kan zijn verdwenen en vervangen door een ander. Onder

---

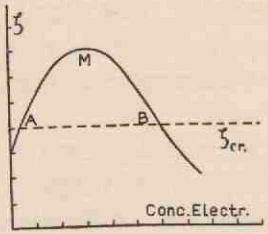
1) H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN: Z. physik. Chem. **139**, 53, (1928).

2) H. A. CYSOUW: „Peptisatie en Isomorfie", Diss. Utrecht, (1934).

3) E. J. W. VERWEY: „Dubbellaag en stabiliteit van lyophobe kolloieden", Diss. Utrecht, (1934).

4) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT: Z. physik. Chem. (A) **167**, 163, (1933).

invloed van het water zijn dan, zooals door VERWEY en KRUYT [1]) is aangetoond, bij een negatief sol de metaal-ionen van het buitenbelegsel verwisseld voor waterstof-ionen. Er is dan uit een neu-



Figuur 1

traal een zuur sol ontstaan. Tijdens de dialyse is het sol dan van de eene stabiliteits-concentratie-kromme op de andere over gegaan.

Op andere gevallen, waarin de hoeveelheid peptisator kan verminderen, zal elders (bij den invloed van „vreemde electrolyten" en mengsels) nader worden ingegaan.

b) De invloed van een toegevoegd „vreemd" electrolyt:

Tot hier toe is uitsluitend de invloed van peptiseerende stoffen in herinnering gebracht. Wat gebeurt er nu, wanneer een „vreemd" electrolyt wordt bijgevoegd? Er mag dan niet vergeten worden, dat door het in het sol brengen daarvan, de deeltjes omgeven worden door een mengsel van twee electrolyten, waarvan er één de (steeds aanwezige) peptisator is.

Wil men een zuiver beeld krijgen van de secundaire stabiliteit, dan dient er voor gezorgd te worden, dat de peptisatietoestand zoo weinig mogelijk verandert; m. a. w. de lading van het deeltje moet constant zijn. Het electrolyt, dat wordt gebruikt moet „indifferent" zijn; d. w. z. het mag niet door chemische reacties den peptisator onwerkzaam maken en de dubbellaag grondig vernietigen. Dit gebeurt b.v. wanneer een ion van het toegevoegde electrolyt een onoplosbare verbinding vormt met het potentiaal-be-

---

1) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT: Z. physik. Chem. (A) **167**, 317, (1933).

palende ion [1]). In zulke gevallen werkt men met ionen, die zeer diep in de dubbellaag doordringen. De specifieke krachten tusschen ion en wand zijn dan zeer groot: het ion wordt a.h.w. vanuit het diffuse buitenbelegsel naar den wand van het deeltje toe getrokken en in die binnenste laag vastgehouden. Hier is dus vlokking door ontlading het gevolg.

Vanaf dit type van vlokking naar het hieronder te behandelen „normale type" zijn er natuurlijk overgangen. Zoo hebben VAN ARKEL en DE BOER [2]) gezocht naar een verband tusschen de lage grenswaarden en de sterke polariseerbaarheid van sommige ionen. (Zware metalen, H_3O^+ion, OH^-ion, en organische ionen b.v. die van de alkaloiden).

In normale gevallen komen VERWEY en KRUYT [3]) tot de conclusie, dat de opneming van kation door AgJ een zuivere uitwisseling der aan het deeltje tegengesteld geladen ionen is, waarbij het opgenomen en het verdrongen ion een volkomen gelijksoortige rol vervullen; bovendien heeft deze uitwisseling met het vlokkingsmoment zèlf niets te maken. Principieel verandert er aan de diffuse dubbellaag niets (al kan zij in dikte wat varieeren). Hiermede bevestigen zij de opvattingen van MÜLLER, BULL en GORTNER, en AUDUBERT [4]), dat ontlading voor vlokking niet noodzakelijk is.

Reeds in 1882 is door SCHULZE [5]) experimenteel aangetoond, dat voor de uitvlokking, door toevoeging van één electrolyt, de aan het deeltje tegengesteld geladen ionen van overwegend belang zijn. Monovalente tegenionen hebben een geringer vlokkend vermogen (en dus een hoogere grenswaarde) dan polyvalente. Met stijgende ionlading neemt de vlokkingswerkzaamheid aanzienlijk toe. Bin-

---

1) R. ZSIGMONDY: „Kolloidchemie", Leipzig, Band I, (1925), pag. 193, en Band II, (1927), pag. 112.

H. R. KRUYT: "Colloids", New York, (1930), pag. 106.

2) A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER: „Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel", Amsterdam, (1930), pag. 277.

3) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT: Z. physik. Chem. (A) **167**, 322, (1933).

4) H. MÜLLER: Kolloidchem. Beihefte, **26**, 274, (1928).

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

R. AUDUBERT: J. chim. phys. **30**, 89, (1933).

5) H. SCHULZE: J. prakt. Chem. **25**, 431, (1882); J. prakt. Chem. **27**, 320, (1883).

nen een bepaalde valentiegroep zijn er nog wel verschillen, maar deze zijn toch heel veel kleiner dan die van de groepen onderling. LINDER en PICTON [5]) hebben in 1895 de ervaringen van SCHULZE bevestigd. Door HARDY [6]) is duidelijk aangetoond, dat de regel zeer algemeen geldig is en het aan het deeltje gelijkzinnig geladen ion, afkomstig uit het eenige toegevoegde electrolyt, blijkbaar van ondergeschikt belang is. Deze regel van SCHULZE-HARDY voldoet voor de normale gevallen. De uitzonderingen kunnen alle worden teruggebracht tot de boven beschreven bijzondere oorzaken van vlokking. Later is deze ervaringsregel herhaaldelijk bij nieuwe experimenten geldig gebleken. Zoo levert een gedialyseerd negatief AgJ-sol (gemaakt met 0,1 m. mol KJ als pept.) de volgende grenswaarden: (Tabel 1).

TABEL 1

Electrolyt	Grensw. in m. mol/L
KNO_3	104—110
$Mg(NO_3)_2$	3,44
$Al(NO_3)_3$	0,055
$Th(NO_3)_4$	0,017

De theorie van de diffuse dubbellaag is in staat dezen regel van SCHULZE-HARDY behoorlijk te verklaren. Door den negatief geladen wand, van b.v. een AgJ-deeltje, worden de positieve ionen uit de omgevende vloeistof naar het deeltje toegetrokken. De negatieve daarentegen, worden naar buiten geschoven. Dit proces wordt gecompenseerd door de temperatuur-beweging van de ionen. Aldus ontstaat rondom elk deeltje: een diffuus in de vloeistof verloopende ruimtelading, waarvan het teeken tegengesteld is aan dat der wandlading.

Indien de lading van het deeltje constant blijft, zullen de positieve ionen dieper tot den wand doordringen, naarmate: 1e hun aantal grooter, en 2e hun valentie hooger is. Hierdoor neemt dan echter de dikte van het condensator-systeem af en daarmede de

1) S. E. LINDER en H. PICTON: J. Chem. Soc. **67**, 63, (1895); J. Chem. Soc. **87**, 1906, (1905).

2) W. D. HARDY: Z. physik. Chem. **33**, 385, (1900).

potentiaal. Door toevoegen van een indifferent electrolyt aan een sol zal dus de ζ-potentiaal dalen, totdat blijkbaar bij een bepaalde critische waarde de stabiliteit onvoldoende wordt en het deeltje uitvlokt. Voor polyvalente ionen wordt deze critische electrokinetische potentiaal bij veel lagere concentraties bereikt, dan bij die met kleinere lading. De bepaling van de ζ-potentiaal is reeds aan zeer veel solen verricht; in hoofdzaak volgens twee methoden n.l. macroscopisch in de buis volgens BURTON, of microscopisch in een cuvet. Goede resultaten zijn alleen te krijgen bij zeer kleine electrolytconcentraties.

Uit kataphoretische metingen van FREUNDLICH en ZEH [1]) aan een As_2S_3-sol heeft MÜLLER [2]) voor 1 — 1, 2 — 1, 3 — 1, en 4 — 1-waardige electrolyten de ligging van de ζ, c-krommen berekend; daarbij de lading (constant) op 86 electronen en de straal van de deeltjes op 15,8 mμ aannemend. De zoo geconstrueerde curven vallen goed samen met die, welke door FREUNDLICH en ZEH experimenteel zijn gevonden. Alleen bij de 3 — 1 en 4 — 1-waardige electrolyten is de berekende lijn iets steiler dan de proefondervindelijk verkregene. Mogelijk speelt hier de afmeting van het ingedrongen ion reeds een rol (het betreft hier complexe ionen).

Ook demonstreert MÜLLER [3]) den zeer geringen invloed van het nevenion. Wanneer de valentie daarvan wordt vergroot, is het aantal (bij gebruik van slechts één vlokkend zout) door de keuze van het daaraan gekoppelde tegenion bepaald; d. w. z. hoewel de valentie van het nevenion toeneemt, is de uitwerking gering, want zijn concentratie in de diffuse dubbellaag is gedaald. Het nevenion is door zijn excentrische positie toch reeds in het nadeel en de dikte van de dubbellaag wordt bij vlokkingsproeven met één zout er maar weinig door veranderd. Zelfs neemt de ζ iets af van: 2 — 1 > 2 — 2 > 2 — 3 > 2 — 4. Van een ontlastings-effect, zooals PAULI dit noemt, komt er dus bij de inwerking van één electrolyt niet veel voor den dag. Dit blijkt ook uit een tabel, die VERWEY op pagina 80 van zijn dissertatie afdrukt, waarin de „critische concentraties" volgens zuiver theoretische overwegingen zijn berekend.

Binnen een bepaalde valentie-groep vertoonen de ionen nog in-

1) H. FREUNDLICH en P. ZEH: Z. physik. Chem. **114**, 65, (1925).
2) H. MÜLLER: Kolloidchem. Beihefte, **26**, 274, (1928).
3) H. MÜLLER: Kolloidchem. Beihefte, **26**, 305, (1928).

dividueele verschillen in vlokkend vermogen. Dit was reeds aan SCHULZE bekend, want uit zijn proeven blijkt, dat de grenswaarde voor LiCl ongeveer tweemaal zoo groot is als voor NaCl. Later heeft men daar een zekere volgorde in kunnen vaststellen en deze komt ook voor den dag bij de ζ, c-krommen [1]). Een en ander is in verband gebracht met de hydratatie van de vlokking-veroorzakende ionen [2]). Nu is de uitvlokkende werking in de reeks:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+,$$

sterker, naarmate de straal van het ongehydrateerde ion grooter is. Hier dragen de kleinste metaal-ionen den grootsten watermantel. In iedere groep van het periodiek systeem neemt de „beweeglijkheid" der ionen, met stijgend atoomgewicht toe. Bij de negatieve ionen is de volgorde niet altijd even duidelijk vast te stellen. Opvallend is b.v., dat aan het samengestelde SO_4^{--} ion een grootere „beweeglijkheid" schijnt te moeten worden toegekend, dan aan het eenvoudige Cl^-ion.

Voor organische ionen geldt, dat met grooter worden van het ion, de „beweeglijkheid" daalt:

$$HCOO^- > CH_3COO^- > C_2H_5COO^- > C_3H_7COO^- > C_4H_9COO^-,$$

en evenzoo voor b.v. de positieve ionen:

$$NH_4^+ > CH_3NH_3^+ > C_2H_5NH_3^+ > C_3H_7NH_3^+.$$

In het algemeen kan worden gezegd, dat hoe symmetrischer een ion gebouwd is, des te „beweeglijker" is het.

Wordt een negatief sol voorzien van steeds grootere hoeveelheden van een intensief vlokkend electrolyt, dan kan een serie worden verkregen, die afwisselend: sol-, vlokkings-, sol-, vlokkingstoestand vertoont. In het tweede sol-gebied blijken de deeltjes van negatief naar positief te zijn „omgeladen". Men spreekt dan van een „onregelmatige reeks". De grenzen van deze gebieden kunnen worden aangeduid met de electrolyt-concentraties: γ_1, γ_2, γ_3. Behalve bij proeven, gedaan met de gewone polyvalente ionen, zijn dergelijke series ook te verwachten met die ionen, waarvan het indringingsvermogen door specifieke krachten wordt beheerscht, zooals bij zware metalen en enkele organische ionen.

1) P. TUORILA: Kolloidchem. Beihefte, **27**, 55, (1928).
2) G. WIEGNER: Kolloid-Z. **36**, 341, (1925).

BULL en GORTNER [1]) wisten hiermee geen weg bij toepassing van de theorie der diffuse dubbellaag. Men moet zich echter voorstellen, dat er rondom het vaste partikel een aansluitend vloeistof-huidje is. Door toediening van te groote hoeveelheden polyvalent ion dringt dit in dezen schil en geeft aan de binnenlaag een geheel tegengestelde lading. Nu worden dus de toegevoegde *negatieve* ionen de voor de ζ-potentiaal werkzame *tegenionen*.

Een gedialyseerd negatief AgJ-sol vertoont b.v. onregelmatige reeksen met:

$Th(NO_3)_4$	Strychninenitraat
$\gamma_1 = 0{,}017$ m. mol/L	$\gamma_1 = 0{,}022$ m. mol/L
$\gamma_2 = 0{,}026$,,	$\gamma_2 = 0{,}050$,,
$\gamma_3 = 1{,}05$,,	

De theorie van de diffuse dubbellaag is dus in staat, mits er rekening wordt gehouden met de individueele eigenschappen der toegevoegde ionen en met den bouw van het deeltje, de vlokking en de electrokinetische verschijnselen, veroorzaakt door inbrengen van één electrolyt, te verklaren.

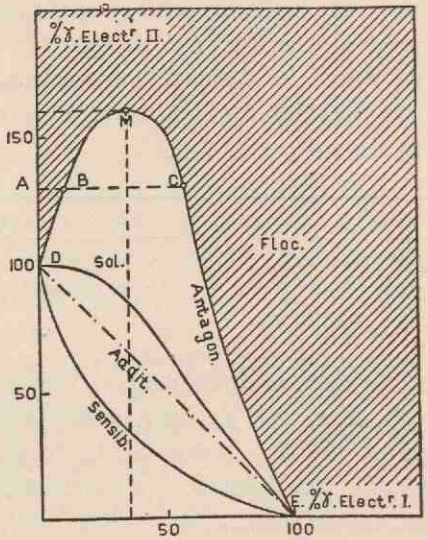
2 – INVLOED VAN EEN MENGSEL VAN TWEE TOEGEVOEGDE ELECTROLYTEN:

In deze besprekingen is opzettelijk vermeden, het woord „ionen-antagonisme" te gebruiken. Waar nevenion en tegenion steeds elk hun werking ten opzichte van het deeltje in tegenovergestelden zin uitoefenen, en dit min of meer van zelf spreekt — ionen komen in oplossingen nu eenmaal gekoppeld voor — is het wat dwaas om de uitdrukking „ionen-antagonisme bij één electrolyt" te bezigen, zooals dit door WEISER [2]) wordt gedaan.

In de inleiding werd er reeds op gewezen, dat bij de uitvlokproeven, waarin een mengsel van twee toegevoegde electrolyten wordt gebruikt, zich drie mogelijkheden kunnen voordoen: de *additiviteit*, de *sensibilisatie*, en het *antagonisme*.

1) H. B. BULL en G. A. GORTNER: J. Phys. Chem. **35**, 309, (1931).
2) H. B. WEISER: Coll. Symp. Mon. **4**, 354, (1926).

Figuur 2 geeft die verschillende gevallen weer. De getallen op de horizontale as zijn de percentages van de grenswaarde voor het eerste electrolyt; die op de verticale voor het tweede. Op deze



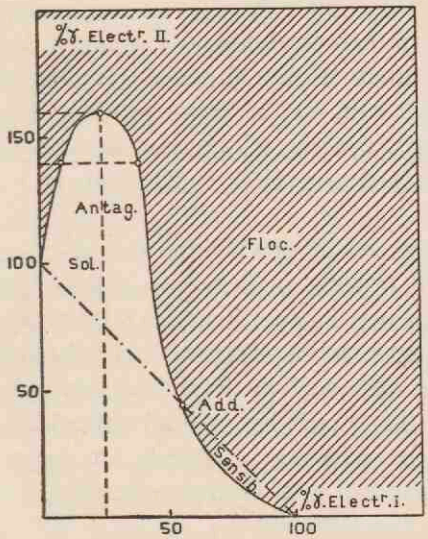
Figuur 2

wijze kan men de resultaten met zeer uiteenloopende grenswaarden toch in één figuur vereenigen. Indien men een bepaalde mate van doorzichtigheid der vloeistof in het vlokbuisje als standaard-grenswaarde kiest, verbindt dus de kromme lijn D-B-M-C-E in de figuur diè concentraties aan electrolyt, waarbij de doorzichtigheid gelijk is aan dien gekozen grenstoestand. De ruimte, omsloten door de twee assen en de kromme welke de grenswaarden verbindt, is dus het stabiliteitsgebied; daarbuiten ligt het vlokkingsgebied.

Als men zich nu beweegt op een niveau A-B-C, gelegen boven de vlokgrens van het tweede electrolyt, dan zijn er drie karakteristieke punten: A is de volledige uitvlokking met één electrolyt. Tot B behoudt het mengsel een vlokkende werking, terwijl op het traject B-C geen precipitatie optreedt. In C is er weer een vlokkingspunt. Het resultaat van een serie proeven volgens het traject A-B-C is dus een afwisselende reeks.

Bij eenzelfde electrolyten-combinatie kunnen bij één sol achter-

eenvolgens antagonisme, additiviteit en sensibilisatie, al naar gelang van de mengverhoudingen der toegevoegde stoffen, voor den dag komen. Dit vindt men afgebeeld in figuur 3.



Figuur 3

a) Overzicht der voornaamste literatuur betreffende het antagonisme:

Het antagonisme van twee electrolyten is in de kolloidchemie het eerst waargenomen bij de vlokkingsverschijnselen.

Bij de behandeling der literatuur over het antagonisme is het niet doenlijk, zich volledig te houden aan de chronologische volgorde der waarnemingen; het materiaal zou dan te onoverzichtelijk worden. Het rangschikken der stof naar de gebruikte solen is wellicht het meest practische.

1 – HET As_2S_3-SOL:

Dit sol is het klassieke materiaal geworden voor het onderzoek naar de oorzaken van het optreden van antagonisme. Reeds LINDER en PICTON [1]) bestudeerden het gedrag van een As_2S_3-sol ten opzichte van electrolyt-mengsels. Zij vonden, dat de werkzaamheid der gebruikte reagentia niet additief behoefde te zijn, doch

1) S. E. LINDER en H. PICTON. J. Chem. Soc. **67**, 67, (1895).

dat zulks ten naastenbij wel het geval was, wanneer de gekozen electrolyten elk op zichzelf grenswaarden gaven, welke onderling zeer weinig verschilden. Een voorbeeld hiervan is hun combinatie van $SrCl_2$ met $BaCl_2$. Bij gebruik van een mengsel, waarvan de valentie en dus ook het uitvlokkend vermogen der positieve ionen sterk verschilt, traden in hun proeven gevallen van antagonisme op; en wel in dien zin, dat zij meer van het divalente tegenion noodig hadden dan overeen kwam met de oorspronkelijke grenswaarde. Hun mengsel van $SrCl_2 + KCl$ kan hier als eerste voorbeeld dienen.

Bij hun proeven over de uitvlokking van As_2S_3-solen door $BaCl_2$-oplossingen waren LINDER en PICTON tot de ontdekking gekomen, dat het coagulum een hoeveelheid Ba^{++} vasthoudt, die er niet zoo gemakkelijk uit is te verwijderen door uitwasschen met water. Kiest men echter als waschvloeistof b.v. een oplossing van KCl, dan kan men het Ba^{++} aan het vloksel onttrekken. Men krijgt dus den indruk, dat het coagulum het eene ion tegen het andere inruilt. Dit is de basis van wat wij tegenwoordig „ionen-permutatie" noemen.

Aangezien LINDER en PICTON geen spoor van het nevenion in het vloksel konden aantoonen, concludeerden zij daaruit, dat de invloed van het gelijkzinnig geladen ion op de deeltjes zèlf niet te bemerken was. Zij constateerden echter een duidelijk verschil in vlokkend vermogen tusschen de gewone minerale zuren en oxaalzuur of phosphorzuur, terwijl het niet gelukte om een As_2S_3-sol door middel van wijnsteenzuur of azijnzuur te doen uitvlokken.

LINDER en PICTON meenden uit de resultaten van deze proeven te mogen vaststellen, dat het blijkbaar bij de uitvlokking door electrolyten hoofdzakelijk gaat om het aantal aanwezige vrije positieve ionen en de valentie daarvan.

Ook FREUNDLICH en PAPE [1]) vonden dat, wanneer de valenties der positieve ionen gelijk waren, de invloed additief was (b.v.: $NaNO_3 + KNO_3$). Bij de combinatie strychninenitraat $+ KNO_3$ was het resultaat wel is waar iets hooger dan additief, maar een uitgesproken antagonisme was het niet. Zoo gaven ook $Ce(NO_3)_3 + Ba(NO_3)_2$ vrijwel additiviteit te zien, maar als de valenties belang-

1) H. FREUNDLICH en H. PAPE: Z. physik. Chem. **86**, 458, (1914).

rijk verschilden ontstond er antagonisme, b.v. bij $Ba(NO_3)_2 + KNO_3$ en bij $Ce(NO_3)_3 + KNO_3$. Deze resultaten bevestigden dus de waarnemingen van LINDER en PICTON.

De door WEISER [1]) in 1921 genomen proeven met het mengsel: $BaCl_2 + LiCl$ zijn eveneens een aanvulling voor de door LINDER en PICTON beschreven gevallen. Aanvankelijk zocht WEISER, evenals zijn voorgangers, de oorzaak van het optreden van antagonismen voornamelijk bij de tegenionen en probeerde langs analytischen weg te bepalen, welke hoeveelheden het As_2S_3 van elk dezer ionen uit de oplossing vermocht op te nemen. Het monovalente ion zou dan de „adsorptie" van het polyvalente belemmeren. Het ging hier dus volgens WEISER eigenlijk om een concurrentie tusschen Ba^{++}ion en Li^{+}ion bij de uitwisseling met de oorspronkelijke H^{+}ionen, die in de dubbellaag van het As_2S_3-sol (H_2S als pept.) aanwezig waren. Men bepaalde hier dus de verschillen van zeer kleine hoeveelheden der opgenomen stof en het is twijfelachtig, of deze volgens gewone analytische methoden in zulke verdunde solen voldoende nauwkeurig vast te stellen zijn.

Daarbij komt het misverstand van WEISER en van anderen, dat hij meende hier met werkelijke adsorpties te doen te hebben, die dan op zichzelf een maat zouden moeten zijn voor de vlokking. Uit een onderzoek van VERWEY en KRUYT [2]) weten wij sinds kort, dat de opname van tegengesteld geladen ionen niet noodzakelijk is voor de uitvlokking van een sol. In sommige gevallen kan een toegevoegd ion in zoo geringen mate worden opgenomen, dat de vlokking reeds lang is geschied, voordat de gesuspendeerde materie „verzadigd" is. Maar met een ander ion kan daarentegen het opnemingsmaximum reeds lang en breed zijn bereikt, terwijl de uitvlokking van het sol pas veel later optreedt.

Later heeft WEISER [3]) de boven genoemde combinatie: $BaCl_2 + LiCl$ aangevuld met de mengsels: $MgCl_2 + LiCl$ en $MgCl_2 + HCl$, welke eveneens antagonisme vertoonden. Een oplossing bestaande uit: $BaCl_2 + MgCl_2$ leverde additiviteit. Dit was dus in overeenstemming met de proeven van zijn voorgangers.

---

1) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **25**, 665, (1921).

2) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT: Z. physik. Chem. (A), **167**, 332, (1934).

3) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **28**, 237, (1924).

Zooals GHOSH en DHAR [1]) opmerkten, zal een goed gereinigd As_2S_3-sol op den duur toch weer zwavelwaterstof bevatten, omdat het arseentrisulfide onderhevig is aan hydrolyse en de deeltjes dus aan hun oppervlak weer hun eigen peptisator produceeren:

$$As_2S_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 3\,H_2S.$$

I. N. MUKHERJEE en N. N. SEN [2]) vonden, dat met stijgend H_2S-gehalte van een arseentrisulfide-sol de grenswaarde voor KCl of NH_4Cl toenam, doch voor $BaCl_2$, $SrCl_2$, en $Th\,(NO_3)_4$ daalde. Dit werd bevestigd door GHOSH en DHAR, die voor KCl of K_2SO_4 grenswaarde-verhooging vonden, maar voor $MgCl_2$, $MgSO_4$ of $BaCl_2$ sensibilisatie.

Behalve den invloed van H_2S, hebben I. N. MUKHERJEE en N. N. SEN ook de stabiliseerende werking nagegaan van kalium- en van natriumsulfide. Bij toevoegen van deze stoffen aan solen van As_2S_3 (en ook van HgS) steeg de grenswaarde voor de zouten: NH_4Cl, KCl, $BaCl_2$, $SrCl_2$ en $Al_2\,(SO_4)_3$. De stabilisatie was beter dan die verkregen door het H_2S

Het beginsel, dat men rekening moest houden met het gedrag van den aanwezigen peptisator, is door GHOSH, BHATTACHARYA en DHAR [3]) nader onderzocht. Door toevoegen van een zuur werd het H_2S in zijn peptiseerende functie belemmerd. In overeenstemming hiermede konden zij een sensibilisatie krijgen bij de mengsels: $KCl + HCl$ en $KNO_3 + HNO_3$.

Wanneer men niet het H_2S als peptisator beschouwt, doch het H_3AsS_3 en de sulfarsenieten, zal de gevoeligheid voor HCl door een dissociatie-belemmering van het sulfozuur, gevolgd door een ontleding daarvan in H_2S en As_2S_3, moeten worden verklaard.

Waar nu door I. N. MUKHERJEE en N. N. SEN ook gevonden werd, dat eveneens kleine hoeveelheden KOH stabiliseerend werkten op As_2S_3- (en op HgS)-solen, is blijkbaar het wegnemen der H^+ionen en vervanging daarvan door K^+ionen gunstig voor de bestendigheid van het sol.

---

1) S. GHOSH en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **36**, 132, (1925).
S. E. LINDER en H. PICTON: J. Chem. Soc. **61**, 114, (1892).

2) I. N. MUKHERJEE en N. N. SEN: J. Chem. Soc. **115**, 468, (1919).

3) S. GHOSH, A. K. BHATTACHARYA en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **38**, 141, (1926).

FREUNDLICH [1]) vestigde in 1903 reeds de aandacht er op, dat de alkali-zouten van organische zuren met het arseentrisulfide-sol een tamelijk hooge grenswaarde opleveren in vergelijking tot de anorganische zouten. Hij schreef dit toe aan een sterkere opname van deze groote organische nevenionen door de materie der deeltjes. Door I. N. MUKHERJEE en N. N. SEN werd er nu op gewezen, dat de hydrolyse van de organische zouten mogelijk een rol speelde. In 1924 verliet MUKHERJEE [2]) dit standpunt echter en keerde terug tot de opvatting van FREUNDLICH. Zoo koos hij om den invloed van het nevenion voor den dag te brengen de volgende combinaties, welke antagonisme gaven [3]):

Na-benzoaat + $MgCl_2$,	NaCl + $CaBr_2$,
Na-benzoaat + Ca-benzoaat,	NaCl + $MgCl_2$,
Na-benzoaat + $CaBr_2$,	NaCl + $BaCl_2$.
Na-benzoaat + $BaCl_2$.	

In de mengsels, welke natriumbenzoaat bevatten, was het antagonistisch effect (uitgedrukt in % van de grenswaarden) belangrijk grooter dan bij gebruik van NaCl.

Indien de zuurgraad van het milieu van zoo'n invloed kon zijn, was het wenschelijk de proeven met zouten van zwakke zuren uit te breiden. Dit is gedaan door GHOSH, BHATTACHARYA en DHAR. Combineerden zij een dergelijke stof met een gewoon zout, dan traden inderdaad gevallen van antagonisme op. Als voorbeelden daarvan kunnen dienen:

C_6H_5COONa + KCl,	C_6H_5COONa + $BaCl_2$,
$NaNO_2$ + KCl,	$NaNO_2$ + $BaCl_2$.
$KHCO_3$ + KCl.	

Werd daarentegen een mengsel van HCOONa + C_6H_5COONa genomen, dan verliep de vlokking bijna additief. De resultaten van de proeven met het benzoaat wijken af van die, gevonden door MUKHERJEE en GHOSH.

In 1926 koos WEISER [4]) de volgende mengsels: $BaCl_2$ + LiCl, $BaCl_2$ + NaCl, $BaCl_2$ + KCl, $BaCl_2$ + HCl. Zij gaven alle een an-

1) H. FREUNDLICH: Z. physik. Chem. **44**, 144, (1903).
2) I. N. MUKHERJEE en S. G. CHAUDHURI: J. Chem. Soc. **125**, 796, (1924).
3) J. MUKHERJEE en S. GHOSH: J. Indian Chem. Soc. **1**, 213, (1924).
4) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **30**, 27, (1926).
H. B. WEISER: Coll. Symp. Mon. **4**, 359, (1926).

tagonisme te zien, waarbij de grafiek voor de reeks alkali-metalen een mooie afbuigende waaier vertoonde. Deze regelmaat werd verbroken door de kromme voor de combinatie met het HCl. Vooral in de lage concentraties is de invloed van het H^+ion van anderen aard dan die van de alkali-metalen. Het antagonisme was hier niet erg groot; de hoogste top haalt nauwlijks 136% van de oorspronkelijke grenswaarde voor het $BaCl_2$.

Nu vond WEISER [1]) bij oplossingen, welke $CeCl_3 + KCl$ bevatten, geen antagonisme, maar een zeer geringe sensibilisatie. Wellicht zou hiervan de hydrolyse van het ceriumzout de oorzaak kunnen zijn.

Ten einde te demonstreeren, dat het negatieve ion eveneens van invloed was, koos WEISER daarvoor het ferrocyanide-ion. Inderdaad geven de oplossingen:

$Ba_2\,[Fe(CN)_6] + Na_4\,[Fe(CN)_6]$, en $Ba_2\,[Fe(CN)_6] + K_4\,[Fe(CN)_6]$

antagonisme. Het maximum van de flocculatie-kromme was hier veel hooger dan bij de chloriden.

Nu verliep echter de vlokking met de mengsels:

$K_4\,[Fe(CN)_6] + Na_4\,[Fe(CN)_6]$, en $KCl + K_4\,[Fe(CN)_6]$

nagenoeg additief.

Zoowel nevenion als tegenion zijn dus van invloed op het ontstaan van antagonismen. Het is verkeerd, de oorzaak uitsluitend of in hoofdzaak te zoeken in een adsorptie van het nevenion [2]) (tenzij dit een potentiaal-bepalend ion is, b.v. van alkalisulfiden of van zwavelwaterstof).

KRUYT en VAN DER WILLIGEN [3]) vonden, in overeenstemming met de vroeger genoemde gevallen, antagonisme bij de vlokking van dit sol met $MgCl_2 + KCl$. Zij hebben zich niet laten verleiden tot het doen van analytische bepalingen betreffende het gehalte

---

1) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **30**, 30, (1926).

2) K. C. SEN en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **34**, 262, (1924).
S. GHOSH en N. R. DHAR: J. Phys. Chem. **29**, 435, (1925).
K. C. SEN en S. GHOSH: J. Phys. Chem. **29**, 532, (1925).
S. GHOSH en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **36**, 134, (1925).
K. C. SEN: Kolloid-Z. **39**, 327, (1926).

3) H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN: Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 1241, (1925).

van het vloksel aan diverse ionen [1]), maar geprobeerd door kataphoresemetingen de onderscheidene werking der toegevoegde ionen na te gaan. KCl en nog sterker K_4 [$Fe(CN)_6$] deden in kleine concentraties de snelheid der As_2S_3-deeltjes toenemen. Bij grootere hoeveelheden dezer electrolyten steeg de snelheid niet meer en de v — c lijn vertoonde een vlak verloop. Dit komt niet overeen met de bevindingen van FREUNDLICH en ZEH [2]). Op dit gedrag van het KCl en het bloedloogzout zal bij het kwiksulfide-sol worden teruggekomen.

2 – HET Sb_2S_3-SOL:

Aangezien een antimoonsulfide-sol in zeer veel opzichten overeenkomst vertoont met dat van arseensulfide, gingen GHOSH en DHAR [3]) na of hun opvattingen ook daarop toepasbaar waren. Het bleek, dat een Sb_2S_3-sol eveneens in staat was H_2S te vormen, hoewel niet in die mate als zulks met het arseentrisulfide het geval was. De oplossingen van $HNO_3 + KNO_3$, $HCl + KCl$, en $H_2SO_4 + KCl$ leverden een sensibilisatie op, welke percentsgewijze minder was dan bij het arseensulfide. Zoo ontstond ook bij gebruik van de mengsels: $CH_3COONa + KCl$, en $HCOONa + KCl$ een geringer antagonisme dan bij het As_2S_3-sol.

3 – HET HgS-SOL:

Ook bij een kwiksulfide-sol, bereid volgens de methode van FREUNDLICH en SCHUCHT [4]), konden KRUYT en VAN DER WILLIGEN [5]) door vlokking met mengsels van electrolyten antagonismen krijgen.

Allereerst merkten zij, in overeenstemmig met de bevindingen van FREUNDLICH en SCHUCHT, dat het zwavelwaterstof-gehalte

---

1) P. C. VAN DER WILLIGEN: „Lading en uitvlokking van suspensoiden", Diss. Utrecht, (1927), pag. 49, 53 en 84.

H. R. KRUYT, A. C. W. ROODVOETS en P. C. VAN DER WILLIGEN: Coll. Symp. Mon. **4**, 304, (1926).

2) H. FREUNDLICH en P. ZEH: Z. physik. Chem. **114**, (65, 1925).

3) S. GHOSH en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **39**, 346, (1926).

4) H. FREUNDLICH en H. SCHUCHT: Z. physik. Chem. **85**, 641, (1913).

5) H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN: Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 1242, (1925).

der vloeistof van grooten invloed was op de bestendigheid van dit sol. Men kon b.v. met het uitwasschen (doorleiden van zuivere waterstof) lang niet zoo ver gaan als bij het As_2S_3-sol. Wanneer de onaangename reuk van het H_2S geheel verdwenen was, werd het sol uiterst onbestendig. Bij het bewaren dezer suspensies bemerkten zij, dat de „levensduur" afhankelijk was van het H_2S-gehalte.

Ook in normale gevallen, wanneer er dus voldoende H_2S aanwezig was, zakte het grootste deel van het HgS door het hooge soortelijk gewicht omlaag, maar door opwervelen kon men (evenals bij AgJ) dan dadelijk weer een regelmatig verdeeld sol krijgen.

De grenswaarde voor KCl bleek zeer toe te nemen met het H_2S-gehalte.

Bij uitvlok-proeven met mengsels van zouten ontstonden met de volgende combinaties antagonismen:

$$MgCl_2+K_4[Fe(CN)_6], > MgCl_2+K_3[Fe(CN)_6], > MgCl_2+K_2SO_4 \text{ of } KCl.$$

Kataphorese-proeven waren in overeenstemming hiermede. De v — c lijn voor het mengsel $MgCl_2 + K_4[Fe(CN)_6]$ liep voor het eerste stuk bijna parallel aan die, veroorzaakt door het bloedloogzout alleen. Deze laatste kromme vertoonde hier nog duidelijker dan bij het As_2S_3 de eigenaardigheid, dat zij eerst stijgend en later bijna evenwijdig aan de concentratie-as liep. Aannemend dat ζ evenredig is met de loopsnelheid der deeltjes, krijgt men hier den indruk de uitvlokking te zien optreden bij een critische potentiaal, welke bijna gelijk is aan (of zelfs iets hooger is dan) de begin-potentiaal.

Een zorgvuldig van H_2S bevrijd neerslag bleek door schudden met een oplossing van geel-bloedloogzout (conc. 5 m. mol/L) niet te peptiseeren. Het eigenaardige verloop van de v — c lijn kon dus niet aan een normale oplading worden toegeschreven. Bevatte het sol echter nog kleine hoeveelheden zwavelwaterstof, dan bevorderde het geel-bloedloogzout de houdbaarheid dusdanig, dat het sol maanden lang in goede conditie bleef [1]).

---

1) P. C. VAN DER WILLIGEN: Diss. Utrecht, (1927), pag. 96.
H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN: Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 1242, (1925).

Potentiaal-bepalende ionen kunnen in het oppervlak van het deeltje toetreden; indifferente vreemde nevenionen zullen in het algemeen slechts in de buitenste regionen van de diffuse ionenatmosfeer voorkomen. MUKHERJEE en SEN wezen er op, dat bij de uitvlokking der sulfiden door middel van één zout, de valentie der gebruikte nevenionen van ondergeschikt belang is. Dit klopt met het standpunt, ingenomen door MÜLLER en door VERWEY, dat hier op pagina 9 in herinnering werd gebracht. In 1919 meende men echter nog, dat de adsorptie van deze nevenionen een rol speelde. MUKHERJEE en SEN dachten in de afmetingen der aan het deeltje gelijkzinnig geladen ionen de oorzaak te moeten zoeken. Waar evenwel deze ionen in het buitenste deel van den ionenmantel voorkomen, waar ruimte genoeg is, zullen sterische belemmeringen niet als reden kunnen worden aangevoerd.

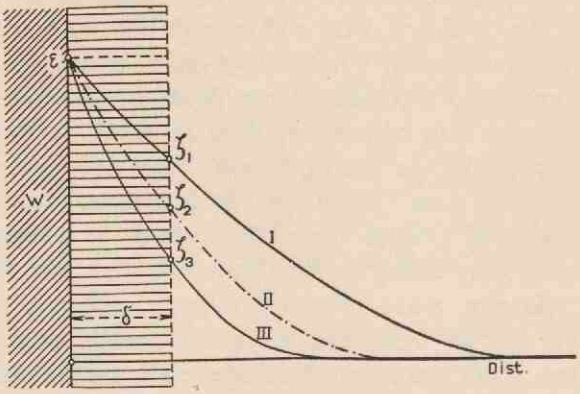
Iets anders is het, wanneer in de bewuste ionen het ladingspunt door de dissymmetrische ligging van een polaire groep wordt bepaald, zooals dit in vele samengestelde ionen o.a. van organische verbindingen mogelijk is. Voor het deeltje indifferente nevenionen zullen dan sterker de in hun omgeving gelegen tegenionen beinvloeden dan den zich veel verderaf bevindenden wand.

De oploopende $\zeta - c$ lijn, door KRUYT en VAN DER WILLIGEN bij de sulfide-solen gevonden, trad echter op, zoowel bij toevoegen van KCl als van $K_4[Fe(CN)_6]$. Het is dus redelijk, om aan te nemen, dat het nevenion een betrekkelijk ondergeschikte rol speelt. Laat ons daar voorloopig dan ook niet te veel op letten, en zien, wat of er eigenlijk met het K^+ion aan de hand is.

Door MUKHERJEE werd er immers reeds op gewezen, dat het niet onverschillig is, welk ion het tegenion is in de dubbellaag. Vervanging van H^+ door K^+ was in zijn proeven gunstig voor de stabiliteit van zijn sol.

Men stelle zich nu voor, dat twee sulfide-solen (b.v. HgS) respectievelijk met K_2S en H_2S zijn gepeptiseerd tot een gelijken ladingstoestand. Indien deze solen gelijke deeltjes hebben, zullen in beide gevallen de gewone transversale potentiaal-verschillen met de bulk van de vloeistof even groot zijn, maar daarom behoeft het *verloop* van de potentiaal-kromme, vanaf het deeltje in de vloeistof, in de twee voorbeelden nog niet identiek te zijn. Een voorstelling daarvan geeft figuur 4. Als K^+ het tegenion is, zal b.v. de kromme

iets minder hellend verloopen (I) dan wanneer H^+ het tegenion is (III). In beide gevallen zijn dan onderscheidelijk ζ_1 en ζ_3 de electrokinetische potentialen. Wij kunnen ook zeggen: de dubbellaag



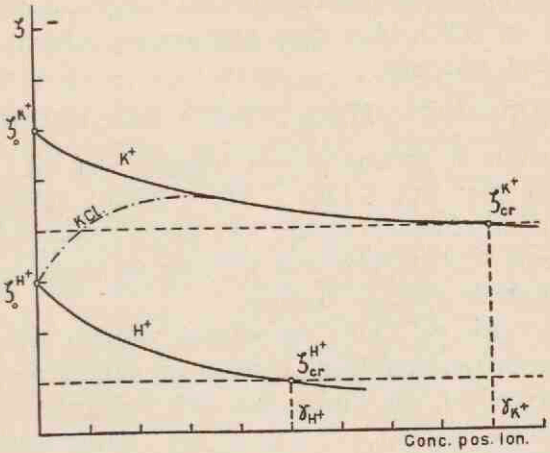
Figuur 4

is bij aequivalente hoeveelheden peptisator (gelijke ladingstoestand) in geval I ruimer dan in geval III.

De hoeveelheden electrolyt, welke men gewoonlijk ter peptiseering bezigt, zijn echter zeer klein. Wordt nu een 1 - 1 -waardig neutraal zout, b.v. KCl, toegevoegd dan kan men zonder schade te berokkenen aan de stabiliteit tamelijk veel K^+ion in de vloeistof brengen. Doet men dit in geval I dan heeft er geen permutatie plaats maar alleen opdringing van K^+ion. In het peptisatie-geval III echter, treedt er naast opstuwing der positieve ionen zeker een permutoid proces op. Het H^+ion wordt, bij daartoe geschikte concentraties aan KCl, uit de naaste omgeving van het kolloide deeltje verdrongen door het K^+ion. De vloeistof wordt dus relatief zuurder en de binnenste schalen van den ionen-mantel worden rijker aan K^+ion. Op een bepaald moment zal het potentiaalverloop geworden zijn als is aangeduid door lijn II, welke oplevert een ζ_2.

Construeert men nu voor deze gevallen een ζ — c grafiek dan krijgt men figuur 5, waarin ζ_0^{K+} en ζ_0^{H+} de twee vergelijkbare peptisatie-toestanden voorstellen en de lijn, aangeduid met KCl, aangeeft hoe men eigenlijk, door inbrengen van dit zout in een door H_2S gepeptiseerd sol, van de eene ζ — c kromme naar de an-

dere overgaat. Daardoor komt dan het sol bij een hoogere critische potentiaal uit te vlokken dan wanneer er HCl ware toegevoegd.



Figuur 5

Natuurlijk zal het aanwezige anion wel eenigen invloed hebben. Zoo is de ζ-verhoogende werking van KOH het sterkst, want het H^+ion wordt nu niet uitgedreven maar verdwijnt geheel. Het sol gaat radicaal over tot een anderen peptisatie-toestand.

Door een polyvalent anion kan de ζ-verhoogende invloed van het K^+ion nog eenigermate worden ondersteund. De volgorde der werkzaamheid is ongeveer:

$$KOH > K_4\,[Fe(CN)_6] > KCl.$$

De uitwisselingsmogelijkheid hangt echter samen met variaties in de bereidingsmethode, met den hoeveelheid peptisator, kortom met de voorgeschiedenis van het sol. Vooral bij een H_2S-houdend proef-object is de peptisatie-toestand zeer wisselvallig. Het is dus niet te verwonderen, dat men niet altijd in de gelegenheid was een verhooging van ζ waar te nemen.

Het verschijnsel zal bij het glas nog even worden vermeld.

4 – Het S-sol:

Bij de bestudeering der eigenschappen van een negatief geladen zwavel-sol, bereid door inwerking van H_2S op SO_2, viel het aan

ODÉN [1]) op, dat dit sol duidelijk een beschermenden invloed ondervond van toegevoegde zuren. Zoo deed zwavelzuur (in een conc. van 2 — 3 mol/L) de grenswaarde voor KCl ongeveer 40 maal zoo groot worden en HNO_3 bleef daar niet ver bij achter. Dit antagonistisch effect was met:

$$KCl + H_2SO_4 > KCl + HNO_3 > KCl + HCl > KCl + HBr.$$

Met zouten was de grenswaarde-verhooging voor KCl zeer veel minder en wel met: $KCl + LiCl > KCl + NH_4Cl$; terwijl KCl + NaCl vrijwel additief was. Hier had men dus een voorbeeld, dat er een antagonisme kon ontstaan ook wanneer de toegevoegde positieve ionen dezelfde valentie hadden.

In zijn dissertatie gaf ODÉN als oorzaak van het antagonisme: een beschermende werking door het nevenion van het toegevoegde electrolyt uitgeoefend, die alleen dan zich behoorlijk kan doen gelden, wanneer daarnaast aanwezig is een relatief weinig actief vlokkend tegengesteld geladen ion.

Naar hun flocculatie-vermogen gerangschikt, kreeg ODÉN de reeks: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Li^+ > H^+$. Daarbij was dan de grenswaarde voor CsCl = 9 m. mol/L, maar voor LiCl = 913 m. mol/L en voor HCl zelfs 6000 m. mol/L. De werkzaamheid der chloriden was grooter dan die van de nitraten en deze weer grooter dan die der sulfaten.

Toen nu FREUNDLICH en SCHOLZ [2]) in 1922 vonden, dat een zwavelsol, bereid volgens de methode van VON WEIMARN (d. w. z. door zwavel in alcohol op te lossen en een kleine hoeveelheid daarvan in water uit te gieten) geen antagonisme vertoonde, meenden zij zulks te moeten toeschrijven aan het karakter van het sol. De kolloide zwavel-oplossing van ODÉN was beslist hydrophiel. Volgens FREUNDLICH en SCHOLZ dankte het sol zijn peptisatie aan het pentathionzuur, $H_2S_5O_6$. Aangezien deze stof in zure oplossingen bijzonder bestendig is en het watergehalte van de deeltjes het beste gewaarborgd blijkt, wanneer er veel vrij pentathionzuur aanwezig kan zijn, zullen zuren de stabiliteit van het sol in het

---

1) SVEN ODÉN: „Der Kolloide Schwefel", Diss. Upsala, (1913), pag. 120 en 152. (Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis, Ser. 4, Vol. **3**, N. 4).

2) H. FREUNDLICH en P. SCHOLZ: Kolloidchem. Beihefte **16**, 262, (1922). P. P. VON WEIMARN en B. W. MALYSCHEW: Kolloid-Z. **8**, 214, (1911).

algemeen gunstig beïnvloeden. Alle stoffen, die den peptisator kunnen vernietigen of in zijn functie belemmeren, doen ook de hydratatie van dit sol verdwijnen. (Dit laatste is het geval met loog, omdat er dan thiosulfaat ontstaat).

Het sol volgens VON WEIMARN is daarentegen hydrophoob. Dit, en het niet aantreffen van antagonismen bij een goudsol, bracht FREUNDLICH op een dwaalspoor, door n.l. het antagonisme in hoofdzaak toe te schrijven aan de hydrophilie van het deeltje. Terecht wees WEISER [1]) in 1924 er dan ook op, dat deze opvatting niet juist was, door voorbeelden te noemen van hydrophiele solen, waarbij het hem toch niet gelukt was grenswaarde-verhooging te doen optreden. (Onlangs is bovendien NIERSTRASZ [2]) er wèl in geslaagd bij goudsolen een antagonisme te zien te krijgen met een mengsel van $Ba(NO_3)_2 + KJ$). De hydrophilie van het deeltje op zichzelf kan dus in het algemeen niet de oorzaak zijn, maar in bepaalde gevallen aanleiding geven tot complicaties.

Zoo speelt ook weer bij het zwavel-sol het valentie-verschil der toegevoegde positieve ionen een groote rol, want bij gebruik van de combinatie $CeCl_3 + Na_2SO_4$ steeg, volgens FREUNDLICH en SCHOLZ, de vlokgrens tot 150 maal de oorspronkelijke waarde voor het Ce^{+++}ion.

Door DORFMANN [3]) werden de proeven met een hydrophiel zwavel-sol (gemaakt volgens de methode van SELMI) herhaald en uitgebreid, ten einde den invloed van de valentie der positieve en negatieve ionen nader te leeren kennen.

De top van de vlokkingskromme steeg in de volgorde:

$$HCl + NaCl < HCl + MgCl_2 < HCl + AlCl_3.$$

Hier was er echter een eigenaardigheid met het mengsel:

$$HCl + Th(NO_3)_4,$$

waarbij deze valentie-regel niet opging en het antagonisme zelfs minder was dan bij de combinatie $HCl + NaCl$.

Dat het negatieve ion (in groote hoeveelheid) zeer zeker van be-

1) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **28**, 232, (1924).

2) C. A. NIERSTRASZ: „Onderzoekingen over solmengsels, antagonisme en sensibilisatie", Diss. Utrecht, (1933), pag. 14.

3) W. A. DORFMANN: Kolloid-Z. **46**, 186 en 198, (1928).

lang moest zijn voor het versterken van het antagonisme, bewezen zij door, in plaats van HCl, het H_2SO_4 als één der electrolyten te kiezen. Het effect steeg dan aanmerkelijk en het verschil was bij:

$$KCl < NaCl < MgCl_2 < AlCl_3 < Th(NO_3)_4.$$

Vooral bij de polyvalente positieve ionen was de invloed van het sulfaation zeer aanzienlijk; zoo steeg de grenswaarde voor $AlCl_3$ van het 18-voudige tot het 80-voudige en voor $Th(NO_3)_4$ van 1 tot het 1000-voudige.

Het gelukte DORFMANN niet dit sol door $AlCl_3$, maar wel door $Th(NO_3)_4$ om te laden. Daarbij werd het dan troebel en vermoedelijk minder hydrophiel. Zij slaagden er niet in met dit omgeladen sol antagonistische verschijnsels te doen optreden.

5 – HET Se-SOL:

KRUYT en VAN DER WILLIGEN [1]) hebben bij een seleen-sol, bereid volgens de werkwijze van KRUYT en VAN ARKEL [2]), antagonismen gekregen, waarvan het effect bij:

$$MgCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] < MgCl_2 + K_2SO_4,$$

terwijl ook met $K_3[Fe(CN)_6]$ verhooging van de grenswaarde voor $MgCl_2$ optrad.

Aangezien KRUYT en VAN ARKEL [3]) hadden bemerkt, dat KOH de kataphorese-snelheid der Se-deeltjes deed toenemen, werd door VAN DER WILLIGEN getracht een grenswaarde-verhooging met $MgCl_2 + KOH$ te krijgen. Dit gelukte niet, want er trad sensibilisatie op. Bij gebruik van $BaCl_2 + KOH$ daarentegen, was het antagonisme zeer groot (192%), terwijl het effect bij $K_4[Fe(CN)_6]$ veel kleiner was (122%). VAN DER WILLIGEN [4]) schreef deze sen-

1) H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN: Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 1244, (1925).

P. C. VAN DER WILLIGEN: „Lading en uitvlokking van suspensoiden", Diss. Utrecht, (1927), pag. 80.

2) H. R. KRUYT en A. E. VAN ARKEL: Rec. trav. chim. **39**, 656, (1920).

A. E. VAN ARKEL: „Uitvlokkingssnelheid van het seleensol", Diss., Utrecht, (1920).

3) H. R. KRUYT en A. E. VAN ARKEL: Rec. trav. chim. **40**, 170, (1921).

4) P. C. VAN DE WILLIGEN: „Lading en uitvlokking van suspensoiden", Diss. Utrecht, (1927), pag. 82 en 120.

sibilisatie toe aan het ontstaan van onoplosbare verbindingen uit het peptiseerende ion en het toegevoegde Mg^{++}ion (in den geest van ZSIGMONDY); bij het Ba^{++}ion zou dit dan niet het geval zijn. De grenswaarde voor een Se-sol, vrij van KOH, was echter merkwaardigerwijze met $MgCl_2$ iets hooger (3,0 m. mol.), dan met $BaCl_2$ (2,1 m. mol.). De oorzaak zal dus vermoedelijk samenhangen met de goede oplosbaarheid van het $Ba(OH)_2$, terwijl het $Mg(OH)_2$ als onoplosbaar neerslag zich afzet op de seleendeeltjes.

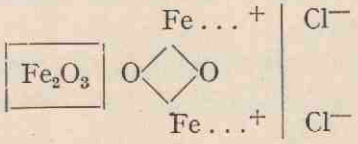
6 – DE SOLEN DER HYDROXYDEN:

a) Het Fe_2O_3-sol:

Experimenten over de grenswaarde-verhooging, veroorzaakt door vlokking met twee zouten, zijn er bij het ijzeroxyde-sol zeer veel gedaan. (Vroeger sprak men — en dat was bij deze solen meestal veel duidelijker — niet over „antagonisme").

Dat een zuur op een gedialyseerd ijzeroxyde-sol tweeërlei werking kan uitoefenen, een vlokkende en daarnaast een oplossende, was reeds aan GRAHAM [1]) bekend.

Zuren tasten de deeltjes aan en vormen in de oppervlakte daarvan een peptisator. In het geval, dat daarvoor HCl is gebruikt, kunnen we ons het positieve sol volgens het schema van ZSIGMONDY [2]) voorstellen als:



Ten gevolge van het vergrooten der hoeveelheid zuur, of hydrolyseerend zout, ontstaat er ook meer peptisator; het sol wordt dus opgeladen. Brengt men daarna in dit sol een „indifferent" electrolyt, dan zal er in het algemeen méér daarvan voor uitvlokking noodig zijn naarmate het sol tevoren beter was gepeptiseerd. In bijzondere gevallen, n.l. wanneer het negatieve ion van het electrolyt een onoplosbare verbinding levert met het potentiaal-be-

1) TH. GRAHAM: Ann. **121**, 70 en 71, (1862).

2) R. ZSIGMONDY: „Kolloidchemie", Leipzig, (1922), pag. 272. In den laatsten druk beschouwt hij in Band I, (1925), pag. 185, het binnenbelegsel als gewoon ferri-ion, doch in Band II, (1927), pag. 132, als $(FeO)^+$ ion.

palende ion, zal zelfs (tot op zekere hoogte) de grens-concentratie evenredig met de hoeveelheid peptisator toenemen.

Aldus werd door DUCLAUX [1]) gevonden, dat bij zijn Fe_2O_3-solen de vlokkingswaarde voor de negatieve ionen vrijwel gelijk-op steeg met het chloorgehalte van zijn solen. Voor het Cl^- en het NO_3^-ion was dit niet het geval. De grenswaarde voor deze beide ionen was ook ruim honderd maal zoo groot als voor SO_4^{--}. Hier trad dus blijkbaar de vlokking niet in ten gevolge van ontlading, maar zuiver door opdringing der tegenionen.

NEIDLE [2]) heeft de vlokgrens van een Fe_2O_3-sol nagegaan, dat wisselende hoeveelheden zoutzuur bevatte. Systematischer zijn FREUNDLICH en WOSNESSENSKY [3]) te werk gegaan. Allereerst slaagden zij er in, een ijzeroxyde-sol zeer zuiver te bereiden uit ijzercarbonyl (Goethiet-sol):

$$2\,Fe(CO)_5 + 3\,H_2O_2 = Fe_2O_3 + 10\,CO + 3\,H_2O.$$

Er ontstond ook koolzuur bij dit proces, doordat een deel van het CO werd geoxydeerd. Het opgeloste CO_2 was dus het eenige electrolyt, dat aanwezig kon zijn en waaraan de lading van de deeltjes moest worden toegeschreven. Door uitkoken kon men dezen peptisator grootendeels verdrijven, waarbij dan ook het sol uitvlokte, terwijl het daarna inleiden van koolzuurgas het vloksel opnieuw in sol-toestand bracht.

De peptisatie bleek ook mogelijk te zijn door gebruik te maken van zuren als HCl, HNO_3 pikrinezuur, of van hydrolyseerende zouten ($FeCl_3$ en $AlCl_3$).

Toevoeging van NaOH of KOH veroorzaakte in dit sol aanvankelijk uitvlokking, gevolgd door omlading tot een negatief sol (Tabel 2).

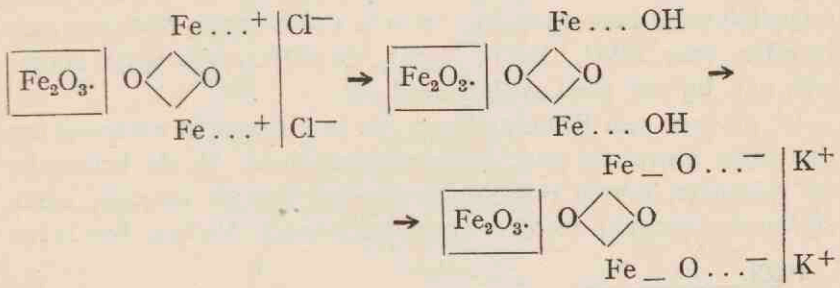
---

1) J. DUCLAUX: J. chim. phys. **5**, 29, (1907).
2) M. NEIDLE: J. Am. Chem. Soc. **39**, 2334, (1917).
3) H. FREUNDLICH en S. WOSNESSENSKY: Kolloid-Z. **33**, 222, (1923).

TABEL 2

KOH in m. mol/L		ζ in millivolt
0.		+ 39.
0.05		+ 36.
0.20		+ 28.
:	vlokking	:
:		:
0.60		— 5.3
1.20		— 5.3
:	sol	:
:		:
53.60	troebeling	—
80.41	volledige vlokking	—

Schematisch kan men dit als volgt voorstellen:



De grenswaarden voor een positief Fe_2O_3-sol, gemaakt volgens de carbonyl-methode, zijn aanzienlijk lager dan de waarden voor een sol uit $FeCl_3$ verkregen. De verhoudingen (voor de gewone electrolyten) vindt men in tabel 3.

TABEL 3

Electrolyt	γ_1 sol uit Fe $(CO)_5$	γ_2 sol uit $FeCl_3$	γ_2/γ_1
KCl	5,4	240.	44.
$\frac{1}{2}$ $MgCl_2$	5,6	250.	44,5
$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$	6,4	280.	44.
KJ	8,4	370.	44.

Er is dus een constante verhouding der grenswaarden (44). Neemt men $AlCl_3$, $FeCl_3$, of $La(NO_3)_3$, dan is deze vaste verhouding verdwenen. Gingen FREUNDLICH en WOSNESSENSKY nu zulk een

Fe_2O_3-sol, voorzien van toenemende hoeveelheden van één dezer zouten, telkens vlokken met KCl, dan trad er een antagonisme op. De aan het sol tegengesteld geladen ionen zijn hier (op één proef na) steeds dezelfde, n.l. Cl^-.

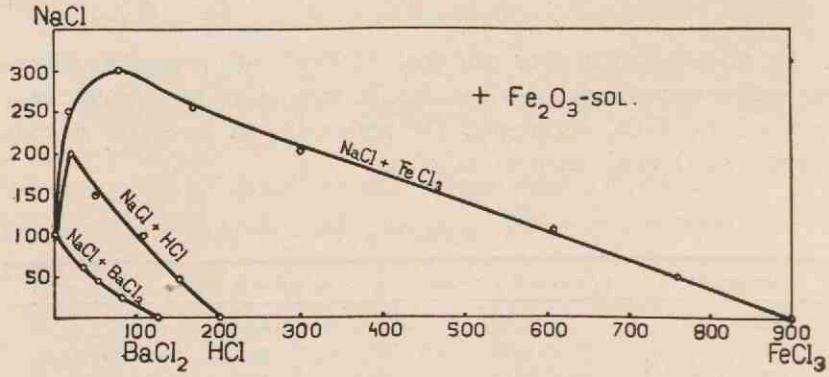
$$FeCl_3 > AlCl_3 > La(NO_3)_3.$$

De „peptisatie" door deze zouten tot stand gebracht, wordt vermoedelijk veroorzaakt door de hydrolyse daarvan. $FeCl_3$ peptiseert het best, omdat bij de andere zouten eerst voldoende HCl moet zijn ontstaan ter vorming van den peptisator uit het Fe_2O_3.

GHOSH en DHAR [1]) kregen met een positief ijzeroxyde-sol, dat gevlokt werd door $K_2SO_4 + Al(NO_3)_3$, een aanzienlijke toeneming der oorspronkelijke grenswaarde voor het K_2SO_4.

SEN, GANGULY en DHAR [2]) vonden, dat de grenswaarde bij een ongedialyseerd ijzeroxyde-sol, hetwelk dus nog vrij veel zoutzuur bevatte, voor KNO_3, $BaCl_2$, $MgSO_4$, en $CdSO_4$ belangrijk hooger was dan bij een goed gedialyseerd sol.

De proeven van RABINERSON [3]) zijn in dit opzicht eveneens een duidelijke illustratie voor de noodzakelijkheid, bij de keuze der te gebruiken zouten rekening te houden met de reacties, welke zij kunnen aangaan met het oppervlak van de deeltjes. Zoo is het



Figuur 6

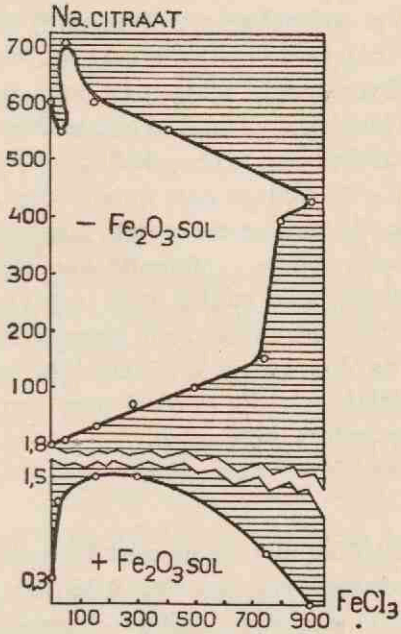
1) S. GHOSH en N. R. DHAR: J. Phys. Chem. **29**, 665, (1925).

2) K. C. SEN, P. B. GANGULY en N. R. DHAR: J. Phys. Chem. **28**, 320, (1924).

3) A. RABINERSON: Kolloid-Z. **42**, 50, (1927).

dan ook niet te verwonderen, dat hij bij het mengsel: $BaCl_2 + NaCl$ met dit positieve sol nagenoeg additiviteit kreeg, terwijl ook hier (fig. 6) het antagonisme van $NaCl + HCl$ minder was dan van $NaCl + FeCl_3$.

Interessant zijn de uitkomsten, verkregen met mengsels van natriumcitraat + ijzerchloride. Hier (fig. 7) was het antagonisme



Figuur 7

zeer sterk. Men vergelijke in verband hiermede de proeven van KOHEI HAKOZAKI [1]), die aantoonde hoe met toenemenden zuurgraad (lagere p_H) de totale Cl^--concentratie, noodig voor uitvlokking van zijn ijzeroxyde-sol, steeg. RABINERSON ging met de toevoeging van het basisch reagens (Na-citraat) zóó ver, dat de vlokkingszône werd gepasseerd en er een negatief ijzeroxyde-sol ontstond, waarvan nu de antagonistische vlokkingskromme juist naar de andere zijde was gekeerd.

---

1) KOHEI HAKOZAKI: Kolloid-Z. **39**, 317, (1926).

Ook FREUNDLICH en LINDAU [1]) constateerden een stijging der grenswaarde voor NaCl met toenemende waterstof-ionen-concentratie.

b) Het Cr_2O_3-sol:

Zooals reeds bij het zwavel-sol werd opgemerkt, zocht men oorspronkelijk de oorzaak van het optreden van antagonismen in de hydratatie van het gebruikte sol. WEISER [2]) heeft nu aan een Cr_2O_3-sol, bereid volgens de methode van NEIDLE [3]), getoond, dat ook bij sterk gehydrateerde solen geen antagonismen behoeven op te treden bij vlokking door middel van zouten met zeer uiteenloopende grenswaarden. Met KCl + K_2SO_4 ontstond sensibilisatie; evenzoo met KCl + K-oxalaat (iets minder dan additiviteit). Dat hier geen grenswaarde-verhooging optrad, mag wel geweten worden aan de daarvoor ongunstige combinatie van electrolyten. Indien men b.v. zuur reageerende stoffen had toegevoegd, zouden hier analoge verschijnsels te verwachten zijn geweest als bij het positieve ijzeroxyde-sol. Was WEISER tot een dergelijke keuze overgegaan, dan was vermoedelijk ook zijn oordeel over den invloed der hydrophilie toen nog anders uitgevallen.

c) Het Al_2O_3-sol:

Het is, in tegenstelling met de zoojuist behandelde proeven van WEISER, niet te verwonderen, dat SEN [4]) bij het Al_2O_3-sol met de combinaties: K_2SO_4 + azijnzuur, K_2SO_4 + benzoëzuur, en K_2SO_4 + propionzuur, wèl grenswaarde-verhooging vond. Het stabiliseerend vermogen was in zijn experimenten bij:

Benzoëzuur > propionzuur > azijnzuur.

d) Het thoriumoxyde-sol:

Op dezelfde wijze als bij de andere positieve metaaloxydesolen,

---

1) H. FREUNDLICH en G. LINDAU: Kolloid-Z. **44**, 198, (1928).
F. HAZEL en C. SORUM: J. Am. Chem. Soc. **53**, 49, (1931).
2) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **28**, 232, (1924).
3) M. NEIDLE: J. Am. Chem. Soc. **39**, 71, (1917).
4) KSHITISH CHANDRA SEN: J. Phys. Chem. **28**, 1032, (1924).

n.l. ten gevolge van een chemisme, ontstond bij de toevoeging van $HCl + K_2SO_4$, $HCl + KNO_3$, en $HCl + KCl$ aan een thoriumoxyde-sol antagonisme. DESAI [1]) schreef dit toe aan den invloed van het nevenion. Dat dit ion soms een grooten invloed kan hebben is waar, doch hier is dat zeker niet het geval in den zin, waarin DESAI het bedoelt.

Volgens ZSIGMONDY [2]) zou men deze indirecte peptisatie door het zoutzuur als volgt kunnen weergeven.

$$2\,ThO_2 + 2\,HCl \rightarrow \boxed{ThO_2.}\ Th \begin{matrix} \diagup\ + \\ =O \\ \diagdown\ + \end{matrix} \Bigg| \begin{matrix} Cl^- \\ \\ Cl^- \end{matrix} + H_2O.$$

Met de neutrale zouten: $KCl + KNO_3$ en $KCl + K_2SO_4$ trad geen antagonisme op. DESAI meende met $LiCl + BaCl_2$ een antagonisme gevonden te hebben, maar vergiste zich bij de beoordeeling van zijn proeven.

e) Het SnO_2-sol:

Bij het tinoxyde-sol kreeg WEISER [3]) met mengsels van $MgCl_2 + LiCl$ en $BaCl_2 + LiCl$ geen antagonisme, maar sensibilisatie. Het effect met het mengsel, dat Mg bevatte, was minder uitgesproken dan bij het Ba.

De ionen der alkali-metalen vormen geen onoplosbare stannaten. De vlokking door Ba^{++} is echter van een geheel ander —, n.l. het chemische type (vlokking door ontlading).

Er behoeft hier nauwlijks op gewezen te worden, dat het SnO_2-sol het klassieke voorbeeld is geweest, waarbij de afhankelijkheid der grenswaarde van de hoeveelheid peptisator werd aangetoond. Vormt het tegenion onoplosbare stannaten, dan bestaat er zelfs een evenredigheid tusschen de concentraties der beide electrolyten (ZSIGMONDY). Vroeger noemde men dit verschijnsel „stabilisatie", maar DESAI o.a. zou hier spreken van „antagonisme".

---

1) B. N. DESAI: Kolloidchem. Beihefte, **26**, 416, (1928).
2) R. ZSIGMONDY: „Kolloidchemie", Leipzig, (1927), Band II, pag. 128.
3) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **28**, 237, (1924).

7 – HET GLAS-SOL:

VAN DER WILLIGEN [1]) maakte solen van Thüringer glas en van Jena-glas-59-III (dezelfde glas-soorten, welke door hem bij de meting der stroomingspotentialen waren gebruikt). De concentratie van zijn solen was gering en kon niet worden verhoogd; bij indampen op een waterbad bevatten zij 0,2 tot 0,25 gram glas per liter. De afmetingen der deeltjes waren vrij groot, hetgeen van voordeel bleek te zijn bij het toepassen der kataphorese-bepaling volgens de microscopische methode.

Natuurlijk had de samenstelling van het glas een grooten invloed op het gedrag van het daaruit gemaakte sol. Bij „gewoon glas" was het sol nogal sterk alkalisch en er waren aanwijzingen, dat het bij de bereiding en na eenigen tijd staan koolzuur uit de lucht had opgenomen. Geheel anders was het met het sol van Jena-glas-59-III. Ten eerste werd dit glas minder aangetast en was ook de vloeistof niet of zeer weinig alkalisch ($p_H = 6,6$).

Voor de vlokkingsproeven gebruikte VAN DER WILLIGEN ongedialyseerde Jena-59-III-glas-solen. Gedialyseerde glas-solen verliezen zóó veel electrolyt, dat zij het karakter van een SiO_2-sol gaan aannemen.

De beoordeeling der uitvlokking bracht veel moeilijkheden mede. Bij flocculatie met het mengsel $NaCl + BaCl_2$ waren de grenswaarden nagenoeg additief. Daarentegen gaven $NaCl + NaOH$ een geringe en $BaCl_2 + NaOH$ een zeer sterke sensibilisatie. Met dit laatste mengsel leverde het sol een kataphorese-grafiek, die in overeenstemming was met het resultaat der uitvlok-proeven.

Werd uitsluitend NaOH in zeer kleine hoeveelheden aan een Jena-glas-sol toegevoegd, dan deed dit de kataphorese-snelheid toenemen. VAN DER WILLIGEN verklaarde dit als volgt: Het oppervlak van een gesuspendeerd stukje glas werd vermoedelijk gepeptiseerd door het SiO_3^{--}ion. De p_H van het zuivere sol was 6,6; het tegenion was dus in hoofdzaak H^+, naast een weinig Na^+ion. Door toevoegen van loog werd waarschijnlijk meer H^+ door Na^+ion vervangen. De vorming van Na_2SiO_3 zou dus bevorderd, en daarnaast de hydrolyse van dit zout teruggedrongen worden.

---

1) P. C. VAN DE WILLIGEN: „Lading en uitvlokking van suspensoiden", Diss. Utrecht, (1927), pag. 105.

$$2\,Na^{+} + SiO_3^{--} + H_2O \rightleftarrows SiO_2 + 2\,Na^{+} + 2\,OH^{-}.$$

De stabiliteit van het sol was daarmede gebaat, doordat de deeltjes werden opgeladen. Deze toestandsverbetering bleek echter betrekkelijk gering te zijn en nam ook niet toe bij iets grootere loogconcentratie.

Bij een glas-sol zal de etsing der deeltjes niet onbeperkt verder gaan, omdat de silicaten der aanwezige twee- en drie-waardige metalen onoplosbaar zijn, waardoor zij als een schil ten slotte een verdere aantasting beletten. De opmerking, welke VAN DER WILLIGEN in verband hiermede maakt over een samenhang tusschen peptisatie en deeltjes-grootte, moet op een misverstand berusten. Ook NIERSTRASZ spreekt er op pagina 17 van zijn dissertatie over. In een gegeven tinoxyde-sol zijn de deeltjes reeds gepreformeerd De peptisator vermag slechts de reeds aanwezige deeltjes uit een agglomeraat door oplading van elkaar te scheiden. Bij een soltoestand zal alleen in de uiterste gebieden van het bestaanstraject, *a*) verwerking van vaste stof tot suspensie en *b*) oplossen der deeltjes tot moleculen, van een belangrijke dispersiteitsverandering sprake kunnen zijn. Trouwens, ZSIGMONDY maakte bij de peptisatie van het tinzuur reeds de opmerking, dat de geringe hoeveelheden reagens, welke men als peptisator toevoegt, geen quantum stof van beteekenis kunnen omzetten. Pas wanneer men aan het einde van het sol-traject komt wordt dat anders; maar daar peptiseert men niet meer, doch daar wordt de materie chemisch opgelost. Dit laatste ziet men zeer duidelijk in de proeven met een SiO_2-sol van FREUNDLICH en COHN [1]).

Volgens SCHULZ [2]) is de samenstelling van twee soorten Jena-glas en van Pyrex-glas ongeveer zooals in nevenstaande tabel 4 is aangegeven.

---

1) H. FREUNDLICH en H. COHN: Kolloid-Z. **39**, 28, (1926).

2) H. SCHULZ: „Das Glas", München, (1923), pag. 78 en 104.

P. H. WALKER en F. W. SMITHER: Bur. Standards, Tech. Papers, **107**, (1918).

P. NICOLARDOT: Compt. rend. **163**, 355, (1916) en **169**, 335, (1919).

TABEL 4

	Jena-glas-59-III (buis)	*Jena-glas* (beker)	*Pyrex-glas* (beker)
SiO_2	71,9%	64,7%	80,5%
Na_2O	11,0	7,5	4,4
K_2O	—	0,37	0,2
CaO	—	0,63	0,29
MgO	—	0,21	0,06
ZnO	—	10,9	—
B_2O_3	12,0	10,9	11,8
Al_2O_3	5,0	4,2	2,0
Fe_2O_3	—	0,25	0,25
MnO	—	0,01	0,01
As_2O_5	—	0,14	0,70

Het door VAN DER WILLIGEN gebruikte Jena-glas-59-III behoort tot de z.g. tegen water bestendige glazen. De, door een contact gedurende 7 dagen, met water van 18° C uitwaschbare hoeveelheid Na_2O per 100 cm² bedraagt ongeveer 0,004 mgr.

Nu kon VAN DER WILLIGEN ook de sensibilisatie in het mengsel $NaOH + BaCl_2$ verklaren naast de additiviteit van $NaCl + BaCl_2$ In het laatste mengsel is er niet veel gelegenheid tot bijzondere reacties, want het geheele milieu blijft aan den zuren kant:

$$BaCl_2 + H_2SiO_3 = BaSiO_3 + 2\ HCl.$$

Is er echter loog aanwezig, dan vormt zich hier en daar Na_2SiO_3 dat zich met $BaCl_2$ omzet, waardoor zich op nog meer plaatsen van het deeltjes-oppervlak een onoplosbare laag vormt dan wanneer het $BaCl_2$ alleen aanwezig ware geweest:

$$2\ NaOH + BaCl_2 + H_2SiO_3 = BaSiO_3 + 2\ NaCl + 2\ H_2O.$$

Het toegevoegde alkali maakt het oppervlak dus reactiever.

Bij het glas herhaalt zich hetgeen wij reeds zagen bij de sulfidesolen, n.l. de ζ-verhooging door toevoeging van kleine hoeveelheden NaOH of een neutraal zout met monovalent kation. Wat betreft een Jena-glas-sol, vindt men daarvan een voorbeeld op pagina 111 der dissertatie van VAN DER WILLIGEN. Gezien de samenstelling van glas, is het niet geoorloofd daarvoor de adsorptie

van nevenionen buiten te sluiten. Bij een glas-suspensie is de voorgeschiedenis vrij eenvoudig: het oppervlak heeft slechts in contact gestaan met water. Dit neemt niet weg, dat de peptisatie-toestand altijd nog afhankelijk is van den ouderdom van het sol. Met de capillairen, gebruikt voor de bepaling der stroomingspotentialen, is het echter anders gesteld. Daar zijn de oppervlakken gewoonlijk opzettelijk gereinigd, dus veranderd. De voorgeschiedenis is hier vrij gecompliceerd. Des te treffender is dan ook de overeenkomst der figuren op pagina 35 in VAN DER WILLIGEN'S dissertatie voor de ζ — c krommen der capillairen van Jena-glas-59-III en van kwarts. Aan kwarts is onder de gegeven omstandigheden geen adsorptie van toegevoegde nevenionen mogelijk.

Wanneer de kwarts-capillair is schoongemaakt met b.v. sterk HNO_3 en daarna goed gewasschen, kan alleen H^+ het tegenion zijn. Doet men nu stroomingspotentiaal-bepalingen met stijgende hoeveelheden NaOH, dan wordt het H^+ weggenomen en Na^+ neemt de functie van tegenion over. Het Na_2SiO_3 vormt dan de dubbellaag en is oorzaak van de stijging van ζ. Bij het KCl valt er door een uitwisseling ook nog juist iets te winnen en stijgt ζ in het gebied der kleine concentraties door dezelfde oorzaken als bij de sulfide-solen. De dubbellaag wordt dus aanvankelijk iets ruimer.

Bij het Jena-glas komt dit ook weer voor den dag; wellicht ondersteund door de gelegenheid tot een geringe opname van nevenionen. Aan deze laatste omstandigheid is mogelijk de uiterst geringe stijging (bij zeer kleine concentraties) door het HBr in de figuur op pagina 95 in het proefschrift van JANSSEN te wijten.

Ook bij $BaBr_2$ (JANSSEN) en $BaCl_2$ (KRUYT) treedt een verhooging aan glas op. Het is jammer, dat juist met deze zouten niet naast de proeven met glas ook die met kwarts-capillairen zijn voortgezet, omdat bij het laatste materiaal geen adsorptie van nevenionen kan optreden.

8 – DE SOLEN VAN HARSACHTIGE STOFFEN:

Stoffen zooals mastix, dammar, gutte-gom, e.d. zijn van gecompliceerde samenstelling en bevatten een hoog gehalte aan harsesters, welke door water kunnen worden ontleed. Het groote organische „anion" van de daarbij gevormde harszuren is hier

waarschijnlijk het binnenbelegsel van de dubbellaag. Er ontstaat zoo een negatief geladen deeltje. Bij deze solen speelt het zuurgehalte van het milieu een groote rol. Door toevoegen van HCl zal aan het oppervlak het harszuur ontstaan, in alkalisch milieu het zout er van. Aangezien dit laatste beter in staat is een dubbellaag te vormen, zal de stabiliteit in media van toenemende alkaliniteit belangrijk grooter worden.

a) Het gutte-gom-sol:

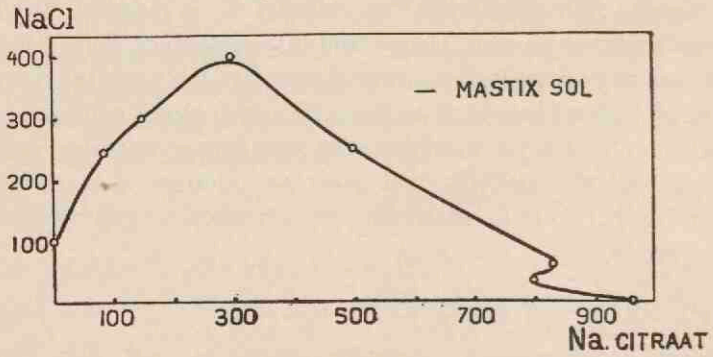
GHOSH en DHAR [1]) vonden dan ook, dat bij vlokking met de mengsels: $HCl + KCl$, $HNO_3 + KNO_3$, $HNO_3 + BaCl_2$, een aanzienlijke sensibilisatie optrad. Daarentegen gaf het mengsel: $CH_3COONa + KCl$ een duidelijk antagonisme. Er was veel meer KCl voor de uitvlokking met dit mengsel noodig, dan bij gebruik van KCl alleen.

b) Het dammar-hars-sol:

Wat GHOSH en DHAR opmerkten bij het gutte-gom-sol herhaalde zich bij hun proeven met de dammar-suspensie. Ook hier gaf een mengsel van $CH_3COONa + KNO_3$ een belangrijke grenswaardeverhooging.

c) Het mastix-sol:

RABINERSON [2]) vond bij uitvlokking van een mastix-sol (figuur 8)

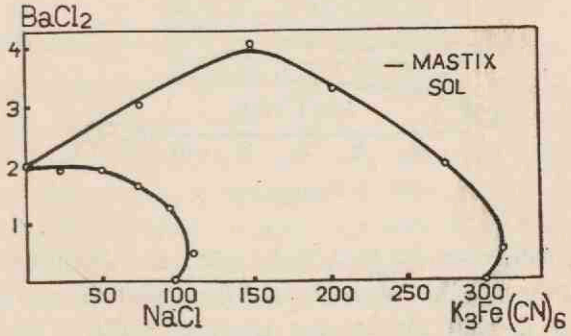


Figuur 8

1) S. GHOSH en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **39**, 354, (1926).
2) A. RABINERSON: Kolloid-Z. **42**, 50, (1927).

met de combinatie NaCl + Na-citraat antagonisme. Dit was dus weer in den trant van de proeven van GHOSH en DHAR. Men vergelijke deze resultaten met de waarnemingen van TARO TSUJI [1]), waaruit ook bij toenemende p_H een stijging van de grenswaarde voor NaCl bleek.

Werd door RABINERSON gebruik gemaakt van de combinatie $BaCl_2$ + NaCl, dan (figuur 9) was er slechts een gering antagonisme, hetgeen klopt met de bevindingen van GHOSH en DHAR [2]). Bij

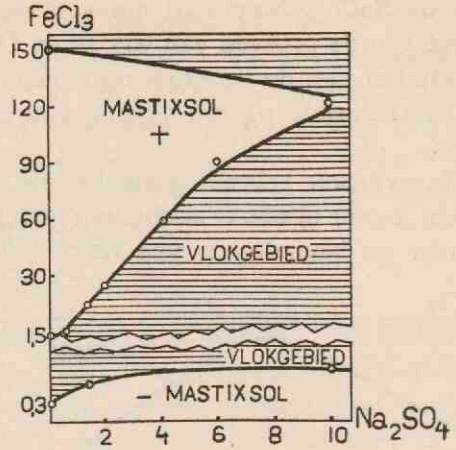


Figuur 9

het mengsel $BaCl_2$ + K_3 [Fe(CN)$_6$] was het daarentegen vrij groot. Aan het gebruik van K_3 [Fe(CN)$_6$] zijn evenwel bezwaren verbonden omdat dit zout aan ontleding onderhevig is en in alkalisch milieu een sterk oxydeerend middel is, waarbij het overgaat in K_4 [Fe(CN)$_6$]. Ook het K_4 [Fe(CN)$_6$] is in oplossing na eenigen tijd gedeeltelijk ontleed [3]).

Het interessantste was de grafiek (fig. 10), door RABINERSON opgesteld, als resultaat van uitvlok-proeven met mengsels van $FeCl_3$ + Na_2SO_4. Bij het negatieve mastix-sol trad daarmee een antagonisme op. De grenswaarde voor $FeCl_3$ werd door het Na_2SO_4 iets verhoogd. De afbeelding bereikte echter niet het traject nabij

1) TARO TSUJI: Kolloid-Z. **39**, 111, (1926).
L. MICHAELIS en N. HIRABAYASHI: Kolloid-Z. **30**, 209, (1922).
R. BENDER: Kolloid-Z. **14**, 255, (1914).
2) S. GHOSH en N. R. DHAR: J. Phys. Chem. **29**, 445, (1925).
3) F. P. TREADWELL: „Qualitative Analyse", Leipzig, (1919), pag. 319.
I. M. KOLTHOFF: Z. anorg. Chem. **110**, 147, (1920).
BAUR: Helv. Chim. Acta, **8**, 403, (1925).



Figuur 10

de grenswaarde voor Na_2SO_4, maar men zou kunnen aannemen dat de kromme voor het negatieve sol (hoewel minder bol) ongeveer zou moeten loopen als bij het mengsel $BaCl_2 + K_3 [Fe(CN)_6]$. In het gebied der hooge $FeCl_3$-concentraties vlokte het sol uit en werd daarna omgeladen tot een positief sol. De tegenionen werden nu het Cl^- en het SO_4^{--}, terwijl er een antagonisme bij dit positieve sol optrad. Later zal, bij eigen proeven met het AgJ-sol, op dit geval worden teruggekomen.

Indien men de omlading van het mastix-sol en van het Fe_2O_3-sol (eveneens door RABINERSON beschreven) met elkaar vergelijkt, ziet men dadelijk het verschil: Bij mastix een omlading door polyvalent ion, bij Fe_2O_3 door overgang van zuur naar alkalisch milieu.

9 – DE SOLEN DER FERROCYANIDEN:

Alleen de ferrocyaniden der alkaliën en alkalische aarden zijn in water oplosbaar; alle andere (ook die van de zeldzame aarden) zijn noch in water noch in koude verdunde zuren oplosbaar.

Negatief geladen deeltjes der ferrocyanide-solen worden dus gepeptiseerd door geel-bloedloogzout [1]). Het $[Fe(CN)_6]^{----}$ fungeert als het opladende ion. Na zorgvuldige dialyse kan slechts

1) KSHITISH CHANDRA SEN: J. Phys. Chem. **29**, 518, (1925).

aan de oppervlakte het H_4 [$Fe(CN)_6$] aanwezig zijn [1]). De gedialyseerde solen zullen in het algemeen ten opzichte van verdunde zuren een gevoeligheid aan den dag leggen, veroorzaakt door de terugdringing der dissociatie van dit ferrocyaanzuur.

In meer alkalisch milieu ontstaat uit de grondstof der deeltjes zèlf de peptisator.

Men moet er bij deze solen rekening mede houden, dat ook het cyanide-ion als peptiseerend ion kan fungeeren.

a) Het ferrocyaankoper-sol:

SEN [2]) bestudeerde het gedrag van een Cu_2 [$Fe(CN)_6$]-sol, waaraan mengsels van electrolyten waren toegevoegd. Bij de combinaties: $KCl + K_4$ [$Fe(CN)_6$] trad een sterk en bij $BaCl_2 + K_4$ [$Fe(CN)_6$] een gering antagonisme op. SEN beschouwde de oorzaak hiervan als volkomen vergelijkbaar met de werking van $KCl + BaCl_2$ in de proeven van WEISER met As_2S_3-solen. Als steun voerde hij dan nog wel het werk van DUCLAUX [3]) aan, waaruit gebleken was, dat het $[Fe(CN)_6]^{----}$ ion door het ferrocyaankoper zoo sterk werd geadsorbeerd. Men bedenke echter, dat men hier met een zuivere peptisatie en oplading te doen heeft. Een en ander bracht SEN tot de verkeerde conclusie: de antagonismen in het algemeen, uitsluitend veroorzaakt te achten door het aan het deeltje gelijkzinnig geladen ion. Zijn aanval op het standpunt van WEISER was dus gebaseerd op te eenzijdig gekozen materiaal, want uit alles blijkt, dat zoowel tegenion als nevenion van invloed zijn op het ontstaan van antagonisme en sensibilisatie.

Terecht merkte WEISER [4]) op, dat SEN's vlokkingslijn voor KCl geheel anders liep (spits) dan voor $BaCl_2$. Tevens onderzocht WEISER voor dit sol het gedrag met de mengsel $BaCl_2 + KCl$, en $CuCl_2 + KCl$, welke vrijwel additiviteit te zien gaven. Hij toonde dus aan, dat door de sterke adsorptie van het ferrocyanide-

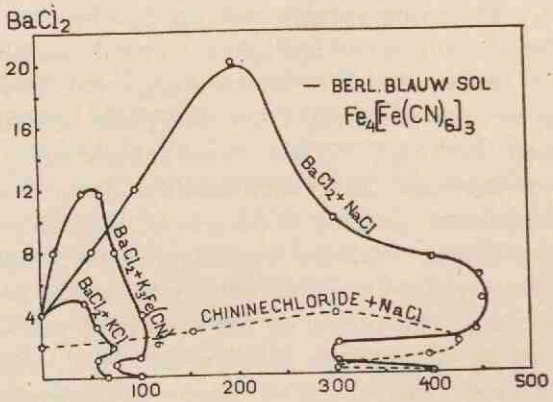
1) S. GHOSH, A. K. BHATTACHARYA en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **38**, 141, (1926).
H. FRANKERT en J. A. WILKINSON: J. Phys. Chem. **28**, 651, (1924).
2) KSHITISCH CHANDRA SEN: J. Phys. Chem. **29**, 534, (1925).
3) J. DUCLAUX: J. chim. phys. **7**, 405—446, (1909).
4) H. B. WEISER: J. Phys. Chem. **30**, 29, (1926).
H. B. WEISER: Coll. Symp. Mon. **4**, 366, (1926).

ion het verschijnsel teweeg werd gebracht en dit ion dus niet direct vergelijkbaar was met het Cl^-.

b) Het Pruisisch-blauw-sol:

GHOSH en DHAR [1]) constateerden bij vlokking met $KCl + BaCl_2$ een uitgesproken antagonisme, maar met $Al(NO_3)_3 + BaCl_2$ was de grenswaarde-verhooging voor het Al^{+++} niet groot, terwijl er bij $BaCl_2 + MgCl_2$ nauwlijks iets van een stijging voor Ba^{++} viel te bemerken.

Een mengsel van $HCl + KCl$ of $HNO_3 + KNO_3$ gaf een sterke sensibilisatie, terwijl $KCl + KNO_3$ vrijwel additief werkte. Ten opzichte van mengsels, welke een zuur en een normaal zout bevatten, was er dus wel eenige overeenkomst met de sulfide-solen.



Figuur 11

Het heele stabiliteitsveld van dit sol voor twee electrolyten (figuur 11) werd door RABINERSON [2]) afgezocht. Daarbij bleek het antagonisme van

$$BaCl_2 + NaCl > BaCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] > BaCl_2 + KCl.$$

Opvallend was het groote verschil in werkzaamheid van het Na^+ en het K^+. Verder waren er zeer eigenaardige lussen in de buurt van de as der monovalente ionen, welke lussen in alle drie de

1) S. GHOSH en N. R. DHAR: J. Phys. Chem. **29**, 663, (1925).
S. GHOSH en N. R. DHAR: Kolloid-Z. **38**, 141, (1926).
2) A. RABINERSON: Kolloid-Z. **42**, 55, (1927).

krommen terugkwamen. De werking der zouten $KCl + K_3[Fe(CN)_6]$ was iets meer dan additief. Eigenaardig was, dat hier de lus wèl optrad aan de zijde van het $K_3[Fe(CN)_6]$, doch niet aan die van het KCl, terwijl in een mengsel $BaCl_2 + KCl$ de lus, hoewel minder diep, toch wel voor den dag kwam in de buurt van de grenswaarde voor het KCl. Het antagonisme bleek bij $CaCl_2 + NaCl$ sterker te zijn dan bij $MgCl_2 + NaCl$. Merkwaardigerwijze vond RABINERSON bij gebruik van grootere ionen een vermindering van het effect. De combinatie: chininechloride + NaCl vertoonde pas een grenswaarde-verhooging voor het organische ion in de omgeving der vlokgrens voor het NaCl. In mengsels van $[Co(NH_3)_6]Cl_3 + NaCl$ werkten de zouten additief.

10 – DE EMULSIES:

De verdunde emulsies van een „olie" in water hebben, (in tegenstelling met de zeer olierijke emulsies) wat hun bestendigheidsvoorwaarden betreft eenige overeenkomst met de suspensies van vaste stoffen.

Het is van ouds bekend, dat allerlei oliën van plantaardigen en dierlijken oorsprong in alkalisch reageerende oplossingen een emulsie van olie in water kunnen vormen. DONNAN [1]) toonde aan, dat de daarbij gevormde alkali-zeepen de stabilisatoren van de olie-druppeltjes waren. De emulgator is in zoo'n geval eenigszins vergelijkbaar met den peptisator der suspensoiden. Ook hier kan men dien stabilisator onwerkzaam maken, b.v. door toevoeging van zouten der aardalkaliën of der zware metalen aan een emulgeerende zeep (in het algemeen aan een stof die een carboxylgroep bevat).

Men bedenke evenwel, dat de emulgator (als verlager der grensvlakspanning) de vorming van een groot aantal zeer kleine oliedruppeltjes mogelijk maakt; m. a. w. de emulgator treedt als „bevochtiger" van de gedispergeerde vloeistof op. Naast het gedrag der ionogene plekken speelt steeds (zelfs bij verdunde emulsies) de verandering der grensvlakspanning een rol. Door ELLIS [2]) is

1) F. G. DONNAN: Z. physik. Chem. **31**, 42, (1899).
2) R. ELLIS: Z. physik. Chem. **78**, 321, (1911).
R. ELLIS: Z. physik. Chem. **80**, 597, (1912).
R. ELLIS: Z. physik. Chem. **89**, 145, (1915).

aangetoond, dat deze laatste factor bij het toevoegen van kleine hoeveelheden electrolyt van geen belang is, doch de verminderde bestendigheid gepaard gaat aan een afname der kataphoretische snelheid der druppels. Vooral uit de proeven van POWIS [1]) blijkt deze samenhang.

VAN DER MINNE [2]) vergeleek emulsies van tetraline, bereid mèt en zonder palmitinezuur, met elkaar en kwam tot de conclusie, dat de vermindering der kataphoretische snelheid (door toevoeging van electrolyten veroorzaakt) bij beide op gelijksoortige wijze verloopt en het palmitinezuur geen invloed heeft op deze snelheid.

Helaas zijn er geen proeven gedaan met verdunde emulsies, (bereid met zeer geringe, constante hoeveelheden emulgator) waaraan mengsels van indifferente electrolyten werden toegevoegd.

Emulsies, welke geen emulgator bevatten, zijn gewoonlijk zeer weinig stabiel. Juist met een dergelijk type emulsies (decaline in water) heeft HUIZING [3]) zijn kataphorese-proeven gedaan. Werd van deze kleine negatief geladen druppeltjes de potentiaal sterk verlaagd door $ThCl_4$ en vervolgens de kataphoretische snelheid gemeten na toevoeging van een tweede electrolyt, dan viel terstond de „stabiliseerende" werking van het Na_2SO_4 op. In HUIZING'S metingen-reeks bleef bij stijgende hoeveelheden van dit zout de snelheid onveranderd.

Wanneer de emulsie juist was „omgeladen" door $ThCl_4$ viel opnieuw de sterke werkzaamheid van het Na_2SO_4 op, want van zwak positief werd de electro-kinetische potentiaal weder negatief (behoudens fouten van de cuvet). De snelheid bereikte wederom een constante waarde in hetzelfde Na_2SO_4-concentratiegebied als bij de niet vooraf „omgeladen" emulsies.

Ook in het maximum voor $ThCl_4$ aan de positieve zijde oefende het natriumsulfaat een dergelijken invloed uit. Voorbij dit maximum was het gedrag van het natriumsulfaat niet meer zoo verschillend van dat der andere zouten.

Een merkwaardigheid trad op bij de lijn voor het K_4 $[Fe(CN)_6]$. HUIZING zag daarbij, hoe in de vloeistof, door vorming van onop-

1) F. POWIS: Z. physik. Chem. **89**, 91, 179, 186, (1915).

2) J. L. VAN DER MINNE: „Over emulsies", Diss., Utrecht, (1928), pag. 18.

3) J. J. HUIZING: „Invloed v. electrol. en electrol.-mengsels op de kataphorese-snelheid", Diss. Utrecht, (1928), pag. 31.

losbaar Th $[Fe(CN)_6]$, een troebeling ontstond en dus het eigenaardig verloop der lijn voor het bloedloogzout in deze proeven grootendeels een afspiegeling moest zijn van een onttrekking van Th^{++++}ion aan de vloeistof, waardoor de emulsie stabieler werd.

In mengsels, waarin een alkalisch reageerende stof aanwezig was, b.v. $Na_2CO_3 + NaCl$, bleek bij stijgende electrolyt-concentraties de kataphoretische snelheid minder sterk af te nemen dan wanneer er uitsluitend NaCl was toegevoegd. Er was dus een merkbare stabilisatie door het Na_2CO_3 veroorzaakt. De kromme, met het natriumcarbonaat alleen verkregen, vertoonde eveneens een maximum.

b) Verklaring der uit de literatuur bekende gevallen.

Het antagonisme, zooals dit optrad in de hier uit de literatuur verzamelde proeven, is voor een zeer groot gedeelte te verklaren door een verandering in de primaire stabiliteit (peptisatie-toestand) en door chemische reacties. Daarbij kan voor de overzichtelijkheid een onderscheid worden gemaakt in: 1e verschijnselen, welke zich afspelen aan het oppervlak der gedispergeerde deeltjes en: 2e processen, verloopend in het dispersiemiddel. Een scherpe scheiding kan niet getrokken worden, omdat veranderingen in het milieu hun invloed doen gelden op het gedrag van de deeltjes.

1 – Wat betreft hetgeen zich voltrekt aan de oppervlakte van de gedispergeerde stof, vragen het eerst de z.g. *peptisatie-antagonismen* de aandacht. Bij de beschrijving der verschillende in de literatuur gevonden gevallen, is terloops de oorzaak reeds genoemd.

Het potentiaal-bepalend ion wordt door de materie der deeltjes sterk geadsorbeerd. Tot op zekere hoogte doet een stijging van de peptisator-concentratie het aantal actieve ladingsplekken toenemen: het deeltje wordt opgeladen en dus zal de potentiaal stijgen. Dit manifesteert zich als een grootere kataphoretische snelheid. Uitgaande van de opvatting, dat de uitvlokking pas optreedt wanneer een bepaalde critische potentiaal is bereikt, zal het duidelijk zijn, dat voor het verkrijgen daarvan een grootere hoeveelheid indifferent electrolyt noodzakelijk is.

Door het toevoegen van een electrolyt kan de peptisatie-toestand *indirect* zeer ingrijpend worden veranderd. Ten eerste kan, als

gevolg van een chemische reactie met de gedispergeerde stof, de peptisator voor het sol in beduidende hoeveelheden worden gevormd. Het is dan niet te verwonderen, dat tot op zekere hoogte de deeltjeslading zal stijgen en dan neemt dus ook de potentiaal toe. Dat ook hier een grootere hoeveelheid uitvlokkend electrolyt noodzakelijk zal zijn, om de critische potentiaal te bereiken, is duidelijk.

In gevallen, waar de peptisator gedeeltelijk wordt vernietigd, of door het ontstaan van onoplosbare stoffen de dubbellaag verstoord raakt, zal daarentegen de lading dalen. Daaruit volgt, dat nu een geringere hoeveelheid indifferent electrolyt het potentiaalverlagende werk kan doen, zoodat er een sensibilisatie voor den dag komt.

Een merkwaardig voorbeeld ter illustratie van deze opvattingen is wellicht het goudsol. Zoo vestigde VAN DER WILLIGEN [1]) er de aandacht op, dat wanneer men de dubbellaag van een gouddeeltje zou beschouwen te zijn opgebouwd uit auraten, KOAuO, er met Ba^{++} onoplosbaar bariumauraat zou kunnen ontstaan. VAN DER WILLIGEN's proeven werden later bevestigd door NIERSTRASZ [2]), die bij vlokking van een goudsol met de combinaties: $Ba(NO_3)_2 + KCl$, en $Ba(NO_3)_2 + KNO_3$ sensibilisatie vond. Bovendien was het VAN DER WILLIGEN opgevallen, dat die sensibilisatie sterk samenhing met de hoeveelheid loog, welke het sol bevatte. (Het goud-sol van NIERSTRASZ had een $p_H = 9{,}6 - 10{,}0$).

Zooals reeds in het literatuuroverzicht is opgemerkt, was het vroeger nimmer gelukt bij goudsolen [3]) met zekerheid antagonismen te constateeren. VAN DER WILLIGEN kon niet voldoende duidelijk vaststellen of de bloedloogzouten in combinatie met $MgCl_2$ hier een antagonisme opleverden. Hij vermoedde van wel, doch de eigenaardige kleur bemoeilijkte het bepalen van de grenswaarde zeer.

Een merkwaardig geval van antagonisme (figuur 12) vond

---

1) P. C. VAN DER WILLIGEN: „Lading en uitvlokking van suspensoiden", Diss. Utrecht, (1927), pag. 104 en 122.

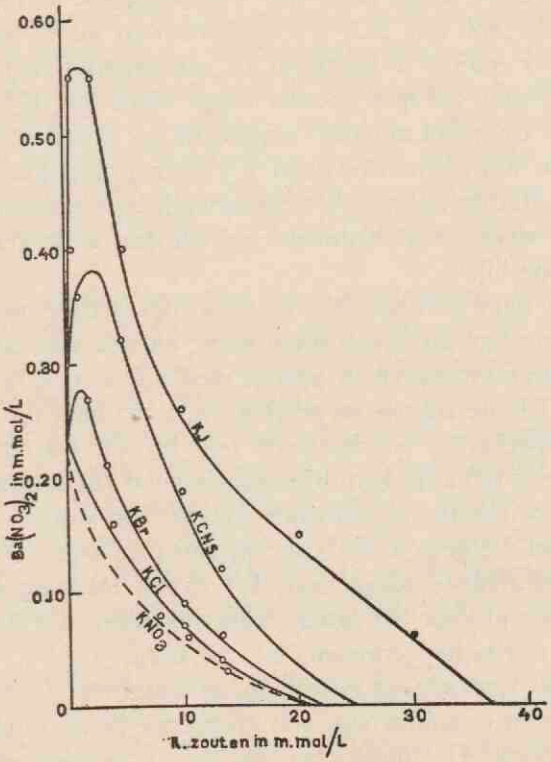
2) C. A. NIERSTRASZ: „Onderzoekingen over sol-mengsels, antagonisme en sensibilisatie", Diss. Utrecht, (1923), pag. 14.

3) H. FREUNDLICH en P. SCHOLZ: Kolloidchem. Beihefte **16**, 262, (1922).

NIERSTRASZ [1]), wanneer hij goudsolen vlokte met de mengsels:

$Ba(NO_3)_2 + KJ$, $Ba(NO_3)_2 + KBr$, en $Ba(NO_3)_2 + KCNS$.

Wanneer voorloopig het rhodanide buiten beschouwing wordt gelaten, valt allereerst de uitzonderingspositie van het jodide sterk op. Het antagonistisch effect trad reeds aan den dag bij toevoegen van zeer kleine hoeveelheden joodkalium. De werking van het KJ



Figuur 12

op de deeltjes van dit goudsol was dus vermoedelijk heel anders dan die van een gewoon electrolyt met monovalent vlokkend ion.

De dubbellaag is waarschijnlijk opgebouwd uit verbindingen, waarin het goud driewaardig is. Deze zullen echter in de boven-

1) C. A. NIERSTRASZ: „Onderzoekingen over sol-mengsels, antagonisme en sensibilisatie", Diss. Utrecht, (1933), pag. 14.

genoemde antagonisme-proeven reageeren met het toegevoegde KJ, omdat zij oxydeerend werken [1]):

$$NaAuCl_4 + 3\,KJ = NaCl + 3\,KCl + \mathbf{AuJ} + J_2.$$

Bij deze oxydatie van het KJ zal onoplosbaar goudjoduur, AuJ, ontstaan en jodium vrijkomen. Dit onoplosbare zout zal zich op de oorspronkelijke ionogene plaatsen aan het gouddeeltje afzetten. Langzamerhand krijgt men dus waarschijnlijk te doen met een geheel ander sol, dat zich ten opzichte van het toegevoegde KJ min of meer schijnt te gedragen als een negatief AgJ-sol. Zoo zal dit „goudjoduur-sol met gouden kern" door het KJ worden gepeptiseerd. Er treedt nog een complicatie op, doordat het gevormde AuJ in een vrij kleine overmaat KJ reeds oplost (onder complexvorming). Het deeltje wordt vermoedelijk bij toenemende hoeveelheden KJ weer „schoongewasschen" en dan is de stabiliseerende werking voorbij.

PAULI [2]) nam eveneens het eigenaardige gedrag van KJ-oplossingen in contact met goud-solen waar; en wel naar aanleiding van zijn verstuivingsproeven in allerlei media (o.a. ook in oplossingen van KJ). Uit de reactie-vergelijkingen, door hem uit enkele leerboeken aangehaald, concludeerde ook hij tot een ontstaan van AuJ, dus een reductie van driewaardig goud tot eenwaardig goud. Het bij deze reactie vrijkomende jodium kon worden aangetoond met zetmeel, hetgeen aan PAULI bij zijn goudsolen zelfs voor zeer kleine concentraties toegevoegd KJ (0,025 tot 0,05 m. mol/liter) gelukte. De tijd voor het laten staan was alleen wat erg lang voor deze jodium-reactie genomen, n.l. 16 uren.

Het door NIERSTRASZ gevonden antagonisme dankte dus vermoedelijk zijn ontstaan aan een chemisme in de dubbellaag van het gouddeeltje. Het bleek dan ook, dat in proeven met congorubine-solen [3]), voorzien van mengsels, bevattende bariumnitraat en kaliumjodide, geen antagonisme voor den dag kwam maar een sensibilisaite. Het KJ werkte bij de congorubine-solen precies hetzelfde als het KCl bij het goudsol (in mengsels met $Ba(NO_3)_2$).

1) ALEX. SMITH: „Anorganische Chemie", Karlsruhe i/B., (1922), pag. 553.

2) W. PAULI: Kolloidchem. Beihefte **30**, 134, (1930).

3) C. A. NIERSTRASZ: „Onderzoekingen over sol-mengsels, antagonisme en sensibilisatie", Diss. Utrecht, (1933), pag. 15 en 16, tabel VI B.

Het kaliumbromide gaf in combinaties met bariumnitraat nauwlijks eenig antagonisme. Nu bestaat er wel een goudbromuur, maar deze verbinding is zeer onbestendig en er ontstaan weer gemakkelijk derivaten van het driewaardige goud. Goudbromuur is eveneens in een overmaat KBr oplosbaar. In de gegeven omstandigheden konden er dus vermoedelijk slechts sporen van deze stof zijn ontstaan, welke terstond weer zullen zijn verdwenen; vandaar waarschijnlijk het zeer geringe antagonisme.

Bij toevoegen van KCl aan goudsolen is er geen reductie in de dubbellaag mogelijk. In overeenstemming daarmede is de afwezigheid van een antagonistisch effect. Reeds eerder is vermeld, dat hier een sensibilisatie in combinaties met Ba^{++} geconstateerd werd.

AuCNS is eveneens onoplosbaar, zoodat hiermede tevens een reden is gegeven voor het optreden van antagonisme op een plaats, waar men in andere gevallen een sensibilisatie heeft gevonden.

Het standpunt, door zeer veel auteurs ingenomen, dat de opname van nevenion en tegenion door de gedispergeerde stof van invloed kan zijn op het al of niet optreden van antagonisme, werd reeds bij het arseensulfide-sol aangeroerd.

Wat betreft de tegenionen, kan er verwezen worden naar de, in het voorgaande meermaals genoemde, onderzoekingen van VERWEY en KRUYT. Zoolang er geen bijzondere gevallen (potentiaalbepalende ionen, zware metalen, chemische reacties, onoplosbare verbindingen, e.d.) worden beschouwd, zal de hoeveelheid opgenomen indifferent tegenion geen maat behoeven te zijn, voor de uitvlokking.

Met de nevenionen is het evenzoo gesteld. Men bedenke daarbij, dat bovendien het aan het deeltje gelijkzinnig geladen ion zeer ver naar de buitenkant van de diffuse dubbellaag is gelegen (tenzij het ion potentiaal-bepalend is, want dan treedt het bij voorkeur in de huid van het deeltje). Bij werkelijk indifferente nevenionen zal de invloed pas bij zeer groote hoeveelheden daarvan voor den dag komen. De processen, welke het uitvlokken met mengsels van electrolyten beheerschen, spelen zich ook vermoedelijk voor een groot gedeelte reeds in de allerbuitenste sferen van den diffusen ionenmantel af. Hierop zal na het experimenteel gedeelte worden teruggekomen.

2 – Overgaande naar het andere uiterste, de chemische reacties in het medium, kan als treffend voorbeeld worden genoemd: het geval door HUIZING [1]) beschreven en ook hiervóór bij de emulsies vermeld. Er ontstond daar n.l. een troebeling ten gevolge van de vorming van onoplosbaar $Th[Fe(CN)_6]$, waardoor Th^{++++}ion aan de oplossing werd onttrokken. De kataphorese-snelheid nam toe, doordat de deeltjes sterk werden „ontlast". Behalve, dat de toegevoegde ionen specifieke werkingen kunnen uitoefenen op de materie van het deeltje, kunnen zij dus ook onderling niet indifferent zijn en b.v. onoplosbare stoffen vormen. Ook in dit laatste geval zijn er overgangsposities. Er behoeft hier alleen op gewezen te worden, dat blijkens de ervaring, de kans op het ontstaan van onoplosbare verbindingen o.a. stijgt met de valentie der bijeengebrachte positieve en negatieve ionen. (Men denke aan de reeds eerder behandelde suspensies van Pruisisch blauw en van ferrocyaankoper). Twee heldere verdunde oplossingen, de eene van „Hexolzout", de andere van $K_4[Fe(CN)_6]$, in de lichtbaan van een projectie-booglamp gehouden, geven *elk* geen Tyndall-licht. Brengt men deze oplossingen bij elkaar, dan vertoont het *mengsel* wèl een Tyndall-effect. Voor het bloote oog lijkt de oplossing dan echter nog helder. Er is dus blijkbaar toch een zeer verdunde suspensie van een slecht oplosbare stof ontstaan. Bij grooter concentraties der twee electrolyten ontstaat een zichtbaar neerslag.

---

1) J. J. HUIZING: „Invloed v. electrol. en electrol.-mengsels op de kataphor. snelheid", Diss. Utrecht, (1928), pag. 43.

F. P. TREADWELL: „Qualitative Analyse," Leipzig, (1919), pag. 317.

III

PROEVEN MET MENGSELS VAN TWEE TOEGEVOEGDE ELECTROLYTEN

1 – De keuze van het te gebruiken sol.

Zooals uit het hiervoor gegeven résumé van proeven, gedaan over het antagonisme der electrolyten bij de vlokking met mengsels blijkt, is er vaak zeer weinig rekening gehouden met den aard van het gebruikte sol. Het gevolg was, dat de opgestelde verklaringen de oorzaken te ver zochten en zeer veel verschijnsels op veel eenvoudiger wijze zouden kunnen worden uitgelegd. In andere gevallen waren er zoo veel complicaties aanwezig, dat een behoorlijk overzicht van den toestand onmogelijk werd.

Wij hebben ons dan ook betreffende het sol, de volgende beperkingen opgelegd:

1) Het werken met hydrophiele solen is hier ongewenscht. De waterbinding wordt dan een de andere invloeden te zeer vertroebelende factor. Het gebruikte sol dient dus zoo weinig mogelijk gehydrateerd te zijn.

2) De suspensie moet uit grondstoffen gemaakt kunnen worden, welke zuiver te verkrijgen zijn. De materie der deeltjes behoort goed gedefinieerd en constant van samenstelling te zijn.

3) De toestand der dubbellaag van het sol zal voor deze proeven zoo goed mogelijk bekend en, gegeven een bepaalde bereidingswijze (en voorgeschiedenis), niet aan te sterke veranderingen onderhevig moeten zijn. De concentratie aan peptiseerend electrolyt zou b.v. niet gedurende den tijd, waarin men een reeks proeven doet, veranderingen mogen ondergaan.

Aan deze voorwaarden is b.v. bij alle kolloiden van plantaardigen of dierlijken oorsprong niet voldaan. De deeltjes der metaalhydroxyden dragen nog belangrijke hoeveelheden water en hebben

een onvoldoend bekende dubbellaag. Zoo is het ook gesteld met het zwavel-sol van ODÉN. Van het mastix-sol weten wij niet eens, waaruit het eigenlijk bestaat, terwijl men bij solen van het type als Berlijnsch-blauw de samenstelling niet genoeg constant schijnt te kunnen krijgen, nog daargelaten de gecompliceerde peptisatiemogelijkheden van dergelijke solen. Zelfs van het goud-sol weten wij niet met zekerheid, hoe de dubbellaag gebouwd is.

Ten slotte veranderen veel solen door bewaring en contact met de lucht van peptisatietoestand. Een voorbeeld daarvan zijn de sulfiden. Reeds in het literatuur-overzicht is er op gewezen, dat men vaak niet weet, wat men op een bepaald moment in handen heeft, hoeveel peptisator er aanwezig is, en in welke mate er „verontreiniging" door ontleding is ontstaan.

Om deze redenen leek ons een sol van zilverjodide het meest geschikt. In de laatste jaren is, vooral door het onderzoek van KRUYT en VAN DER WILLIGEN, VERWEY en KRUYT, JULIEN, en CYSOUW, onze kennis der eigenschappen van dit sol zeer toegenomen. Het is beter, van verschillende zijden het gedrag van één object te bestudeeren, dan voor ieder soort werk een nieuw sol te kiezen.

Hoewel ieder geladen deeltje min of meer aan zijn oppervlakte de omringende watermoleculen beïnvloedt en dus de ionen, die de buitenste laag van het kristalrooster vormen, aan hun naar de vloeistof gekeerde zijde eenigermate zijn gehydrateerd (doch heel wat minder, dan een vrij ion in een oplossing), behoort het AgJ zeker tot de hydrophobe kolloiden in den gebruikelijken zin.

Zilverjodide bestaat uit twee eenwaardige elementen en kan uit twee zuivere zouten worden bereid, welke zèlf weer uit monovalente ionen bestaan. Er is dus weinig gelegenheid tot het optreden van complicaties en wanneer het sol wordt gemaakt volgens bepaalde voorschriften zijn de resultaten practisch constant.

Men verkrijgt een AgJ-sol met negatief geladen deeltjes door een oplossing van zilvernitraat te gieten in een van kaliumjodide, waarbij geen aequivalente hoeveelheden zijn genomen, doch een kleine overmaat KJ aanwezig blijft [1]). Voor een sol met een gehalte van 0,01 mol. AgJ per liter (en 0,1 m. mol. KJ pept./L) giet men vlug 500 cc. $AgNO_3$ (titer = 0,01999) in 503 cc. KJ (titer =

1) A. LOTTERMOSER: Z. physik. Chem. **62**, 359, (1908).

0,02007). Een zeer snelle en innige vermenging der oplossingen is noodzakelijk.

Dadelijk na de bereiding van het sol, wordt dit gebracht in een electro-dialysator, voorzien van collodion-membranen. In de middelste dialysator-kamer, welke het sol bevat, is een roerder gemonteerd. Nadat de dialyse ongeveer 24 uur heeft geduurd, is de weerstand van de vloeistof in de middenkamer, door het verdwijnen van het ongewenschte nitraat, aanzienlijk toegenomen. Nu verwijdert men den roerder, doch handhaaft de spanning aan de electroden gedurende ongeveer twee uren. De zilverjodide-deeltjes, die tamelijk zwaar zijn, zakken dan tot op den bodem der kamer en er boven staat een zeer heldere vloeistof. Schakelt men nu den stroom uit, dan valt eenige oogenblikken later een gedeelte van het zeer geconcentreerde AgJ-sol, dat blijkbaar tegen één der membranen werd aangedrukt, plotseling als een lawine naar beneden. De vloeistof is dan weer melkachtig geworden, doch nadat de electroden eenigen tijd opnieuw onder spanning hebben gestaan is zij spoedig weer helder en al het geconcentreerde AgJ-sol ligt als een laag op den bodem van het middelste vat. Nu kan de heldere vloeistof voorzichtig afgeheveld („electro-decantatie") en deze door tweemaal gedestilleerd water vervangen worden. Daarna dialyseert men weer onder roeren en herhaalt de decantatie nog tweemaal. Gewoonlijk is na een totalen dialysetijd van ongeveer driemaal 24 uur het sol voldoende gezuiverd. Men hevelt het na goed omroeren uit de middelste kamer in een kolf en brengt de kolloide oplossing van AgJ, door toevoegen van tweemaal gedestilleerd water, weer tot het oorspronkelijk volume (1 liter). Het sol wordt goed omgeschud en in een donkere ruimte bewaard. Het specifiek geleidingsvermogen van dergelijke solen is dan $10^{-5} . \Omega^{-1}$.

2 – De keuze der toe te voegen electrolyten.

Bij de beschrijving der uit de literatuur verzamelde gevallen van antagonisme en sensibilisatie is er reeds op gewezen, dat vroeger niet altijd voldoende aandacht werd besteed aan de keuze der te gebruiken electrolyten. Het is onze bedoeling geweest, niet te zoeken naar gevallen van z.g. peptisatie-antagonismen. Daarvan is in het voorgaande gedeelte de verklaring gegeven. Bij gebruik van een AgJ-sol is hier dus bij de samenstelling der oplossingen

steeds vermeden te werken met: jodiden, bromiden, chloriden, cyaniden en rhodaniden. Verder is ook getracht geen stoffen toe te passen, welke aan het oppervlak van het deeltje aanleiding zouden kunnen geven tot het optreden van chemische reacties.

Het gaat dus om zuivere antagonismen van electrolyten, bestaande uit vreemde, t.o.v. het deeltje „indifferente" ionen.

3 – De resultaten der uitvlokkingsproeven.

In een reeks uitvlok-buizen (van Jena-glas) met platten bodem [1]) werd steeds eerst 2,5 cc. AgJ-sol gepipetteerd en daarna 2,5 cc. van de electrolyt-oplossing. Moest er met combinaties worden gewerkt, dan vermengden wij eerst de gekozen electrolyten in de juiste verhouding en voegden van deze samengestelde oplossing 2,5 cc. aan het sol toe. Op deze wijze werden de electrolyten den deeltjes tegelijk aangeboden. Men moet er dus rekening mee houden, dat het AgJ-gehalte van het mengsel steeds de helft is van dat van het oorspronkelijke sol. De „eind-concentratie" in het mengsel was dus: 0,005 mol. AgJ per liter. Ook de concentraties, welke hieronder voor de verschillende, bij de uitvlokking gebruikte electrolyten zullen worden opgegeven, zijn de „eind-concentraties in het mengsel".

Terstond na het bijvoegen van de electrolyt-oplossing werd de vloeistof in het buisje goed omgeschud en de serie in de donkere kamer weggezet. Na drie uur staan beoordeelden wij den graad van doorzichtigheid van het sol in de reeks buizen door, onder gelijke verlichtingscondities, een strook papier, bedrukt met een bepaald lettertype, achter de vlok-glaasjes te houden. Op deze manier kon, vooral bij zouten met polyvalente tegenionen, de grenswaarde gemakkelijk en goed reproduceerbaar worden vastgesteld.

Deze methode is weliswaar bewerklijker dan die, waarbij men de electrolyten na elkaar uit een buret laat toevloeien, doch juister, omdat bij de door ons gevolgde werkwijze de hoeveelheid gesuspendeerde stof constant is en er door de gelijktijdige en directe ver-

1) Al het glaswerk, waarmede het sol en de electrolyt-oplossingen in contact moesten komen, was gemaakt van Jena-glas, dat met warm chroomzuur (d. w. z. een verzadigde oplossing van natriumbichromaat, waaraan een gelijk volume geconcentreerd zwavelzuur was toegevoegd) gereinigd en op de gebruikelijke wijze gestoomd werd.

menging met de reagentia (zonder tusschen-trappen) geen gelegenheid wordt gegeven tot het insluipen van een „gewenningseffect".

De ervaring leerde, dat er eenig verschil in uiterlijk is tusschen de vlokking door b.v. een stof als Li_2SO_4 en een als $Al_2(SO_4)_3$. In het eerste geval zal de boven het vloksel staande vloeistof, ook wanneer de grenswaarde is overschreden, nooit geheel helder worden, terwijl bij het aluminiumzout dit wèl gebeurt. Met lithiumsulfaat was het verschijnsel zeer uitgesproken; met andere zouten van monovalente metalen trad het, hoewel in veel mindere mate, ook op.

Gewoonlijk werd eerst de grenswaarde voor ieder zout afzonderlijk bepaald. Soms was dat niet mogelijk doordat een der electrolyten te weinig oplosbaar was. Het opstellen van een volledige vlokkingskromme was dan uitgesloten en er kon in zoo'n geval slechts worden nagegaan, of het weinig oplosbare zout in de kleine concentraties wellicht in staat kon zijn de grenswaarde voor het andere electrolyt te verhoogen. Later zal hierop worden teruggekomen.

Ten einde een volledige vlokkingskromme te kunnen verkrijgen, moest systematisch het veld der combinaties door middel van een samenstel van proefreeksen worden afgezocht.

De hier gegeven volgorde der proeven is niet in alle opzichten gelijk aan die, waarin wij de experimenten hebben uitgevoerd. Ter wille van de overzichtelijkheid is het materiaal eenigszins anders gerangschikt.

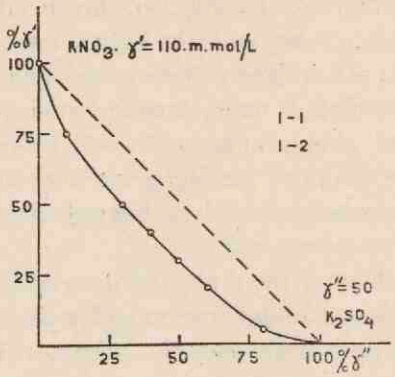
Uit de proeven van onze voorgangers is gebleken, dat zoowel het tegenion als het nevenion van invloed kunnen zijn op het type van de vlokkingskromme. Slechts door systematisch verschillende electrolyten te combineeren en met deze mengsels vlokkingsproeven te doen, kan men de oorzaken voor het optreden van bepaalde krommen vaststellen.

1 – De valentie der tegenionen is gelijk:

a) De electrolyten verschillen alleen in nevenion en de tegenionen zijn gelijk:

Een voorbeeld hiervan is (figuur 13) de combinatie: KNO_3 +

K_2SO_4. Hoewel er in een mengsel moeilijk gesproken kan worden van een „grenswaarde voor een der zouten", zullen wij toch de



Figuur 13

concentraties (welke in dit geval fracties van de oorspronkelijke individueele grenswaarden zijn) gemakshalve aanduiden met γ' en γ''. In nevenstaande tabel 5 zijn de concentraties der electrolyten uitgedrukt in m. molen per liter na menging met het sol (z.g. „eind-concentratie"). Bij vlokking met een mengsel van een (1 — 1)- en een (1 — 2)-waardig zout trad er dus geen antagonisme, doch een geringe sensibilisatie op. Het verschil in valentie der nevenionen alleen is hier niet in staat een grenswaarde-verhooging te veroorzaken.

TABEL 5

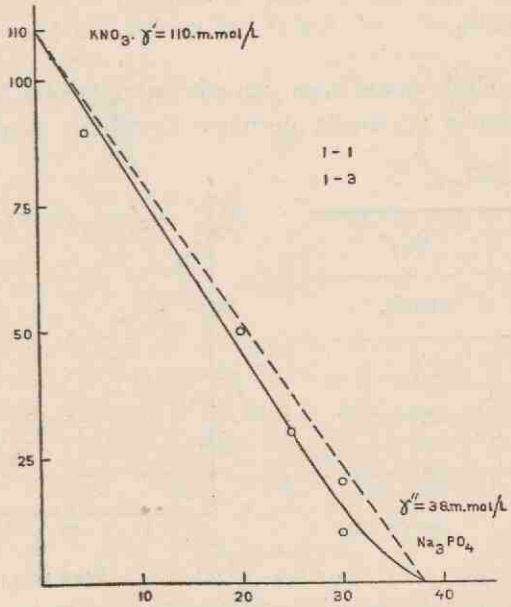
γ' m. mol/L	γ'' m. mol/L
KNO_3 +	K_2SO_4
110	0
75	5
50	15
40	20
30	25
20	30
5	40
0	50

TABEL 6

γ' m. mol/L	γ'' m. mol/L
KNO_3 +	Na_3PO_4
110	0
90	5
50	20
30	25
20	30
10	30
0	38

b) De toegevoegde electrolyten verschillen zoowel in nevenion als in tegenion, doch de valentie der tegenionen is gelijk:

Bij mengsels (figuur 14) van $KNO_3 + Na_3PO_4$, dus een (1 — 1)- met een (1 — 3)-waardig electrolyt, was de uitvlokkende werking



Figuur 14

practisch additief. Hoewel het verschil in valentie der beide nevenionen hier grooter is dan in het vorige voorbeeld, is dit valentie-verschil op zichzelf blijkbaar niet in staat een antagonisme te veroorzaken. De twee zouten schijnen elkaar hier volkomen te kunnen vervangen (Tabel 6).

2 – De valentie der tegenionen is verschillend:

a) Het valentie-verschil is niet groot en de grenswaarden der gebruikte electrolyten zijn laag, doordat de tegenionen beide meerwaardig zijn.

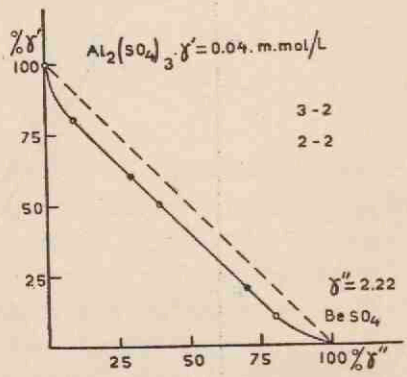
Hieronder volgen enkele voorbeelden:

1e	$Al(NO_3)_3$,	$\gamma' = 0{,}055$	m. mol./L	(3 — 1).
	$Be(NO_3)_2$,	$\gamma'' = 1{,}75$	m. mol./L	(2 — 1).
2e	$Al(NO_3)_3$,	$\gamma' = 0{,}055$	m. mol./L	(3 — 1).
	$Ba(NO_3)_2$,	$\gamma'' = 2{,}10$	m. mol./L	(2 — 1).
3e	$Al_2(SO_4)_3$,	$\gamma' = 0{,}04$	m. mol./L	(3 — 2).
	$BeSO_4$,	$\gamma'' = 2{,}22$	m. mol./L	(2 — 2).

Deze drie stelsels gaven geen van alle antagonisme. Van de derde combinatie (figuur 15) wordt hiernaast de tabel 7 gegeven; daaruit

TABEL 7

% γ'	% γ''
$Al_2(SO_4)_3$ +	$BeSO_4$
100 (0,04).	0
80	10
60	30
50	40
20	70
10	80
0	100 (2,22).



Figuur 15

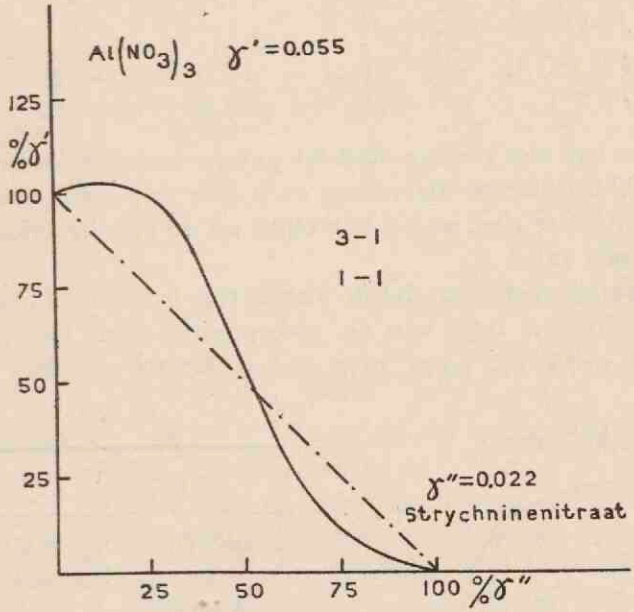
kan men zien, dat wij hier met een geval van additiviteit te doen hebben. Uit deze voorbeelden mag worden besloten, dat wanneer het valentie-verschil der tegenionen niet groot is en de grenswaarden voor beide zouten laag zijn, ongeacht de aanwezige nevenionen, er nog geen condities zijn verkregen voor het ontstaan van antagonismen.

b) *Het verschil in valentie der tegenionen is groot, doch het monovalente ion heeft een dusdanig sterk vlokkend vermogen, dat zijn grenswaarde zeer laag is.*

Een voorbeeld hiervan is:

$Al(NO_3)_3$, $\gamma' = 0{,}055$ m. mol./L (3 — 1).
$(C_{21}H_{23}N_2O_2)\,NO_3$, $\gamma'' = 0{,}022$ m. mol./L (1 — 1).
(Strychnine-nitraat)

Men zou kunnen zeggen, dat in de lage concentraties van strychnine-nitraat (figuur 16) de werking der zouten „super-additief" is,



Figuur 16

want er is nauwlijks een grenswaarde-verhooging voor het $Al(NO_3)_3$. In de omgeving van de grenswaarde voor het strychnine-nitraat treedt een lichte sensibilisatie op. Waaraan deze moet worden toegeschreven, is niet duidelijk. Wel is opmerkelijk, dat wanneer men de getallen door FREUNDLICH en PAPE [1]) gevonden aan As_2S_3-sol voor de combinatie: KNO_3 + strychnine-nitraat grafisch uitzet, men een vlokkingskromme krijgt, welke iets vlakker is, maar toch in groote trekken op dezelfde wijze verloopt als de hier door ons bepaalde lijn.

Op pagina 11 van dit proefschrift werd reeds vermeld, dat wij bij AgJ met strychnine-nitraat een „onregelmatige reeks" konden doen optreden. De vlokkingsproeven met het boven genoemde mengsel zijn buiten het omladingsgebied gehouden.

---

1) H. FREUNDLICH en H. PAPE: Z. physik. Chem. **86**, 462, (1914).

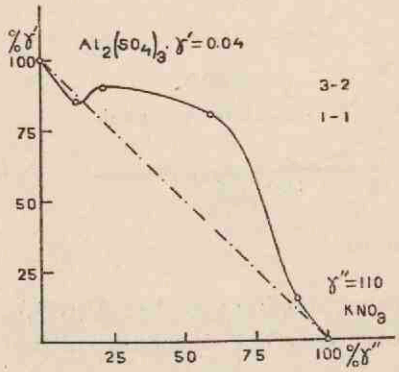
c) *Het valentie-verschil der tegenionen is vrij groot (als onder b), maar het zout met het monovalente tegenion geeft een normale (hooge) grenswaarde en levert een monovalent nevenion.*

Een voorbeeld daarvan is:

$$\begin{cases} Al_2(SO_4)_3, & \gamma' = 0{,}04 \text{ m. mol./L} \quad (3-2). \\ KNO_3, & \gamma'' = 110 \text{ m. mol./L} \quad (1-1). \end{cases}$$

Ook hier kan niet van een duidelijk antagonisme worden gesproken. De vlokkingsgrafiek (figuur 17) geeft hier een geval van „super-additiviteit" te zien, zooals ook blijkt uit de getallenreeks van onderstaande tabel 8.

De grafiek geeft aan, dat de uitbochting in de vlokkingskromme ligt bij 80% à 90% van de grenswaarde voor het $Al_2(SO_4)_3$; dus bij 0,064 tot 0,072 m.gr.-atoom Al^{+++} per liter.



Figuur 17

TABEL 8

% γ'	% γ''
$Al_2(SO_4)_3$ +	KNO_3
100 (0,04).	0
85	12,5
90	22
80	60
15	90
0	100 (110).

Een nog merkwaardiger kromme levert de combinatie:

$$\begin{cases} Al(NO_3)_3, & \gamma' = 0{,}055 \text{ m. mol./L} \quad (3-1). \\ KNO_3, & \gamma'' = 110 \text{ m. mol./L} \quad (1-1). \end{cases}$$

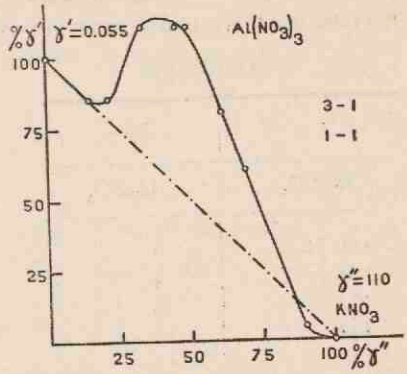
De lijn (figuur 18) doorloopt hier de getallen van onderstaande tabel 9.

Tot even beneden de grenswaarde voor het Al-zout bleef (evenals in het vorige geval) de additiviteit bestaan. Eerst boven 20% van de grenswaarde aan KNO_3 trad verhooging van de uitvlokkings-concentratie van het $Al(NO_3)_3$ op. Het maximum ligt in de figuur bij 110% van γ', dus ongeveer 0,061 m.gr.-atoom Al^{+++}. Hoewel

de grafiek dit niet direct laat zien, wordt het sol in het maximum

TABEL 9

% γ'		% γ''
$Al(NO_3)_3$	+	KNO_3
100 (0,055).		0
85		15
85		22
110		34
110		46
110		50
80		62
60		70
5		90
0		100 (110).



Figuur 18

hier dus met iets minder Al^{+++}ion dan in het vorige geval uitgevlokt; het verschil is echter gering.

Het KNO_3 is dus in staat de grenswaarde voor Al^{+++} een weinig te verhoogen, doch alleen indien relatief groote concentraties KNO_3 (d. w. z. 25 tot 60 m. mol./L) zijn bereikt. Wij zien uit deze proeven, dat het nevenion, ongeacht zijn valentie, geen invloed kan doen gelden, zoo het niet in *groote* hoeveelheden aanwezig kan zijn.

d) Het valentie-verschil der tegenionen is kleiner dan onder c, maar het zout met het monovalente tegenion bevat tevens een divalent nevenion.

Een voorbeeld hiervan is:

$$\begin{cases} MgSO_4, & \gamma' = 3{,}1 \text{ m. mol./L} \quad (2-2). \\ Li_2SO_4, & \gamma'' = 96 \text{ m. mol./L} \quad (1-2). \end{cases}$$

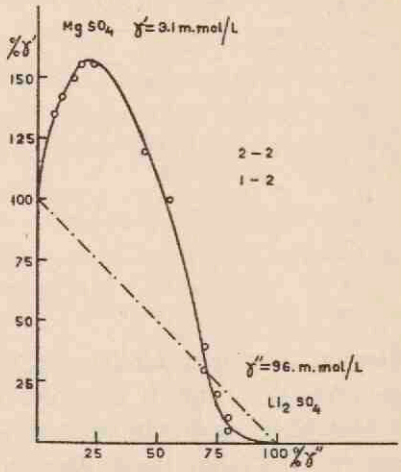
Hier treedt voor het eerst (figuur 19) een duidelijk antagonisme op. Het blijkt dus, dat naast een valentie-verschil van de toegevoegde tegenionen het tweewaardige SO_4^{--} mede oorzaak is van het antagonisme der zouten bij de vlokking, omdat hier het Li_2SO_4 in groote hoeveelheden kan worden toegevoegd (de grenswaarde ligt hoog).

Behalve Li_2SO_4 zijn ook Na_2SO_4 en K_2SO_4 in staat met $MgSO_4$

antagonisme te geven. Het eenige onderscheid is, dat bij het lithiumsulfaat een geringe sensibilisatie optreedt in de omgeving van de grenswaarde voor dit zout, terwijl in de mengsels welke Na^+ of K^+

TABEL 10

% γ'	% γ''
$MgSO_4$ +	Li_2SO_4
100 (3,1).	0
125	4
135	8
142	10
150	15
156	18
156	23
120	35
100	55
40	70
30	70
20	75
10	80
5	80
0	100 (96).



Figuur. 19

bevatten dit niet het geval is. De grenswaarde voor het Na_2SO_4 ligt, evenals die voor het K_2SO_4, bij 50 m. mol./L.

Het maximum in de kromme is voor deze drie combinaties ook even hoog, n.l. bijna 160% van de oorspronkelijke grenswaarde voor het $MgSO_4$ (bij 20% van het Li_2SO_4).

De getallen in bovenstaande tabel 10 geven het verloop van de vlokkingslijn: $MgSO_4 + Li_2SO_4$ aan (zie figuur 19).

Neemt men een zoutenmengsel, waarin het Mg^{++} is vervangen door Be^{++}, b.v. in de samenstelling:

$$\begin{cases} BeSO_4, & \gamma' = 2{,}22 \text{ m. mol./L} \quad (2-2) \\ Li_2SO_4, & \gamma'' = 96 \text{ m. mol./L} \quad (1-2), \end{cases}$$

dan ligt percentsgewijze het maximum (figuur 20) voor Be^{++} veel hooger, n.l. bij ongeveer 250% van de oorspronkelijke grenswaarde voor het $BeSO_4$ (Tabel 11).

Nu is de straal van een ongehydrateerd Be^{++}ion kleiner dan

die van een Mg^{++}ion. ($Be^{++} = 0{,}34 \cdot 10^{-8}$ cm en $Mg^{++} = 0{,}78 \cdot 10^{-8}$ cm). Naarmate het divalente tegenion kleiner is, zou dus het antagonisme der zouten sterker moeten uitkomen. Wij zullen bij de polyvalente ionen hierop terugkomen.

TABEL 11

% γ'		% γ''
$BeSO_4$	+	Li_2SO_4
100 (2,22).		0
150		5
180		8
220		15
250		20
230		25
220		25
200		26
190		29
180		32
172		34
162		37
156		38
150		40
130		50
120		50
110		60
90		65
60		72,5
50		72,5
22		75
9		80
5		80
0		100 (96).

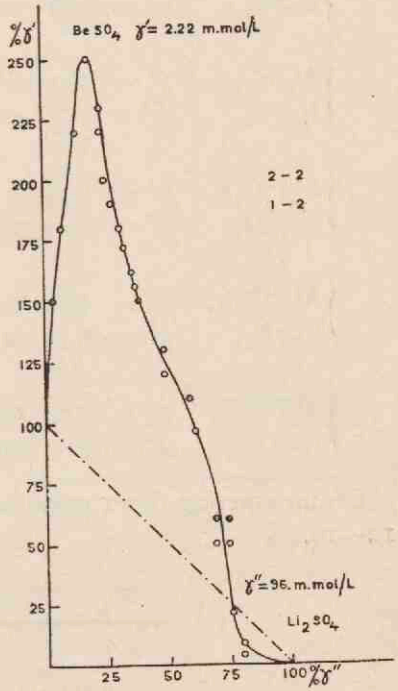


Fig. 20

Bij deze proeven is steeds de vlokkingsgrens in den opstijgenden tak van de kromme (dus vóór het maximum) zeer scherp te bepalen, terwijl in den neergaanden tak eerder kan worden gesproken van een smalle grensband dan van een scherpe lijn. In het eerste gebied wordt de vlokking blijkbaar in hoofdzaak bewerkstelligd door het polyvalente tegenion, in het tweede gebied meer door het monovalente.

e) Het valentie-verschil der tegenionen is groot en er is bovendien, evenals onder d, een groote hoeveelheid SO_4^{--} ion aanwezig.

1. Wanneer wij ons voorloopig beperken tot combinaties, waarin *de tegenionen* 3- *en* 1-*waardig* zijn, kunnen wij de volgende voorbeelden noemen:

1	$Al_2(SO_4)_3$,	$\gamma' = 0{,}04$	m. mol./L	(3 — 2).	Tabel 12.
	H_2SO_4,	$\gamma'' = 50{,}8$	m. mol./L	(1 — 2).	
2	$Al_2(SO_4)_3$,	$\gamma' = 0{,}04$	m. mol./L	(3 — 2).	Tabel 13.
	K_2SO_4,	$\gamma'' = 50$	m. mol./L	(1 — 2).	
3	$Al_2(SO_4)_3$,	$\gamma' = 0{,}04$	m. mol./L	(3 — 2).	Tabel 14.
	Na_2SO_4,	$\gamma'' = 50$	m. mol./L	(1 — 2).	Figuur 21.
4	$Al_2(SO_4)_3$,	$\gamma' = 0{,}04$	m. mol./L	(3 — 2).	Tabel 15.
	Li_2SO_4,	$\gamma'' = 96$	m. mol./L	(1 — 2).	Figuur 22.
5	$Al(NO_3)_3$,	$\gamma' = 0{,}055$	m. mol./L	(3 — 1).	Tabel 16.
	K_2SO_4,	$\gamma'' = 50$	m. mol./L	(1 — 2).	Figuur 23.

De nummering dezer gevallen is herhaald bovenaan de tabellen 12—16.

TABEL 12

% γ'	1.	% γ''
$Al_2(SO_4)_3$	+	H_2SO_4
100 (0,04).		0
150		6
250		18
300		25
400		42
420		55
400		70
300		70
150		80
50		88
0		100 (50,8).

TABEL 13

% γ′	2	% γ″
$Al_2(SO_4)_3$	+	K_2SO_4
100 (0,04).		0
200		2,5
250		7,5
400		20
500		25
600		35
650		40
680		40
700		50
650		75
640		80
400		85
250		90
200		90
150		90
75		95
0		100 (50).

TABEL 14

% γ′	3	% γ″
$Al_2(SO_4)_3$	+	Na_2SO_4
100 (0,04).		0
200		6
250		10
300		15
500		30
650		40
680		40
700		55
650		75
600		77
550		80
500		80
300		80
250		80
200		85
150		90
100		90
25		95
0		100 (50).

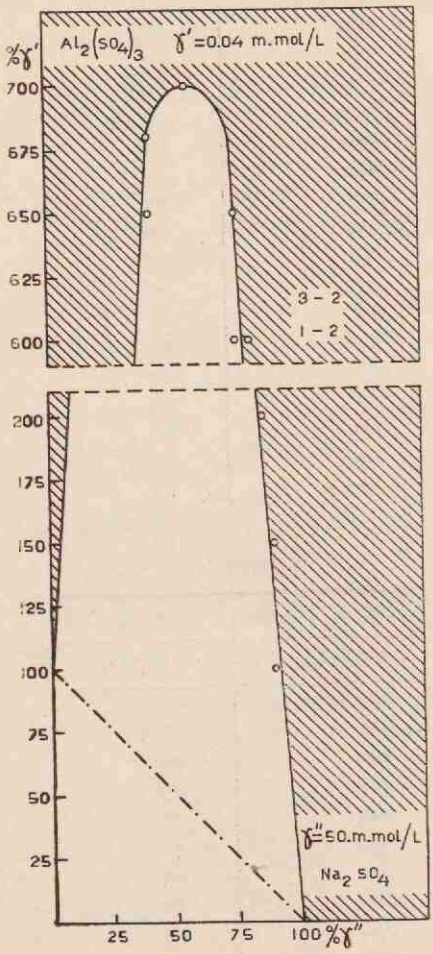
TABEL 15

% γ′	4	% γ″
$Al_2(SO_4)_3$	+	Li_2SO_4
100 (0,04).		0
150		2,5
200		4
300		8
400		15
500		20
650		30
700		40
660		50
650		50
500		55
400		60
200		65
150		65
125		70
100		70
75		70
50		70
20		70
0		100 (96.).

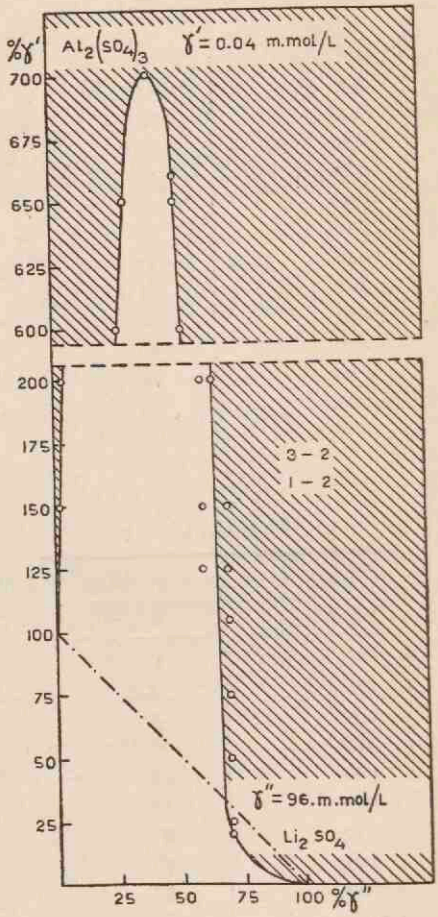
TABEL 16

% γ′	5	% γ″
$Al(NO_3)_3$	+	K_2SO_4
100 (0,055).		0
250		7,5
300		10
500		25
600		35
650		40
700		43
800		50
850		55
875		55
875		70
850		70
800		70
700		75
600		80
450		85
250		90
200		90
0		100 (50).

Zooals de figuren en tabellen laten zien, ligt de top voor de combinatie 1 bij 420% γ $Al_2(SO_4)_3$; bij de voorbeelden 2, 3, en 4, alle bij ongeveer 700% γ $Al_2(SO_4)_3$. De vlokkingskrommen van de



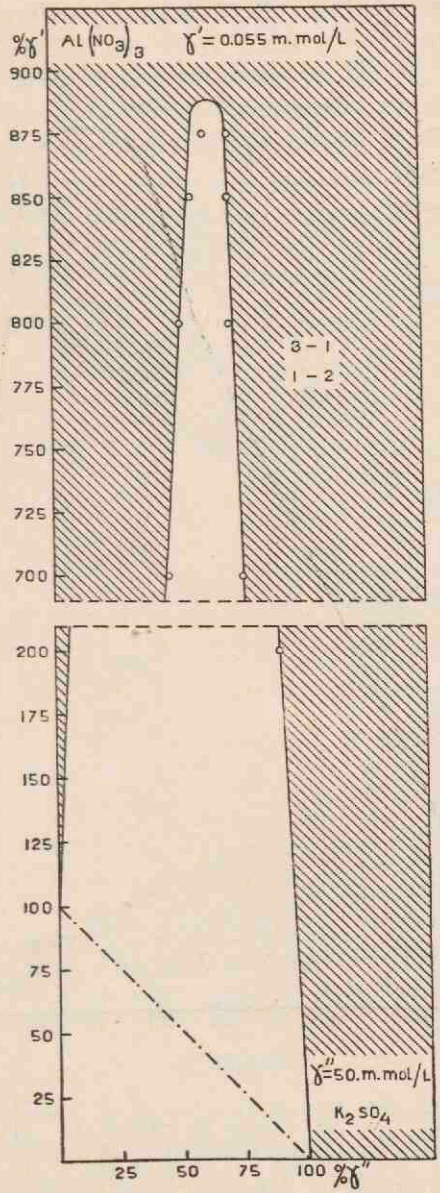
Figuur 21



Figuur 22

combinaties 2 en 3 zijn vrijwel identiek. Blijkbaar maakt het voor een AgJ-sol eigenlijk geen verschil of K^+ dan wel Na^+ het tegenion is. Bij de 5e combinatie bereikt de top bijna 890% van de oorspronkelijke grenswaarde voor het $Al(NO_3)_3$.

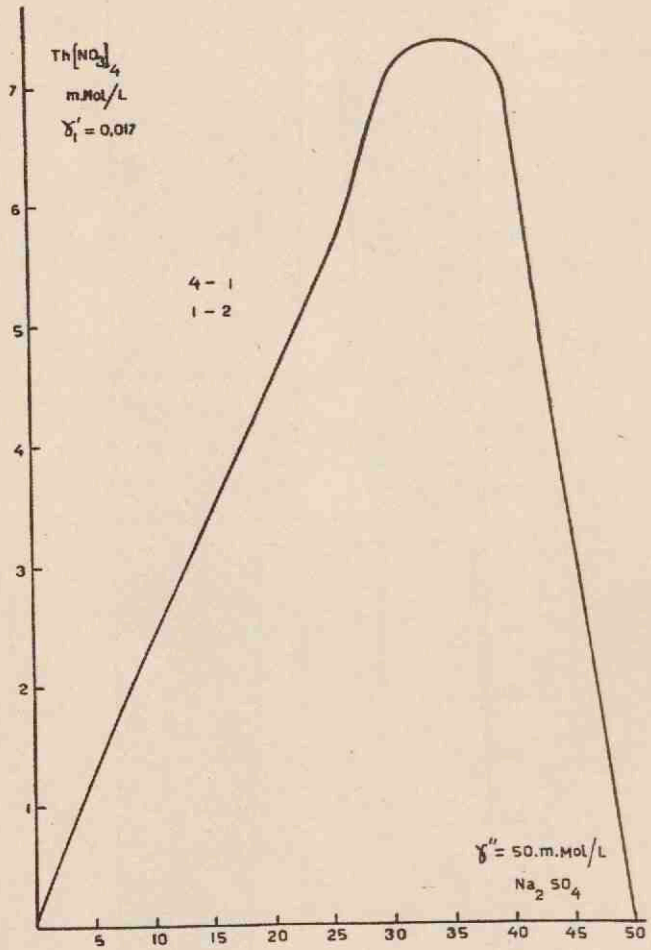
Ook bij deze vijf combinaties is de vlokgrens in den dalenden



Figuur 23

tak van de kromme niet zoo nauwkeurig bepaalbaar als in den opstijgenden tak.

2. *De tegenionen zijn respectievelijk* 4- *en* 1-*waardig*, en het zout met monovalent tegenion levert SO_4^{--} als nevenion. Een voorbeeld hiervan is:

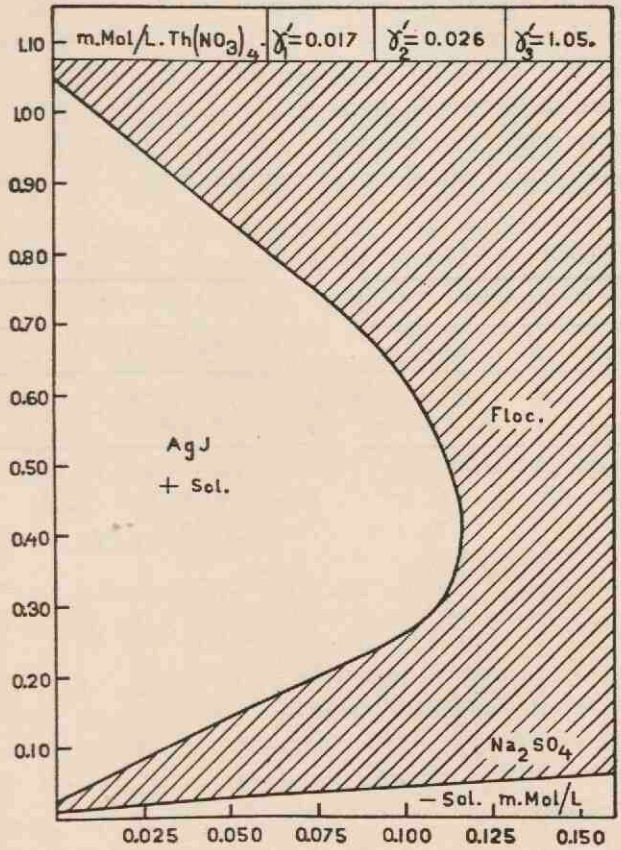


Figuur 24

$$\begin{cases} Th(NO_3)_4, & \gamma_1' = 0{,}017 \text{ m. mol./L} \quad (4-1). \\ Na_2SO_4, & \gamma'' = 50 \text{ m. mol./L} \quad (1-2). \end{cases}$$

Nu is het Al^{+++} niet in staat het AgJ-sol om te laden, maar met Th^{++++} is dit wel het geval, zooals reeds op pagina 11 werd ver-

meld. Het blijkt, dat bij de vlokking door mengsels van boven genoemde electrolyten twee afgesloten sol-gebieden voor den dag komen. Deze gebieden zijn in nevenstaande figuren 24 en 25 afgebeeld. De kromme, welke het bestaansveld van het negatieve AgJ-sol omsluit, heeft een zeer hoog maximum, doch wijkt overigens niet belangrijk af van de curven, verkregen met de vorige elec-



Figuur 25

trolyten-combinaties. Aangezien deze top zoo hoog ligt, zou een grafische voorstelling, met percentages der uitvlokwaarden als eenheden der assen, hier geen duidelijken indruk geven van het antagonisme; reeds bij het Al konden immers de curven niet volledig worden afgebeeld.

Geheel van dit normale antagonisme gescheiden, ziet men in figuur 25 een afgesloten veld voor het door middel van Th^{++++} omgeladen AgJ-sol. In de andere figuur (24) kon dit gebied, in verband met de noodzakelijke schaal van weergave, niet worden geteekend. Het ligt vlak tegen de thoriumnitraat-as.

De bestaansgrenzen voor het omgeladen sol liggen op de $Th(NO_3)_4$ as zeer ver uit elkaar: $\gamma_2' = 0{,}026$ en $\gamma_3' = 1{,}05$ m. mol. $Th(NO_3)_4$ per liter. Hier heeft immers het NO_3^- de taak van tegenion te vervullen. Het vlokkend vermogen daarvan is echter gering.

De eerste en de tweede grens op die as, dus de vlokzône aanduidend, liggen echter niet zoo ver uiteen: $\gamma_1' = 0{,}017$ en $\gamma_2' = 0{,}026$. Een AgJ-sol wordt dus door het vierwaardige thoriumion spoedig omgeladen.

TABEL 17

Tabel voor het negatieve AgJ-sol

$Th(NO_3)_4$ +	Na_2SO_4
γ_1' m. mol./L	γ'' m. mol./L
0,017 (γ_1').	0.
0,035	0,05
0,045	0,10
0,4	1,2
0,6	2
1	3,6
2,4	10
3,4	15
4,5	20
5	22,5
5,5	25
6,5	28
7	30
7,4	35
7	40
5,5	42
5	42,5
3,4	45
0,5	50
0,016	50
0.	50 (γ'')

TABEL 18

Tabel voor het positieve AgJ-sol

$Th(NO_3)_4$ +	Na_2SO_4
γ_2' m. mol./L	γ'' m. mol./L
0,026 (γ_2').	0.
0,08	0,025
0,20	0,075
0,25	0,100
0,30	0,110
0,50	0,110
0,75	0,080
0,90	0,040
1,05 (γ_3').	0.

Er is ook maar een zeer kleine hoeveelheid Na_2SO_4 in de mengsels noodig om het positieve sol uit te vlokken. De hoeveelheid sulfaat doorloopt daarbij een maximum, dat bij ongeveer 0,115 m. mol Na_2SO_4 en 0,30 tot 0,50 m. mol. $Th(NO_3)_4$ ligt.

Men vergelijke deze figuren voor het AgJ-sol eens met die, welke op pagina 40 zijn gegeven voor een vlokking van mastix-solen, beschreven door RABINERSON. Deze werkte met een mengsel van $FeCl_3$ plus Na_2SO_4. Ook daar was het Na_2SO_4-maximum niet zeer hoog voor het positieve sol en ver beneden de vlokgrens voor Na_2SO_4 van het negatieve mastix-sol.

Merkwaardigerwijze is het door middel van Th^{++++} tot een positief sol omgeladen AgJ niet merkbaar lichtgevoeliger dan een negatief AgJ-sol. Van het laatste sol is de lichtgevoeligheid trouwens uiterst gering. Nu zijn positieve zilverhalogenide-solen, verkregen door Ag^+ in overmaat bij de bereiding te nemen, in het algemeen lichtgevoeliger dan de negatieve solen. Blijkbaar is dus niet zoozeer de ladingszin van het deeltje, maar de bouw van de dubbellaag van belang voor de lichtgevoeligheid. Daarop zal hieronder nog even worden teruggekomen.

3. *De tegenionen zijn respectievelijk* 6- *en* 1-*waardig*, en het zout met monovalent tegenion levert SO_4^{--} als nevenion.

Een voorbeeld hiervan is:

$$\begin{cases} \text{Hexol-nitraat,} & \gamma_1' = 0{,}012 \text{ m. mol./L} \quad (6-1). \\ Na_2SO_4 & \gamma'' = 50 \text{ m. mol./L} \quad (1-2). \end{cases}$$

Merkwaardigerwijze is er hier geen sprake van een antagonisme; de vlokking met het boven genoemde mengsel levert een bijna volkomen additiviteit. De grootte van het tegenion speelt dus ongetwijfeld een rol bij het ontstaan van het vlokkingsantagonisme der zouten. Hoe kleiner het tegenion is, des te eerder is er een antagonisme te verwachten.

Ook het hexol-zout is in staat het AgJ tot een positief sol om te laden; boven 0,019 m. mol is het sol positief. Dit positieve AgJ-sol is lichtgevoelig. Men krijgt den indruk, dat het in het daglicht sneller uitvlokt dan in de donkere kamer, maar ook een negatief AgJ-sol, in contact met hexol-zout, schijnt door het daglicht te worden beïnvloed. Het is moeilijk uit deze oriënteerende

proeven tot een grootere lichtgevoeligheid te besluiten, omdat het vloksel ook een grauwe kleur kan hebben aangenomen door de adsorptie van hexol-ionen. Juist door deze kleuring van het sol is het werken met het hexol-zout zoo onaangenaam. Hexol-zout zèlf is in verdunde oplossingen (in het licht) aan ontleding onderhevig. De lichtgevoeligheid, bij de vlok-proeven met het AgJ-sol voor den dag komende, is dus vermoedelijk aan het hexol-ion te wijten. In ieder geval speelt de samenstelling van de dubbellaag een rol bij de lichtgevoeligheid van een sol.

f) Proeven met organische nevenionen:

Ten einde ionen te gebruiken, welke eenige overeenkomst hebben met het sulfaat-ion, kozen wij, ter vermenging met het $Al(NO_3)_3$, de zouten:

CH_3SO_2ONa, $\gamma = 100$ m. mol./L
$CH_2(SO_2OK)_2$, $\gamma = 50$ m. mol./L
$CH(SO_2OK)_3$, $\gamma =$ onbereikbaar.

TABEL 19

$Al(NO_3)_3 + CH_3SO_2ONa$	
% γ'	% γ''
100 (0,055)	0
200	10
225	15
250	50
170	80
100	90
10	100
0	100 (100)

TABEL 20

$Al(NO_3)_3 + CH(SO_2OK)_3$	
m.gr. at. Al/L.	*m.gr. at. K/L.*
0,055	0
0,085	3
0,097	6
0,097	9
0,088	12

Het laatste zout was te weinig oplosbaar, zoodat de grenswaarde niet kon worden vastgesteld. Het mono-sulfonzure zout vlokte het sol zeer eigenaardig uit. Tusschen 100—115 m. mol was het AgJ volledig uitgevlokt, doch in concentraties even boven 115 m. mol bleef de boven het vloksel staande vloeistof steeds wat sol bevatten. De reden daarvoor kon niet worden gevonden. De combinatie: $Al(NO_3)_3$ + methaan-mono-sulfonzuur-natrium leverde een vlok-

kingsantagonisme, waarvan de top lag bij 50% van γ voor het Na-zout en 250% van γ voor het Al-zout. De kromme verliep overigens als bij combinaties van het type: $Al(NO_3)_3 + Na_2SO_4$.

Met het di-sulfonzuur-kalium ontstond geen antagonisme. Bij het tri-sulfonzure zout is men door de geringe oplosbaarheid niet in staat een volledige vlokkingskromme te bepalen. Wel is te merken, dat kleine hoeveelheden van dit zout de grenswaarde voor $Al(NO_3)_3$ en ook voor $Al_2(SO_4)_3$ verhoogen.

Ook de combinatie:

$$\left\{\begin{array}{lll} Al(NO_3)_3, & \gamma' = 0{,}055 \text{ m. mol./L} & (3-1), \\ \text{ortho-nitro-benzoëzuur-kalium} & \gamma'' = 73{,}6 \text{ m. mol./L} & (1-1), \end{array}\right.$$

leverde additiviteit. Bovendien ontstond bij toevoeging van meer Al-nitraat in het zoutmengsel een neerslag van o. nitro-benzoëzuur.

Het is niet gemakkelijk, ter combinatie met polyvalente metaalionen, organische nevenionen te kiezen, welke geen aanleiding geven tot complicaties ten gevolge van chemische wisselwerking der zouten, onder vorming van onoplosbare stoffen.

IV

VERKLARING VOOR HET OPTREDEN VAN ANTAGONISME

In de theorie van GOUY [1]) en ook in die van MÜLLER [2]) wordt uitgegaan van een geladen wand in contact met een oplossing, waarvan de ionen afkomstig zijn uit slechts één electrolyt. Dientengevolge kunnen deze theorieën slechts gelden voor eenvoudige gevallen.

Ook de „omlading" van een sol, d. w. z. de omslag van ζ, van een negatieve naar een positieve waarde, wordt door MÜLLER niet duidelijk gemaakt.

De verdienste der theorie van MÜLLER ligt dan ook voornamelijk hierin, dat zij, zonder een verandering der wand-lading van het deeltje aan te nemen, onder ideale omstandigheden in staat is het verloop der ζ — c krommen te verklaren.

Het belangrijkste bezwaar tegen de bestaande stabiliteitsverklaringen, is dat te eenzijdig aandacht is geschonken aan den invloed, welke de sol-deeltjes op de ionen in de omgevende vloeistof uitoefenen, terwijl de wijze, waarop deze ionen elkaar beïnfluenceeren, is veronachtzaamd. Reeds eerder is er op gewezen, dat het samenbrengen van Th-zouten met geel-bloedloogzout aanleiding geeft tot een vermindering van het aantal beschikbare polyvalente tegenionen in het mengsel. Oplossingen van hexolnitraat en geel-bloedloogzout reageeren op een dergelijke wijze.

Tusschen het eene uiterste: volkomen vrije, van elkaar onafhankelijke ionen en het andere: de gevormde verbinding als een slecht oplosbare stof, ligt een overgangsgebied. Ook wanneer niet terstond de ionen onderling onoplosbare verbindingen leveren (en daardoor voor een groot gedeelte elkaar's werkzaamheid t. o. v.

---

1) G. GOUY: J. de physique (4), **9**, 457, (1910).
G. GOUY: Compt. rend. **149**, 654, (1909).
G. GOUY: Ann. phys. (9), **7**, 129, (1917).

2) H. MÜLLER: Kolloidchem. Beihefte, **26**, 274, (1928).

het deeltje opheffen), zoo bestaat toch de mogelijkheid, dat in een mengsel de electrolyten een verminderd uitvlokkend vermogen krijgen.

Men zou kunnen zeggen, dat de sol-deeltjes met de in de electrolyt-oplossing aanwezige ionen moeten concureeren om de fixatie-mogelijkheid van een aantal van die ionen. Naarmate het „aanbod" van ionen uit de oplossing door een of andere oorzaak wordt belemmerd, zal dit blijken uit het gedrag van het deeltje.

Alvorens over te gaan tot een theorie over de wisselwerking tusschen ionen en deeltje, dient men te weten wat er met de ionen gebeurt, zonder dat er een kolloid aanwezig is.

In eerste instantie biedt ons de theorie van DEBIJE en HÜCKEL [1]) de gelegenheid na te gaan, hoe een polyvalent positief ion in sterke mate den invloed ondervindt van de *valentie* en van het *aantal* der aanwezige negatieve ionen. Wanneer wij immers in onze vlokkings-proeven met slechts één zout werkten, hadden wij daarbij alleen maar de *valentie* van het negatieve ion in de hand (want het *aantal* daarvan was al bepaald door de keuze van het daarmede gekoppelde tegenion in het gebruikte electrolyt). Het aantal negatieve ionen was dus beperkt. Mengen wij echter twee zouten, dan kunnen wij, door het doen van een juiste keuze, ook het *aantal* negatieve ionen in de vloeistof binnen wijde grenzen regelen, b.v. in de combinatie der oplossingen van $Al(NO_3)_3$ en K_2SO_4.

Wanneer in een oplossing van een electrolyt aanwezig zijn: c_s gram-ionen/L van de ionensoort s, dan wordt het gedrag van die oplossing niet direct bepaald door het werkelijke (analytisch aantoonbare) totale aantal ionen, doch zij gedraagt zich alsof er slechts een fractie der ionen actief is. De breuk f_s, waarmede de concentratie c_s moet worden vermenigvuldigd, is de *activiteitscoëfficiënt* van de ionensoort s in die oplossing. Het product van concentratie en activiteitscoëfficiënt is de *activiteit*, ξ_s, of de actieve massa der ionensoort in de gegeven omstandigheden.

---

1) P. DEBIJE en E. HÜCKEL: Physik. Z. **24**, 185, 305, (1925).
P. DEBIJE: Physik. Z. **24**, 334, (1923).
P. DEBIJE: Rec. trav. chim. **42**, 597, (1923).
E. HÜCKEL: Ergebnisse der exakten Naturwiss. **3**, 199, (1924).
W. ORTHMANN: Ergebnisse der exakten Naturwiss. **6**, 155, (1927).
H. MÜLLER: Physik. Z. **29**, 78, (1928).

Dus:

$$\xi_s = f_s \cdot c_s \cdot$$

Voor deze activiteitscoëfficiënten geldt in het algemeen:

$$^{10}\log f_s = -\frac{1}{2{,}303} \cdot \frac{e^2}{2 \cdot D \cdot k \cdot T} \cdot \frac{x \cdot z^2_s}{1 + x \cdot a},$$

waarin x een afkorting is voor de uitdrukking:

$$x = \sqrt{\Gamma} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot N \cdot e^2}{D \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{1000}}.$$

In de hierboven staande formules zijn:

$e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ el. stat. eenh. (= de lading van het electron),

$N = 6{,}062 \cdot 10^{23}$ (= getal van AVOGADRO),

$k = \frac{R}{N} = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ (= constante van BOLTZMANN),

T = de absolute temperatuur,

D = de diëlectrische constante van het oplosmiddel (water),

z_s = de valentie van het ion der soort s,

Γ = de ionale concentratie, d. w. z.:

$$\Gamma = \Sigma\ c_i \cdot z_i^2 \cdot = c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \ldots c_s \cdot z_s^2 + \ldots \text{enz.},$$

waarin dus gesommeerd wordt over alle in de oplossing aanwezige ionen,

a = de gemiddelde afstand, waarop de middelpunten van twee ionen in de oplossing elkaar kunnen naderen.

Wij weten, dat volgens DRUDE [1]), de diëlectrische constante voor water is gegeven door:

$$D_w^{t^\circ} = 88{,}23 - 0{,}4044\ t + 0{,}001035\ t^2.$$

Stellen wij nu ter vereenvoudiging den factor:

$$\sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot N \cdot e^2}{D \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{1000}} \cdot = g_T \quad ,$$

1) P. DRUDE: Ann. Physik. **59**, 61, (1896).

dan wordt:

$$x = g_T \cdot \sqrt{\Gamma}$$

en noemen wij:

$$\frac{1}{2{,}303} \cdot \frac{e^2 \cdot g_T}{2 \cdot D \cdot k \cdot T} = h_T \quad ,$$

dan krijgen wij:

$$^{10}\log f_s = -h_T \cdot z_s^2 \cdot \frac{\sqrt{\Gamma}}{1 + a \cdot g_T \cdot \sqrt{\Gamma}}$$

Zoo verkrijgt men dan voor verschillende temperaturen de onderstaande tabel 21.

TABEL 21

temp. = t°C	$D_w^{t°}$	g_T	h_T
0.	88,23	$0{,}2293 \cdot 10^8$	0,3436
18.	81,29	$0{,}2314 \cdot 10^8$	0,3531
25.	78,77	$0{,}2323 \cdot 10^8$	0,3572
100.	58,14	$0{,}2416 \cdot 10^8$	0,4022

Nu is de boven gegeven formule van DEBIJE en HÜCKEL alleen bruikbaar, wanneer a aan zekere voorwaarden voldoet. Zijn de tegengesteld geladen ionen zeer klein en voorzien van een hooge lading, dan zullen zij elkaar dicht naderen. Van verschillende zijden heeft men getracht na te gaan, welk verband er bestaat tusschen a en de lading der ionen. Zoo berekende MÜLLER [1]), dat de minimum-waarde van a, waarvoor de formule nog bruikbaar is, bij ionale concentraties tusschen 0 en 1, wordt weergegeven door:

$$a_{min} = 4{,}16 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{z_s^2}{D \cdot T} \quad \text{cm.}$$

Dus bij 18° C is:

$$a_{min} = 1{,}76 \cdot 10^{-8} \cdot z_s^2 \text{ cm.}$$

Is de grootheid a kleiner dan deze waarde, dan hebben wij te maken met ionen welke, zonder gebonden te zijn, elkaar zóó dicht kunnen naderen, dat zij als „geassocieerd", d. w. z. als een neutraal complex, zijn te beschouwen.

1) H. MÜLLER: Physik. Z. **28**, 324, (1927).
H. MÜLLER: Physik. Z. **29**, 78, (1928).

In verdunde oplossingen, waar de ionen ver uiteen liggen, zal de gelegenheid tot associatie gering zijn, doch met toenemende concentratie wordt de kans op associatie grooter. De afwijkingen van de berekening volgens DEBIJE en HÜCKEL nemen dan ook met stijgend electrolyt-gehalte toe.

Nu beschikken wij echter omtrent de „afmetingen" der ionen in oplossingen over slechts gebrekkige gegevens. Allereerst staat het begrip „afmeting" niet goed vast, want ook al zou men de ionen zelf beschouwen als vaste bolletjes, dan treedt direct het probleem van de hydratatie naar voren, en juist de kleinste ionen dragen waarschijnlijk den grootsten water-mantel.

Wat de ongehydrateerde elementaire ionen betreft, leveren ons althans de getallen, ontleend aan de Röntgen-analyse van kristallen, eenige aanwijzingen [1]).

TABEL 22

Ion	R in 10^{-8} cm
Li^+	0,78
Na^+	0,98
K^+	1,33
Be^{++}	0,34
Mg^{++}	0,78
Ba^{++}	1,74
Al^{+++}	0,57
Th^{++++}	1,10

Voor de samengestelde ionen: SO_4, PO_4, NO_3, CO_3, e.d. worden de gegevens nog onzekerder, doordat hier een centraal atoom omgeven is door zuurstof en de lading dus eigenlijk aan de O zetelt. In het boek van de beide BRAGG'S [2]) vindt men een teekening op schaal, waaruit men kan opmaken dat de radius van de ionen: SO_4^{--} en PO_4^{---} ongeveer $2{,}50 \cdot 10^{-8}$ cm; en die van: NO_3^- en CO_3^{--} ongeveer $2{,}25 \cdot 10^{-8}$ cm zal zijn.

---

1) GOLDSCHMIDT: Trans. Farad. Soc. **25**, 258, (1929).

2) W. H. BRAGG en W. L. BRAGG: "The Crystalline State", London, (1933).

In de meeste gevallen laat men bij verdunde oplossingen voor een benaderende berekening de afmetingen der ionen buiten beschouwing. De formule wordt dan vereenvoudigd tot:

$$^{10}\log f_s = -h_T \cdot z_s^2 \cdot \sqrt{\Gamma}.$$

Passen wij deze formule toe op de ionen der mengsels langs de vloklijn voor $Al(NO_3)_3 + K_2SO_4$, dan ontstaat de tabel 23.

TABEL 23. Het verloop der ionen-activiteiten langs de vlokkingskromme voor het mengsel: $Al(NO_3)_3 + K_2SO_4$.

Conc. in m. mol./L		Activ. in m. gr.-ion/L		Activ. in m. gr.-ion/L	
$Al(NO_3)_3$	K_2SO_4	Al^{+++}	NO_3^-	K^+	SO_4^{--}
0,055	0	0,046	0,162	0	0
0,165	5	0,044	0,428	8,6	2,8
0,358	20	0,027	0,807	30,0	6,4
0,385	21,5	0,027	0,858	31,9	6,5
0,44	25	0,024	0,958	36,3	6,9
0,468	27,5	0,023	1,003	39,3	7,2
0,481	27,5	0,023	1,032	39,3	7,2
0,481	35	0,016	0,989	48,0	7,7
0,468	35	0,016	0,962	48,0	7,9
0,440	35	0,015	0,905	48,0	7,7
0,330	40	0,009	0,648	53,5	8,0
0,138	45	0,003	0,270	58,9	8,3
0,110	45	0,001	0,217	58,9	8,3
0	50	0	0	64,1	8,4

Uit deze tabel 23 ziet men, hoe bij de grootste concentraties aan $Al(NO_3)_3$ de activiteit der Al^{+++}ionen in het mengsel gedaald is tot de helft van die, passend bij de oorspronkelijke vlokwaarde, terwijl gelijktijdig de K^+ activiteit alreeds een waarde heeft bereikt, iets grooter dan de helft van die bij de grenswaarde voor kaliumsulfaat alleen.

Zonder dat er rekening is gehouden met de werkzaamheid van het suspensoid bij de verdeeling der ionen in de vloeistof, kan reeds als een der voornaamste oorzaken van het antagonisme worden aangewezen: de sterke activiteitsvermindering der Al^{+++} ionen door de toevoeging van het kaliumsulfaat. Het is evenwel zeker, dat de concentraties der gebruikte electrolyten in het mengsel

een onvolledig beeld geven van het vlokkend vermogen der aanwezige ionen.

Nu is het Al^{+++} niet zoo'n buitengewoon intensief vlokkend ion, althans bij het AgJ. Wij konden er immers geen „omlading" van dit sol mede teweegbrengen. Eerst het vierwaardige thorium-ion bleek daartoe in staat. Daaruit zou dan volgen, dat de aantrekking tusschen ion en sol-deeltje bij het Th^{++++} veel grooter is dan bij het Al^{+++}.

Laten wij echter voorloopig ook in het geval: $Th(NO_3)_4 + Na_2SO_4$ deze fixatie van ionen door het kolloid buiten beschouwing, dan levert ons de berekening der ionen-activiteiten voor eenige punten langs de vlokkingskromme, welke het gebied van het negatieve sol omsluit, de tabel: 24.

TABEL 24. De ionen-activiteiten, langs de vlokkingslijn van het negatieve sol, bij de combinatie: $Th(NO_3)_4 + Na_2SO_4$.

Conc. in m. mol./L		Activ. in m. gr.-ion/L		Activ. in m. gr.-ion/L	
$Th(NO_3)_4$	Na_2SO_4	Th^{++++}	NO_3^-	Na^+	SO_4^{--}
0,017 (γ)	0.	0,013	0,067	0.	0.
0,40	1,2	0,080	1,451	2,176	0,804
1.	3,6	0,070	3,389	6,10	2,34
3,4	15.	0,019	9,844	21,72	4,19
5.	22,5	0,009	13,485	30,34	4,65
7.	30.	0,004	17,677	37,9	4,77
7,4	35.	0,003	18,198	43,0	5,00
7.	40.	0,002	16,963	48,6	5,39
0.	50. (γ).	0.	0.	64,1	8,4

Zij geeft als opvallend resultaat, dat in den top van deze vlokkingskromme de activiteit van het Th^{++++} zóó aanzienlijk gedaald is, dat ook hier de oorzaak van het antagonisme zeker door een activiteitsbeïnvloeding der ionen mag worden verklaard.

Beschouwt men echter het verloop der getallen langs den opgaanden tak nader, dan ziet men een maximum der thorium-activiteit in lage concentraties, b.v. bij 0,40 m. mol./L, $Th(NO_3)_4$. Hier is de hoeveelheid natriumsulfaat ook nog maar zeer klein.

De toestand op dit traject wordt ons reeds iets duidelijker, wanneer wij ter vergelijking een tabel (25) van de concentraties en de

ionen-activiteiten langs de vlokkingskromme voor het „omgeladen" AgJ-sol nagaan.

TABEL 25. De ionen-activiteiten, langs de vlokkingskromme voor het „omgeladen" AgJ-sol, met de combinatie: $Th(NO_3)_4 + Na_2SO_4$.

Conc. in m. mol./L		Activ. in m. gr.-ion/L		Activ. in m. gr.-ion/L	
$Th(NO_3)_4$	Na_2SO_4	Th^{++++}	NO_3^-	Na^+	SO_4^{--}
0,026	0.	0,019	0,102	0.	0.
0,25	0,100	0,094	0,941	0,188	0,078
0,30	0,110	0,106	1,123	0,206	0,084
0,50	0,110	0,131	1,839	0,202	0,079
0,75	0,080	0,156	2,719	0,145	0,054
1,05	0.	0,159	3,733	0.	0.

Daar zien wij hoe de grootste hoeveelheid Na_2SO_4, ter uitvlokking gebruikt, samenvalt met een $Th(NO_3)_4$-concentratie: 0,30 tot 0,50 m. mol./L. Hier is de thorium-activiteit ook grooter dan in het punt met overeenkomstige thorium-concentratie op de vorige vlokkingskromme (van het negatieve sol).

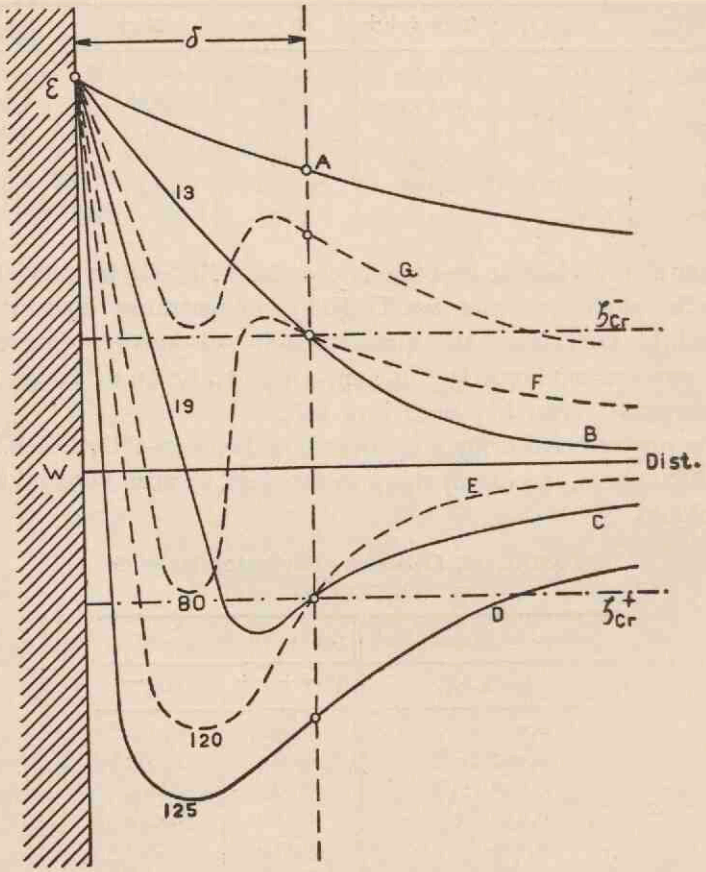
Nog juister beeld krijgen wij door ook de ionen-activiteiten langs de $Th(NO_3)_4$-as, zooals zij staan in tabel 26, in onze vergelijking te betrekken.

TABEL 26. De ionen-activiteiten langs de $Th(NO_3)_4$-as.

Conc. in m. mol./L	Activ. in m. gr.-ion/L	
$Th(NO_3)_4$	Th^{++++}	NO_3^-
0,010 (—)	0,008	0,040
0,017 (γ_1')	0,013	0,067
0,026 (γ_2')	0,019	0,102
0,250 (+)	0,100	0,944
0,300 (+)	0,110	1,127
0,400 (+)	0,125	1,488
0,500 (+)	0,136	1,844
0,750 (+)	0,152	2,716
1,050 (γ_3')	0,159	3,733
1,500 (v)	0,158	5,212
2,000 (v)	0,148	6,799
3,400 (v)	0,090	10,849
5,000 (v)	0,082	15,826

Langs de $Th(NO_3)_4$-as doorloopt de Th^{++++} activiteit een maximum, terwijl gelijktijdig die van het NO_3^- blijft toenemen. Dit maximum valt (in tabel 26) samen met de derde grenswaarde ($\gamma_3' = 1{,}050$ m. mol./L).

Uit de tabellen blijkt, dat voor een omslag van ζ tot een positieve waarde niet alleen noodig is: een sterke aantrekking tusschen het



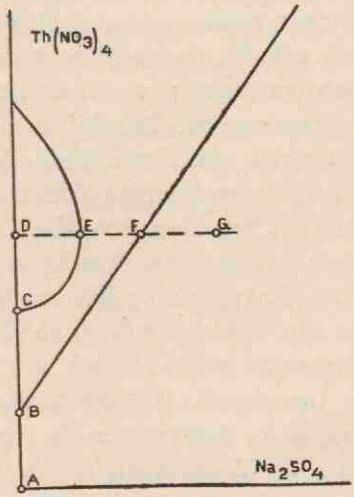
Figuur 26

deeltje en het „omladende ion", maar ook een flink „aanbod" van deze ionen uit de oplossing. Daarnaast mag dan de activiteit der negatieve ionen niet te sterk zijn gestegen.

Terwijl in den top der vlokkingskromme voor het negatieve AgJ-sol het antagonisme door de sterke daling der Th^{++++}

activiteit voldoende is verklaard, houden de betrekkelijk hooge thorium-activiteiten (0,080 m. gram-ion/L) in het benedenste gedeelte van den opgaanden tak verband met de oorzaken voor de „omlading". Ook bij het negatieve sol zal een indringen der thoriumionen binnen de vastzittende vloeistof-laag van het deeltje moeten worden aangenomen.

Figuur 26 geeft het potentiaal-verloop van den deeltjeswand W naar de oplossing weer. De vastzittende vloeistof-huid heeft een dikte δ. Op dien afstand van den wand zal dus de electro-kinetische potentiaal ζ worden gemeten.



Figuur 27

De lijn A stelt het potentiaal-verloop voor bij een stabiel sol, waaraan dus geen of zeer weinig thoriumnitraat is toegevoegd. Lijn B (getrokken) is het verloop bij de eerste grenswaarde ($\gamma_1' = 0{,}017$ m. mol./L) voor thoriumnitraat [1]). In het geval C is ($\gamma_2' = 0{,}026$ m. mol./L) de uitvlokkingszône voor thoriumnitraat juist gepasseerd (getrokken lijn). In den toestand D (getrokken lijn) is het sol duidelijk merkbaar „omgeladen" door het thoriumnitraat.

Gaat men nu (zie ook figuur 27) vanuit dien toestand D, de

1) De getallen bij de lijnen zijn Th-activiteiten in 10^{-6} gram-ion/L.

thoriumnitraat-concentratie constant houdend op 0,4 m. mol./L, over tot mengsels met stijgende hoeveelheden natriumsulfaat, dan is E de (gestippelde) lijn, passend bij het „omgeladen" sol op het moment van uitvlokken door het natriumsulfaat.

Wordt steeds meer natriumsulfaat gebruikt, dan passeert men het uitvlok-gebied en komt aan het geval F, d. w. z. (gestippelde lijn) het moment van uitvlokken van het negatieve AgJ-sol bij een relatief hooge thorium-activiteit (0,080 m. gram-ion/L). In dit laatste voorbeeld behoudt dus het sol, niettegenstaande zijn groote Th-opname, toch — dank zij het toegevoegde sulfaat — een negatieve critische potentiaal. Het binnengedrongen thorium zal immers de negatieve ionen meer naar het deeltje toe doen verplaatsen, waarvan het gevolg zal zijn, dat de potentiaal iets verder van den wand af ten slotte weer negatief wordt en zich daar als een negatieve critische ζ manifesteert. Daarbij is de werkzaamheid der sulfaat-ionen grooter dan die der nitraat-ionen.

De toestand G is (gestippelde lijn) eindelijk die van een deeltje in een punt binnen het negatieve-sol-gebied.

Een nauwkeurige toetsing van deze opvatting is moeilijk uitvoerbaar, omdat het daarvoor mogelijk zou moeten zijn de activiteiten der ionen in een vloeistof mèt en zònder kolloid te bepalen.

Deze voorstellingswijze biedt nu ook een verklaring voor het gedrag der groote tegenionen. Wil een verloop volgens de lijnen F en G kunnen optreden, dan moeten de tegenionen klein zijn in verhouding tot de dikte δ der vastzittende vloeistof-huid. Is dit niet het geval, dan zullen de groote ionen wèl in staat zijn tot een omkeering van ζ tot een positieve waarde (dus „omlading"), doch blijft het terugbrengen van de electro-kinetische potentiaal tot het negatieve gebied (dus antagonisme) met een mengsel uit. Een voorbeeld van een zoodanig gedrag was onze combinatie: hexolnitraat + natriumsulfaat.

Aanvankelijk stonden wij zeer gereserveerd tegenover het gebruiken der activiteiten ter verklaring van de uitvlokking. Dit vond zijn oorzaak in een uitspraak van MÜLLER: „Eine genauere Berücksichtigung dürfte heute noch verfrüht sein; sie dürfte im Wesentlichen darauf hinauskommen, dasz man an Stelle der Konzentrationen die bekannten „Aktivitäten" einführt". Bij ieder electrolyt liepen bovendien de proeven van FREUNDLICH en ZEH

over een beperkt concentratie-gebied van één enkel zout. Ook een opmerking van PAULI bracht ons aanvankelijk op een dwaalspoor. Hij meende, dat de activiteitsverandering geheel onvoldoende was om het antagonisme te verklaren. Toen nu onze proeven op het colloquium werden gerefereerd en getracht werd een reden voor het antagonisme aan te wijzen, noemde een der aanwezigen opnieuw de activiteitsverandering als mogelijke oorzaak. Toen beriepen wij ons op de boven genoemde uitspraken. Later bleek ons echter, dat door PAULI een zeer ongeschikt object was gekozen, n.l. het zwavel-sol volgens ODÉN, waarbij allerlei complicaties optreden. Bovendien had PAULI de activiteiten onnauwkeurig berekend. Tijdens onze laatste proeven-series hebben wij daarom de ionenactiviteiten in onze beschouwingen betrokken.

Wij zien dus, dat de theorie der diffuse dubbellaag zeer zeker in staat is het antagonisme der electrolyten bij de uitvlokking van een sol te verklaren, mits niet alleen rekening worde gehouden met de wisselwerking tusschen ion en deeltje, doch ook met de activiteiten der gebruikte ionen.

V

SAMENVATTING

In de inleiding is uiteengezet, wat onder antagonisme van electrolyten bij de uitvlokking van een sol wordt verstaan. Aan de hand van voorbeelden uit de literatuur is aangetoond, hoe weinig aandacht er vroeger aan is geschonken, dat er in het algemeen twee oorzaken van het optreden van antagonisme zijn: 1e verschijnsels welke zich afspelen aan het oppervlak van het sol-deeltje en 2e veranderingen in den toestand der oplossing.

Dit onderzoek had tot doel de voorwaarden op te sporen, waaronder het antagonisme van de tweede soort optreedt. Als object werd daartoe gekozen een zorgvuldig gedialyseerd AgJ-sol, terwijl bij de gebruikte electrolyten zoo veel mogelijk de kans op het ontstaan van chemische reacties werd vermeden.

Het experimenteel gedeelte levert als voorwaarden voor het optreden van een antagonisme der electrolyten bij de vlokking van een sol: 1e De valentie der tegenionen moet niet gelijk zijn; en wel is het maximum in de vlokkingskromme meer uitgesproken naarmate het valentie-verschil der tegenionen grooter is. Daarnaast is een invloed merkbaar, samenhangend met de afmetingen van het tegenion; want kleine polyvalente tegenionen veroorzaken een sterk antagonisme. Zeer groote tegenionen leveren geen antagonistische vlokkingskromme. — 2e Alleen wanneer het nevenion minstens divalent is en de keuze der electrolyten zoodanig, dat dit ion in relatief groote hoeveelheden kan worden gebruikt, dus b.v. in de combinatie: thoriumnitraat met natriumsulfaat, treedt een aanzienlijk antagonisme op.

Daarna is aangetoond, dat als één der voornaamste oorzaken voor het antagonisme der electrolyten, de verandering der ionenactiviteiten in de mengsels langs de vlokkingskromme moet worden beschouwd. De concentraties der gebruikte electrolyten in het

mengsel geven een onvolledig beeld van het vlokkend vermogen der aanwezige ionen.

Tenslotte is getracht aannemelijk te maken, hoe wellicht een verband kan bestaan tusschen de afmetingen der tegenionen en het optreden van antagonisme.

De theorie der diffuse dubbellaag is in staat het antagonisme te verklaren, mits naast de aantrekking tusschen ion en sol-deeltje rekening worde gehouden met de beïnvloeding der ionen onderling.

STELLINGEN

I

Bij de bepaling der kataphoretische snelheid van suspensoiden volgens de microscopische methode is het gebruik van platina electroden niet alleen voldoende, doch ook te verkiezen boven dat van samengestelde electroden.

II

Tegen de bepaling der oppervlakte-spanning van vaste stoffen door meting van den randhoek van een druppel, liggend op een vaste onderlaag, kunnen bezwaren worden aangevoerd.

R. LOMAN en N. P. ZWIKKER: Physica, **3**, 1181, (1934).

III

Indien men wil trachten na te gaan, of de verbrandingswarmte van een organische stof merkbaar varieert met de bereidingswijze van het preparaat (b.v. met zijn fijnheid van verdeeling), zal men moeten letten op de zuiverheid der te gebruiken zuurstof.

L. J. P. KEFFLER: J. chim. phys. **32**, 91, (1935).

IV

De vorming van carotinoide kleurstoffen in bladeren en in rijpende vruchten mag niet verklaard worden door het gelijktijdig verdwijnen van het chlorophyl.

P. KARRER: Helv. Chim. Acta, **13**, 1088, (1930).
R. KUHN: Z. physiol. Chem. **206**, 55, (1931).
R. KUHN: Ber. **65**, 1883, (1932).
L. ZECHMEISTER: Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 993, (1934).

C. F. VESTER

V

Uit de proeven van VERKADE en VAN DER LEE mag geconcludeerd worden, dat de afbraak van onverzadigde vetzuren in het lichaam als een bijkomstige reactie op de plaats der dubbele binding optreedt.

P. E. VERKADE en J. VAN DER LEE: Z. physiol. Chem. **230**, 207, (1934).

VI

Een invloed van oestron-toediening op de bloem-ontwikkeling is niet bewezen.

H. ORTH: Zeit. f. Botanik, **27**, 565, (1935).
H. VON EULER en B. ZONDECK: Biochem. Z. **271**, 64, (1934).
W. SCHOELLER en H. GOEBEL: Biochem. Z. **272**, 215, (1934).
K. SCHARRER en W. SCHROPP: Z. f. Pflanzenernährung, (B), **13**, 1, (1934).

VII

Voor de insecticide werking van Derris-preparaten mag niet uitsluitend het rotenon-gehalte als maatstaf worden aangenomen.

H. L. HALLER en F. B. LA FORGE: J. Am. Chem. Soc. **56**, 2415, (1934).
TAKEI, MIYAJIMA en ONO: Ber. **66**, 1826, (1933).

VIII

Bij de beoordeeling der bruikbaarheid van vloeistoffen, gebezigd als bestrijdingsmiddel tegen planten-ziekten, dient rekening te worden gehouden met de verschillen in bevochtigend vermogen ten opzichte van de onderlaag.