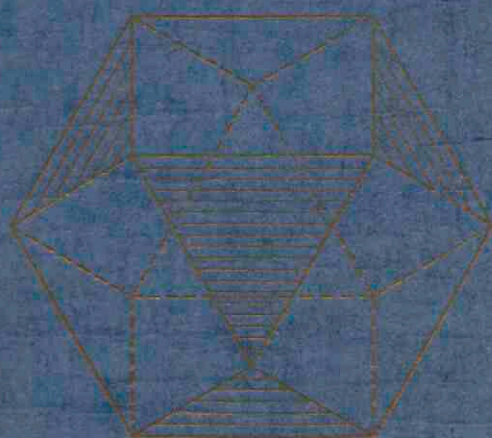




# **De invloed der fijnheid van verdeling op de stabiliteit van gekristalliseerde stoffen**

<https://hdl.handle.net/1874/323540>

De Invloed der Fijnheid van Verdeling  
op de Stabiliteit van  
gekristalliseerde Stoffen



A. qu.  
192  
1938

J. J. A. BLEKKINGH JR.







A. 95 192, 1938.

DE INVLOED DER FIJNHEID VAN VERDELING  
OP DE STABILITEIT VAN  
GEKRISTALLISEERDE STOFFEN

DOOR

*J. A. Blettingh.*

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.



*Diss. Utrecht 1938*  
*van der*  
*Juni 1938*

# De Invloed der Fijnheid van Verdeling op de Stabiliteit van gekristalliseerde Stoffen

## 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. J. BOEKE, HOOGLERAAR IN DE FACUL-  
TEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT  
VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT  
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACUL-  
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-  
DEDIGEN OP MAANDAG 4 JULI 1938  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHAN JACOBUS ALBERT BLEKKINGH

GEBOREN TE DRIEBERGEN

DRUKKERIJ BROEKHOFF N.V. v/h KEMINK EN ZOON  
DOMPLEIN 2 UTRECHT





*Het verheugt mij bijzonder bij het afsluiten van mijn academischen studietijd dit proefschrift aan mijn ouders te mogen opdragen.*

*Woorden van welgemeenden dank betuig ik U, Oud-Hoogleraren Hoogleraren, Lectoren en allen vrienden in de Faculteiten der Wis- en Natuurkunde en der Rechtsgeleerdheid aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, voor Uw onderricht, leiding en vele nuttige wenken, die ik van U heb mogen ontvangen.*

*In het bijzonder richt ik mijn dank tot U, Hooggeleerde C o h e n, Hooggeachte Promotor, voor Uw grote bereidwilligheid mij steeds met Uw gewaardeerde adviezen ter zijde te staan, het grote vertrouwen, dat U Uw leerlingen schenkt en de vrijheid, die U hun laat, de gastvrijheid, welke ik zo vaak van Mevrouw C o h e n en U genoot, als ik dikwijls veel van Uw kostbaren tijd in beslag nam, en Uw medeleven in mijn persoonlijke omstandigheden. De door U geëiste grote nauwkeurigheid bij physisch-chemische metingen, Uw arbeidslust en Uw doorzettingsvermogen zal ik nooit vergeten. Dat U mij reeds geruimen tijd geleden een assistentschap aan Uw laboratorium waardig keurde, stel ik op hogen prijs.*

*Ook U, Hooggeleerde K r u y t, betuig ik mijn erkentelijkheid voor het zeer vele, dat Gij mij door Uw bezielend woord en voortreffelijk practicum hebt bijgebracht en de geestdrift, welke U bij mij heeft gewekt voor de Kolloidchemie.*

*Hooggeleerde K ö g l, tot U gaat in niet mindere mate mijn dank uit voor het vele, dat ik zowel op college als op practicum geleerd heb, en bovenal voor de grote belangstelling, welke Gij bij mij voor de Chemie der Natuurstoffen hebt wakker geroepen. Zeer tot mijn leedwezen zal ik niet meer in de gelegenheid zijn, thans in Uw bijzonder fraai en voortreffelijk ingericht, nieuw laboratorium, onderzoekingen te verrichten.*

*Hooggeleerde Or n s t e i n*, hoewel de *Natuurkunde* steeds een bijzondere aantrekking op mij heeft geïeffend, hebben Uw grote kennis en boeiende colleges deze niet weinig verhoogd, terwijl bovendien de prettige sfeer in Uw zo goed georganiseerd laboratorium deze studie nog zeer veraangenaamde. Daarvoor mijn oprechten dank.

*Zeergeleerde S t r e n g e r s*, *Zeergeleerde M o e s v e l d*, *Zeergeleerde P i e p e n b r o e k* en vele anderen, een woord van waardering voor de hulp, die ik van U mocht ontvangen, is hier zeker op zijn plaats.

Ten slotte dank ik het personeel van het van 't H o f f-Laboratorium ten zeerste, en allen, die mij bij het bewerken van dit proefschrift behulpzaam zijn geweest.

---

## INHOUD

|   | Blz. |
|---|------|
| <b>HET PROBLEEM</b> .....   | 1    |
| <b>THEORETISCH GEDEELTE</b> .....   | 3    |
| 1. ALGEMENE INLEIDING .....   | 3    |
| 2. ALGEMENE ENERGETISCHE BESCHOUWINGEN  | 6    |
| A. Het begrip vrije energie .....   | 6    |
| B. De evenwichtsvoorwaarden bij een enkele stof ..  | 8    |
| C. De evenwichtsvoorwaarden bij een mengsel van<br>stoffen .....  | 10   |
| D. Afleiding van de evenwichtsvoorwaarden, waarbij<br>de vrije energie wordt beschouwd als een functie<br>van het volume en van het oppervlak ..... | 10   |
| E. Beschouwingen over de grenslaag .....  | 12   |
| 3. SPECIALE BESCHOUWINGEN BIJ KRISTALLEN  | 15   |
| A. Het begrip elementair kristalletje .....   | 15   |
| B. Het evenwichten-schema .....   | 18   |
| C. De stabiliteit van de kristallen .....   | 20   |
| 4. ENKELE GEVOLGTREKKINGEN .....  | 23   |
| A. De polymorfe omzetting .....   | 23   |
| B. De dichtheid van kristallen .....  | 23   |
| C. De dampspanning, oplosbaarheid en dergelijke<br>grootheden .....   | 24   |
| D. Het electrisch geleidingsvermogen van oplossingen  | 26   |
| <b>DE INVLOED DER FIJNHEID VAN VERDELING OP DE<br/>DICHTHEID VAN GEKRISTALLISEERDE STOFFEN</b> ....   | 28   |
| 1. HISTORIE .....   | 28   |
| 2. DE GEBRUIKTE STOFFEN .....   | 29   |
| A. Kaliumchloride .....   | 29   |
| B. Salicylzuur .....  | 30   |
| C. Water .....  | 30   |
| D. Barytoplossing .....   | 31   |
| E. Adipinezuur .....  | 31   |
| F. Glaswerk .....   | 31   |
| 3. ALGEMENE BESCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE<br>TOESTELLEN EN VAN DE METHODE .....   | 32   |
| A. Dichtheidsbepaling volgens A n d r e a e .....   | 32   |
| B. De aangebrachte wijzigingen .....  | 34   |

|  | Blz.      |
|--|-----------|
| C. Quantitatieve analyse van den inhoud van den pyknometer .....                                     | 35        |
| D. De algemene bruikbaarheid der methode .....   | 36        |
| E. De thermostaat met toebehoren .....   | 37        |
| F. De wegingen .....   | 37        |
| G. Bepaling van de afmetingen der kristallen .....   | 38        |
| 4. DE DICHTHEIDSBEPALINGEN VAN KALIUM-CHLORIDE .....   | 38        |
| A. Kristallen met gemiddeld een doorsnede van 0.1 mm   | 38        |
| B. Kristallen met gemiddeld een doorsnede van 0.5 mm   | 40        |
| C. Kristallen met gemiddeld een doorsnede van 5 mm   | 41        |
| D. Het resultaat .....   | 43        |
| 5. DE DICHTHEIDSBEPALINGEN VAN SALICYL-ZUUR .....  | 44        |
| A. Inleiding .....   | 44        |
| B. Kristallen met gemiddeld een dikte van 0.05 mm  | 45        |
| C. Kristallen met gemiddeld een dikte van 0.6 mm en 0.8 mm .....                                     | 46        |
| D. Het resultaat .....   | 47        |
| <b>DE INVLOED DER FIJNHEID VAN VERDELING OP DE OPLOSBAARHEID VAN GEKRISTALLISEERDE STOFFEN .....</b> | <b>48</b> |
| 1. HET BEGRIP OPLOSBAARHEID .....  | 48        |
| 2. DE OORZAKEN VAN FOUTIEVE WAARDEN, VERKREGEN BIJ OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN ..                       | 48        |
| A. Het oplossingsevenwicht is verschoven .....   | 48        |
| B. Het oplossingsevenwicht is niet bereikt .....   | 49        |
| C. Het oplossingsevenwicht is schijnbaar bereikt ..  | 50        |
| a. Een verontreiniging in niet-moleculaire verdeling   | 50        |
| b. Adsorptie aan het filter .....  | 51        |
| c. „Bodenkörper” is zelf in fijn verdeelden toestand   | 51        |
| D. Het filtreren .....   | 51        |
| E. Het dispersiteitseffect .....   | 52        |
| 3. HISTORISCHE ONTWIKKELING VAN HET PROBLEEM .....   | 53        |
| 4. BESCHRIJVING VAN DE TOESTELLEN EN VAN DE METHODE .....  | 59        |
| A. De bereiding der verzadigde oplossingen .....   | 59        |
| B. Het verkrijgen van een fijn verdeelde stof .....  | 61        |

|   | Blz.      |
|---|-----------|
| C. Methode van filtreren .....  | 61        |
| D. De analyse en de nauwkeurigheid .....  | 63        |
| 5. DE OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN VAN SALICYLZUUR .....  | 63        |
| A. Invloed van het schudden met gouden kogels op de gevonden concentratie .....   | 63        |
| B. Invloed van het filtreren op de gevonden concentratie .....  | 66        |
| C. Adsorptie aan het filter of dispersiteitseffect?....   | 68        |
| D. Het dispersiteitseffect bij onverzadigde oplossingen   | 69        |
| 6. DE PROEVEN MET SALICYLZUUR „KAHLBAUM FÜR KALORIMETRISCHE BESTIMMUNGEN” .....   | 70        |
| A. Niet-omgekristalliseerd salicylzuur „Kahlbaum”   | 70        |
| B. Omgekristalliseerd salicylzuur „Kahlbaum” ..   | 71        |
| <b>DE INVLOED DER FIJNHEID VAN VERDELING VAN GEKRISTALISEERDE STOFFEN OP HET ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN VAN HARE OPLOSSINGEN</b> ..... | <b>74</b> |
| 1. INLEIDING .....  | 74        |
| 2. BESCHRIJVING DER METHODE, VAN DE APPARATEN EN HUN IJKING .....   | 78        |
| A. Het schakelschema van de weerstandsmeting ....   | 78        |
| B. IJking der meetinrichting .....  | 80        |
| a. Het elektrisch midden van den meetdraad ....   | 80        |
| b. De weerstand der draden .....  | 80        |
| c. De weerstanden van de verlengstukken .....   | 81        |
| d. De ijking van de weerstandsbank .....  | 81        |
| e. Berekening van den onbekenden weerstand ....   | 81        |
| C. Het weerstandsvat .....  | 82        |
| D. Bepaling van het geleidingsvermogen en de nauwkeurigheid .....   | 84        |
| 3. HET GEBRUIKTE WATER .....  | 85        |
| A. Het destilleren in zuivere stikstof of in gezuiverde lucht .....   | 85        |
| B. Het destilleren in laboratoriumlucht .....   | 87        |
| C. Doorleiden van zuivere stikstof of gezuiverde lucht  | 87        |
| 4. HET GEBRUIKTE BARIUMSULFAAT EN DE EERSTE BEPALINGEN .....  | 88        |

|   | Blz.       |
|---|------------|
| A. De bereiding van het bariumsulfaat-neerslag . . . .                        | 88         |
| B. Bepaling der physische en chemische zuiverheid . .                         | 89         |
| a. Dilatometrisch onderzoek . . . . .   | 89         |
| b. De chloride-bepaling in het neerslag . . . . .                             | 89         |
| c. Het electrisch geleidingsvermogen der oplossingen . . . . .                | 91         |
| C. Bepaling van de grootte der deeltjes . . . . .                             | 91         |
| D. Pogingen tot verkrijging van een zuiver preparaat . . . . .                | 92         |
| a. Methoden, welke hiertoe niet leidden . . . . .                             | 92         |
| b. De gevolgde methode . . . . .  | 93         |
| E. De eerste proeven met zuiver bariumsulfaat . . . . .                       | 93         |
| a. De oplossing is ontstaan door diffusie . . . . .                           | 93         |
| b. Schudproeven . . . . .   | 94         |
| 5. PROEVEN MET NIET-GEWREVEN BARIUMSULFAAT . . . . .                          | 96         |
| A. Adsorptie van ionen aan de elektroden . . . . .                            | 96         |
| B. Niet-gefiltreerde suspensies . . . . .                                     | 97         |
| C. Gefiltreerde oplossingen . . . . .   | 97         |
| 6. PROEVEN MET GEWREVEN BARIUMSULFAAT.. . . .                                 | 99         |
| A. De methode van wrijven . . . . .   | 99         |
| B. Niet-gefiltreerde suspensies . . . . .                                     | 100        |
| C. Gefiltreerde oplossingen . . . . .   | 101        |
| a. Bariumsulfaat zonder kwarts gewreven . . . . .                             | 101        |
| b. Bariumsulfaat met kwartspoeder gewreven . . . . .                          | 102        |
| <b>DE POLAROGRAFISCHE ANALYSE VAN OPLOSSINGEN VAN BARIUMSULFAAT . . . . .</b> | <b>105</b> |
| 1. BESCHRIJVING DER TOESTELLEN EN METHODE . . . . .                           | 105        |
| A. De apparatuur . . . . .  | 107        |
| B. Tetramethylammoniumjodide als indifferent elektrolyt . . . . .             | 110        |
| C. Het ijken met bariumchloride-oplossingen . . . . .                         | 112        |
| 2. PROEVEN MET GEFILTREERDE BARIUMSULFAAT-OPLOSSINGEN . . . . .               | 113        |
| 3. PROEVEN MET NIET-GEFILTREERDE BARIUMSULFAAT-SUSPENSIES . . . . .           | 114        |
| <b>SUMMARY . . . . .</b>  | <b>116</b> |
| <b>ZUSAMMENFASSUNG . . . . .</b>  | <b>118</b> |
| <b>REGISTER . . . . .</b>   | <b>120</b> |

# De Invloed der Fijnheid van Verdeling op de Stabiliteit van gekrystalliseerde Stoffen

## HET PROBLEEM.

Wanneer een gekrystalliseerde stof in een steeds fijner verdeelden toestand gebracht wordt, kan daarbij het totale oppervlak van de begrenzing toenemen. In bovenstaanden titel zouden wij dan in plaats van „de invloed der fijnheid van verdeling” kunnen lezen: „de invloed der begrenzing”. Toch is de eerste zegswijze de meest algemene; de afmetingen der deeltjes zijn dan een maat voor de fijnheid van verdeling.

Met „de stabiliteit van gekrystalliseerde stoffen” wordt bedoeld de toestand, gekenmerkt door hare physisch-chemische eigenschappen, waarin deze stoffen zich in stabiel evenwicht bevinden.

In het volgende beschouwen wij echter niet alle eigenschappen; zo zullen bij voorbeeld enkele technische en physische vraagstukken betreffende de rekbaarheid, de hardheid, het warmte- en het electricisch geleidingsvermogen van vaste stoffen<sup>1)</sup> niet in onze

<sup>1)</sup> G. v. Hevesy, Z. Physik 10, 80 (1922); 36, 481 (1926); D. v. Seelen, Z. Physik 29, 125 (1924); A. Eucken en K. Dittrich, Z. physik. Chem. 125, 211 (1927); F. Skaupy, Monatsh. 53/54, 73 (1929).



beschouwingen worden opgenomen. Wel wordt in het theoretische gedeelte getracht een algemeen inzicht te krijgen in den opbouw van gekristalliseerde stoffen, speciaal in verband met den bijzonderen aard van hare begrenzing.

Daarna volgt in verband met het bovenstaande de beschrijving en het resultaat van onderzoekingen, die betrekking hebben op de dichtheid en de oplosbaarheid van enige vaste stoffen, zomede op het electrisch geleidingsvermogen en de polarografische analyse van hare verzadigde oplossingen.

## THEORETISCH GEDEELTE.

### 1. ALGEMENE INLEIDING.

Bij de thans volgende theoretische beschouwingen zijn wij er ons van bewust, dat zij ietwat dogmatisch zijn. Tot ons leedwezen heeft de tijd ontbroken tot een omwerking, waarbij dan de belangrijkste der aangeroerde vraagstukken scherper op den voorgrond zouden zijn gebracht. Wij hopen intussen hierop later terug te komen. Aan Prof. Dr. G. E. U h l e n b e c k onzen harte-lijken dank voor zijne zeer gewaardeerde critische opmerkingen ten deze.

Terwijl wij gassen in elke verhouding met elkaar kunnen mengen, en de eigenschappen van het mengsel weer die van een gas zijn, vertonen vloeistoffen en vaste stoffen in het algemeen een ander gedrag. Bij deze laatste twee veroorzaken de krachten, welke tussen de moleculen, atomen en ionen onderling werkzaam zijn, een samenhang, die zich openbaart door een bepaald volume en door een begrenzing. Is de samenhang zodanig, dat de moleculen, atomen en ionen een vaste plaats ten opzichte van elkaar innemen, dan is ook de begrenzing bepaald. In dit geval zeggen wij, dat de materie zich in den gekristalliseerden toestand bevindt. Kristallen zijn dus gekenmerkt door een bepaalden vorm, welke veroorzaakt wordt door oriënterende krachten tussen de bouwstenen.

In werkelijkheid bewegen die bouwstenen zich min of meer om bepaalde evenwichtsstanden; wij kunnen beter spreken van een vaste plaats van die standen, dus van vaste evenwichtsposities van de bouwstenen, ten opzichte van elkaar. Doch het komt daarop neer, dat bij kristallen de moleculen, atomen en ionen *niet vrij beweegelijk* zijn.

Daarentegen zijn vloeistoffen en ook die vaste stoffen, welke niet gekristalliseerd zijn, gekenmerkt door een vrije beweegelijkheid van de moleculen. Let men weer op de begrenzing, dan blijkt, dat deze geheel zal afhangen van de uitwendige en inwendige krachten,

die op de moleculen werken. Van een bepaalden vorm is dus geen sprake. Kunnen de uitwendige krachten verwaarloosd worden, dan zal bij vloeistoffen de begrenzing geheel door de inwendige krachten bepaald zijn en, omdat deze krachten in alle richtingen even sterk werken en de moleculen zich vrij kunnen verplaatsen, is het begrenzingsoppervlak zo klein, als mogelijk is bij het bestaande volume.

Deze en de volgende beschouwingen hebben steeds betrekking op evenwichtstoestanden van de materie, dus op gevallen, waarin de vrije energie een minimum is. Het zo even genoemde gedrag van vloeistoffen (bij afwezigheid van uitwendige krachten een zo klein mogelijk begrenzingsoppervlak) kunnen wij beschrijven door aan te nemen, dat de eenheid van dit oppervlak een bepaalde vrije energie bezit. In dit geval is de totale vrije energie een minimum, als het oppervlak een minimum is. Wij wijzen er op, dat eigenlijk het *product* van specifieke vrije oppervlakte-energie en het totale oppervlak een minimum moet zijn, en dat alleen, indien de eerste constant is, het begrenzingsoppervlak zo klein mogelijk zal wezen.

In plaats van de specifieke vrije oppervlakte-energie wordt vaak ook een grootheid gebruikt met dezelfde dimensies, namelijk de oppervlaktetenspanning. Deze is de kracht, die per eenheid van lengte in het oppervlak werkt. Bij vloeistoffen heeft men met succes van deze fictie gebruik gemaakt. Het is dus, alsof deze stoffen omgeven zijn door een vlies, dat zich steeds met gelijke kracht per eenheid van lengte tracht samen te trekken.

Van deze beschouwing, welke slechts in eerste benadering op vloeistoffen mag worden toegepast, maakt men ook in het algemeen gebruik, dus ook bij kristallen. Wel is men zich daarbij bewust van de anisotropie van deze laatste, en onderstelt men voor bepaalde richtingen een andere oppervlaktetenspanning om de vlakke begrenzingsvormen te verklaren<sup>1)</sup>, maar veelal wordt er niet aan gedacht, dat bij kristallen de bouwstenen niet vrij bewegelijk zijn. De genoemde beschouwing is daarom op zijn minst veel te simplistisch. Wel zullen wij kunnen spreken van de vrije oppervlakte-energie der stof, maar deze behoeft per eenheid van oppervlak niet een constante grootheid te zijn. Zij ondervindt den invloed van de verschillende toestanden, waarin de moleculen, ato-

---

<sup>1)</sup> P. Curie, Bull. soc. franç. minéral. 8, 145 (1885).

men en ionen aan het grensvlak zich bevinden, in tegenstelling tot die in het binnenste van de vloeistof of van het kristal.

Dit verschil in toestand heeft tweërlei oorzaken: ten eerste den invloed van binnen en ten tweede dien van buiten.

De invloed van binnen hangt daarmede samen, van welken aard de aantrekkende krachten tussen de moleculen, atomen en ionen zijn en van haar werkingssfeer. Immers, aan het grensvlak ondervinden de moleculen deze krachten slechts naar één zijde, namelijk naar binnen. Zijn de aantrekkende krachten uitsluitend aantrekkend (bij vloeistoffen) en daarbij niet van oriënterenden aard, zodat de moleculen zich vrij kunnen verplaatsen, dan is te verwachten, dat de moleculen aan het grensvlak dichter bij elkaar gekomen zijn, dan die meer binnen in de materie. Van het grensvlak naar binnen gaande, kunnen wij een laag onderscheiden, waarin de moleculen dus nog den invloed ondervinden van het grensvlak. De dikte van die laag wordt bepaald door de attractiesfeer van de moleculen en door een indirecte beïnvloeding. Deze laatste ontstaat doordat de primaire grotere dichtheid aan het grensvlak veroorzaakt, dat de totale aantrekkende kracht aldaar groter is dan die meer binnen in de stof.

Wij kunnen dus bij een vloeistof verwachten, dat de dichtheid en de eigenschappen naar binnen toe steeds continu veranderen, afgezien nog van het feit, dat de attractiesfeer zelf een onbepaalde grootheid is.

Bij kristallen is van een verplaatsen van de bouwstenen en dus ook van de genoemde indirecte beïnvloeding geen sprake.

De invloed van buiten bestaat uit de wisselwerking met het milieu, waarin de materie zich bevindt. Zijn de krachten, uitgaande van dit milieu, groter dan de aantrekkende krachten, die naar binnen werken, dan zullen de moleculen bij het grensvlak, als zij verplaatsbaar zijn, ook verder van elkaar af kunnen komen dan binnen in de materie. De dichtheid is dan in de omgeving van het grensvlak kleiner dan meer binnen in.

Wij stellen ons voorlopig op het standpunt, dat wij steeds, zowel bij vloeistoffen als bij kristallen, van het grensvlak naar binnen of naar buiten gaande, een grenslaag hebben van een bepaalde dikte. Eerst zullen wij thans enige zeer algemene energetische betrekkingen afleiden voor het evenwicht en de stabiliteit der besproken systemen. Daarbij maken wij gebruik van grootheden, waarvoor wij in de grenslaag een gemiddelde waarde kiezen, die

dus helaas slecht gedefinieerd is. Daarna beschouwen wij hierbij de twee grensgevallen:

1. Alle materie bevindt zich in de grenslaag (vloeistoffen).
2. De grenslaag kan worden verwaarloosd (ideale kristallen).

Vervolgens geven wij speciale beschouwingen over werkelijke kristallen, de evenwichten, of beter stationnaire toestanden, die hierbij optreden, en over de stabiliteit van die toestanden.

Ten slotte worden uit het voorafgaande enkele gevolgtrekkingen gemaakt ten aanzien van enige fysisch-chemische eigenschappen en constanten van gekristalliseerde stoffen.

## 2. ALGEMENE ENERGETISCHE BESCHOUWINGEN.

### A. Het begrip vrije energie.

Wanneer de materie zich in een evenwichtstoestand bevindt, is haar vrije energie een minimum. Deze kan men vergelijken met hetgeen in de mechanica de potentiële energie, of het arbeidsvermogen van plaats, wordt genoemd.

Het begrip vrije energie ( $F$ ) is echter algemeen; wij beschouwen  $F$  als een functie van elke scalaire grootheid. Kiezen wij de temperatuur ( $T$ ) en een willekeurige andere grootheid ( $X$ ) als onafhankelijk veranderlijke (wij mogen natuurlijk ook meer dan twee onafhankelijk veranderlijken nemen), dan wordt de totale vrije energie voorgesteld door:

$$F = F_0 + \int_0^T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_X dT + \int_0^X \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T dX \quad (1)$$

Hierin is  $F_0$  een constante.

Als wij den laatsten term in deze vergelijking voorlopig constant houden, is een verandering van de vrije energie gelijk aan:

$$\Delta F = \int_0^{T_1} \left[ \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_X - \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_X \right] dT + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_X dT \quad (2)$$

In overeenstemming met hetgeen de tweede hoofdwet van de mechanische warmtetheorie postuleert, zal bij een oneindig kleine toestandsverandering de vrije energie slechts dan kunnen afnemen, als, bij overigens gelijke grootheden, de temperatuur stijgt.

Dat wil zeggen  $-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_X = S$  stelt een positieve grootheid voor

(entropie genaamd). Daar ten allen tijde aan vergelijking (2) voldaan moet worden, dus ook als  $T_2 \leq T_1$ , moet bij elke toestandsverandering  $S_2 \geq S_1$ , omdat  $\Delta F$  slechts negatief kan zijn.

Is  $S_1$  gelijk aan  $S_2$ , dan heeft de toestandsverandering omkeerbaar, dat wil zeggen onder de condities van het evenwicht, plaats. Blijft bovendien de temperatuur onveranderd, dan is in

vergelijking (1)  $\int_0^T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_X dT$  een constante en kunnen wij

voor de verandering van de vrije energie een formule opschrijven, welke analoog is aan (2), doch waarin in plaats van  $T$  nu  $X$  voorkomt:

$$\Delta F = \int_0^{X_1} \left[ \left(\frac{\partial F_2}{\partial X}\right)_T - \left(\frac{\partial F_1}{\partial X}\right)_T \right] dX + \int_{X_1}^{X_2} \left(\frac{\partial F_2}{\partial X}\right)_T dX \quad (3)$$

Is  $X$  bij voorbeeld een lengte, een oppervlak, een volume of een hoeveelheid elektrische lading, dan heeft  $-\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_T = K$  in het

algemeen de betekenis van een kracht, die tracht  $X$  groter te maken.  $K$  stelt in bovengenoemde gevallen voor een kracht, respectievelijk de kracht per eenheid van lengte, de kracht per eenheid van oppervlak of de electromotorische kracht.

Als in vergelijking (3)  $K_1$  gelijk is aan  $K_2$ , heeft de toestandsverandering weer omkeerbaar plaats.

Schrijven wij nu de som van de vergelijkingen (2) en (3) op, dus de totale verandering van de vrije energie tussen twee toestanden:

$$\Delta F = \int_0^{T_1} \left[ \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_X - \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_X \right] dT + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_X dT + \quad (4),$$

$$+ \int_0^{X_1} \left[ \left( \frac{\partial F_2}{\partial X} \right)_T - \left( \frac{\partial F_1}{\partial X} \right)_T \right] dX + \int_{X_1}^{X_2} \left( \frac{\partial F_2}{\partial X} \right)_T dX$$

dan zien wij, dat bij een omkeerbare en isotherme verandering de eerste drie termen van het tweede lid elk gelijk aan nul zijn, en dat dus:

$$-\Delta F = - \int_{X_1}^{X_2} \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T dX \quad (5)$$

Dit laatste stelt voor den uitwendigen arbeid, die verricht wordt. Rekening houdende met hetgeen zo juist opgemerkt werd ten aanzien van  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_X$ , zal dus deze arbeid maximaal zijn (gelijk aan

$-\Delta F$ ), als de toestandsverandering omkeerbaar en bij constante temperatuur plaats heeft.

—  $\Delta F$ ), als de toestandsverandering omkeerbaar en bij constante temperatuur plaats heeft.

## B. De evenwichtsvoorwaarden bij een enkele stof.

Bevindt zich een zekere hoeveelheid van een stof verdeeld over de fasen van een heterogeen systeem, en blijft de totale grootheid  $X$  onveranderd, dan kunnen de evenwichtsvoorwaarden berekend worden, door uit te gaan van den eis, dat bij evenwicht de totale vrije energie van het systeem een minimum is. Het resultaat wordt, dat op elke plaats in elke phase van de stof, dus overal gelijk moeten zijn:

- 1e. de temperatuur  $T$ .
- 2e. de kracht  $K = - \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T$ , die de stof uitoefent.
- 3e. de functie  $h = f - x \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T$ , waarin  $h$ ,  $f$  en  $x$  de waarden van  $H$ ,  $F$  en  $X$  *per eenheid* van massa van de stof voorstellen.

Sommeren wij over alle phasen, dan geldt voor een bepaalde stof:

$$\begin{aligned}
 H = F - X \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T &= F_0 + \int_0^T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_X dT + \\
 &+ \int_0^X \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T dX - X \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

$H$  wordt genoemd de thermodynamische potentiaal. Deze grootheid, voor een bepaalde hoeveelheid stof een constante, indien het evenwicht bereikt is, zal bij een toestandsverandering trachten zo klein mogelijk te worden. Wij kunnen namelijk, omdat de vrije energie een minimum moet zijn, nog als voorwaarde voor de stabiliteit van het evenwicht afleiden, dat de kracht  $K =$

$-\left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T$  bij een isotherme verandering slechts kan afnemen.

Blijft de totale grootheid  $X$  onveranderd, dan kan dus  $-X \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T$

alleen maar kleiner worden; wij zien uit vergelijking (6), dat in plaats van de genoemde evenwichtsvoorwaarden de meest algemene eis kan worden gesteld:

- 4e. de thermodynamische potentiaal  $H$  van het *gehele systeem* zij minimaal.



### C. De evenwichtsvoorwaarden bij een mengsel van stoffen.

Als verschillende stoffen tezamen een heterogeen of homogeen mengsel vormen, geldt voor iedere stof hetgeen zo juist is beschreven. Voor elke stof gelden afzonderlijk de genoemde evenwichtsvoorwaarden.

De eerste voorwaarde, overal gelijke temperatuur, wordt nu gemeenschappelijk, terwijl als extra eis genoemd kan worden, dat de totale thermodynamische potentiaal  $H = H_1 + H_2 + \dots$  naar een minimale waarde streeft. Hierbij kunnen, eis is dit echter niet,  $H_1, H_2, \dots$ , welke betrekking hebben op de componenten, alle afnemen bij het mengen.

Twee gevallen kunnen wij onderscheiden.

*1e geval:*  $H_1, H_2, \dots$  nemen alle af. In dit geval moeten alle stoffen in alle fasen ten minste voor een gedeelte met elkaar mengbaar zijn. Van deze *wederzijdse oplosbaarheid* is meer of min sprake bij gassen en vloeistoffen.

*2e geval:* Niet alle  $H_1, H_2, \dots$  nemen af, doch bij voorbeeld  $H_1$  blijft onveranderd bij het mengen. Nu moet de component 1 ten minste nog gedeeltelijk in één fase niet vermengd voorkomen, zoals volgt uit de 3e. evenwichtsvoorwaarde. Uit de 2e voorwaarde zien wij, dat nu ook de kracht  $K$  in alle fasen gelijk is aan die bij den zuiveren component 1, hoe weinig er ook van dien component onvermengd aanwezig gebleven mocht zijn. De fysisch-chemische eigenschappen zullen in het algemeen thans niet afhangen van de hoeveelheid van component 1, en dus kunnen wij spreken van bij voorbeeld een *constante oplosbaarheid* in het milieu. Deze verwachten wij bij gekristalliseerde stoffen voor zover in het binnenste van de kristallen onveranderde roosterkrachten werkzaam zijn.

Alvorens verder te gaan met beschouwingen over kristallen, willen wij eerst de evenwichtsvoorwaarden eens in een speciaal geval afleiden.

### D. Afleiding van de evenwichtsvoorwaarden, waarbij de vrije energie wordt beschouwd als een functie van het volume en van het oppervlak.

$m_1$  gram van een stof bezit in den evenwichtstoestand een grens-

laag met een dikte  $D$ , in welke grenslaag totaal  $m_2$  gram van die stof aanwezig is. De totale hoeveelheid stof  $M = m_1 + m_2$  is constant.

Verder houden wij het totale volume constant. Het volume, waarin 1 gram stof aanwezig is, zij  $v$  en het oppervlak, waaronder zich in de grenslaag 1 gram stof bevindt, zij  $o$ . Het totale volume wordt dan voorgesteld door  $V = m_1 \cdot v + m_2 \cdot D \cdot o$ , indien  $D$  zeer klein is; anders komt bij den laatsten term een coëfficiënt, welke kleiner is dan 1.

Is  $f_1$  de vrije energie van 1 gram binnen in de stof en  $f_2$  de gemiddelde vrije energie van 1 gram in de grenslaag, dan is de totale vrije energie  $F = m_1 \cdot f_1 + m_2 \cdot f_2$ .

Als wij evenwicht hebben, moet  $F$  constant en minimaal zijn.  $f_1$  kiezen wij als een functie van de temperatuur  $T$  en van het volume  $v$ ;  $f_2$  zij een functie van de temperatuur  $T$  en van het oppervlak  $o$ .

Letten wij op oneindig kleine variaties van den evenwichtstoestand, dan kunnen wij drie vergelijkingen opschrijven:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1. \quad 0 = dF = m_1 \left[ \left( \frac{\partial f_1}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial f_1}{\partial v} \right)_T dv \right] + f_1 \cdot dm_1 + \\ \quad \quad \quad + m_2 \left[ \left( \frac{\partial f_2}{\partial T} \right)_o dT + \left( \frac{\partial f_2}{\partial o} \right)_T do \right] + f_2 \cdot dm_2 \\ 2. \quad 0 = dV = m_1 \cdot dv + v \cdot dm_1 + m_2 \cdot D \cdot do + D \cdot o \cdot dm_2, \\ \quad \quad \quad \text{als hierbij } D \text{ constant is.} \\ 3. \quad 0 = dM = dm_1 + dm_2 \end{array} \right.$$

Aan deze drie vergelijkingen kan alleen ten allen tijde voldaan worden, als:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1e. \quad dT = 0, \text{ want } \left( \frac{\partial f_1}{\partial T} \right)_v \text{ en } \left( \frac{\partial f_2}{\partial T} \right)_o \text{ hebben gelijk teken en zijn} \\ \quad \quad \quad \text{niet} = 0. \\ 2e. \quad - \left( \frac{\partial f_2}{\partial o} \right)_T = - D \cdot \left( \frac{\partial f_1}{\partial v} \right)_T = K \\ 3e. \quad f_1 - v \cdot \left( \frac{\partial f_1}{\partial v} \right)_T = f_2 - o \cdot \left( \frac{\partial f_2}{\partial o} \right)_T = h \end{array} \right.$$

Dit zijn dus de voorwaarden in dit geval, en deze zijn geheel te vergelijken met de algemene voorwaarden (op blz. 9).

Ook kunnen wij  $h$  over de gehele massa sommeren en vinden dan (zie ook vergelijking 6):

$$H = F - V \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = F - O \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial O} \right)_T. \quad (6a)$$

Hierin stellen  $V$  en  $O$  het constante volume en het constante oppervlak voor, dat er totaal *zou* zijn, als er respectievelijk alleen „binnenmaterie” of alleen „grenslaagmaterie” *zou* zijn.

Daar de vrije energie een minimum is, moeten

$$\left( \frac{\partial^2 f_1}{\partial v^2} \right)_T > 0 \quad \text{en} \quad \left( \frac{\partial^2 f_2}{\partial o^2} \right)_T > 0$$

, zodat de stabiliteitsvoorwaarde wordt, dat de kracht  $K$  bij een isotherme toestandsverandering afneemt. Samenvattend, eisen wij weer:

{ 4e. de thermodynamische potentiaal  $H$  zij minimaal.

#### E. Beschouwingen over de grenslaag.

Bij de afleiding van de evenwichtsvoorwaarden maakten wij gebruik van een eindige dikte  $D$  van de grenslaag; verder werd aan de „grenslaagmaterie” een gemiddelde vrije energie toegekend.

Wij zullen nu aan deze dikte  $D$  een uiterste waarde geven.

In de grenslaag zijn de deeltjes min of meer vrij bewegelijk ten opzichte van elkaar (zie „indirecte beïnvloeding” op blz. 5). Men kan ook een toestandsvergelijking voor de grenslaag opstellen, waarbij de „grenslaagmaterie” zich òf als een gas, òf als een vloeistof gedraagt. Daar alle delen van een gas of vloeistof zich geheel vrij kunnen bewegen, kunnen wij de materie hier in haar geheel tot de grenslaag behorend beschouwen.

In het andere grensgeval nemen wij aan, dat de dikte  $D$  verwaarloosd kan worden, in welk geval wij met een *ideaal kristal* te doen hebben. Alle bouwstenen zitten vast op een bepaalde

plaats en van enige vrije bewegelijkheid, ook aan het grensvlak, is geen sprake.

Hoewel van plaats tot plaats de vrije energie een andere waarde kan hebben, en vooral bij een kleine dikte van de grenslaag er belangrijke plaatselijke afwijkingen van het gemiddelde mogelijk zijn, lijkt het ons toch gerechtvaardigd van deze gemiddelde vrije energie gebruik te maken bij het berekenen van de algemeen geldende evenwichtsvoorwaarden.

Zodoende moet in het evenwicht steeds

$$F = H + O \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial O} \right)_T \quad (7)$$

een minimum zijn (het oppervlak  $O$  wordt thans niet als een constante grootte beschouwd, zoals bij vergelijking (6a) het geval was).

$H$  is constant, zodat als voorwaarde overblijft het minimaal zijn van het product  $O \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial O} \right)_T$  (7a) Hierin hebben wij

$$K = \boxed{- \left( \frac{\partial F}{\partial O} \right)_T = - D \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = D \cdot P} \quad (8)$$

de kracht genoemd, welke in het grensvlak per eenheid van lengte werkt, en die tracht dit grensvlak groter te maken. Deze kracht  $K$  en evenzo  $P$  (in eerste benadering den dampdruk voorstellende) streven beide naar een kleinste waarde, zoals wij zagen bij de afleiding van de stabiliteitsvoorwaarden.

Wij zullen thans nogmaals de twee gevallen beschouwen, waarbij wij letten op de dikte  $D$  van de grenslaag.

I. Bij gassen en vloeistoffen, waar alles tot de grenslaag behoort en dus  $D$  groot is, zal in het algemeen de kracht  $K$  slechts weinig veranderen bij verandering van  $D$ .  $K$  is hier in eerste benadering een constante.

Uit vergelijking (8) volgt nu, dat  $D$  zo groot mogelijk tracht te worden, dus het grensvlak klein, daar in dat geval de dampdruk

$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$  een minimum is. Dit is de reden, waarom kleine

druppels van een vloeistof zich tot één groten verenigen en dat, ondanks het feit, dat bij een positieve kracht  $K$  het grensvlak eigenlijk zo groot mogelijk moet zijn, dit grensvlak thans een minimum is, dus bij voorkeur den bolvorm zal aannemen.  $K$  heeft nu de betekenis van oppervlaktespanning.

De dampspanning hangt dus van de kromming van het grensvlak af. Grote en kleine druppels hebben een verschillende dampspanning en zijn niet met elkaar in evenwicht. Nogmaals wijzen wij er op, dat deze andere dampspanning veroorzaakt wordt, doordat alle moleculen zich vrij kunnen verplaatsen, waardoor de invloed van de begrenzing zich over de gehele vloeistof uitstrekt (continuïteitstheorie).

Daar de evenwichtsvoorwaarde eist, dat  $H = F + O \cdot K = F + V \cdot P$ , en omdat  $K$  constant is, krijgen wij voor een bepaald volume  $V$  van een vloeistof de belangrijke vergelijking:

$$dH = \boxed{K \cdot dO = V \cdot dP} \quad (9)$$

Door integratie kunnen hieruit verschillende vergelijkingen worden verkregen. Indien er verschil in dampdruk is, dus als de vrije energie afhangt van het grensvlak, is bij ideale gassen het verschil in de thermodynamische potentiaal (vergelijking 6) gelijk aan dit verschil in de vrije energie, dus gelijk aan den maximalen arbeid (zie blz. 8), welken het gas kan verrichten.

Per grammolecule wordt deze arbeid dan gelijk aan:

$$RT \lg \frac{P_{r_1}}{P_{r_2}} = H_1 - H_2 \quad (10)$$

Hierin stelt  $R$  de gasconstante voor,  $P$  en  $H$  den druk en de thermodynamische potentiaal per grammolecuul bij aanwezigheid van deeltjes met halve doorsnede  $r_1$  respectievelijk  $r_2$ .

Als  $K$ , de specifieke vrije grensvlakenergie, een bepaalde waarde heeft, kan voor  $H_1 - H_2$  geschreven worden  $K \cdot (O_1 - O_2)$ .

Zijn de deeltjes bovendien bolvormig met stralen  $r_1$  en  $r_2$ , dan gaat de vergelijking over in:

$$RT \lg \frac{P_{r_1}}{P_{r_2}} = 2K \frac{M}{d} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (11)$$

Is het deeltje 2 zeer groot ten opzichte van het andere, dan krijgen wij de bekende vergelijking:

$$RT \lg \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2K}{r} \cdot \frac{M}{d} \quad (12)$$

M en d stellen respectievelijk het moleculair gewicht en de dichtheid van de vloeistof voor.

II. Bij kristallen is het geheel anders. Hier heeft  $-\left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T$  bij bepaalde temperatuur en bepaalden druk een vaste waarde (zie blz. 10). Uit vergelijking (8) blijkt, dat de kracht K minimaal wordt, indien de dikte D *zo klein mogelijk* is. Bovendien moet bij evenwicht thans het product  $O \cdot D$  constant zijn, hetgeen uit 7a (blz. 13) volgt. Het oppervlak O van een bepaalde hoeveelheid van een gekristalliseerde stof is dus zo groot mogelijk: vele kleine kristallen zijn stabiel.

Een bijzonder geval, waarmede wij practisch steeds te maken zullen hebben, is het reeds genoemde grensgeval bij een ideaal kristal, waarbij D nul is; dit wil zeggen, de dikte van de grenslaag kan worden verwaarloosd. De kracht K wordt ook nul en  $F = H$  (zie vergelijking 7). De vrije energie is nu onafhankelijk van het grensvlak.

### 3. SPECIALE BESCHOUWINGEN BIJ KRISTALLEN.

#### A. Het begrip elementair kristalletje.

Is bij kristallen het grensvlak bepaald naar vorm en afmeting, dan kan de dikte D van de grenslaag uit dezen begrenzingsvorm worden afgeleid.

Daartoe gaan wij overal zover mogelijk loodrecht op het begrenzingsoppervlak naar binnen. Hetgene, dat dan binnen overblijft, is een ideaal kristal, waarin alle bouwstenen zich op vaste plaatsen bevinden. Het verschil met het werkelijke kristal is de totale grenslaag.

De dikte  $D$  kan alleen dan nul zijn, als aan de kristallen absoluut scherpe hoeken voorkomen. In werkelijkheid zijn de hoeken min of meer afgerond.

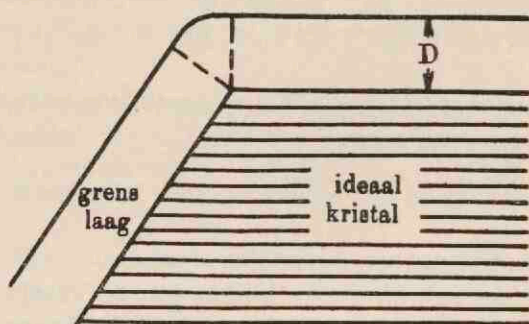


Fig. 1.

Schematische voorstelling van een deel van een werkelijk kristal, in doorsnede.

Als het kristal zeer klein en  $D$  niet gelijk aan nul is, kan het gebeuren, dat van het ideale gedeelte niets meer overblijft. Dan bestaat dus alles uit „grenslaagmaterie”, alles is min of meer bewegelijk geworden. Het kristal heeft als zodanig opgehouden te bestaan en daarvoor in de plaats hebben wij een onregelmatige opeenhoping van materie.

Afhankelijk van het milieu, waarin zich het kristal bevindt, kunnen wij een bepaalde *kritische grootte* onderscheiden, waarbeneden de stof niet meer in gekristalliseerden toestand kan voorkomen. In sommige gevallen moeten wij ook in de vloeibare phase aggregaten of zwermen<sup>1)</sup> van dergelijke ultramicroscopische afmetingen aannemen.

Van dit begrip van kritische grootte kunnen wij ook gebruik

<sup>1)</sup> L. S. Ornstein, Kolloid-Z. 69, 137 (1934).

maken bij het kristalliseren, dat wil zeggen bij het ontstaan van kristallen. Uit een smelt bij bepaalde temperatuur, of uit een oplossing bij een bepaalde concentratie, zullen zich allereerst aggregaten van moleculen vormen. Zodra deze aggregaten de kritische grootte hebben bereikt, zullen zij door oriënterende krachten overgaan in kleine kristallen. Deze kristalletjes kunnen zowel elk voor zich groter worden, als door aan elkaar groeien één kristal-conglomeraat geven.

Heeft het kristalliseren uit een oplossing plaats, dan moeten wij onderscheiden de aggregatiesnelheid en de snelheid van oriëntatie; dit is de vormingssnelheid der kleinste kristallen.

Is de moleculaire concentratie voldoende groot, dan ontstaan er aggregaten van kleinere of grotere afmetingen. Zijn er aggregaten van de kritische grootte of grotere aanwezig, dan kan het oriënteren beginnen, waarvoor meestal nog een prikkel nodig

is, welke veroorzaakt, dat ten slotte  $-\left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_T$  gelijk wordt aan de waarde behorende bij den optredenden gekristalliseerden toestand.

De aanwezigheid van deze aggregaten gaat gepaard met een oververzadiging. Bij deze oververzadiging zijn echter slechts „kiemen” (aggregaten zonder oriëntering) aanwezig, doch nog niet „kernen” (kleine kristallen). Bij een kleine oververzadiging zullen voornamelijk reeds bestaande kiemen verder aangroeien en grote kristallen leveren; bij grote oververzadiging zijn er vele kiemen aanwezig en hieruit zullen dan vele kleine kristallen kunnen ontstaan.

Zo'n klein kristal, waarvan de afmetingen ten minste gelijk zijn aan de kritische, zullen wij een *elementair kristalletje* noemen.

Dergelijke elementaire kristallen, van ultramicroscopische of van amicroscopische afmetingen, zijn gekenmerkt door een zekere stabiliteit<sup>1)</sup>.

Zij kunnen onder bepaalde omstandigheden hun zelfstandigheid behouden. Deze omstandigheden worden bepaald door het gedrag van de grenslaag.

<sup>1)</sup> Zie W. v. Behren en I. Traube, Z. physik. Chem. 138, 85 (1928); 146, 1 (1930) en D. Balarew, Ideal- und Realkristall, Diskussionsbeiträge, Z. Krist. (A) 93, 161-229 (1936).



In een macro-kristal of in een neerslag vinden wij de oorspronkelijke kristalletjes terug.

Voordat wij de stabiliteit van kristallen nader bestuderen, volgt nu eerst een overzicht van de evenwichten, waarmede wij bij grote kristallen of bij een neerslag te maken hebben.

## B. Het evenwichten-schema.

Bij het opstellen van dit schema moeten wij bedenken, dat de evenwichten min of meer bewegelijk zijn en dat hiermede eigenlijk stationnaire toestanden bedoeld worden. Doch als met alle werkende krachten rekening gehouden wordt, kunnen de bedoelde stationnaire toestanden zonder bezwaar als werkelijke evenwichten behandeld worden.

*Grote kristallen*, neerslagen en dergelijke moeten in een bepaald milieu in evenwicht zijn met *elementaire kristalletjes*, met *moleculen* en met de eventueel aanwezige *dissociatie-producten* van die moleculen, zoals ionen. Voor elke stof kan men in het algemeen het volgende schema van evenwichten tussen de vier genoemde disperse systemen opstellen:

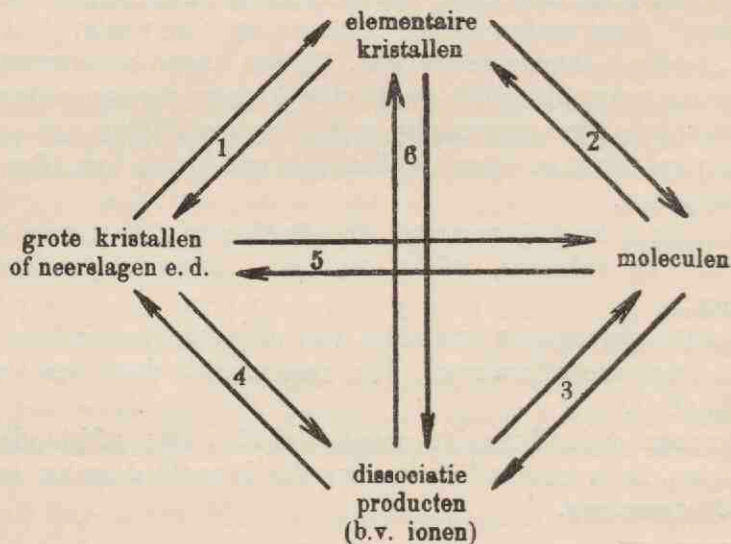


Fig. 2.

Evenwichten-schema.

Al deze zes evenwichten zijn min of meer belangrijk; zij worden in hoge mate beïnvloed door het milieu, waarin de beschouwde stof zich bevindt, zoals oplosmiddel en verontreinigingen. Een tweede stof (derde en volgende) levert een dergelijk evenwichtenschema en er zullen dus in het geheel evenwichten ontstaan tussen de vier disperse systemen van elk der aanwezige stoffen onderling. Als er  $n$  verschillende stoffen zijn, is het aantal evenwichten totaal  $2n \cdot (4n - 1)$ , waarvan in een afgesloten systeem er maar  $(4n - 1)$  bekend behoeven te zijn om alle te kunnen berekenen.

Bij de hierboven geschematiseerde evenwichten hebben wij achtereenvolgens te maken met:

- bij 1: dispersie en kristallisatie.
- bij 2: dispersie en kernvorming.
- bij 3: dissociatie en associatie.
- bij 4: adsorptie en kristallisatie.
- bij 5: verdamping (en dergelijke) en kristallisatie.
- bij 6: adsorptie en kernvorming.

In de kolloïdchemie valt de nadruk op evenwicht 6, adsorptie van ionen aan elementaire kristalletjes, maar ook 1 en 2 spelen daar een rol, zodat dus eigenlijk impliciet met alle genoemde evenwichten rekening gehouden wordt.

Anders is het bij voorbeeld bij de oplosbaarheid gesteld. Hier hebben in den regel de beschouwingen betrekking op de evenwichten 5 en 3, en daardoor ook op 4, doch tot heden werden zelden de evenwichten 1, 2 en 6 er bij betrokken. En juist bij weinig oplosbare stoffen kunnen deze laatste drie evenwichten een relatief zeer belangrijke rol spelen.

Stabiliseren van één of meer van de disperse systemen wil zeggen, dat de in Fig. 2 geschematiseerde evenwichten ten gunste van die systemen verschoven worden. Stabilisatie van elementaire kristalletjes kan bij voorbeeld geschieden door verschuiven van een of meer der evenwichten 1, 2 en 6, door *mechanische bewerking* (1), waardoor de grote kristallen kleiner worden, door *aggregatie en oriëntatie van moleculen* (2), waarvoor een oververzadigde oplossing nodig is, en door het toevoegen van een andere stof, welke het evenwicht 6 beïnvloedt: *peptisatie* en *solvatatie*. De eerste twee methoden leiden tot tijdelijke evenwichtsverschuiving: zodra de mechanische bewerking en/of de oververzadiging

ophouden, zullen de elementaire kristalletjes geheel of gedeeltelijk eventueel kunnen verdwijnen ten gunste van grote kristallen.

### C. De stabiliteit van de kristallen.

Zoals wij gezien hebben (blz. 10 en 15), is bij kristallen —  $\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{V}}\right)_T$  constant en daardoor in het algemeen de dikte  $D$  van de grenslaag minimaal.  $O \times D$  is constant, zodat bij voorkeur het totale grensvlak groot is; dit wil zeggen: er ontstaan bij voorkeur elementaire kristalletjes van de kritische grootte.

Bij alle systemen komt in elk geval ook de gasphase voor; hier stelt —  $\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{V}}\right)_T$  in eerste benadering den dampdruk  $P$  voor, welke steeds een positieve grootte is. Daarom is ook de kracht  $K = D \cdot P$  (vergelijking 8) altijd positief en in het grensgeval, als  $D$  nul is, zal deze kracht nul zijn.

Bij gekristalliseerde stoffen is de dampdruk  $P$  in het algemeen klein en daar bovendien  $D$  een minimum is, mogen wij wel voor de stabiliteit van *werkelijke* kristallen eisen, dat de kracht  $K$  practisch nul is, evenals dit het geval is bij *ideale* kristallen.

Als wij nu de vrije energie  $F$  bepalen als functie van het oppervlak  $O$ , dan zal in het algemeen  $\left(\frac{\partial F}{\partial O}\right)_T$  weer een functie zijn van  $O$ . Door deze laatste functie gelijk nul te stellen, vinden wij dus de stabiliteitsvoorwaarden.

De vrije energie  $F$  in de grenslaag kan bestaan uit:

- 1e. een gedeelte, dat daardoor veroorzaakt wordt, dat de moleculen in een anderen toestand zijn dan *binnen* in het kristal. In de grenslaag zijn de roosterkrachten slechts voor een gedeelte werkzaam. Aan de ribben en aan de hoeken van het kristal is dit gedeelte weer anders dan aan de vlakken.
- 2e. een gedeelte, dat zijn ontstaan dankt aan het feit, dat in de grenslaag de concentratie aan moleculen en dissociatie-producten (bij voorbeeld ionen) van deze moleculen, en de toestand van deze, anders is dan die *buiten* de grenslaag.

Het onder 1e. genoemde gedeelte, kortweg aan te duiden met inwendige deformatie, is aansprakelijk voor wat men de oppervlaktespanning pleegt te noemen.

Het 2e. gedeelte, dat wij kortweg uitwendige deformatie zullen noemen, wordt meestal bij de oppervlaktespanning niet in rekening gebracht. Het kan bestaan uit:

- a. een andere oplosbaarheid in de grenslaag.
- b. een oriënteren van andere moleculen in de grenslaag: solvatatie.
- c. het verkrijgen van een lading of wel het adsorberen van eigen of van andere ionen.

In het algemeen komen in de grenslaag die stoffen in overmaat voor, die de oppervlaktespanning verlagen. Bekend is ook het feit, dat de oppervlaktespanning van kwik bij voorbeeld verlaagd wordt door het kwik een lading te geven. Hier zien wij dus de uitwendige deformatie bij een vloeistof optreden.

In een gasvormig milieu is een eventuele lading van de deeltjes van statischen aard.

Bevindt zich echter een grenslaag in een vloeibaar medium, waarin behoorlijke ionenconcentraties mogelijk zijn, dan kunnen wij spreken van een elektrische dubbellaag, en wel, omdat deze sterk beïnvloed wordt door andere ionen, van een bewegelijke dubbellaag. Dit wil zeggen, dat niet alle zogenaamde tegen-ionen zich binnen de grenslaag bevinden, maar een gedeelte meer of minder ver in de oplossing is. Het deeltje (met de grenslaag) houdt dus een lading over. Ten gevolge van deze lading der geadsorbeerde ionen stoten de deeltjes elkaar af en kunnen zij dus niet aggregeren (uitvlokken). Komen er zoveel tegenionen in de grenslaag, dat het overschot aan lading tot nul nadert (de  $\zeta$ -potentiaal tot nul nadert), dan zal deze lading niet langer een aan elkaar kleven van de grenslagen verhinderen.

Ten slotte willen wij het geval eens nauwkeurig behandelen, waarbij de uitwendige deformatie alleen bestaat uit een lading e van het deeltje<sup>1)</sup>. De bijdrage, die de inwendige deformatie tot de vrije energie levert, stellen wij voorlopig per eenheid van oppervlakte constant =  $\sigma$ .

---

<sup>1)</sup> Vergelijk W. C. Mc. Lewis, Kolloid-Z. 5, 91 (1909) en L. F. Knapp, Trans. Faraday Soc. 17, 457 (1921/22).

Ook de lading van het bolvormig gedachte deeltje (met straal =  $r$ ) nemen wij voorlopig constant en dus onafhankelijk van de afmeting. Rekenen wij met een diëlectriciteitsconstante = 1, dan wordt de totale vrije energie van dat deeltje voorgesteld door:

$$F = 4 \pi r^2 \cdot \sigma + \frac{e^2}{2r} = O \cdot \sigma + e^2 \sqrt{\pi} \cdot O^{-\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Voor de stabiliteit is nodig, dat:

$$0 = \left( \frac{\delta F}{\delta O} \right)_T = \sigma - \frac{1}{2} e^2 \sqrt{\pi} \cdot O^{-\frac{3}{2}} = \sigma - \frac{e^2}{16 \pi r^3} \quad (14)$$

Is het deeltje gehydrateerd, dan moet hieraan nog een term worden toegevoegd, die op deze hydratatie betrekking heeft en dan is de stabiliteit mede aan deze hydratatie te danken<sup>1)</sup>. Deze zal aan de ribben en hoeken van het kristal weer anders zijn dan aan de vlakken, doch op elk punt moet aan een dergelijke uitdrukking voldaan worden.

Tot dusverre onderstelden wij, dat de lading constant was. Nemen wij deze en ook  $\sigma$  niet meer constant, dan moet in eerste benadering toch aan de vergelijking (14) worden voldaan en daaruit kan worden afgeleid, dat:

$$\boxed{\left( \frac{e}{O} \right)^2} = \frac{e^2}{(4 \pi r^2)^2} = \frac{1}{\pi} \cdot \boxed{\frac{\sigma}{r}} \quad (15)$$

Wij zien, dat bij onveranderde  $\sigma$  de lading per oppervlakte-eenheid bij een klein deeltje groter moet zijn dan bij een groot deeltje. Vergroten wij de lading van een groot kristal of van een neerslag, dan moet dus het totale oppervlak groter worden: er treedt peptisatie op.

Omgekeerd zal bij vergroten van het totale oppervlak de totale lading trachten groter te worden.

<sup>1)</sup> E. Herlinger, Z. Krist. (A) 93, 37 (1936).

## 4. ENKELE GEVOLGTREKKINGEN.

## A. De polymorfe omzetting.

Bij een polymorfe omzetting zullen de bouwstenen van een elementair kristalletje gelijktijdig overgaan in de stabiele roosterstructuur. Als een tussentrap moet hierbij, evenals bij rekristallisatie, de materie den amorfen toestand doorlopen. Amorfe aggregaten, die ten minste de kritische grootte bezitten, noemen wij kiemen. Deze kiemen zijn dus in staat in een georiënteerde configuratie over te gaan, welke wij kernen noemen (vergelijk blz. 17). Dit kunnen zowel rekristallisatiekernen als overgangskernen zijn<sup>1)</sup>, en door hunne aanwezigheid wordt ten slotte alle stof in den stabielen kristalvorm georiënteerd.

De overgang verloopt gemakkelijk, als er reeds elementaire kristalletjes van de kritische grootte aanwezig zijn. Dan is alles in den semi-kristallijnen vorm van de grenslaag. Wij kunnen aannemen, dat de omzetting begint bij die gedeelten, die min of meer amorf zijn. Er bestaat dus een verband tussen de inwendige structuur en de afmetingen van de deeltjes.

De overgangssnelheid<sup>2)</sup> kunnen wij vergroten ten eerste door een mechanische bewerking, waardoor amorfe gedeelten ontstaan, en ten tweede door de stof zeer fijn te verdelen. Dit laatste kan gebeuren door mechanisch verdelen of door den invloed van een oplosmiddel, dat elementaire kristalletjes losmaakt. Worden ten slotte de afmetingen der deeltjes kleiner dan de kritische grootte, dan kunnen zij geen kern meer vormen en moet er eerst weer aggregatie plaats hebben tot deeltjes van de kritische grootte. De omzettingssnelheid van dergelijke kleine aggregaten is dus kleiner geworden.

## B. De dichtheid van kristallen.

Ten aanzien van de dichtheid van grote kristallen en die van

---

<sup>1)</sup> A. E. van Arkel, P. Koets en M. G. v. Bruggen, Z. Physik **41**, 701; 42, 795 (1927).

<sup>2)</sup> Ernst Cohen, W. A. T. Cohen-de Meester en A. K. W. A. van Lieshout, Z. physik. Chem. (A) **173**, 1, 67, 169 (1935); **177**, 331 (1936); **178**, 221 (1937).

kleine kan het volgende worden opgemerkt: De dichtheid in de grenslaag is in het algemeen een andere, dan die binnen in de kristallen. Zou het mogelijk zijn relatief veel grenslaagmaterie bij een neerslag of bij vele kleine kristallen te hebben, dan moet dus de dichtheid van het geheel een andere zijn dan bij relatief weinig grenslaagmaterie, zoals wij bij één groot kristal verwachten.

Enige proeven, die hierop betrekking hebben, zullen besproken worden. Wel dienen wij te bedenken, dat, als er experimenteel een verschil in dichtheid niet wordt gevonden, dit zowel zijn oorzaak kan vinden in een zeer klein verschil in dichtheid in een te verwaarlozen dunne grenslaag, als door het feit, dat grote kristallen een groot inwendig oppervlak kunnen bezitten en zodoende de relatieve hoeveelheid grenslaagmaterie onveranderd is.

### C. De dampspanning, oplosbaarheid en dergelijke grootheden.

De dampdruk, de oplosbaarheid en alle grootheden, welke hiermede in verband staan, zoals bij voorbeeld het smeltpunt, zullen bij kristallen steeds noodzakelijk een constante waarde moeten bezitten, daar —  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$  in dit geval constant is (zie bldz. 10).

Alle eventueel gevonden verschillen<sup>1)</sup> tussen deze grootheden bij kleine en bij grote kristallen moeten op experimentele fouten berusten. In het hierna volgende gedeelte zullen deze worden opgespoord en nader beschreven.

Wel kan er verschil bestaan in de sublimatiewarmte, in de smeltwarmte en in de oploswarmte<sup>2)</sup>, doch dit is volstrekt nog geen bewijs, dat ook de dampspanning bij voorbeeld verschillende waarden moet bezitten<sup>3)</sup>.

Indien er evenwicht is, kunnen wij voor vergelijking (6) schrijven:

<sup>1)</sup> Zie de noot op blz. 25 der Dissertatie van P. H. J. Simonis, Utrecht 1932.

<sup>2)</sup> S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson en O. Maass, J. Am. Chem. Soc. 49, 925, 1940 (1927) en R. Fricke en B. Wullhorst, Z. anorg. Chem. 205, 127 (1932).

<sup>3)</sup> Vergelijk R. N. J. Saal, Chem. Weekblad 34, 699 (1937).

$$H = F_0 + \int_0^T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_X dT \quad (16)$$

Het verschil in thermodynamische potentiaal tussen twee toestanden wordt bij constante temperatuur en een constante kracht

$$K = - \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T \text{ bepaald door:}$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_X \quad (17)$$

Hierin kan, zoals wij weten, de entropie  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_X$  slechts toenemen.

In deze omstandigheden stelt  $-\Delta H = Q$  de altijd positieve energie voor, welke in den vorm van warmte wordt toegevoerd.

Door op de twee mogelijke manieren  $-\frac{\partial^2 F}{\partial X \partial T}$  op te schrijven, en die waarden aan elkaar gelijk te stellen, vinden wij, dat onder deze evenwichtsomstandigheden  $\frac{dK}{dT}$  en  $\Delta X$  steeds hetzelfde teken moeten bezitten:

$$\frac{dK}{dT} = \frac{Q}{T \cdot \Delta X} \quad (18)$$

Indien  $X$  het volume  $V$  voorstelt en wij vergelijking (18) bij voorbeeld toepassen op het sublimatie-evenwicht, kunnen wij voor  $K$  in eerste benadering den dampdruk  $P$  nemen. De vergelijking gaat dan over in de bekende formule van Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T \cdot \Delta V}$$

$\Delta V$  is de volumeverandering, die gepaard gaat met den overgang van een bepaalde hoeveelheid van de gekristalliseerde stof in den dampvorm, onder de evenwichtsvoorwaarden.  $Q$  stelt de



warmte voor, welke bij dezen overgang moet worden toegevoerd.

Is nu de gekristalliseerde stof in een fijner verdeelden toestand aanwezig, dan zullen zowel  $Q$  als  $\Delta V$  andere waarden kunnen hebben, terwijl toch  $\frac{dP}{dT}$  zeer goed dezelfde waarde kan hebben behouden, als die bij een minder fijn verdeelde stof. De benadering, waarbij voor  $\Delta V$  genomen wordt het constante volume in den gastoestand, mag voor deze beschouwing dus niet worden toegepast.

Bovendien moeten wij nog bedenken, dat als wij deze benadering wel hebben toegepast en daarna de vergelijking van Clapeyron-Clausius integreren, wij  $Q$  niet nauwkeurig als functie van de temperatuur kennen.  $Q$  kan dus in beide gevallen een andere functie zijn, hetgeen het geval is, indien de soortelijke warmten verschillende waarden hebben.

In ieder geval is het duidelijk, dat wij *niet* uit de eventuele ongelijkheid van de experimenteel bepaalde sublimatiewarmte  $Q$  mogen besluiten, dat de dampspanning verschillend is. Evenmin mag dit ten aanzien van de oplosbaarheid. Deze is voor kleine en voor grote kristallen steeds een en dezelfde constante bij bepaalde temperatuur en bepaalden druk in hetzelfde milieu.

Wel is het waarschijnlijk, dat de concentratie in de grenslaag, dus die direct aan het grensvlak, bij kleine kristallen een grotere is dan die bij grote kristallen, indien wij met zuivere stoffen te doen hebben.

Maar de oplosbaarheid is de evenwichts-concentratie in de oplossing en deze wordt slechts bepaald door de inwendige kristalstructuur.

#### D. Het electricch geleidingsvermogen van oplossingen.

Ten slotte moeten wij er aan denken, dat bij een indirecte bepaling van de concentratie wij feitelijk nooit een eigenlijke oplosbaarheidsbepaling uitvoeren. Wij meten slechts een physisch-chemische eigenschap, waarvan wij verwachten, dat zij afhankelijk is van de gezochte concentratie.

Een directe oplosbaarheidsbepaling bestaat uit de quantitative analyse van een volmaakt goed gefiltreerde oplossing, welke alleen moleculen (en ionen) bevat.

Als indirecte bepaling der oplosbaarheid wordt vooral bij weinig oplosbare stoffen zeer vaak gebruik gemaakt van het electrisch geleidingsvermogen van de al of niet gefiltreerde suspensies.

Bij deze methode krijgen wij te maken met een dergelijk schema van mogelijkheden als in Fig. 2 is aangegeven en bovendien nog met speciale methodische fouten.

Met een verschuiven van het evenwicht 1 (zie Fig. 2) zal een verandering van het evenwicht 6 gepaard gaan en hierdoor zal het aantal ionen in de oplossing anders worden. Bij de bepaling van het electrisch geleidingsvermogen doet nu alleen mede het gedeelte der stof, dat electrolytisch gedissocieerd is.

Vaak zal een geringe verschuiving van de evenwichten, hetzij ten gevolge van de reeds genoemde verandering van het evenwicht 1, hetzij ten gevolge van de aanwezigheid van een verontreiniging, een relatief groot verschil in het electrisch geleidingsvermogen van de oplossing veroorzaken.

---

## DE INVLOED DER FIJNHEID VAN VERDELING OP DE DICHTHEID VAN GEKRISTALISEERDE STOFFEN.

### 1. HISTORIE.

De vraag, of de dichtheid van een vaste stof van de fijnheid van hare verdeling afhangt, werd reeds 140 jaren geleden door J. H. Hassenfratz<sup>1)</sup> gesteld. De door hem ter beantwoording verrichte proeven zijn thans nog slechts van historisch belang, omdat zij niet zeer nauwkeurig waren. Ook door het onderzoek van Gustav Rose<sup>2)</sup> werd deze vraag niet beantwoord.

Ditzelfde kunnen wij zeggen van het werk van den Earl of Berkeley<sup>3)</sup>, waarbij, weliswaar, nauwkeurig de dichtheden van het natuurlijke bariumsulfaat in twee verschillende fijnheden van verdeling bepaald werden, doch waarbij de afmetingen (0.57 respectievelijk 0.35 mm doorsnede) der deeltjes onderling slechts weinig verschilden; het gevonden verschil in dichtheid van slechts 0.005 % ligt binnen de fout der proef.

De met bijzondere zorg uitgevoerde metingen (nauwkeurigheid 3 à 4 eenheden in de vierde decimaal) van J. Johnston en L. H. Adams<sup>4)</sup> toonden aan, dat bij het fijn wrijven van een homogene, gekristalliseerde stof, die inwendige holten niet bevat, een verandering der dichtheid niet met zekerheid kan worden vastgesteld. Daar echter de afmetingen der deeltjes bij deze proeven, met kaliumsulfaat, kaliumchloride en met kwarts, slechts tot in een verhouding van ongeveer 1 : 6 verschilden, is het mogelijk, dat daardoor een invloed op de dichtheid niet met zekerheid vastgesteld kon worden. Bij kaliumchloride vonden zij bij 30°C, gebruik makende van xylol als pyknometrische vloeistof,

<sup>1)</sup> Ann. chim. 26, 188 (1798).

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 73, 1 (1848).

<sup>3)</sup> J. Chem. Soc. 91, 60 (1907).

<sup>4)</sup> J. Am. Chem. Soc. 34, 563 (1912) en ook Z. anorg. Chem. 76, 274 (1912).

de volgende waarden voor de gezeefde poeders. Hierbij hebben wij de gemiddelde doorsneden in mm berekend, daarbij aannemende, dat de afstand der mazen van de gebruikte zeven een maat is voor de grootste doorsneden. Zij vonden bij een:

|                          |         |              |        |
|--------------------------|---------|--------------|--------|
| gemiddelde doorsnede van | 0.85 mm | de dichtheid | 1.9786 |
| „                        | „       | 0.28 mm      | „      |
| „                        | „       | 0.23 mm      | „      |
| „                        | „       | 0.15 mm      | „      |

Deze onderzoekers spreken het vermoeden uit, dat deze verschillen in de dichtheid bij kaliumchloride veroorzaakt worden door lucht, en dat, al naarmate het poeder fijner is, er relatief minder lucht bevattende holten voorkomen. Maar de zekerheid, dat dit vermoeden juist is, bezitten wij nog niet.

Wel is het bekend, hoe moeilijk het is vaste stoffen geheel gasvrij te bereiden. Ook Ernst Cohen en N. W. H. Adink<sup>1)</sup> vonden voor de pyknometrisch in para-xylool bepaalde dichtheid van kaliumchloride bij 30°C een lagere waarde (1.9836), dan die, welke men bij die temperatuur vindt, als een methode toegepast wordt, waarbij lucht in de kristallen niet ingesloten kan zijn (1.9883).

J. Köhler<sup>2)</sup> vindt een zelfde waarde voor de dichtheid, voor alle stukken, waarin hij een groot synthetisch kristal van zuiver kaliumchloride mechanisch verdeelde. Doch dit is nog niet een bewijs, dat de dichtheid binnen in het oorspronkelijke kristal overal constant is, want door deze bewerking kan er verandering in de dichtheid zijn ingetreden.

Wij hebben allereerst getracht een vaste stof geheel gasvrij te bereiden, en van deze de dichtheid te bepalen, terwijl er naar werd gestreefd de afmetingen der deeltjes zo veel mogelijk verschillend te maken.

## 2. DE GEBRUIKTE STOFFEN.

### A. Kaliumchloride.

Het gebruikte kaliumchloride was een preparaat purissimum

<sup>1)</sup> Z. Physik. Chem. (A) 168, 214 (1934).

<sup>2)</sup> Z. Physik 78, 375 (1932).

uit den handel, dat in kleine hoeveelheden zorgvuldig tweemaal werd omgekristalliseerd uit gedestilleerd water en daarna enige dagen gedroogd bij  $190^{\circ}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ . Hierin konden wij een verontreiniging niet meer aantonen.

Daar, zoals bekend is, vaste stoffen zeer hardnekkig de laatste sporen water vast houden, smolten wij het gedroogde zout in een platina kroes in een electrischen oven.

Bij een speciale proef bleek, dat eindelijk, na 10 dagen drogen bij  $200^{\circ}\text{C}$ , gedurende welken tijd het zout vaak gepoederd werd, het gewicht niet meer veranderde en dat bij de metingen met het zo gedroogde kaliumchloride dezelfde resultaten verkregen konden worden, als met het gesmolten zout.

### B. Salicylzuur.

Indien niet anders vermeld is, gebruikten wij bij onze proeven uitsluitend salicylzuur van de firma *P o u l e n c*, Usines du Rhône (purissimum crystallisatum grave). Wij kristalliseerden dit zuur uit gedestilleerd water om, door een tot kokens toe verwarmde, verzadigde oplossing door een wattenfilter te doen lopen; nadat zij gedurende 24 uren in het donker had gestaan, zogen wij de kristal massa af. Deze kristallen werden gedroogd in vacuo boven phosphorpentoxyde, enige malen goed fijn gewreven, en verder ook in vacuo bewaard.

Door een bekende hoeveelheid van het zuur op te lossen in water en daarna met barytloog te titreren, konden wij de zuiverheid van ons product in zoverre vaststellen, dat een eventuele verontreiniging slechts uit een zuur kon bestaan met hetzelfde equivalent gewicht.

### C. Water.

Alle proeven verrichtten wij met uitgekookt, gedestilleerd water. Ongeveer  $50\text{ cm}^3$  hiervan gaven met 1 à 2 druppels 0.01 normaal bariumhydroxyde-oplossing een duidelijken kleuromslag naar geel met neutraalrood, welke indicator steeds gebruikt werd.

#### D. Barytoplossing.

Deze oplossing bereidden wij door ruim 5 g bariumhydroxyde in ongeveer 5 liter gedestilleerd water op te lossen, en daarna het aanwezige bariumcarbonaat door filtratie te verwijderen. De circa 8 liter bevattende voorraadfles was afgesloten met een met natronkalk gevuld buisje en bovendien verbonden met een in 0.1 cm<sup>3</sup> verdeelde buret, welke eveneens voorzien was van een buisje, gevuld met natronkalk.

Het vullen van de buret kon nu steeds geschieden door opzuigen van de oplossing, door middel van een slangetje, verbonden aan het buisje met natronkalk, na het openen van een kraan, die tussen de voorraadfles en de buret was aangebracht.

De sterkte van de barytoplossing bepaalden wij door titratie met een oplossing van adipinezuur<sup>1)</sup>.

Daar een bij 25°C verzadigde salicylzuur-oplossing ongeveer 0.0160 normaal is, en deze oplossing, alvorens getitreerd te worden, nog verdund werd, gebruikten wij een 0.01160 n barytoplossing en bij latere proeven een 0.01476 n oplossing. Zo bereikten wij een voldoende grote nauwkeurigheid.

De sterkte van de barytoplossing controleerden wij ook steeds door titratie met afgewogen hoeveelheden salicylzuur; wij vonden, dat deze niet veranderde. 1 cm<sup>3</sup> bariumhydroxyde-oplossing neutraliseerde 0.00160 gram, respectievelijk 0.00204 gram salicylzuur (gereduceerd op vacuum).

#### E. Adipinezuur.

Dit was uit gedestilleerd water omgekristalliseerd; vervolgens werd het eerst bij 130° C, en daarna enige dagen bij kamertemperatuur boven phosphorpenoxyde gedroogd tot constant gewicht.

#### F. Glaswerk.

Waar niet anders staat vermeld, maakten wij bij onze proe-

---

<sup>1)</sup> Zie F. Th. van Voorst, Chem. Weekblad 25, 22 (1928).

ven gebruik van Jena-glaswerk, dat wij zorgvuldig schoonmaakten en uitstoomden.

### 3. ALGEMENE BESCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE TOESTELLEN EN VAN DE METHODE.

#### A. Dichtheidsbepaling volgens Andraea.

Bij de met de grootst mogelijke zorg verrichte dichtheidsbepalingen volgden wij de bijzonder nauwkeurige en elegante methode van J. L. Andraea<sup>1)</sup>.

De kristallen ontstaan hierbij uit een oplossing, en deze doet tevens dienst als pyknometrische vloeistof. Zodoende is het uitgesloten, dat er gassen in de kristalmassa ingesloten blijven<sup>2)</sup>.

De door ons gebruikte dilatometer van Andraea (voorgesteld door ABC in Fig. 3), uit Jena-glas gemaakt, woog ongeveer 40 gram en had een inhoud van circa 21 cm<sup>3</sup>. De inwendige doorsnede van de buis B bedroeg ongeveer 3 mm.

Nadat er op een hierna te beschrijven wijze in den bol C een zekere hoeveelheid van de kristallen was ontstaan, verwijderden wij de nog in den trechter A en het bovenste gedeelte van de buis B aanwezige oplossing met een capillaire pipet, en brachten deze oplossing in een klein bekeerglas. A werd vele malen met water nagespoeld, het spoelwater in het bekeerglas gebracht en daarna A met zorg van binnen gedroogd met een linnen lapje. Ten slotte droogden wij den dilatometer van buiten en wogen het geheel nauwkeurig. Na deze weging brachten wij het instrument in een op 25.00° C geregelde waterthermostaat en lieten het hierin, totdat de stand van den meniscus in B niet meer veranderde (1 à 2 uren).

Daarna werd deze stand met behulp van een loupe op ten minste 0.1 mm nauwkeurig afgelezen en genoteerd.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 82, 109 (1913).

<sup>2)</sup> Zie ook Ernst Cohen en W. A. T. Cohen—de Meester, Proc. Royal Acad. Amsterdam 35, 1255 (1932).

Gedurende dezen tijd was B met een kleine en A met een grote caoutchouc kurk afgesloten om verdamping te verhinderen. Speciale proeven gaven zelfs na 8 dagen een verschil in gewicht niet te zien, bij gebruik van deze kurken.

De oplossing in het bekersglas analyseerden wij quantitatief; de hierbij gevonden hoeveelheid vaste stof is niet in den dilato-

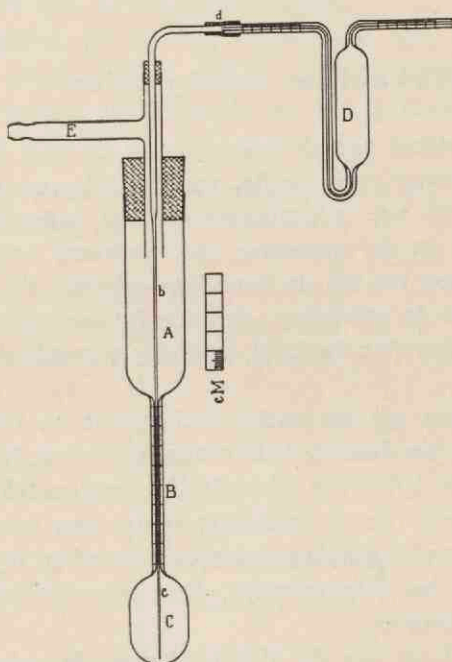


Fig. 3.

meter gekomen en moet dus van de oorspronkelijk afgewogen hoeveelheid worden afgetrokken.

De dichtheid van de vaste stof ( $D_{40}^{25,000}$ ) kan nu berekend worden uit de volgende vergelijking:

$$D_{40}^{25,000} = \frac{m_1 - (m_2 - m_1) \cdot c}{V - (1 + c) \cdot (m_2 - m_1) \cdot \frac{1}{d}} \quad (19)$$

Hierin is:

$m_1$  het gewicht in grammen van de in den dilatometer aanwezige hoeveelheid stof, waarvan wij de dichtheid willen bepalen.



- $m_2$  het totaal gewicht in grammen van den inhoud van den dilatometer.  
 c het gewicht in grammen van die hoeveelheid stof, welke in 1 gram oplosmiddel aanwezig is (oplosbaarheid).  
 V het totaal volume in  $\text{cm}^3$  van den inhoud van den dilatometer.  
 d de dichtheid ( $d_{40}^{25.00^\circ}$ ) van de in den dilatometer aanwezige oplossing.

Deze gewichten moeten direct gecorrigeerd worden op het vacuum.

## B. De aangebrachte wijzigingen.

Ofschoon de stand van de oplossing in de buis B na 1 à 2 uur niet meer zichtbaar veranderde, zoals hierboven vermeld, is het toch de vraag of het oplossingsevenwicht inderdaad bereikt is, daar er immers in de oplossing niet geroerd werd. Weliswaar heeft men tot nog toe bij de bepaling volgens *Andree* steeds aangenomen, dat de oplossing, die zich in aanraking met de vaste stof in den dilatometer bevindt, volledig verzadigd is, bewezen is dit echter niet.

Daarom hebben wij dit nader onderzocht en bij elke bepaling de dichtheid van de daarbij behorende oplossing, benevens de concentratie van die oplossing afzonderlijk vastgesteld. Deze concentratie en dichtheid van de oplossing spelen een belangrijke rol bij de berekening van de dichtheid der vaste stof en bij een nauwkeurige bepaling is het noodzakelijk, deze waarden ook in elk geval nauwkeurig te kennen.

Voor de bepaling van de dichtheid van de oplossing maakten wij gebruik van een pyknometer volgens *Sprengel — Ostwald — Hollemann*<sup>1)</sup>. Met dezen pyknometer (voorgesteld door D in Fig. 3), met een inhoud van circa  $10 \text{ cm}^3$ , konden wij zeer nauwkeurig de dichtheid van de oplossing bepalen.

Wanneer de stand van den meniscus in de buis B niet meer veranderde, verwijderden wij het kurkje, dat de buis B afsloot, en zetten inplaats van de kurk op den trechter A een doorboorde caoutchouc stop, waardoorheen de persinrichting *Ecbd* gebracht werd. Bij d brachten wij een wattenpropje in het buisje en daarna verbonden wij, met behulp van een stukje gummi slang, den pykno-

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 19, 79 (1900). Zie ook *Ernst Cohen*, *W. A. T. de Meester* en *A. L. Th. Moesveld*, *Z. physik. Chem.* 114, 329 (1924).

meter aan dit buisje, op de wijze, zoals in Fig. 3 is aangegeven.

Door bij E met een gummi ballon lucht in te persen komt de gefiltreerde oplossing lucht vrij in den pyknometer. Tijdens dit persen bevond zich het gehele apparaat, ook de pyknometer, waaraan een buisje was bevestigd, onder het wateroppervlak in de thermostaat. Daarna kon voorzichtig juist boven het wateroppervlak de pyknometer bij d worden losgemaakt en de meting van de dichtheid van de oplossing volgen.

Natuurlijk moest er bij het vullen van den dilatometer van *Andreae* op gelet worden, dat er nog ten minste 10 cm<sup>3</sup> oplossing uit kon worden overgeperst om den pyknometer te vullen.

### C. Quantitatieve analyse van den inhoud van den pyknometer.

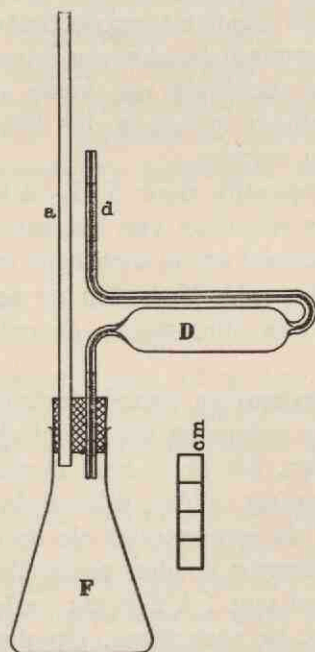


Fig. 4.

Na aflezing van de standen der oplossing in den pyknometer en na weging, brachten wij den inhoud quantitatief over in een gewogen erlenmeyer F (Fig. 4).

Dit geschiedde door met een waterstraalluchtpomp door het buisje

a de lucht weg te zuigen, terwijl bij d zo lang warm gedestilleerd water doorgezogen werd, totdat in het waswater de opgeloste stof niet meer kon worden aangetoond.

Door bij het uitvoeren van de beschreven manipulaties den toestel geheel onder warm water te houden, kon eventueel in den pyknometer uitgekristalliseerde stof weer in oplossing gebracht worden.

Ten slotte levert de quantitatieve analyse van den inhoud van den genoemden erlenmeyer ons alle gegevens ter berekening van de concentratie der oorspronkelijke oplossing in den dilatometer.

#### D. De algemene bruikbaarheid der methode.

Terwijl tot nog toe de methode van Andreae voornamelijk werd toegepast bij het bepalen der dichtheid van goed oplosbare stoffen met een groten temperatuurcoëfficiënt van de oplosbaarheid, is het op de hiervoren beschreven wijze mogelijk geworden in het algemeen de dichtheid van vaste stoffen te meten, als wij deze uit een vloeibaar milieu in den bol C (Fig. 3) van den dilatometer zich doen vormen.

Volgens de oorspronkelijk door J. L. Andreae beschreven methode werden door *schudden* van overmaat vaste stof met oplosmiddel de oplosbaarheid en de dichtheid van de verzadigde oplossing afzonderlijk bepaald. Men nam nu aan, dat bij *stil staan* van de oplossing in den dilatometer, de oplossing dezelfde concentratie bereikte.

Om echter een nauwkeurige waarde te krijgen moest, rekening houdende met een niet volkomen verzadigd zijn van die oplossing, ervoor gezorgd worden, dat er zo veel mogelijk vaste stof en zo weinig mogelijk oplossing in den dilatometer ontstond.

Doch nu wij zowel de concentratie als de dichtheid van de oplossing telkens nauwkeurig konden vaststellen, was het mogelijk reeds bij aanwezigheid van 1 à 2 gram vaste stof in 20 cm<sup>3</sup> een bevredigend resultaat te verkrijgen. Op deze wijze zal ook de dichtheid nauwkeurig bepaald kunnen worden van weinig oplosbare stoffen (salicylzuur), van stoffen, welke bij hogere temperatuur ontleden en welker oplossingen dus niet ingedampt kunnen worden, en in principe ook van neerslagen, indien wij deze in den dilatometer zelf doen ontstaan.

In al deze gevallen ontstaat de vaste stof vrij van ingesloten lucht.

### E. De thermostaat met toebehoren.

Alle proeven hebben wij bij  $25.00^{\circ}\text{C}$  uitgevoerd. Daartoe maakten wij gebruik van een thermostaat, bestaande uit een koperen bak, van twee glazen vensters voorzien, in welken bak ongeveer 50 liter water verwarmd werd met behulp van een gasvlammetje. Ter voorkoming van plotselinge temperatuurschommelingen was de thermostaat met een wollen deken omkleed. Een electromotor zorgde ervoor, dat een roerder het water in de thermostaat in voortdurende beweging hield.

De temperatuur kon gemakkelijk binnen  $0.005^{\circ}\text{C}$  constant worden gehouden met behulp van een thermoregulator volgens Wi. Ostwald. Het reservoir, met een inhoud van circa  $500\text{ cm}^3$ , was gevuld met tetrachlooraethaan<sup>1)</sup>.

Om de temperatuur af te lezen maakten wij gebruik van een in  $0.01^{\circ}\text{C}$  verdeelden thermometer volgens Beckmann, welke met een door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlin-Charlottenburg geijkten normaalthermometer vergeleken was, of wel van dezen in  $0.1^{\circ}\text{C}$  verdeelden normaalthermometer zelf. De aflezing van de thermometers geschiedde met behulp van een loupe.

### F. De wegingen.

Tot 100 gram voerden wij deze uit op een balans van Bunge, met kijkeraflezing, nauwkeurig op ten minste 0.1 mg. De overige wegingen werden op een grotere balans verricht, nauwkeurig op ongeveer 10 mg.

De gebruikte gewichten, bestaande uit messing, waren geijkt volgens de methode van Th. W. Richards<sup>2)</sup>.

Alle wegingen herleidden wij op het luchtledig, bij welke herleiding gebruik gemaakt werd van de tabel op blz. 49 van Landolt—Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen I, 5e druk (1923).

<sup>1)</sup> Zie Ernst Cohen en H. L. Bredée, Verslag Kon. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam 34, 377 (1925): speciaal § 6.

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem 33, 605 (1900).

### G. Bepaling van de afmetingen der kristallen.

Ten slotte dienen wij nog te vermelden, hoe wij de afmetingen bepaalden van de kristallen. Na afloop van een bepaling schudden wij enige kristallen uit den bol C (Fig. 3) door de buis B. Van deze kristallen stelden wij steeds de kleinste doorsnede vast met behulp van een microscoop, vergroting 70 of meer, en namen het gemiddelde van een aantal metingen als kenmerkend voor de fijnheid van verdeling. De schaalverdeling in het oculair was vooraf vergeleken met een in 0.01 mm verdeelden objectmicro-meter van Carl Zeiss.

Bij de microscopische waarneming van onze kristallen constateerden wij duidelijk, dat deze volstrekt niet homogeen waren, doch overal oplossing bevatten.

## 4. DE DICHTHEIDSBEPALINGEN VAN KALIUMCHLORIDE.

De onderzochte kaliumchloride-kristallen hadden afmetingen van ongeveer 0.03 mm af, tot 8 mm. doorsnede toe.

### A. Kristallen met gemiddeld een doorsnede van 0.1 mm.

Om kristallen te krijgen, welke *gemiddeld* een doorsnede van 0.1 mm hadden, gingen wij als volgt te werk:

Ongeveer 20 gram van ons zuivere kaliumchloride werd in een platina kroes gesmolten, daarna nauwkeurig gewogen en in een bekerglas in ongeveer 40 cm<sup>3</sup> uitgekookt gedestilleerd water opgelost.

Ondertussen verwarmden wij den dilatometer van Andreae (Fig. 3), in welks bol C een weinig gedestilleerd water was gebracht, in een met glycerine gevulde wijde buis tot ongeveer 110° C. Het water kookte dan, zonder dat het uit den trechter A spatte. De gedeelten B en C waren geheel met waterdamp gevuld.

De op ongeveer 90° C verwarmde kaliumchloride-oplossing brachten wij nu voorzichtig uit het bekerglas in den trechter A. Door den dilatometer even uit het bad te nemen, werden de gedeel-

ten B en C gevuld met de oplossing. Nog gedurende een korten tijd hielden wij den dilatometer in het glycerinebad, ten einde de eventueel nog aanwezige sporen lucht te verdrijven, en dompelden hem daarna in koud water, waarbij snelle kristallisatie uit de sterk oververzadigde oplossing optrad.

De quantitative analyse van de kaliumchloride-oplossingen had plaats door verdampen van het water en tot constant gewicht drogen van de rest.

De resultaten van onze dichtheidsbepalingen zijn in Tabel 1 vermeld:

Tabel 1.

Dichtheid van kaliumchloride bij 25.00° C.  
Gemiddelde doorsnede van de kristallen 0.1 mm.

| Nummer<br>der<br>proef | $m_1$   | $m_2 - m_1$ | $c$     | V       | d       | D      |
|------------------------|---------|-------------|---------|---------|---------|--------|
| 1                      | 10.3287 | 16.6478     | 0.35888 | 21.3944 | 1.17790 | 1.9894 |
| 2                      | 10.3287 | 16.6179     | 0.35931 | 21.3608 | 1.17831 | 1.9896 |
| 3                      | 8.4971  | 17.3461     | 0.35890 | 21.1533 | 1.17791 | 1.9893 |

$$\text{Gemiddeld } D_{40}^{25.000} = 1.9894$$

Bij proef 2, waarbij de dilatometer slechts 30 minuten bij 25.00° C in de thermostaat gehouden werd, nadat het apparaat eerst in het glycerinebad tot kokens toe verwarmd was, zien wij, dat in dezen korten tijd de oplossing nog een weinig oververzadigd gebleven is. Hoewel dit duidelijk tot uitdrukking komt in de hogere waarden voor  $c = 0.35931$  en voor  $d = 1.17831$ , wordt voor de dichtheid D van de kristallen binnen de fout der proef dezelfde waarde gevonden, als bij de andere proeven.

B. Kristallen met gemiddeld een doorsnede van 0.5 mm.

Om kristallen met gemiddeld een doorsnede van 0.5 mm te verkrijgen, gingen wij op dezelfde wijze te werk, als zo juist is beschreven, echter met dit verschil, dat slechts 15 gram van het kaliumchloride in ongeveer 50 cm<sup>3</sup> gedestilleerd water opgelost werd. Nu bleef ook bij kamertemperatuur het opgeloste zout geheel in oplossing.

Wij brachten om A (Fig. 3) en om het bovenste gedeelte van B een kopergaasje, plaatsten den dilatometer in schuinen stand in een statief en verwarmden den inhoud van den trechter A voorzichtig met behulp van een er onder geplaatsten microbrander. Het water in A verdampte en er vormden zich in den bol C langzaam grote kristallen uit de zich daar bevindende, slechts zwak oververzadigde, oplossing.

In Tabel 2 zijn de resultaten van deze dichtheidsbepalingen vermeld:

Tabel 2.

Dichtheid van kaliumchloride bij 25.00° C.  
Gemiddelde doorsnede van de kristallen 0.5 mm.

| Nummer der proef | $m_1$   | $m_2 - m_1$ | c       | V       | d       | D      |
|------------------|---------|-------------|---------|---------|---------|--------|
| 4                | 13.3262 | 15.0102     | 0.35888 | 21.3080 | 1.17790 | 1.9891 |
| 5                | 13.3262 | 15.0042     | 0.35888 | 21.3024 | 1.17790 | 1.9889 |
| 6                | 11.0880 | 16.0602     | 0.35888 | 21.2050 | 1.17790 | 1.9888 |
| 7                | 11.0880 | 16.0487     | 0.35894 | 21.1939 | 1.17792 | 1.9888 |

Gemiddeld  $D_{40}^{25.000} = 1.9889$

Bij nauwkeurige vergelijking met Tabel 1 blijkt, dat de dichtheden van kleine en grote kaliumchloride-kristallen nog juist binnen de fout der proef met elkaar overeenstemmen en dat, indien er verschil mocht bestaan, de dichtheid van kleine kristallen slechts zeer weinig groter is dan die van grote.

#### C. Kristallen met gemiddeld een doorsnede van 5 mm.

Wij hebben verder getracht nog grotere kristallen te bereiden. Hierbij maakten wij met succes gebruik van een methode van W. E. Gibbs en W. Clayton<sup>1)</sup>, waarbij het dezen onderzoekers gelukte uit een oplossing heldere chloornatrium-kristallen te verkrijgen van 6 mm doorsnede. Laat men de zo gevormde kristallen in een verzadigde oplossing van het zout verder groeien, dan gelukt het zelfs de afmeting tot 30 mm en meer te doen toenemen.

De methode bestaat daarin, dat men aan een verzadigde oplossing van het zout 0.1 % zwavelzuur en 0.1 % loodnitraat, of nog minder, toevoegt en dan bij circa 75° C de oplossing doet verdampen.

Reeds de aanwezigheid van 0.02 % zwavelzuur en 0.006 % lood zijn voldoende om dit resultaat te verkrijgen.

Ons gelukte het op deze wijze vrij heldere kaliumchloride-kristallen te bereiden met gemiddeld een doorsnede van 5 mm, soms zelfs van 8 mm. Wij deden deze kristallen nu in den dilatometer van A n d r e a e ontstaan en bepaalden hunne dichtheid. Daartoe gingen wij als volgt te werk:

In een maatkolf van 500 cm<sup>3</sup> brachten wij 0.250 g zuiver loodnitraat, losten dit in gedestilleerd water op en voegden aan deze oplossing toe 1.25 cm<sup>3</sup> 4 n zwavelzuur. Na het verdunnen tot 500 cm<sup>3</sup> verdeelden wij het gevormde neerslag van loodsulfaat door schudden gelijkmatig in de vloeistof, en losten in 50 cm<sup>3</sup> hiervan steeds een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid van het zuivere kaliumchloride op (ongeveer 15 gram). Na het oplossen van het kaliumchloride was de oplossing, ook bij kamertemperatuur, geheel helder.

Met deze heldere oplossing volgden wij dezelfde wijze van han-

<sup>1)</sup> Nature 113, 492 (1924).



delen als hierboven onder *B* beschreven is.

Na afloop van de bepaling verwijderden wij de aanwezige oplossing door afzuigen zo goed mogelijk van de kristal massa, en losten deze daarna in water op. De hoeveelheid lood, welke in de kristallen aanwezig was, konden wij door inleiden van zwavelwaterstof vaststellen.

Bij de berekening van de dichtheid van het kaliumchloride moeten wij er aan denken, dat:

- 1e. in den dilatometer een oplossing aanwezig is, die bij het verdampen der vloeistof naast kaliumchloride ook een kleine hoeveelheid loodsulfaat, kaliumsulfaat en kaliumnitraat levert.
- 2e. de kristal massa in den dilatometer enig loodsulfaat (of loodchloride) bevat.

Aan een voorbeeld, welk op proef 8 (Tabel 3) betrekking heeft, zullen wij doen zien, hoe de twee correcties werden aangebracht:

1e. Wij gebruikten  $50 \text{ cm}^3$  van de genoemde oplossing, waarin  $15.4746 \text{ g}$  zuiver kaliumchloride opgelost werd. Bij het verdampen der vloeistof en drogen van de rest zou er uit deze oplossing, door de daarbij plaats hebbende omzettingen tussen het kaliumchloride, loodnitraat en het aanwezige zwavelzuur,  $0.0380 \text{ g}$  kaliumchloride verdwijnen, terwijl er  $0.0229 \text{ g}$  loodsulfaat,  $0.0312 \text{ g}$  kaliumsulfaat en  $0.0153 \text{ g}$  kaliumnitraat gevormd zou worden. Het totaal gewicht aan vaste stof moet dus met  $(0.0229 + 0.0312 + 0.0153 - 0.0380) \text{ g} = 0.0314 \text{ gram}$  worden verhoogd en op  $(15.4746 + 0.0314) \text{ g} = 15.5060 \text{ gram}$  gebracht.

Uit den trechter A haalden wij later  $4.0793 \text{ gram}$  vaste stof, zodat er feitelijk in den dilatometer aanwezig was  $(15.5060 - 4.0793) \text{ g} = 11.4267 \text{ gram}$ . Na herleiding op het luchtledige vindt men hieruit  $m_1 = 11.4322$ .

Bij gebruik van deze waarde vinden wij de dichtheid van het lood bevattende kaliumchloride. Om de dichtheid van het zuivere kaliumchloride te berekenen, moeten wij nu nog de volgende correctie aanbrengen.

2e. In de kristal massa in den dilatometer vonden wij  $0.0199 \text{ g}$  loodsulfaat, als wij aannamen, dat al het lood als sulfaat aanwezig was. Bij het berekenen van het volume van deze zeer kleine hoeveelheid brachten wij voor de dichtheid van het loodsulfaat de waarde 6.3 in rekening.

De dichtheid van het zuivere kaliumchloride vindt men nu door in vergelijking (19) den teller en den noemer met het gewicht, respectievelijk met het volume, van deze hoeveelheid loodsulfaat te verminderen.

De resultaten van deze dichtheidsbepalingen zijn in Tabel 3 samengevat:

Tabel 3.

Dichtheid van kaliumchloride bij 25.00° C.  
Gemiddelde doorsnede van de kristallen 5 mm.

| Nummer der proef | $m_1$   | $m_2 - m_1$ | c       | V       | d       | loodsulfaat in grammen | D      |
|------------------|---------|-------------|---------|---------|---------|------------------------|--------|
| 8                | 11.4322 | 15.9575     | 0.35905 | 21.2532 | 1.17909 | 0.0199                 | 1.9891 |
| 9                | 12.2799 | 15.2682     | 0.35915 | 21.0138 | 1.17896 | 0.0145                 | 1.9890 |

Bij Tabel 3 moeten wij nog opmerken, dat, als men aanneemt, dat het in de kristallen aanwezige lood daarin niet als loodsulfaat, maar als loodchloride (dichtheid 5.9) voorkomt, men voor de dichtheid van het zuivere kaliumchloride de waarden vindt 1.9896, respectievelijk 1.9893, dus gemiddeld 1.9894, een waarde, die binnen de fout der proef met de in de tabel vermelde overeenstemt.

#### D. Het resultaat.

Het resultaat van onze proeven met kaliumchloride is dus, dat wij binnen de fout der proef (ten hoogste  $\pm 0.0004$  per bepaling) voor de dichtheid bij bepaalde temperatuur een zelfde waarde vinden (1.9891 bij 25.00° C). Wij onderzochten kristallen, die gemiddeld een doorsnede van 0.1 mm, van 0.5 mm en van 5 mm hadden, terwijl de uiterste afmetingen 0.03 mm en 8 mm bedroegen.

Dat er experimenteel een verschil in de dichtheid niet kon worden geconstateerd, kan zijn reden daarin vinden, dat de dichtheid in de grenslaag, die bovendien zeer dun moet zijn, slechts weinig verschilt van die binnen in de kristallen, doch het kan ook verklaard worden door aan te nemen, dat de kristallen opgebouwd zijn uit elementaire kristalletjes van bepaalde kleine afmetingen. Door het grote inwendige oppervlak is in dit geval de relatieve hoeveelheid grenslaagmaterie dezelfde bij kleine en bij grote kristallen.

## 5. DE DICHTHEIDSBEPALINGEN VAN SALICYLZUUR.

### A. Inleiding.

Daar bij onderzoekingen over de oplosbaarheid van salicylzuur<sup>1)</sup> was gebleken, dat door plotseling en snel afkoelen van een bij 100° C verzadigde oplossing tot op kamertemperatuur een fijn dispers zuur gevormd kon worden, hebben wij onderzocht of er een verschil tussen de dichtheid (bij 25.00° C) van de zo bereide kristallen en die van grote kristallen kon worden vastgesteld.

Ook in dit geval konden wij de dilatometrische methode van *Andreea* toepassen, met de wijzigingen en aanvullingen, die wij reeds beschreven hebben.

De quantitative bepaling van salicylzuur voerden wij uit door titratie der oplossingen met barytoplossingen, met neutraalrood als indicator.

Bij deze dichtheidsbepaling moesten wij rekening houden met het feit, dat salicylzuur met waterdamp vluchtig is, dus dat het verdampen van water van de in den dilatometer aanwezige verzadigde oplossing van salicylzuur vermeden diende te worden. Het vullen van den dilatometer met een warm verzadigde oplossing hebben wij als volgt uitgevoerd: Ongeveer 1.5 gram van het gedroogde zuur brengt men in den bol C van het te voren gewogen apparaat (Fig. 3 op blz. 33), en weegt het geheel daarna

---

<sup>1)</sup> Ernst Cohen en C. Thönnessen, Proc. Royal Acad. Amsterdam 35, 441, 798 (1932).

opnieuw. Kleine hoeveelheden kokend, gedestilleerd water voegt men toe, waarbij slechts het onderste gedeelte van C in een glycerinebad verwarmd wordt. Als nu sublimatie van het zuur plaats vindt, zet het zich in de buis B af, en met enig warm water kan dit gesublimeerde zuur weer in den bol C gespoeld worden.

Op deze wijze gelukte het het salicylzuur volledig op te lossen in den bol C en een gedeelte van B. Indien een weinig oplossing, door toevoeging van te veel water, ook in den trechter A geraakt was, brachten wij met behulp van een capillaire pipet die oplossing uit A en een deel van B over in een klein bekersglas ter analyse.

B. Kristallen met gemiddeld een dikte van 0.05 mm.

Nadat de dilatometer nu met een warm verzadigde oplossing was gevuld, konden wij zeer kleine kristallen verkrijgen door plotseling af te koelen in koud water.

Tabel 4.

Dichtheid van salicylzuur bij 25.00° C.  
Gemiddelde dikte van de kristalnaaldjes 0.05 mm.

| Nummer der proef | $m_1$  | $m_2 - m_1$ | 100 c  | V       | d       | D      |
|------------------|--------|-------------|--------|---------|---------|--------|
| 10               | 1.5333 | 20.0826     | 0.2144 | 21.2111 | 0.99765 | 1.4356 |
| 11               | 1.4129 | 20.1452     | 0.2145 | 21.1918 | 0.99765 | 1.4330 |
| 12               | 1.2414 | 20.1552     | 0.2147 | 21.0822 | 0.99765 | 1.4330 |
| 13               | 1.3020 | 20.2352     | 0.2150 | 21.2042 | 0.99765 | 1.4339 |

$$\text{Gemiddeld } D_{40}^{25.000} = 1.4339$$

De afmetingen van de zo gevormde kristallen bepaalden wij weer microscopisch. Terwijl bij 20 metingen de kleinste dikte van de kristalnaaldjes minder dan 0.01 mm bedroeg, was de grootste 0.11 mm. Gemiddeld vonden wij voor deze dikte 0.05 mm.

Bij dit onderzoek onder den microscoop bleek verder, dat de kristallen niet zo doortrokken waren met moederloog, als bij kaliumchloride, maar nu massief en zeer bros. Bij zacht aanraken vielen de naaldjes, welke oorspronkelijk ongeveer 10 maal zo lang als breed waren, in ontelbare kleine deeltjes uiteen.

De resultaten van deze dichtheidsbepalingen vindt men in Tabel 4. Bij deze tabel merken wij op, dat als grootste fout der proef berekend werd in  $100 c \pm 0.0015$ , in  $d \pm 0.00002$  en in  $D \pm 0.0015$  per bepaling.

### C. Kristallen met gemiddeld een dikte van 0.6 mm en 0.8 mm.

Voor het bereiden van grote kristallen gingen wij als volgt te werk:

Nadat de dilatometer met een warm verzadigde oplossing was gevuld (zie A), sloten wij den trechter A (Fig. 3 op blz. 33) met een gummi kurk af en hielden het apparaat in een glycerinebad van circa  $100^{\circ}$  C.

Met behulp van een hieronder geplaatsten microbrander was het mogelijk de afkoeling van het bad, vooral in het begin, uiterst langzaam te doen plaats hebben, waarbij een zich in het bad bevindende thermometer ons in staat stelde de temperatuur voortdurend te controleren.

Zo vormden zich bij proef 14 (Tabel 5) uit de slechts zwak oververzadigde oplossing in den loop van 24 uren grote kristallen, waarvan de dikte tussen 0.2 mm en 1.0 mm lag en gemiddeld 0.6 mm bedroeg, terwijl bij de proeven 15 en 16 de dikte van de naalden van 0.6 mm tot 1.1 mm varieerde, en gemiddeld 0.8 mm was.

Wij merken op, dat, terwijl de kristallen van 0.8 mm gemiddeld ongeveer 15 maal zo dik zijn als de kleine naaldjes van 0.05 mm, de verhouding tussen de uiterste waarden van de gemeten kristallen meer dan 100 bedroeg.

In Tabel 5 zijn de resultaten van deze dichtheidsbepalingen verenigd.

Tabel 5.

Dichtheid van salicylzuur bij 25.00° C.  
Gemiddelde dikte van de kristalnaalden 0.6 mm en 0.8 mm.

| Nummer<br>der<br>proef | $m_1$  | $m_2 - m_1$ | 100 c  | V       | d       | D      |
|------------------------|--------|-------------|--------|---------|---------|--------|
| 14                     | 1.3581 | 20.0698     | 0.2163 | 21.0770 | 0.99766 | 1.4343 |
| 15                     | 1.3943 | 20.0832     | 0.2149 | 21.1154 | 0.99766 | 1.4346 |
| 16                     | 1.3439 | 20.1514     | 0.2157 | 21.1497 | 0.99764 | 1.4337 |

Gemiddeld  $D_{40}^{25.000} = 1.4342$

Hier krijgen wij dus een volledige overeenstemming te zien, binnen de fout der proef, met de waarden in Tabel 4.

#### D. Het resultaat.

Er werd dus vastgesteld, dat salicylzuur-kristallen van ongeveer 0.01 mm dikte af bij gegeven temperatuur dezelfde dichtheid hebben als grotere kristallen tot ongeveer 1.0 mm dikte.

Voor deze dichtheid vinden wij gemiddeld bij 25.00° C de waarde 1.4340. Deze waarde komt het dichtst bij die, welke A. Colson<sup>1)</sup> vond (1.437), doch aan deze laatste waarde kunnen wij evenmin als aan de door Fr. Rüdorff<sup>2)</sup> en door H. Schröder<sup>3)</sup> gevondene (1.442 respectievelijk 1.483) enige betekenis toekennen, daar die auteurs van niet nauwkeurig beschreven methoden, onder niet nauwkeurig aangegeven omstandigheden, hebben gebruik gemaakt.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. 46, 3 (1886).

<sup>2)</sup> Ber. 12, 251 (1879).

<sup>3)</sup> Ber. 12, 1611 (1879).

# DE INVLOED DER FIJNHEID VAN VERDELING OP DE OPLOSBAARHEID VAN GEKRISTALLISEERDE STOFFEN.

## 1. HET BEGRIP OPLOSBAARHEID.

"The entire history of chemistry bears witness to the extraordinary importance of solubility."

J. H. Hildebrand.

Onder oplosbaarheid verstaan wij de gewichtsverhouding, waarin twee of meer stoffen in *moleculaire verdeling* (of geheel of gedeeltelijk in atomen of ionen) in een mengsel voorkomen.

Bij gegeven temperatuur en druk kunnen wij alleen dan van één *bepaalde oplosbaarheid* spreken, indien er van een of meer van de stoffen een hoeveelheid in onveranderden toestand in overmaat aanwezig is. Alleen bij gekristalliseerde stoffen kan dit het geval zijn. Hier noemen wij het mengsel, dat met een overmaat van de kristallen in evenwicht is, een verzadigde oplossing, en deze overmaat den „Bodenkörper". Dit oplossingsevenwicht stellen wij ons als een stationnair toestand voor, waarbij per tijdseenheid evenveel „Bodenkörper" in moleculaire verdeling gaat, als er omgekeerd door aggregatie en oriëntatie van moleculen (atomen, ionen) uit de oplossing ontstaat.

Bij de oplosbaarheidsbepalingen gaat het er om dit oplossings-evenwicht door kwantitatieve analyse van de verzadigde oplossing te bepalen.

Wij zullen nu eerst de mogelijke oorzaken bespreken, welke aanleiding geven tot een foutieve waarde van de gevonden oplosbaarheid.

## 2. DE OORZAKEN VAN FOUTIEVE WAARDEN, VERKREGEN BIJ OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN.

### A. Het oplossingsevenwicht is verschoven.

Met dit geval hebben wij te maken, als niet nauwkeurig bij

dezelfde temperatuur en/of denzelfden druk gewerkt is. Talrijk zijn de gevallen, waarin op deze wijze uiteenlopende cijfers voor de oplosbaarheid gevonden werden.

Maar ook door de aanwezigheid van een verontreiniging zijn vele waarden der literatuur geheel foutief. Elke verandering van het milieu zal in het algemeen gepaard gaan met een verschuiving van het oplossingsevenwicht, en daarmee met een andere oplosbaarheid.

Van nog groter belang is de bron van fouten, die in verband staat met de gebezigde analyse-methode, bij gebruik van *chemisch onzuivere stoffen*. Terwijl hier het verschuiven van het oplossingsevenwicht een ondergeschikte rol speelt, kan een verontreiniging bij de gevolgde methode van analyse tot geheel foutieve uitkomsten leiden. Doch uit den aard der zaak treden beide gevallen steeds gezamenlijk op.

Speciaal bij weinig oplosbare stoffen zal een kleine verontreiniging bij de analyse reeds een relatief groot verschil doen ontstaan.

## B. Het oplossingsevenwicht is niet bereikt.

Behalve het geval, waarin de „Bodenkörper” geheel ontbreekt, is het bereiken van het evenwicht een kwestie van tijd; ten slotte zal het evenwicht bereikt worden. Ten gevolge van een zeer geringe oplossingsnelheid of van een kleine kristallisationsnelheid kan het lang duren aler de oplossing niet meer *onverzadigd*, respectievelijk niet meer *oververzadigd* is.

Daarom zijn ook slechts die oplosbaarheidsbepalingen betrouwbaar, waarbij hetzelfde evenwicht van beide zijden wordt bereikt.

Maar het kan ook voorkomen, dat het oplossingsevenwicht nog niet bereikt is, doordien wij een *physisch onzuiveren „Bodenkörper”* in handen hebben. Onder deze physische onzuiverheid verstaan wij de aanwezigheid van een of meer metastabiele vormen van de onderzochte stof. Indien deze vormen slechts langzaam in den stabielen vorm overgaan, duurt het lang, voordat het evenwicht bereikt is. De metastabiele vorm heeft namelijk c.p. een grotere oplosbaarheid, en zo is het mogelijk, dat ten gevolge van een grote oplossingsnelheid van dezen en van een kleine kristallisationsnelheid van den stabielen vorm, concentraties gevonden worden, die tussen de waarden van die van den stabielen en den metastabiele



len „Bodenkörper” in liggen. Wij moeten hierbij steeds bedenken, dat het toevallige waarden zijn en dat het evenwicht nog niet bereikt is, met andere woorden, dat ook de dan gevonden oververzadiging een tijdelijk karakter draagt. Het beste is in dat geval van een „tijdelijke oplosbaarheid” te spreken.

De metastabiele vorm is gekenmerkt door een grotere  $-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ ; de inwendige structuur moet dus een andere zijn.

Twee gevallen zouden wij kunnen onderscheiden:

In de eerste plaats *polymorfie*, waarbij een stabiele en een metastabiele modificatie naast elkaar aanwezig zijn, en in de tweede plaats het geval, dat nagenoeg alle „Bodenkörper” in den niet-gekristalliseerden, of *amorfen toestand* voorkomt. Is de snelheid van oriëntatie voldoende groot, dan zal in een korten tijd in het laatste geval alles in den gekristalliseerden toestand overgaan en het evenwicht bereikt worden.

### C. Het oplossingsevenwicht is schijnbaar bereikt.

In de derde plaats kunnen foutieve waarden voor de oplosbaarheid gevonden worden in gevallen, waarbij schijnbaar het oplossingsevenwicht bereikt is. Bij deze groep van bronnen van fouten wordt niet voldaan aan het gestelde in de definitie van oplosbaarheid, wat betreft het voorkomen in *moleculaire* verdeling. In dit geval speelt voornamelijk een verkeerde of een niet nauwkeurige methode van analyse een rol.

- a. Als er zich in de oplossing een *verontreiniging* bevindt in een *niet-moleculaire verdeling*, dan kunnen hieraan moleculen (atomen, ionen) van de opgeloste stof geadsorbeerd worden. Bij de analyse, bij voorbeeld door titratie, vinden wij dan een te hoge concentratie.

H. Brintzinger en H. G. Beier<sup>1)</sup> hebben de verhoging bepaald, die door toevoeging van hydrophiele kolloïden ontstaat. Eerst bij aanwezigheid van 0.5 % en meer gelatine, arabische gom, silicagel enz. komen grotere verschillen in de concentratie voor.

<sup>1)</sup> Kolloid-Z. 46, 160, 300 (1933).

- b. In dit verband merken wij op, dat ook een foutieve waarde voor de oplosbaarheid gevonden wordt, en nu een te lage, als er moleculen van de opgeloste stof *geadsorbeerd* worden *aan het filter*, dat gebruikt wordt bij het scheiden van den „Bodenkörper“ van de verzadigde oplossing, en hierbij niet snel genoeg nieuwe „Bodenkörper“ in oplossing treedt.
- c. Enten slotte is het mogelijk, dat een gedeelte van de *vaste stof zelf in zo fijn verdeelden toestand* is, dat zij door het filter, hoewel onzichtbaar, meegaat en nu zelf bijdraagt tot de door analyse gevonden concentratie. Bij weinig oplosbare stoffen is een zeer kleine hoeveelheid stof in niet-moleculaire verdeling voldoende, om schijnbaar reeds een relatief zeer grote vermeerdering van de „concentratie“ te veroorzaken.

#### D. Het filtreren.

In bovenstaande gevallen is het filtreren, en hetgeen zich hierbij afspeelt, van het allergrootste belang. Het gebruikte filter heeft steeds min of meer grote openingen. Zo heeft bij voorbeeld het allerfijnste filter van gehard papier toch altijd nog poriën van 1 micron. Ook is bekend, hoe uiterst moeilijk rook- of neveldeeltjes, vooral van de afmeting 0.01 tot 0.1 micron, kunnen worden tegengehouden.

Wij zullen thans eens nagaan, wat er bij het filtreren gebeurt, indien wij gebruik maken van een filter van grote dikte (bij voorbeeld 10 cm).

- 1e. Daar de kleinere deeltjes sneller door een dik filter zullen gaan dan grotere, zal het filtraat onmiddellijk bij het begin van het filtreren slechts weinig, of in het geheel niet, grote deeltjes bevatten.

Deze laatste blijven ten achter bij de kleine, zodat er dus op deze wijze een scheiding tot stand gebracht wordt bij de deeltjes, welke door de poriën van het filter gaan.

Vanzelf sprekend is die scheiding nog vollediger, indien de verschillende deeltjes (of grote moleculen) bovendien in verschillende mate geadsorbeerd worden aan het filter. Van deze methode wordt met zeer veel succes gebruik gemaakt bij

- de scheiding van verschillende natuurstoffen, volgens de zogenaamde *chromatografische adsorptie-analyse*<sup>1)</sup>.
- 2e. Zetten wij het filtreren langer voort, dan komen ook de grotere deeltjes in het filtraat.
- 3e. Ten slotte krijgen wij als derde en laatste phase, dat het filter langzaam gaat verstopen. Hierdoor worden de poriën kleiner en daardoor zal het filtraat steeds minder grotere deeltjes gaan bevatten.

De eerste periode is voor onze oplosbaarheidsbepalingen van belang, omdat het daarbij gaat om de concentratie der stoffen in moleculaire verdeling.

De toepassing van ultrafilters heeft bezwaren, ten eerste door de kans op verontreiniging en ten tweede door het feit, dat in den langen tijd, dien de ultrafiltratie duurt, veranderingen in de concentratie kunnen optreden, bij voorbeeld door verdamping en temperatuurschommelingen.

#### E. Het dispersiteitseffect.

Het geval, dat onder Cc is genoemd, speelt vooral een belangrijke rol, als wij een grote hoeveelheid oplossing door een dun filter met grote openingen filtreren. De aanwezigheid der genoemde kleine deeltjes is de oorzaak, dat bij oplosbaarheidsbepalingen schijnbaar een te grote concentratie wordt gevonden. Ook ten aanzien van andere fysisch-chemische eigenschappen kan er door de aanwezigheid van deze aggregaatjes een schijneffect veroorzaakt worden.

Dit effect, waarmede wij dus bij fysisch en chemisch zuivere stoffen te maken kunnen hebben, werd korthedshalve door Ernst Cohen en J. J. A. Blekkingh Jr.<sup>2)</sup> het „dispersiteitseffect” genoemd.

Hiermede hebben wij ook rekening te houden bij vele, in de literatuur voorkomende, zogenaamde verhoogde oplosbaarheids-

---

<sup>1)</sup> A. Winterstein en Stein, Hoppe-Seyler's physiol. Chem. 220, 247, 263 (1933).

<sup>2)</sup> Proc. Royal Acad. Amsterdam 39, 158 (1936).

cijfers, welke op indirecte wijze uit het elektrisch geleidingsvermogen van de oplossing afgeleid zijn.

De aanwezigheid van kleine aggregaten, die, zoals ook I. Traube en W. von Behren<sup>1)</sup> constateerden, bij het oplossen van een kristal ontstaan, kunnen wij in een oplossing aantonen met behulp van het Tyndall-licht of nog beter in den ultramicroscop. De kleur van het verstrooide licht kan zelfs een aanwijzing zijn voor de afmeting van de deeltjes. Hierbij moeten wij wel bedenken, dat de intensiteit van het verstrooide licht zeer gering is, als er slechts een klein verschil tussen de lichtbreking van de deeltjes en die van het milieu bestaat, of als er slechts zeer weinig deeltjes per volume-eenheid aanwezig zijn.

Vooruitlopend op de resultaten onzer proeven willen wij vermelden, dat zelfs in onverzadigde oplossingen een gedeelte van de stof als kleine aggregaten van ultramicroscopische afmeting aanwezig kan zijn. Het is echter mogelijk, dat dit laatste, evenals bij gesmolten stoffen<sup>2)</sup>, veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van uiterst kleine hoeveelheden eener verontreiniging, waaraan de geadsorbeerde stof in den semi-kristallijnen vorm nog in evenwicht is met een onverzadigde oplossing of met de gesmolten stof. Deze kleine deeltjes geven bij latere kristallisatie weer de oorspronkelijke oriëntatie aan de stof; vandaar, dat men spreekt van het „geheugen” van kristallen.

Voordat wij nu overgaan tot de beschrijving van onze oplosbaarheidsbepalingen, waarbij wij rekening hebben gehouden met alle zo juist besproken bronnen van fouten, doen wij eerst een overzicht volgen van de onderzoekingen en theorieën, welke betrekking hebben op den invloed der fijnheid van verdeling op de oplosbaarheid.

### 3. HISTORISCHE ONTWIKKELING VAN HET PROBLEEM.

J. Willard Gibbs<sup>3)</sup> maakte in zijn thermodynamische theorie van het heterogene evenwicht reeds in de jaren 1875—

---

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 138, 85 (1928) en 146, 1 (1930).

<sup>2)</sup> Zie bij voorbeeld Wi. Ostwald, Z. physik. Chem. 22, 289 (1897).

<sup>3)</sup> Zie "On the equilibrium of heterogeneous substances" en "Thermodynamics", London, 1906.

1878 in het algemeen, en ook bij vaste stoffen, gebruik van het begrip specifieke grensvlakenergie of grensvlakspanning.

J. D. van der Waals is zich in zijn „Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung”<sup>1)</sup>, zoals uit den titel blijkt, reeds bewust geweest, dat deze theorie slechts geldig is bij een vrije bewegelijkheid van de bouwstenen, daar alleen in dat geval de dichtheid van plaats tot plaats een andere kan zijn.

Nadat, onafhankelijk van Gibbs, ook P. Curie<sup>2)</sup> theoretische beschouwingen over den invloed van de grensvlakspanning op den kristalvorm het licht had doen zien, hebben verscheidene onderzoekers zich zowel theoretisch als experimenteel met de vraag bezig gehouden hoe deze grensvlakspanning in verband staat met den groei van kristallen, met het verdampen of oplossen hiervan en met den toestand, waarbij de kristallen zich in evenwicht bevinden.

Bij al deze theorieën wordt echter niet rekening gehouden met het kenmerkende verschil, dat tussen vloeistoffen en kristallen bestaat, namelijk het *niet vrij bewegelijk* zijn van de bouwstenen bij deze laatste. Geheel in analogie met hetgeen men voor vloeistoffen en amorfe vaste stoffen heeft gedaan, werden formules afgeleid voor de dampspanning en de oplosbaarheid van kleine kristallen ten opzichte van die van grote.

Zoals wij in het theoretisch gedeelte uitvoerig beschreven hebben, zal bij gekristalliseerde stoffen de vrije energie van de kristallen niet afhankelijk zijn van het grensvlak. De oplosbaarheid en de dampspanning worden slechts bepaald door de inwendige kristalstructuur.

Deze structuur is onafhankelijk van de begrenzing van de kristallen, omdat de bouwstenen zich niet vrij kunnen bewegen, maar integendeel zich op vaste plaatsen ten opzichte van elkaar bevinden.

Wel oefent J. J. P. Valetton<sup>3)</sup> critiek uit op de toepassing van de beschouwingen van Curie op kristallen, omdat deze laatste niet *vanzelf* deformeerbaar zijn, met andere woorden de bouwstenen zich hier niet vrij kunnen bewegen, maar hij aan-

---

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 13, 657 (1894).

<sup>2)</sup> Bull. soc. franç. minéral. 8, 145 (1885).

<sup>3)</sup> Ber. Verhandl. sächs. Akad. Wiss. Leipzig Math. phys. Klasse 67, 1915.

vaardt de formules van Gibbs, waarbij de vrije energie van de kristallen mede afhankelijk beschouwd wordt van het grensvlak, hetgeen bij deze evenmin het geval kan zijn, daar ook dan de vrije bewegelijkheid van de bouwstenen vereist zou worden. Op grond van enige experimenten van G. A. Hulett<sup>1)</sup> en van andere onderzoekers komt Valeton tot de foutieve conclusie, welke thans vrijwel algemeen gehuldigd wordt, dat:

„bei mikroskopischen und submikroskopischen Kristallen die Oberflächenenergie einen messbaren Einfluss auf die Löslichkeit hat. Bei makroskopischen Kristallen ist dieser Einfluss praktisch nicht vorhanden”.

Hoewel wij ons volgens het voorafgaande niet bij Valeton's uiteenzetting kunnen aansluiten, geven wij hier toch allereerst een beknopt overzicht van die onderzoekingen, waaruit men c.p. tot het bestaan van een verschil in oplosbaarheid van grote en van kleine kristallen heeft gemeend te mogen besluiten.

Op analoge wijze als voor den dampdruk van kleine vloeistofdruppels heeft Wi. Ostwald<sup>2)</sup> het eerst een formule afgeleid, die het verband geeft tussen de oplosbaarheid van kleine en die van grote kristallen, waarbij het bestaan van een bepaalde specifieke grensvlakenergie van de gekristalliseerde stof ondersteld werd.

Door H. Freundlich<sup>3)</sup> werd de vergelijking in een verbeterden vorm gebracht, en sedert dien vindt men de formule van Wi. Ostwald—Freundlich in alle hand- en leerboeken vermeld.

W. J. Jones<sup>4)</sup> gaf later aan de vergelijking een enigszins anderen vorm, hierbij rekening houdend met de dissociatie van de opgeloste stof. Het karakter van de afleiding bleef onveranderd berusten op de analogie met die bij vloeistoffen.

Zo heeft men voor kristallen analoge formules gekregen, als wij voor vloeistoffen reeds vermeld hebben (vergelijkingen 10, 11 en 12 op blz. 14 en 15). Voor de oplosbaarheid ( $L_r$ ) van kristallen met een halve doorsnede  $r$  ten opzichte van die van zeer grote

---

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 37, 385 (1901).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. 34, 495 (1900).

<sup>3)</sup> Kapillarchemie, Leipzig, 1909, blz. 144.

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. 82, 448 (1913).

kristallen (oplosbaarheid  $L_{\infty}$ ), gebruikt men een vergelijking, die van denzelfden vorm is als (12):

$$RT \lg \frac{L_r}{L_{\infty}} = \frac{2K}{r} \cdot \frac{M}{d} \quad (20)$$

(Wi. Ostwald—Freundlich)

Hierbij is aangenomen, dat de wet van Henry geldig is.

Ook bij de theorieën over den groei en het oplossen van kristallen, over hun kernvormingssnelheid en hun evenwichtsvorm, maken M. Volmer en medewerkers<sup>1)</sup> gebruik van analoge beschouwingen, als bij vloeistoffen. Dat zij thans een *gemiddelde waarde voor de grensvlakenergie* invoeren, verandert in wezen niets hieraan.

Ditzelfde kan gezegd worden omtrent de statisch-kinetische methoden, welke I. N. Stranski en medewerkers<sup>2)</sup> toepassen, waarbij gebruik gemaakt wordt van het begrip *gemiddelde „Abtrennungsarbeit“*. In dit laatste geval wordt een formule verkregen, die, evenals vergelijking (10) bij vloeistoffen, in het algemeen gelden moet, indien er verschil in de „Abtrennungsarbeit“ bij kristallen van verschillende afmetingen zou bestaan:

$$kT \lg \frac{P_a}{P_{\infty}} = \bar{\phi}_{\infty} - \bar{\phi}_a \quad (21)$$

k is hierin de gasconstante per molecule, terwijl  $\bar{\phi}_{\infty}$  en  $\bar{\phi}_a$  de gemiddelde „Abtrennungsarbeiten“ bij een groot en bij een klein kristal voorstellen.

Het is W. Kossel<sup>3)</sup>, die, na zijn moleculair-kinetische beschouwingen bij den groei van kristallen<sup>4)</sup>, de aandacht er op vestigde, dat deze klassieke theorie, de „Kontinuumstheorie“ genaamd, niet op kristallen mag worden toegepast.

<sup>1)</sup> M. Volmer en A. Weber, Z. physik. Chem. 119, 277 (1926); M. Volmer en W. Schultze, Z. physik. Chem. (A) 156, 1 (1931).

<sup>2)</sup> I. N. Stranski en R. Kaischew, Z. physik. Chem. (B) 26, 100, 114, 312 (1934) en Z. physik. Chem. (B) 35, 427 (1937).

<sup>3)</sup> Ann. Physik (5) 21, 457 (1934); 23, 47, 50 (1935).

<sup>4)</sup> Zie bij voorbeeld Leipziger Vorträge 1928, Quantentheorie und Chemie, blz. 1.

Op blz. 473 (Ann. Physik 21 (1934)) merkt hij op, dat „Versuche, die als Stütze für die von der Kontinuumstheorie abgeleitete Abhängigkeit der Löslichkeit von der Teilchengrösse angeführt zu werden pflegen, dem Urteil ausgezeichneter Sachkenner nicht als beweiskräftig gelten“<sup>1)</sup>.

Inderdaad berust de vermeende analogie tussen kristallen en vloeistoffen niet op juiste experimenten. Integendeel, het gedrag is geheel verschillend<sup>2)</sup>.

Zonder uitvoerig hierop in te gaan, wijzen wij op de critiek van F. Meissner<sup>3)</sup> en die van N. Schoorl<sup>4)</sup>, op de proeven en de verklaring, welke P. Pawlow<sup>5)</sup> geeft ten aanzien van het lagere smeltpunt en de hogere dampspanning van vele, door hem onderzochte, in fijn verdeelden toestand aanwezige organische stoffen.

Evenals Meissner merkte ook G. Tamman<sup>6)</sup> op, dat de proeven, welke reeds door F. W. Küster<sup>7)</sup> en later door Pawlow beschreven werden, waarbij kleine kristallen zouden verdwijnen ten gunste van grote, niet bij nauwkeurig constante temperatuur uitgevoerd zijn. Door schommelingen van de temperatuur verliezen de kleine kristallen steeds meer stof ten voordele van de grotere, terwijl bij deze schommelingen ook gemakkelijk de afzonderlijke kristallen met elkaar kunnen vergroeien tot grotere conglomeraten.

Door Tamman kon worden vastgesteld, dat bij mengsels van kristallen en verzadigde oplossing des te sneller grotere conglomeraten ontstonden, naar mate de temperatuurcoëfficiënt van de oplosbaarheid groter was en de temperatuurschommelingen talrijker waren.

Wel is men<sup>8)</sup> overtuigd, dat in den gekristalliseerden toestand „die Festigkeit derart überwiegt, dass bei einem regelrecht aus-

<sup>1)</sup> Zie G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Handbuch der Experimentalphysik VI (1928), blz. 265.

<sup>2)</sup> Zie ook R. N. J. Saal, Chem. Weekblad 34, 688 (1937).

<sup>3)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. 110, 169 (1920).

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. (A) 160, 158 (1932).

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem. 65, 1, 545 (1909); 68, 316 (1910); 74, 562 (1910); 75, 48 (1911).

<sup>6)</sup> Nernst Festschrift 1912, blz. 433.

<sup>7)</sup> Küster und Thiel, Lehrb. d. allgem., physik. u. theoret. Chem. 1906, blz. 187, 189.

<sup>8)</sup> Zie H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1930, Bd. I, blz. 143, 144.



gebildeten Kristall bis zu seiner äussersten Grenze die Atome oder Atomgruppen die Stellungen einnehmen, die das Raumgitter fordert, und dass keine ausgleichende Verschiebung zugunsten einer Verkleinerung der Oberfläche stattfindet", toch vindt men, ook in de allernieuwste leerboeken, de slechts in eerste benadering voor vloeistoffen juiste Kontinuumstheorie toegepast op kristallen.

De oplosbaarheidsbepalingen zijn vrijwel alle op indirecte wijze, voornamelijk met behulp van het electricch geleidingsvermogen, uitgevoerd, daar een directe analyse bij de weinig oplosbare stoffen, die werden onderzocht, vrijwel onmogelijk was.

Zoals wij hebben doen zien, zijn er vele bronnen van fouten, vooral bij een indirecte methode. Bij vele onderzoekingen wordt een verschil geconstateerd, zodra de deeltjes kleiner zijn dan 2 micron. Wij zullen aan de mogelijkheid moeten denken, dat hierbij het door ons genoemde *dispersiteitseffect* een rol speelt. Bovendien kan ook de aanwezigheid van een verontreiniging geheel foutieve resultaten gegeven hebben.

De klassieke proeven van Hulett, die bij bariumsulfaat een 80 % à 100 % hoger electricch geleidingsvermogen van de suspensie kon verkrijgen, vindt men nog in de nieuwste leerboeken <sup>1)</sup> vermeld, ondanks het feit, dat reeds sedert lang bekend is, dat het door hem gebruikte bariumsulfaat niet zuiver was. Op deze proeven komen wij terug, wanneer wij den invloed der fijnheid van verdeling van gekristalliseerde stoffen op het electricch geleidingsvermogen van hare verzadigde oplossingen onderzoeken. Bovendien beschrijven wij aldaar de proeven en het resultaat, dat wij verkregen bij gebruik van een zuiver bariumsulfaat-preparaat.

Het lijkt ons overbodig *alle* directe en indirecte oplosbaarheidsbepalingen, welke de literatuur <sup>2)</sup> geeft, stuk voor stuk nader te bespreken.

Bij enige organische zuren vonden H. Goedhart <sup>3)</sup>, Ernst Cohen en C. Thönnessen <sup>4)</sup> en P. H. J. Simonis <sup>5)</sup> door directe analyse een verschil in de oplosbaarheid van grote en kleine kristallen. Bij 25.00° C kon zelfs een 15 % hogere

---

<sup>1)</sup> J. H. Hildebrand, Solubility, New York, second edition 1936.

<sup>2)</sup> Zie de noot op blz. 25 van de Dissertatie van P. H. J. Simonis, Utrecht 1932.

<sup>3)</sup> Dissertatie, Utrecht 1932.

<sup>4)</sup> Proc. Royal Acad. Amsterdam 35, 441, 798 (1932).

<sup>5)</sup> Dissertatie, Utrecht 1932.

concentratie worden verkregen voor het fijn verdeelde salicyl-  
zuur.

Dit fijn disperse zuur was bereid:

- I. uitgaande van een moleculaire verdeling, door snel afkoelen van den damp of van warm verzadigde oplossingen tot op lage temperatuur, of door
- II. grote kristallen mechanisch fijner te maken door bij voorbeeld met gouden kogels te schudden.

Zoals Ernst Cohen en J. J. A. Blekkingh Jr.<sup>1)</sup> gevonden hebben, wordt het grootste gedeelte van de hogere concentratie verklaard door de aanwezigheid van een kleine hoeveelheid (0.2 %) para-oxybenzoëzuur in het niet omgekristalliseerde salicylzuur (van de firma Poulenc, Usines du Rhône).

Door de grotere oplosbaarheid van het para-isomeer werd dus bij de analyse (titratie) de fout gemaakt, welke wij beschreven hebben onder A op blz. 49.

Bij gebruik van chemisch zuiver salicylzuur, ook bij benzoëzuur, phtaalzuur enz., blijft toch nog een paar procent verschil in de gevonden concentraties bij fijnen en groven „Bodenkörper” bestaan. Volgens Goedhart en volgens Simonis worden deze verschillen niet veroorzaakt door polymorfie, blijkens röntgenografische onderzoekingen van N. H. Kolkmeijer en medewerkers.

Wij zullen hierna bij salicylzuur nagaan, waaraan dit kleine verschil te wijten is, en daarbij speciaal letten op de fout, welke kan worden veroorzaakt door niet voldoende nauwkeurig filtreren (Dispersiteitseffect).

#### 4. BESCHRIJVING VAN DE TOESTELLEN EN EN VAN DE METHODE.

##### A. De bereiding der verzadigde oplossingen.

De oplosbaarheidsbepalingen voerden wij alle bij 25.00° C uit in de thermostaat, welke reeds op blz. 37 beschreven is. In deze

<sup>1)</sup> Proc. Royal Acad. Amsterdam 39, 159 (1936).

thermostaat bevond zich ook een door Ernst Cohen en H. R. Bruins<sup>1)</sup> beschreven acatène-schudapparaat (Fig. 5). Dit apparaat maakte bij het schudden ongeveer 60 omwentelingen per minuut. Bovendien bleef de roerder, die zich in de thermostaat bevond, tijdens alle bepalingen in werking.

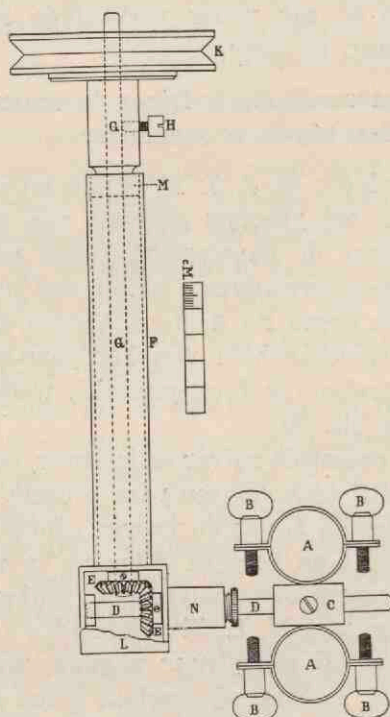


Fig. 5.

Indien niet anders vermeld is, gebruikten wij dikwandige schudflesjes van hard glas, welke te voren uitgestoomd waren. Hierin brachten wij steeds ongeveer 2 gram salicylzuur met 50 cm<sup>3</sup> gedestilleerd water, waardoor het flesje tot aan den hals gevuld was, en sloten het daarna met een uitgekookte caoutchouc kurk.

Twee of meer flesjes werden in het apparaat (in A bij Fig. 5) bevestigd en ten minste 2 uren, meestal langer (tot 1 à 4 dagen), geschud. Door bij enkele proeven het flesje met een warm verzadigde oplossing van salicylzuur te vullen, en met een overmaat

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. 93, 43 (1918).

„Bodenkörper”, kon in denzelfden tijd hetzelfde oplossingsevenwicht bereikt worden.

Ondanks het feit, dat salicylzuur-oplossingen grote neiging vertonen tot vorming van oververzadigde oplossingen, werd op de beschreven wijze (met overmaat „Bodenkörper”) in korten tijd een nauwkeurig verzadigde oplossing verkregen.

#### B. Het verkrijgen van een fijn verdeelde stof.

Om een fijn verdeelden „Bodenkörper” te bereiden, brachten wij bovendien 140 à 285 kogels (van gemiddeld 0.6 gram) zuiver goud in het schudflesje. Op deze wijze<sup>1)</sup> ontstond bij het schudden een zeer fijn verdeeld salicylzuur. Het aantal gouden kogels bleek niet van invloed te zijn op de gevonden concentratie.

Een enkele maal koelden wij ook een warm verzadigde oplossing van het omgekrystalliseerde zuur snel af en verkregen zo een fijn dispers zuur. Dit „abschrecken” verrichtten wij met behulp van het apparaat, dat Ernst Cohen en C. Thönnessen<sup>2)</sup> beschreven hebben.

#### C. Methode van filtreren.

Bij de scheiding van de te analyseren oplossing van de kristal-massa, welke vaak een pasta vormde, hebben wij met bijzondere zorg op het filtreren gelet. Nadat het acatène-apparaat was stil gezet, schoven wij het zover omhoog, dat de hals van de schudfles A (Fig. 6) boven het water van de thermostaat uitkwam. Den hals en de caoutchouc kurk, waarmede de fles was afgesloten, reinigden wij zorgvuldig. Daarna plaatsten wij op de fles een doorboorde gummi stop, waardoorheen de persinrichting EBC gebracht werd.

Watten-filters van verschillende lengten konden wij met behulp van stukjes gummi slang tussen de persinrichting en de erlenmeyer F brengen. Hiertoe maakten wij van zuivere watten

<sup>1)</sup> Vergelijk Proc. Royal Acad. Amsterdam 35, 450 (1932).

<sup>2)</sup> Proc. Royal Acad. Amsterdam 35, 446 (1932).

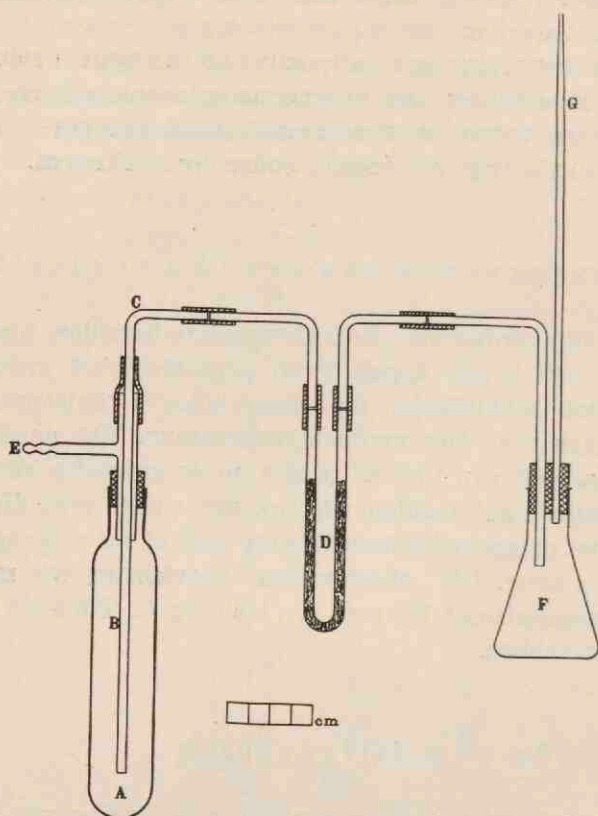


Fig. 6.

(v. B r u n s, asgehalte kleiner dan 0.01 %) een samengeperste prop in het buisje D.

Door bij E met een gummi ballon lucht in te persen, komt de heldere, gefiltreerde oplossing in de te voren gewogen erlenmeyer F.

Tijdens dit persen, dat, afhankelijk van de lengte van het filter, 1 à 120 minuten duurde, bevond zich het gehele apparaat, behalve het buisje G, onder het water van de thermostaat. Een invloed van den tijd van het persen op de gevonden concentratie kon niet worden vastgesteld.

Het grote voordeel van het gebruik van deze dikke filters is, zoals wij reeds uitvoerig hebben uiteengezet (blz. 51 en 52), dat de eerste twee perioden van het filterproces van elkaar kunnen

worden onderscheiden, zodat wij in het begin uitsluitend een moleculaire oplossing verwachten kunnen.

Een nadeel kan zijn, dat adsorptie uit de ware oplossing aan de watten plaats heeft en de daardoor ontstane lagere concentratie van de oplossing niet door het in oplossing gaan van nieuwen „Bodenkörper” wordt aangevuld. Dat een zodanige adsorptie bij de salicylzuur-oplossingen niet bestaat, zullen wij hierna bewijzen.

#### D. De analyse en de nauwkeurigheid.

Na weging van de erlenmeyer F (inhoud 50 cm<sup>3</sup>) met de oplossing, analyseerden wij deze laatste door titratie met barytloog, op de wijze, zoals op blz. 31 is beschreven.

De gewichten zijn op de gebruikelijke wijze (blz. 37) gecorrigeerd voor den opwaartsen luchtdruk.

Wat de nauwkeurigheid van onze bepalingen betreft, merken wij op, dat de concentratie (uitgedrukt in grammen salicylzuur per 100 gram water) ten hoogste 0.0015 meer of minder is, bij analyse van 10 cm<sup>3</sup> oplossing, terwijl de grootste fout der proef bij gebruik van 30 cm<sup>3</sup> oplossing slechts 0.0005 bedraagt.

### 5. DE OPLOSBAARHEIDSBEPALINGEN VAN SALICYLZUUR.

De voorbereiding van het door ons zorgvuldig omgekristalliseerde salicylzuur („Usines du Rhône”) hebben wij reeds beschreven (blz. 30).

#### A. Invloed van het schudden met gouden kogels op de gevonden concentratie.

Bij het bepalen der dichtheid van kleine kristallen (Tabel 4) en die van grote (Tabel 5) viel het ons op, dat de concentratie (100 c) van de salicylzuur-oplossingen in alle gevallen dezelfde was (gemiddeld 0.2152 g per 100 g water bij 25.00° C), ter-

wijl bij talrijke vroegere metingen <sup>1)</sup> voor deze waarde bij grote kristallen gemiddeld 0.2217 gevonden werd, en voor die bij kleine kristallen hogere waarden.

Behalve door de verontreiniging met para-oxybenzoëzuur kunnen deze hogere cijfers mede verklaard worden, doordat bij die proeven, in tegenstelling met hetgeen bij onze proeven in den dilatometer van A n d r e a e geschiedde, geschud werd.

Dezen invloed van het schudden, bij aanwezigheid van gouden kogels, hebben wij nader onderzocht. In Tabel 6 vermelden wij enige proeven, waarbij *niet geschud* werd, en het oplossingsevenwicht dus, evenals in den dilatometer van A n d r e a e, alleen door diffusie werd bereikt.

Tabel 6.

Oplosbaarheid van salicylzuur bij 25.00° C.  
Niet geschud bij de bereiding van de oplossing.

| Nummer der proef | Bereiding van de oplossing   | Dikte van het filter in mm | Gefiltreerde hoeveelheid in g | Gevonden concentratie in g per 100 g water |
|------------------|--|----------------------------|-------------------------------|--|
| 17               | 3.5 g zuur „abgeschreckt” en gedurende 1 uur in de thermostaat                   | 30                         | 9.7                           | 0.2177                                     |
| 18               | idem, 3.5 dag in de thermostaat  | 10                         | 13.8                          | 0.2186                                     |
| 19               | 3.5 g zuur met 40 cm <sup>3</sup> warm water gedurende 3.5 dag in de thermostaat | 10                         | 21.6                          | 0.2176                                     |
| 20               | idem met koud water 3.5 dag in de thermostaat.                                   | 10                         | 27.9                          | 0.2183                                     |

Gemiddeld: 0.2181

<sup>1)</sup> Proc. Royal Acad. Amsterdam 35, 798 (1932), Tabel 1.

Deze waarde van de concentratie kunnen wij beschouwen als de normale oplosbaarheid van salicylzuur bij 25.00° C.

Het oplossingsevenwicht moet bij de proeven 18, 19 en 20 zeker bereikt zijn, terwijl dit bij de proeven 10 tot en met 17 niet steeds het geval behoeft te zijn geweest, daar hierbij de diffusie slechts enkele uren plaats had. Aldus kunnen wij de lagere waarden verklaren, welke in de Tabellen 4 en 5 vermeld staan (gemiddeld 0.2152).

Van de meest uiteenlopende waarden, die gevonden werden, als wij met gouden kogels *schudden*, geeft Tabel 7 een beeld.

Tabel 7.

Oplosbaarheid van salicylzuur bij 25.00° C.  
Geschud met gouden kogels bij de bereiding van de oplossing.

| Nummer proef der | Dikte van het filter in mm | Gefiltreerde hoeveelheid in g | Gevonden concentratie in g per 100 g water |
|------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| 21               | 30                         | 9.7                           | 0.2196                                     |
| 22               | 15                         | 29.1                          | 0.2243                                     |
| 23               | 8                          | 14.7                          | 0.2220                                     |
| 24               | 8                          | 28.2                          | 0.2250                                     |
| 25               | 8                          | 28.6                          | 0.2255                                     |
| 26               | 3                          | 15.7                          | 0.2236                                     |
| 27               | 3                          | 17.6                          | 0.2247                                     |

Duidelijk blijkt uit Tabel 7, dat alle waarden hoger zijn dan die, welke met de normale oplosbaarheid van salicylzuur (Tabel 6) overeenstemt.



### B. Invloed van het filtreren op de gevonden concentratie.

De verhogingen bedragen ongeveer 1% tot ruim 3%, afhankelijk van de dikte van het filter en van de hoeveelheid gefiltreerde oplossing.

Om dezen invloed van het filtreren op de gevonden concentratie nader te bestuderen, hebben wij enige proeven uitgevoerd (zie Tabel 8), waarbij uit hetzelfde schudflesje, onmiddellijk na elkaar, op verschillende wijze twee hoeveelheden van de oplossing gefiltreerd werden. Hierbij zijn zowel ongeveer gelijke hoeveelheden oplossing door een *verschillend dik filter*, als *verschillende hoeveelheden* door hetzelfde filter geperst, terwijl ook onderzocht werd, of de volgorde, waarin de twee hoeveelheden na elkaar gefiltreerd zijn, invloed had op de gevonden concentratie.

Tabel 8.

Oplosbaarheid van salicylzuur bij 25.00° C.  
Geschud met gouden kogels bij de bereiding van de oplossing.  
De invloed van de wijze van filtreren.

| Nummer der proef | Dikte van het filter in mm | Gefiltreerde hoeveelheid in g | Gevonden concentratie in g per 100 g water |                        |
|------------------|----------------------------|-------------------------------|--|------------------------|
| 28               | eerst 10                   | 17.4                          | 0.2231                                     | } <i>Vershil</i><br>1% |
|                  | daarna 30                  | 15.0                          | 0.2212                                     |                        |
| 29               | eerst 8                    | 14.2                          | 0.2229                                     | } 1%                   |
|                  | daarna 40                  | 16.6                          | 0.2206                                     |                        |
| 30               | eerst 30                   | 7.8                           | 0.2183                                     | } 2.5%                 |
|                  | daarna 30                  | 26.7                          | 0.2234                                     |                        |
| 31               | eerst 15                   | 17.6                          | 0.2219                                     | } 2%                   |
|                  | daarna 30                  | 9.8                           | 0.2178                                     |                        |
| 32               | eerst 30                   | 8.2                           | 0.2197                                     | } 2%                   |
|                  | daarna 8                   | 20.6                          | 0.2241                                     |                        |

Wij hebben ons afgevraagd, of het mogelijk was door gebruik te maken van zeer dikke filters, deze verhogingen van de concentratie te doen verdwijnen. De resultaten der bedoelde proeven waarin tevens, ter vergelijking, bij enige proeven zonder kogels geschud werd, vindt men in Tabel 9.

Tabel 9.

Oplosbaarheid van salicylzuur bij 25.00° C.  
De invloed van het gebruik van dikke filters.

| Nummer der proef | Bereiding van de oplossing       | Dikte van het filter in mm (100 mm $\approx$ 0.25 g) | Gefiltr. hoeveelh. in g | Gevonden concentratie in g per 100 g water |
|------------------|----------------------------------|--|-------------------------|--|
| 33               | geschud <i>zonder</i> kogels     | 100  | 22.4                    | 0.2187                                     |
| 34               | idem                             | 100  | 26.6                    | 0.2192                                     |
| 35               | idem                             | 10   | 20.8                    | 0.2211                                     |
| 36               | idem                             | 8  | 36.7                    | 0.2211                                     |
| 37               | geschud <i>met</i> gouden kogels | 100  | 20.1                    | 0.2198                                     |
| 38               | idem                             | 100  | 24.1                    | 0.2202                                     |
| 39               | idem                             | 100  | 25.6                    | 0.2194                                     |
| 40               | idem                             | 75   | 25.1                    | 0.2214                                     |

*Gemiddeld*

0.2189

0.2198

Wij zien uit Tabel 9, dat bij gebruik van een dik filter de gevonden concentraties nog slechts een weinig hoger zijn, dan die in Tabel 6.

Het dichtst bij deze normale oplosbaarheid komen de waarden (gemiddeld 0.2189), welke verkregen werden bij schudden *zonder*

*kogels* en filtreren door een 100 mm *dik* wattenfilter.

Bij de proeven 35 en 36 (Tabel 9), waarbij ook zonder kogels geschud, maar nu door dunnere filters gefiltreerd werd, komt de grotere concentratie overeen met die, welke vroeger gemiddeld bij grote kristallen gevonden was (0.2217).

### C. Adsorptie aan het filter of dispersiteits-effect?

Hoewel de gevonden lage concentraties in Tabel 6, waarbij wij de oplossingen door betrekkelijk dunne filters persten, het reeds zeer onwaarschijnlijk maakten, dat de invloed van het filtreren bestond uit een adsorptie van het salicylzuur aan het wattenfilter, hebben wij toch gemeend enige proeven hierover te moeten nemen.

Door een afgewogen hoeveelheid salicylzuur in een bekend aantal  $\text{cm}^3$  warm water op te lossen, maakten wij een onverzadigde oplossing. Na 24 uren schudden bepaalden wij op de bekende wijze, doch zonder gebruik te maken van een filter, de concentratie. Daarna brachten wij een bepaalde hoeveelheid watten in de schudfles bij het restant van de oplossing, om na enigen tijd, wederom zonder filter, de concentratie te meten. Een verandering van deze concentratie kon niet worden vastgesteld (zie Tabel 10), zodat bij deze onverzadigde oplossingen adsorptie van het salicylzuur aan het filter niet plaats had.

Tabel 10.

Adsorptie van salicylzuur aan watten heeft niet plaats.

| Nummer der proef | In de schudfles bevindt zich  | Hoeveelheid g geanalyseerde oplossing | Gevonden concentratie in g per 100 g water |
|------------------|---|---------------------------------------|--|
| 41               | { eerst 100 $\text{cm}^3$ oplossing<br>daarna toegevoegd 0.85 g<br>watten | 27.1                                  | 0.1714                                     |
|                  |   | 23.0                                  | 0.1711                                     |
| 42               | { eerst 60 $\text{cm}^3$ oplossing<br>daarna toegevoegd 1.10 g<br>watten  | 16.9                                  | 0.0895                                     |
|                  |   | 19.0                                  | 0.0889                                     |
| 43               | { eerst 50 $\text{cm}^3$ oplossing<br>daarna toegevoegd 1.01 g<br>watten  | 19.2                                  | 0.0699                                     |
|                  |   | 11.1                                  | 0.0702                                     |

Daar nu de concentratie van de oplossing c.p. bij afnemende dikte van het filter en bij toeneming van de hoeveelheid gefiltreerde oplossing hoger, en deze laatste geheel helder is, moet die verhoging van de concentratie, welke bij schudden met gouden kogels (Tabellen 7 en 8), doch ook bij het schudden zonder kogels (Tabel 9) gevonden wordt, veroorzaakt worden door het hierbij ontstaan van uiterst kleine, onzichtbare deeltjes van het zuur, die bij het filtreren als zodanig door het filter gaan en daarna bij het titreren een te hoge en variabele concentratie geven.

De salicylzuur-kristallen zijn zeer bros en het is begrijpelijk, dat bij het schudden, vooral met gouden kogels, er kleine deeltjes gevormd worden van ultramicroscopische afmetingen. Hier hebben wij dus een geval, waarbij het *dispersiteitseffect* (blz. 52) aanleiding gegeven heeft tot het vinden van foutieve waarden voor de oplosbaarheid.

De aanwezigheid van die kleine deeltjes in de oplossing werd bevestigd door het feit, dat deze, in tegenstelling met zuiver water, een zwak blauw Tyndall-licht gaf, en er onder den ultramicroscop enige vage lichtbeeldjes te zien waren.

Verder viel het ons op, dat, als wij de oplossingen, voordat wij deze titreerden, eerst 24 uren bij kamertemperatuur lieten staan, alleen die oplossingen uitgekristalliseerd waren, welke dergelijke kleine deeltjes bevatten. Uit de oplossingen, welke door een dik filter waren geperst, waren dus klaarblijkelijk de „kiemen” verwijderd, zodat deze oplossingen oververzadigd konden blijven.

#### D. Het dispersiteitseffect bij onverzadigde oplossingen.

Dat na 24 uren schudden er ook in onverzadigde oplossingen van salicylzuur nog kleine deeltjes aanwezig zijn (vergelijk blz. 53: het geheugen van kristallen), konden wij zowel met den ultramicroscop aantonen, als met filtreerproeven. Deze laatste (Tabel 11) doen zien, dat het dispersiteitseffect, hoewel klein, toch nog van dezelfde orde is, als bij schudden van een overmaat salicylzuur zonder kogels (Tabel 9).

Tabel 11.

Het dispersiteitseffect bij onverzadigde salicylzuuroplossingen.

| Nummer der proef | Dikte van het filter                 | Gefiltreerde hoeveelheid in g | Gevonden concentratie in g per 100 g water |                |
|------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|----------------|
|                  |                                      |                               |  | <i>Vershil</i> |
| 44               | { eerst 100 mm<br>daarna geen filter | 17.6                          | 0.1836                                     | } 1.5%         |
|                  |                                      | 18.9                          | 0.1862                                     |                |
| 45               | { eerst geen filter<br>daarna 100 mm | 11.6                          | 0.2000                                     | } 1%           |
|                  |                                      | 23.9                          | 0.1984                                     |                |

## 6. DE PROEVEN MET SALICYLZUUR „KAHLBAUM FÜR KALORIMETRISCHE BESTIMMUNGEN”.

### A. Niet-omgekristalliseerd salicylzuur „Kahlbaum”.

Wij gebruikten bij de hierna te beschrijven bepalingen een preparaat salicylzuur „Kahlbaum für kalorimetriscne Bestimmungen” (verbrandingswarmte 5243 g cal), dat reeds in 1931 bij de proeven van H. Goedhart<sup>1)</sup> gebezigd werd. Zoals uit zijn onderzoekingen gebleken is, bevindt zich dit salicylzuur in een zeer fijn verdeelden toestand, hetgeen daardoor verklaard wordt, dat het zuur bij de bereiding is gezuiverd door sublimatie.

De grote fijnheid wordt duidelijk gedemonstreerd door het grote dispersiteitseffect, dat wij reeds krijgen door schudden zonder kogels (proef 46 in Tabel 12), welk effect niet verhoogd wordt door met gouden kogels te schudden (proef 47). Het gevonden verschil in concentratie bedraagt in beide gevallen 3% à 2.5%.

<sup>1)</sup> Dissertatie, Utrecht 1932.

Tabel 12.

Oplosbaarheid van salicylzuur „KAHLBAUM“ bij 25.00° C.  
 Het dispersiteitseffect bij oplossingen van het niet omgekristalliseerde zuur.

| Nummer der proef | Bereiding van de oplossing | Dikte van het filter in mm | Gefiltreerde hoeveelheid in g | Gevonden concentratie in g per 100 g water |        |
|------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|--|--------|
|                  |                            |                            |                               | <i>Vershil</i>                             |        |
| 46               | geschud zonder kogels      | eerst 100                  | 14.5                          | 0.2175                                     | } 3%   |
|                  |                            | daarna 10                  | 29.0                          | 0.2238                                     |        |
| 47               | geschud met gouden kogels  | eerst 100                  | 12.1                          | 0.2277                                     | } 2.5% |
|                  |                            | daarna 10                  | 12.8                          | 0.2335                                     |        |

Bij deze en de volgende proeven werd steeds ongeveer 24 uren geschud.

Als niet anders is vermeld, gebruikten wij bij elke bepaling weer 2 gram van het zuur en volgden dezelfde werkwijze als hier-voor (blz. 60 tot 63) beschreven is.

### B. Omgekristalliseerd salicylzuur „Kahlbaum“.

Direct valt ons de grotere concentratie op, welke gevonden wordt, als met gouden kogels geschud is (proef 47). Deze wordt veroorzaakt door een chemische verontreiniging, welke in het binnenste van de niet-omgekristalliseerde kristallen aanwezig moet zijn en eerst bij het schudden met gouden kogels voor een gedeelte in de oplossing treedt.

De genoemde verontreiniging is een zuur met hetzelfde (of ongeveer hetzelfde) equivalent gewicht, en bestaat vermoedelijk uit één of meer van de isomeren van salicylzuur.

Het is begrijpelijk, dat deze verontreiniging, indien zij evenals salicylzuur vluchtig is, bij sublimatie van het onzuivere salicylzuurpreparaat nimmer kan worden verwijderd. Is haar sublimatie-temperatuur hoger dan die bij salicylzuur, dan zal de veront-

reiniging zich in het binnenste van de kristallen bevinden. Het is zeer bedenkelijk, dat men dit onzuivere en ongedefinieerde „Kahlbaum” product zo zonder meer als ijkstof bij calorimetrische bepalingen gebruikt, omdat de hoeveelheid verontreiniging bij alle preparaten niet dezelfde behoeft te zijn.

Daar het niet tot ons eigenlijk onderzoek behoorde, hebben wij niet getracht de verontreiniging te identificeren en te verwijderen door omkristalliseren uit verschillende oplosmiddelen.

Wel onderzochten wij of de wijze van omkristalliseren uit gedestilleerd water, lang koken, snel of langzaam afkoelen van de bij 100° C verzadigde oplossing, invloed had; in het ingedampde filtraat konden wij paraoxybenzoëzuur<sup>1)</sup> niet aantonen. Door titreerproeven bleek, dat een gedeelte van de verontreiniging zich in de moederloog bevond. Bij het omkristalliseren uit water wordt echter het grootste gedeelte van de verontreiniging homogeen over de kristallen verdeeld, zoals uit de proeven volgt (Tabel 13).

Tabel 13.

Oplosbaarheid van salicylzuur „KAHLBAUM” bij 25.00° C.  
Bepalingen met het 1 maal uit gedestilleerd water omgekristalliseerde zuur.

| Nummer der proef | Bereiding van de oplossing         | Dikte van het filter in mm | Gefiltreerde hoeveelheid in g | Gevonden concentratie in g per 100 g water |                |
|------------------|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--|----------------|
|                  |                                    |                            |                               |  | <i>Vershil</i> |
| 48               | 4 g zuur geschud zonder kogels     | { eerst 100<br>daarna 10   | 18.2<br>20.9                  | 0.2228<br>0.2252                           | 1%             |
| 49               | 2 g zuur idem                      | { eerst 100<br>daarna 10   | 18.1<br>21.9                  | 0.2220<br>0.2250                           | 1.5%           |
| 50               | 2 g zuur idem                      | 100                        | 31.9                          | 0.2215                                     |                |
| 51               | 4 g zuur geschud met gouden kogels | { eerst 100<br>daarna 10   | 9.6<br>21.2                   | 0.2336<br>0.2373                           | 1.5%           |
| 52               | 2 g zuur idem                      | 100                        | 24.8                          | 0.2285                                     |                |

<sup>1)</sup> Vergelijk Proc. Royal Acad. Amsterdam 39, 160 (1936).

Dat de verontreiniging na het omkristalliseren homogeen verdeeld is, althans zich ook aan den buitenkant van de kristallen bevindt, zien wij aan de na het omkristalliseren gevonden laagste concentratie (proeven 48, 49 en 50), welke hoger is dan die, welke met de normale oplosbaarheid van salicylzuur bij  $25.00^{\circ}$  C overeenkomt (0.2181).

Ten slotte wijzen wij er op, dat het dispersiteitseffect (= het gevonden *Vershil*) na het omkristalliseren kleiner is geworden, zoals wij zien bij vergelijking van de waarden in Tabel 12 met die in Tabel 13.



# DE INVLOED DER FIJNHEID VAN VERDELING VAN GEKRISTALLISEERDE STOFFEN OP HET ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN VAN HARE OPLOSSINGEN.

## 1. INLEIDING.

Zoals reeds op blz. 58 vermeld werd, heeft men zeer vaak uit een gevonden verschil tussen het electricch geleidingsvermogen van verzadigde oplossingen, die met kleine, respectievelijk grote kristallen van een gegeven stof bij bepaalde temperatuur in aanraking waren (suspensies), besloten tot het bestaan van een verschil in oplosbaarheid van die kleine, respectievelijk grote kristallen.

Wij moeten rekening houden met de bijzondere fouten, welke wij bij deze indirecte oplosbaarheidsbepalingen kunnen maken. Bij een oplosbaarheidsbepaling gaat het er om nauwkeurig de hoeveelheid stof, welke in moleculaire verdeling is (of in ionen), te bepalen.

Door het dispersiteitseffect (blz. 52), dus ten gevolge van de aanwezigheid van kleine, vaste deeltjes, zal het electricch geleidingsvermogen in hoge mate beïnvloed kunnen worden. Hier moet bij voorbeeld met het oppervlakte-geleidingsvermogen van die deeltjes<sup>1)</sup> rekening gehouden worden. Doch hierover gaat ons probleem niet.

Wij hebben te onderzoeken, of er verschil in het electricch geleidingsvermogen gevonden kan worden van de oplossingen, die in evenwicht zijn met kleine of grote kristallen, en waarin kleine, onzichtbare deeltjes niet aanwezig zijn. In verband met hetgeen wij in het theoretisch gedeelte hebben uiteengezet, is het duidelijk, dat wij een zodanig verschil niet verwachten, zolang de „Bodenkörper” in gekristalliseerden toestand aanwezig is.

---

<sup>1)</sup> Zie ook o.a. J. J. Bikerman, Z. physik. Chem. (A) 163, 378 (1933).

In de tweede plaats moet er bijzonder op gelet worden, dat de stoffen, waarmede wij de bepalingen verrichten, chemisch geheel zuiver zijn.

Aan deze beide eisen is o.a. nooit voldaan bij de proeven met *bariumsulfaat*, welke men in de literatuur pleegt aan te halen als overtuigende bewijzen voor het bestaan van een verschil in de oplosbaarheid van kleine en die van grote kristallen.

Nadat F. Kohlrausch en medewerkers<sup>1)</sup> en ook A. F. Hollemann<sup>2)</sup> gevonden hadden, dat de oplosbaarheid in water van weinig oplosbare zouten (zogenaamde onoplosbare neerslagen) afgeleid kon worden uit het elektrisch geleidingsvermogen van hare suspensies in water, is men deze methode ook gaan toepassen bij het bepalen van een *verschil* in dit geleidingsvermogen, indien de „Bodenkörper” al of niet van te voren was fijn gewreven.

G. A. Hulett<sup>3)</sup> stelde op deze wijze bij gips (20 %) en bij bariumsulfaat een groot verschil (80 % tot 100 %) vast. Bij gips bleek later<sup>4)</sup>, dat het bij wrijven in een mortier gedeeltelijk gedehydrateerd wordt ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ ) en het anhydride een grotere oplosbaarheid heeft, zodat hieraan althans een gedeelte van het gevonden verschil in elektrisch geleidingsvermogen moet worden toegeschreven.

Thans is algemeen bekend, dat bariumsulfaat bij de bereiding nimmer chemisch zuiver kan worden verkregen, doch dat tijdens en na de vorming van het neerslag eigen en vreemde ionen aan het oppervlak geadsorbeerd kunnen worden en zo ook binnen in het neerslag terecht komen<sup>5)</sup>. Talrijk zijn ook de onderzoekingen over adsorptie aan bariumsulfaat<sup>6)</sup>.

Hoewel F. Kohlrausch<sup>7)</sup> reeds vermoedde, dat de grote

1) Zie o.a. Z. physik. Chem. 12, 234 (1893) en Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1916.

2) Z. physik. Chem. 12, 125 (1893).

3) Z. physik. Chem. 37, 385 (1901); 47, 357 (1904).

4) M. L. Dundon en E. Mack Jr., J. Am. Chem. Soc. 45, 2483 (1923).

5) Zie o.a. D. Balarew en medewerkers, Z. anal. Chem. 72, 303 (1927); Kolloidchem. Beihefte 30, 249 (1930); Z. Krist. (A) 89, 268 (1934); Kolloid-Z. 67, 203 (1934); Z. Karaoglanov, Z. physik. Chem. (A) 178, 143 (1937); Bozo Tezak, literatuur over bariumsulfaat-neerslagen, Z. physik. Chem. (B) 32, 52 (1936).

6) L. de Brouckère, J. chim. phys. 25, 605 (1928); 26, 250 (1929); 27, 548 (1930); I. M. Kolthoff en medewerkers, J. Am. Chem. Soc. enz.

7) Z. physik. Chem. 44, 199 (1903); 47, 625 (1904).

stijging van het geleidingsvermogen der oplossingen van bariumsulfaat, na het fijnwrijven der kristallen, veroorzaakt wordt door een zich in die kristallen bevindende verontreiniging, en G. A. Hulett en L. H. Duschak<sup>1)</sup> op een elegante wijze het gehalte aan Cl' binnen in het neerslag bepaalden, waarbij bleek, dat er tot meer dan 1 % bariumchloride kan worden ingesloten, als van deze stof bij het bereiden van het neerslag wordt uitgegaan<sup>2)</sup>, heeft Hulett zijn oorspronkelijke onderzoekingen nooit herzien. Hij vond, dat bij toevoeging van een gewreven bariumsulfaat-preparaat aan een verzadigde oplossing, het geleidingsvermogen plotseling sterk stijgt tot een maximale waarde en binnen enkele minuten weer langzaam en later zeer langzaam daalt, om na 1 à 2 dagen constant te zijn. Deze constante waarde was echter iets hoger dan die van het geleidingsvermogen van een normaal verzadigde oplossing.

Hulett maakt hieruit de foutieve gevolgtrekking, dat, als deze verhoging door een verontreiniging zou zijn veroorzaakt, het electricisch geleidingsvermogen niet zou kunnen dalen, en dat deze daling dus het gevolg moet zijn van een rekristallisatie van de kleine kristallen tot grote.

D. Balarew<sup>3)</sup> toonde aan, dat door toevoegen van enige druppels van een verdunde bariumchloride-oplossing aan een verzadigde bariumsulfaat-oplossing, het electricisch geleidingsvermogen van die oplossing ook plotseling stijgt en daarna langzaam begint te dalen. Hierdoor is hij de eerste, die Hulett's verklaring van de proeven, namelijk, dat uitsluitend de fijnheid van verdeling van het gewreven bariumsulfaat hier een rol gespeeld heeft, weerlegt.

*De toevoeging van één der ionen Ba<sup>++</sup> of SO<sub>4</sub><sup>''</sup> aan de oplossing zal, ook bij chemisch zuiver bariumsulfaat, steeds geheel het gevonden gedrag kunnen verklaren, dit wil zeggen, na een plotselinge stijging tot een maximum daalt het geleidingsvermogen langzaam.*

Uit de onderzoekingen van H. R. Kruyt en medewerkers<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 40, 196 (1904).

<sup>2)</sup> Zie ook Z. Karaoglanov en B. Sagortschev, Z. anorg. allgem. Chem. 198, 352 (1931).

<sup>3)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. 145, 122 (1925).

<sup>4)</sup> Zie o.a. E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. (A) 167, 137, 149, 312 (1933).

bij zilverjodide blijkt, dat een zoutkristal in het algemeen slechts dan met een oplossing, waarin zich evenveel der beide ionen bevinden, in evenwicht is, als aan het oppervlak van dit kristal één der ionen (meestal het negatieve ion, of een ander in hetzelfde rooster passend negatief ion) in overmaat aanwezig is. De equivalente hoeveelheid van de andere ionen (meestal willekeurige positieve ionen, de zogenaamde tegenionen) bevindt zich in *overmaat* in de dubbellaag. Door A. J. Rutgers en J. Th. G. Overbeek<sup>1)</sup> is er op gewezen, dat deze ionen in de dubbellaag bijdragen tot het totale electrisch geleidingsvermogen, alsof zij zich vrij in de oplossing bevonden.

Het is dus alsof wij in een korten tijd een overmaat  $Ba^{++}$  ionen in de oplossing brengen, als wij plotseling het totale oppervlak van den „Bodenkörper” vergroten. Dit bereiken wij, door aan een verzadigde bariumsulfaat-oplossing een hoeveelheid *gewreven* chemisch zuiver (droog) bariumsulfaat toe te voegen. Daar ook nu het oplosbaarheidsproduct van bariumsulfaat overschreden wordt, zal er een weinig van het zout uitkristalliseren. Tijdens dit uitkristalliseren, dat weer zeer langzaam verloopt, vooral als er niet geroerd wordt, daalt het electrisch geleidingsvermogen, omdat de som van de ionen kleiner wordt. Toch blijft deze som, en dus ook het geleidingsvermogen, groter dan bij de oorspronkelijk normaal verzadigde oplossing, tenzij het oppervlak van den „Bodenkörper” op den duur weer gaat afnemen door het aan elkaar groeien van de kristallen. Bij *suspensies* zal de constante eindwaarde van het geleidingsvermogen altijd hoger zijn dan die bij goed gefiltreerde verzadigde *oplossingen*.

Enigszins in overeenstemming met onze verklaring vestigde D. Balarow<sup>2)</sup> reeds de aandacht er op, dat bij een *gewreven* „Bodenkörper” nieuwe breukvlakken aan de inwerking van het oplosmiddel worden blootgesteld, in plaats van de natuurlijke kristalvlakken bij het niet *gewreven* preparaat, en hij meent mede daardoor het bij Hulett's proeven gevonden gedrag te kunnen verklaren. Hij komt na enige proeven, met onzuiver bariumsulfaat uitgevoerd, tot de conclusie, dat „man weder durch Zerreiben einer Kristallsubstanz noch durch Niederschlagen von feinen

---

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. (A) 177, 29 (1936).

<sup>2)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. 154, 170 (1926); 163, 213 (1927).

kolloidalen Teilchen die grössere Löslichkeit der kleinen Teilchen experimentell mit Sicherheit bestätigen kann".

Verder wijst hij <sup>1)</sup> er op, dat de deeltjes met een diameter van 0.1 micron, welke volgens H u l e t t en de formule van W i. O s t w a l d—F r e u n d l i c h (blz. 56) zouden moeten verdwijnen, na langen tijd (jaren) nog in de suspensie aanwezig waren. Ditzelfde had M. L. D u n d o n <sup>2)</sup> reeds geconstateerd: "It has been observed that fine particles may have their solubility diminished by an electrical charge or adsorption effect on the surface".

Deze verklaring wordt gesteund door de theoretische verhandelingen van W. C. M c. L e w i s <sup>3)</sup> en van L. F. K n a p p <sup>4)</sup>. Zij komt overeen met hetgeen wij op blz. 21 en 22 opmerkten met betrekking tot de stabiliteitsvoorwaarden van kristallen en waaruit blijkt, dat wij ons met de critiek van I. M. K o l t h o f f <sup>5)</sup> op de genoemde verklaring van D u n d o n niet kunnen verenigen.

## 2. BESCHRIJVING DER METHODE, VAN DE APPARATEN EN HUN IJKING.

### A. Het schakelschema van de weerstandsmeting.

Wij maakten gebruik van de methode van F. K o h l r a u s c h <sup>6)</sup> met de brugschakeling volgens W h e a t s t o n e (Fig. 7). Een inductorium I, dat zich op ongeveer 2 m afstand bevond, en waaraan door een lood-accumulator A stroom geleverd werd, diende als wisselstroombron in de brug, terwijl een telefoon T (Firma E r i c s s o n te Stockholm) met de uiteinden van den meetdraad verbonden was. Deze laatste bestond uit een platina draad van

<sup>1)</sup> D. B a l a r e w, Z. anorg. allgem. Chem. 151, 68 (1926).

<sup>2)</sup> J. Am. Chem. Soc. 45, 2658 (1923).

<sup>3)</sup> Kolloid-Z. 5, 91 (1909).

<sup>4)</sup> Trans. Faraday Soc. 17, 457 (1921/22).

<sup>5)</sup> Chem. Weekblad 29, 346 (1932).

<sup>6)</sup> Zie o.a. F. K o h l r a u s c h en L. H o l b o r n, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1916 en O s t w a l d—L u t h e r, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1931.

1 m lengte (M), gespannen op een lat, waarop een verdeling in mm was aangebracht (Firma F. Köhler te Leipzig). Aan beide zijden konden wij dezen draad met een rol manganien draad ( $S_1$  en  $S_2$ ) verlengen, welks weerstand ongeveer 4.5 maal zo groot was, als die van den platina draad.

Bij de bepaling van het kleine geleidingsvermogen van het gebruikte water en van dat der bariumsulfaat-oplossingen verlengden wij den platina draad slechts aan één zijde, om op deze wijze

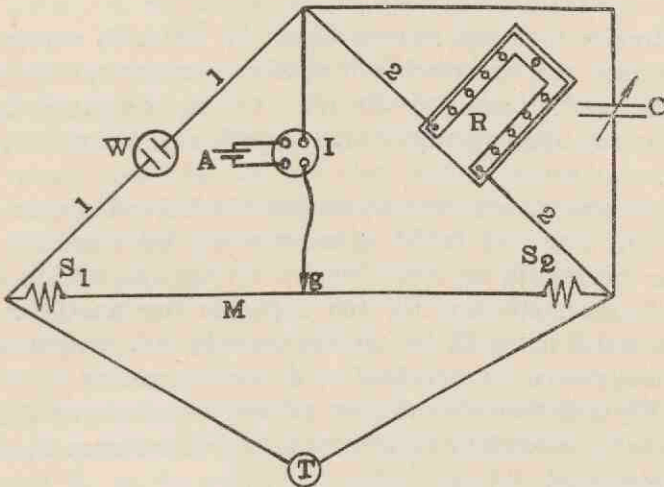


Fig. 7.

Schakelschema volgens Wheatstone.

den stand, waarbij het geluidsminimum verkregen wordt, op den platina draad te houden. Toch is in deze gevallen de meetdraad als het ware 5.5 meter lang, hetgeen de nauwkeurigheid van de meting verhoogt.

Als weerstandsbank (R) gebruikten wij er een (No. 10789), welke geleverd was door Hartmann en Braun A. G. (Frankfurt a/M.). Alle stoppen van de bank werden blank gepoetst, om eventuele overgangsweerstanden te voorkomen.

Een variabele luchtcondensator C van circa 0.001 microfarad, parallel geschakeld met de weerstandsbank, stelde ons in staat de capaciteit van het weerstandsvat W nauwkeurig te compenseren, en zodoende op 0.1 à 0.2 mm van den verlengden draad scherp

de plaats van het glijcontact  $g$  te bepalen, waarbij geluid in de telefoon niet meer kon worden waargenomen.

## B. IJking der meetinrichting.

### a. *Het elektrisch midden van den meetdraad.*

De draden 1 en het weerstandsvat  $W$  (Fig. 7) vervingen wij, ter bepaling van het elektrisch midden van den meetdraad, door een hulpdraad en een gedeelte ( $R_1$ ) van de weerstandsbank. Het deel, dat van den weerstand van deze laatste overblijft, noemen wij  $R_2$ .

Omdat de weerstanden van de draden niet bekend zijn en de weerstandsbank nog niet geijkt is, moeten wij het elektrisch midden van den meetdraad als volgt bepalen uit het gemiddelde van twee verschillende metingen. Bij een bepaalde combinatie van weerstanden wordt namelijk één meting verricht met den gehelen meetdraad omgekeerd ingeschakeld en de andere meting op de gewone wijze. Bij deze twee bepalingen zal een eventuele afwijking van het gezochte elektrisch midden van den draad naar beide zijden even groot zijn.

Het resultaat van onze bepalingen bij verscheidene combinaties van  $R_1$  en  $R_2$  was, dat als elektrisch midden van den meetdraad zonder de verlengstukken 49.88 cm gevonden werd, idem met de verlengstukken  $S_1$  links en  $S_2$  rechts 47.36 cm en met de verlengstukken  $S_1$  rechts en  $S_2$  links 52.40 cm.

### b. *De weerstand der draden.*

De draden 2 ontbraken geheel of waren korte dikke koperdraden, waarvan de weerstand kon worden verwaarloosd.

Den weerstand van de draden 1 bepaalden wij door de beide uiteinden, waaraan het weerstandsvat zich bevond, met elkaar te verbinden.

Ook stelden wij den weerstand vast van den gebruikten hulpdraad. De beide gevonden waarden, 0.068 Ohm en 0.035 Ohm, konden in de meeste gevallen worden verwaarloosd.

*c. De weerstanden van de verlengstukken.*

Deze, uitgedrukt in cm van den meetdraad M, konden wij vaststellen door alleen links (zie Fig. 7) een rol manganien-draad ( $S_1$  of  $S_2$ ) aan te brengen, en rechts den meetdraad niet te verlengen. Bij verscheidene combinaties van weerstanden, waarbij wij steeds  $R_1$  tien maal zo groot namen als  $R_2$ , vonden wij, als de rol  $S_1$  zich links bevond, het geluidsminimum bij 49.19 cm. Rekening houdende met het elektrisch midden van 49.88 cm, leidden wij hieruit af, dat de rol als het ware 456.9 cm lang was. Op dezelfde wijze bleek de rol  $S_2$  452.3 cm „lang” te zijn. De aan beide zijden verlengde meetdraad had dus als het ware totaal een lengte van 1009.2 cm.

Bij onze bepalingen van het geleidingsvermogen van het gebruikte water, alsmede van dat der bariumsulfaat-oplossingen, werd de meetdraad alleen links met de rol  $S_1$  verlengd, en deze was dus als het ware 556.9 cm lang.

*d. De ijking van de weerstandsbank.*

Uit de gevonden afwijkingen van het elektrisch midden van den verlengden meetdraad, wanneer verschillende combinaties van weerstanden  $R_1$  en  $R_2$  gebruikt werden, konden wij nauwkeurig de correcties voor de verschillende weerstanden van de bank ten opzichte van elkaar bepalen. Hierbij hielden wij rekening met den weerstand van den hulpdraad en een totale „lengte” van den meetdraad van 1009.2 cm.

Door enige weerstanden te vergelijken met die van een andere bank, welke juist door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt was gecontroleerd, berekenden wij de absolute waarden van de weerstanden.

*e. Berekening van den onbekenden weerstand.*

Den onbekenden weerstand (W) berekenden wij met behulp van den gecorrigeerden weerstand (R) in de bank, uit de afwijking van den stand van het glijcontact van het elektrisch midden, als het geluid in de telefoon niet meer kon worden waargenomen,



en met behulp van den weerstand der draden 1 naar het weerstandsvat.

Bij onze proeven met water en met bariumsulfaat-oplossingen, waarbij steeds  $R = 11111$  Ohm was, konden wij eenvoudig volstaan met de vergelijking:

$$W = \frac{456.9 + a}{100 - a} \times 11111 \text{ Ohm} \quad (22),$$

waarin  $a$  den stand in cm van het glijcontact op de meetlat voorstelt.

### C. Het weerstandsvat.

Bij de bepalingen gebruikten wij twee weerstandsvaten, beide zoals in Fig. 8 afgebeeld. Van een dezer vaten, beide van Fischer-glas vervaardigd, grondig schoongemaakt en gedurende langen tijd (circa 20 uren) met gedestilleerd water uitgekookt, diende er een voor het bepalen van het geleidingsvermogen van de bariumsulfaat-oplossingen of van dat der suspensies (Vat I), terwijl het andere uitsluitend dienst deed om het geleidingsvermogen van het gebruikte water in ieder geval opnieuw vast te stellen (Vat II).

In het weerstandsvat, dat een inhoud had van ongeveer  $35 \text{ cm}^3$ , waren twee glazen buisjes (E) ingesmolten, welke aan de onderzijde ieder voorzien waren van platina blikjes (Pt) van ongeveer  $1 \text{ cm}^2$  oppervlakte. In de buisjes E brachten wij kwik en hierin de draden 1 (zie Fig. 7), die het vat met de meetinrichting verbonden. Het voordeel van het gebruik van deze vaste elektroden, die zich op ongeveer 8 mm evenwijdig aan elkaar en in verticalen stand ongeveer in het midden van het weerstandsvat bevonden, was, dat de weerstands-capaciteit ten allen tijde dezelfde constante waarde had.

Ook na behandeling met geconcentreerd, op  $100^\circ \text{ C}$  verwarmd, zwavelzuur ter verwijdering van het op den binnenwand zich bevindende bariumsulfaat, bleef de weerstands-capaciteit onveranderd, zoals talrijke proeven ons leerden.

De elektroden werden zwak geplatineerd met behulp van een vers bereide oplossing van 3 % platinachloride en 0.025 % lood-

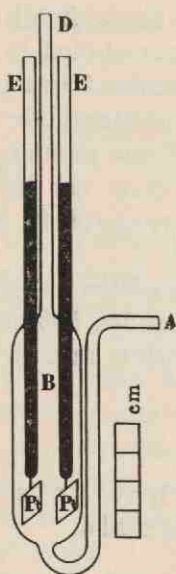


Fig. 8.

acetaat volgens het voorschrift van Lummer en Kurlbaum<sup>1)</sup>. Na de kathodische polarisatie in verdund zwavelzuur duurde het nog enige dagen, ondanks het veelvuldige wassen met warm en koud water, eer alle electrolyt verwijderd en de weerstands-capaciteit constant was.

Zoals reeds is opgemerkt, bleef deze waarde constant gedurende langer dan een jaar. Wij bepaalden de weerstands-capaciteit zowel met een 0.01 n als met een 0.02 n kaliumchloride-oplossing bij 25.00° C. De 0.01 n oplossing verkregen wij door 0.7452 gram (in lucht) kaliumchloride tot 1000 cm<sup>3</sup> op te lossen in dubbel gedestilleerd water bij 20° C.

Als specifiek geleidingsvermogen ( $\kappa$ ) van de 0.01 n en van de 0.02 n oplossing gebruikten wij de waarden 0.001413 mho/cm<sup>2</sup>), respectievelijk 0.002765 mho/cm. Voor de weerstands-capaciteiten ( $C = \kappa \times W$ ) van *Vat I* en van *Vat II* vonden wij op deze wijze 0.3940 cm<sup>-1</sup> en 0.3691 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1)</sup> Zie bij voorbeeld Kohlrausch en Holborn, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*, Leipzig 1916.

<sup>2)</sup> Hierin stelt mho voor: Ohm<sup>-1</sup>.

Het Vat B (Fig. 8) vulden wij bij de bepalingen bijna geheel met de vloeistof. Kleine verschillen in de hoogte van het niveau, binnen 1 cm van den bovenkant van het vat, waren niet van invloed op den te meten weerstand. De buisjes A en D voorzagen wij van ongeveer 30 cm lange gummi slangen, die aan de andere zijde afgesloten waren. Door om beurten in die slangetjes te knijpen, konden wij de vloeistof in het weerstandvat in beweging brengen.

De weerstand in dit afgesloten vat bleef verscheidene dagen constant; zelfs was na 2 maanden het geleidingsvermogen van dubbel gedestilleerd water slechts met 15% toegenomen.

#### D. Bepaling van het geleidingsvermogen en de nauwkeurigheid.

Alle bepalingen werden weer bij 25.00° C uitgevoerd in de thermostaat, die op blz. 37 beschreven is. De weerstandsvaten I en II bevonden zich daartoe in een statief onder water.

Evenals op blz. 62 beschreven, persten wij ook hier, doch nu zonder gebruik te maken van een filter, de vloeistof uit een schudflesje in het weerstandvat.

Bij de proeven, waarbij niet geschud werd, zogen wij de vloeistof met behulp van een waterstraalluchtpomp onmiddellijk in het vat. Op deze wijze konden wij het vat ook leeg zuigen en met dubbel gedestilleerd water schoonmaken. Na het vullen sloten wij het vat onmiddellijk af en konden dan met de weerstandsmeting beginnen.

Uit den gevonden weerstand ( $W$ ) en de bekende weerstandscapaciteit ( $C$ ) van het vat berekenden wij het specifiek geleidingsvermogen ( $\kappa = C/W$ ) van de vloeistof.

De nauwkeurigheid der meting is zeker  $0.01 \times 10^6$  mho/cm, doch de reproduceerbaarheid van de proeven gaat slechts tot ongeveer  $0.1 \times 10^{-6}$  mho/cm, daar de allerkleinste verontreiniging (koolzuur, ammoniak e.d. uit de atmosfeer) bij het zeer geringe geleidingsvermogen van het water en dat der bariumsulfaatoplossingen een bijzonder groten invloed heeft op het elektrisch geleidingsvermogen.

## 3. HET GEBRUIKTE WATER.

## A. Het destilleren in zuivere stikstof of in gezuiverde lucht.

P. A. Thiessen en K. Hermann<sup>1)</sup> beschrijven een eenvoudige methode om bijzonder zuiver geleidingsvermogen-water te bereiden. Wij hebben deze methode gevolgd, doch in plaats van kwarts gebruikten wij kolven (inhoud 6 liter) van *Jena*-glas, respectievelijk van *Pyrex*-glas. Als koeler hebben wij beproefd een goed schoongemaakten *zilveren*, een van *Jena*-glas en een *tinnen* (geheel van *Banka*-tin gemaakt). Deze koelers waren alle voorzien van een spathelm en een hogen opzet, welke laatste tijdens het destilleren met behulp van een electricch oven-tje boven 100° C verwarmd werd.

Voor het gebruik stoomden wij de koelers gedurende verscheidene uren uit. Het destilleren geschiedde in een zuivere stikstof- of luchtatmosfeer. De stikstof (lucht) was bevrijd van ammoniak en koolzuur door haar te leiden door wasflesjes met zwavelzuur, kaliloog, door een 1½ meter lange buis met natronkalk en ten slotte door watten en water.

Het water, waarvan wij uitgingen, was te voren reeds twee maal gedestilleerd, de laatste maal door een zilveren koeler (zie hieronder B).

In Tabel 14 geven wij een overzicht van het geleidingsvermogen van het door de verschillende koelers gedestilleerde water.

Het valt in de eerste plaats op, dat het geleidingsvermogen na het destilleren hoger is geworden. Het beste resultaat verkregen wij met een zilveren koeler.

In de tweede plaats zien wij, dat het gedrag na dit destilleren geheel anders is geworden: eerst bestond een zwakke neiging tot stijgen van het geleidingsvermogen van het water bij staan in het weerstandsvat, thans treedt een uitgesproken daling hiervan op. Na twee dagen was in enkele gevallen het geleidingsvermogen nog lager geworden, vooral wanneer het water open aan de lucht bewaard werd.

---

<sup>1)</sup> Z. Elektrochem. 43, 66 (1937).

Tabel 14.

Electrisch geleidingsvermogen van water bij 25.00° C.  
Het water gedestilleerd in zuivere stikstof of in zuivere lucht.

| Nummer<br>der<br>proef | Gel. verm. in 10 <sup>-6</sup><br>mho/cm vóór het<br>destilleren |                   | Materiaal<br>van den<br>koeler | Gel. verm. in 10 <sup>-6</sup><br>mho/cm |                                 |
|------------------------|--|-------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|
|                        | onmid-<br>dellijk  | na 1 dag<br>staan |                                | direct na<br>het destil-<br>leren        | na 1 dag<br>staan in<br>het vat |
| 53                     | 1.52   | 1.62              | zilver                         | 1.94                                     | 1.45                            |
| 54                     | 1.67   | 1.71              | „                              | 2.47                                     | 2.04                            |
| 55                     | 1.45   | 1.55              | J e n a-glas                   | 2.56                                     | 2.09                            |
| 56                     | 1.45   | 1.55              | B a n k a-tin                  | 3.23                                     | 2.33                            |
| 57                     | 1.33   | 1.41              | „ „                            | 2.93                                     | 2.00                            |

De verklaring is duidelijk: Bij het destilleren zijn sporen van een hydroxyde ontstaan door de inwerking van den stoom op den wand van den koeler. Het geleidingsvermogen daalt ten gevolge van de afneming van de OH' ionen door het in de laboratoriumlucht aanwezige koolzuur.

Uit de literatuur<sup>1)</sup> is bekend, dat kokend water of stoom vrijwel alle materialen aantast. Voor de bereiding van zuiver geleidingsvermogen-water is een koeler van kwarts het allerbeste.

Zoals Tabel 14 ons doet zien, moet ook het water, dat op de veelal gebruikelijke wijze door een *zilveren* koeler is gedestilleerd, een weinig van een base (AgOH ?) bevatten. Reeds aan M. T r a u b e—M e n g a r i n i en A. S c a l a<sup>2)</sup> gelukte het door koken van

<sup>1)</sup> Zie W i. O s t w a l d en C. D r u c k e r, Handbuch der allgemeinen Chemie Bd. IV, Das Leitvermögen der Lösungen, (Leipzig 1924) von P. W a l d e n I, blz. 25; idem III, 296/297 en O s t w a l d-L u t h e r, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Leipzig 1931, blz. 634.

<sup>2)</sup> Kolloid-Z. 6, 65 (1910).

water in een zilveren schaal het geleidingsvermogen van het water ruim 7 maal zo groot te maken.

### B. Het destilleren in laboratoriumlucht.

Destilleerden wij het water gewoon in de laboratoriumlucht door een zilveren, glazen of tinnen koeler, dan vertoonde het destillaat in het algemeen onmiddellijk na het destilleren een slechts weinig hoger geleidingsvermogen dan nadat het water enigen tijd gestaan had.

Het beste water, waarvan het geleidingsvermogen laag was en gedurende langen tijd constant bleef, werd verkregen door grote hoeveelheden gedestilleerd water uit een koperen ketel (inhoud circa 20 liter) nogmaals door een zilveren koeler te destilleren, waarbij wij den eersten liter van het destillaat verwierpen. Het geleidingsvermogen van dit water bedroeg, nadat het enigen tijd gestaan had, afhankelijk van de kamertemperatuur, dus al naar mate het weinig of veel gassen bevatte,  $1.20$  tot  $1.70 \times 10^{-6}$  mho/cm. Op een warmen zomerdag kregen wij waarden tot  $0.80 \times 10^{-6}$  mho/cm toe.

Zoals wij reeds opmerkten, was het geleidingsvermogen van dit water betrekkelijk constant. Door het nu bij elke proef nauwkeurig te bepalen in het genoemde Vat II, konden wij met grotere zekerheid het geleidingsvermogen van de verzadigde bariumsulfaat-oplossing te weten komen, dan het geval zou zijn geweest, indien dat van het water niet constant was.

Wel maakte het verschil of het water uit een volle, dan wel uit een slechts gedeeltelijk gevulde, kolf genomen werd. Doch hiermede en met andere eventuele verschillen in het geleidingsvermogen van het water in de oplossing en van dat bij de afzonderlijke proef in Vat II, hebben wij rekening gehouden.

### C. Doorleiden van zuivere stikstof of gezuiverde lucht.

Water met een lager electricch geleidingsvermogen kon verkregen worden door uitkoken van reeds tweemaal gedestilleerd water, of nog beter door zuivere stikstof of gezuiverde lucht (zie

hiervoor A) gedurende 20 à 30 uren bij kamertemperatuur door het water te leiden. Op deze wijze daalde het geleidingsvermogen van het water van ongeveer  $1.50 \times 10^{-6}$  mho/cm vóór het doorleiden van gezuiverde lucht tot  $0.60$  à  $0.80 \times 10^{-6}$  mho/cm onmiddellijk er na. Doch nu steeg het langzaam bij staan, vooral in een open vat, en was dus niet constant.

Binnen één dag was het geleidingsvermogen weer boven  $1.00 \times 10^{-6}$  mho/cm, en na enige dagen op de oorspronkelijke waarde  $1.40$  à  $1.50 \times 10^{-6}$  mho/cm.

Om deze reden hebben wij dit water slechts bij enkele proeven gebruikt, en in het algemeen het water gebezigd, dat op de hierboven onder B genoemde wijze was bereid, hetgeen dus een hoger, maar een vrijwel constant geleidingsvermogen bezat.

#### 4. HET GEBRUIKTE BARIUMSULFAAT EN DE EERSTE BEPALINGEN.

##### A. De bereiding van het bariumsulfaat-neerslag.

Voor het bereiden van het bariumsulfaat gingen wij uit van  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p.a. en van geconcentreerd zwavelzuur. Van beide stoffen maakten wij nauwkeurig aequivalente oplossingen, die ongeveer 2 normaal waren.

De bariumchloride-oplossing werd meestal bij kamertemperatuur langzaam onder flink roeren bij het verdunde zwavelzuur ge-druppeld. Een enkele maal verrichtten wij deze handeling met (circa  $90^\circ \text{C}$ ) warme oplossingen, doch in beide gevallen was het neerslag sterk verontreinigd, zoals uit de proeven bleek. Ook na meer dan 20 maal decanteren (éénmaal daags) met koud of met warm water, of na langdurig koken kon een zuiver preparaat niet worden verkregen.

Evenmin gelukte dit door zeer verdunde oplossingen bij elkaar te voegen. Ook de overigens vrij zuivere kristallen, die wij verkregen door in 1 liter water onder mechanisch roeren zeer langzaam (in 10 uren  $200 \text{ cm}^3$  0.01 normaal) aequivalente hoeveelheden bariumhydroxyde-oplossing en zwavelzuur te doen druppelen, be-

vatten blijkens proef 60 in Tabel 15 (blz. 95) nog een weinig van een verontreiniging.

## B. Bepaling der fysische en chemische zuiverheid.

### a. Dilatometrisch onderzoek.

Zoals bekend is <sup>1)</sup> ontstaat bij precipitatie veelal eerst een metastabiele modificatie en kan een neerslag nog zeer langen tijd een mengsel van de verschillende polymorfe kristalvormen bevatten. Mede daar W. G r a h m a n <sup>2)</sup> meent, dat bariumsulfaat bij circa 1150° C een overgangspunt bezit, hebben wij onderzocht of bij kamertemperatuur het precipitaat uit zo'n mengsel bestaat. Hiertoe vulden wij een dilatometer met het in de koude bereide, gedecanteerde en gedroogde neerslag en smolten een 50 cm lange capillair aan den dilatometer. Vervolgens brachten wij gedestilleerd tetrachlooraethaan, dat zich daartoe beter bleek te lenen dan xylol of toluol, door de capillair in den dilatometer en zogen de aanwezige lucht zoveel mogelijk weg.

Zelfs na 10 dagen staan in een oliethermostaat bij 98°C, ook na toevoeging van een weinig water, was een verschil in den stand van den meniscus in de capillair niet te constateren, waaruit moet worden afgeleid, dat de inhoud een constante dichtheid had. Het is dus waarschijnlijk, dat wij met een fysisch zuivere stof te maken hebben gehad <sup>3)</sup>.

### b. De chloride-bepaling in het neerslag.

Dat het neerslag steeds chloride bevatte, als het met behulp van bariumchloride was bereid, konden wij aantonen en quanti-

---

<sup>1)</sup> Zie bijvoorbeeld Ernst Cohen en J. W. A. van Hengel, Z. physik. Chem. (A) 161, 161, 179 (1932).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 81, 257 (1913).

<sup>3)</sup> Zie echter A. L. Th. Moesveld, Z. physik. Chem. (A) 178, 455 (1937).



tatief onderzoeken met de reeds genoemde methode van G. A. Hulett en L. H. Duschak<sup>1)</sup>. Bij uitwassen en decanteren wordt alleen het zich aan het oppervlak van de kristallen bevindende chloride verwijderd. Het ingeslotene kan op elegante wijze worden bepaald door het neerslag in warm geconcentreerd zwavelzuur op te lossen, en daarna ongeveer 2 uren lucht door de oplossing te leiden, waardoor het gevormde HCl verdreven wordt (Zie Fig. 9).

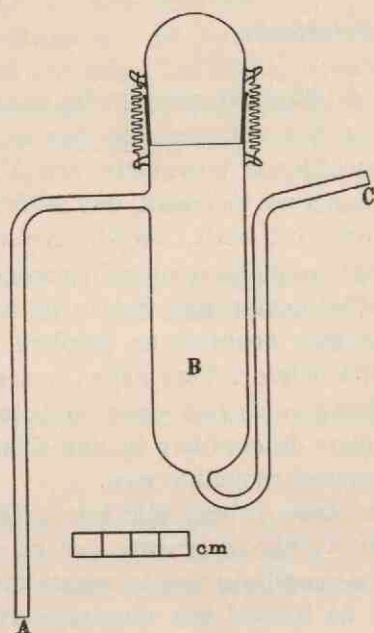


Fig. 9.

In B brachten wij ongeveer 5 gram van het gedroogde neerslag en losten dit in geconcentreerd zwavelzuur. In een beker-glas met water konden wij B met den inhoud tot 100° C verwarmen. Dan leidden wij bij C zolang lucht door de oplossing, totdat er bij A niet meer HCl ontweek. Dit laatste hadden wij in een 0.01 n zilvernitraat-oplossing geleid, en door terug-titreren van de overmaat Ag<sup>+</sup> ionen volgens Volhard, bleek het neerslag

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 40, 196 (1904).

met ongeveer 0.25 % bariumchloride verontreinigd te zijn geweest.

De zuiverheid van het preparaat, dat wij ten slotte gebruikten, stelden wij op gelijke wijze vast.

*c. Het electrisch geleidingsvermogen der oplossingen.*

Het beste criterium voor de chemische en physische zuiverheid van het gebruikte bariumsulfaat was het electrisch geleidingsvermogen der verzadigde oplossingen. Indien dit laag was en constant bleef gedurende onbepaalden tijd, hadden wij een zuiver preparaat.

Bij onze talrijke proeven hebben wij dit geleidingsvermogen steeds als maat voor de zuiverheid gebruikt. Bij de eerste bepalingen bedroeg het geleidingsvermogen van de verzadigde oplossingen van het reeds verscheidene malen gedecanteerde bariumsulfaat ongeveer  $10.0 \times 10^{-6}$  mho/cm en steeg na één dag staan tot  $20.0 \times 10^{-6}$  mho/cm.

Van deze orde van grootte is het ook bij de proeven van M. L. Dundon<sup>1)</sup> en bij die van andere onderzoekers geweest. Men vraagt zich af, hoe de uit deze waarden afgeleide conclusies in de handboeken en de literatuur verder konden worden overgenomen!

Bij een van verontreinigingen geheel bevrijd bariumsulfaatpreparaat, zoals wij ten slotte verkregen, is het geleidingsvermogen van de verzadigde oplossing ook na twee maanden nog vrijwel onveranderd  $4.0 \text{ à } 4.5 \times 10^{-6}$  mho/cm, en na correctie voor dat van het water slechts  $3.0 \times 10^{-6}$  mho/cm (vergelijk Tabel 15 op blz. 95).

C. Bepaling van de grootte der deeltjes.

De afmetingen van de deeltjes bariumsulfaat, welke den „Bodenkörper” vormen, hebben wij in de eerste plaats verscheidene malen microscopisch bepaald (zie blz. 38). Op deze wijze bleek, dat de kristallen, die verkregen waren door zeer langzaam 0.01 n bariumhydroxyde-oplossing en 0.01 n zwavelzuur in aequivalente

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 45, 2662 (1923).

hoeveelheden in gedestilleerd water te druppelen (blz. 88), uit vrij grote en heldere blokjes bestonden met een doorsnede van 5 à 10 micron.

Door diffusie gedurende zes weken van 0.01 n zwavelzuur door perkament naar een aequivalente hoeveelheid 0.01 n bariumhydroxyde-oplossing, konden wij kristallen verkrijgen van 250 micron en groter.

Bij het schudden van grote conglomeraten van bariumsulfaat, die wij verkregen na het gloeien van het neerslag (zie blz. 93), brokkelden hiervan steeds kleine en grote deeltjes af, zodat een heterodispers mengsel ontstond. Een enkel deeltje was nog ten hoogste 50 micron dik, doch duidelijk was te zien, dat de grote deeltjes opgebouwd waren uit vele kleinere, die tegen elkaar zaten.

Na 4 uren stil staan van de vloeistof waren de meeste der nog zwevende deeltjes reeds kleiner dan 1 micron. Nu duurde het in vele gevallen 10 à 20 uren, voordat de oplossing geheel helder was. Uit den langen tijdsduur, nodig voor het bezinken, valt af te leiden, dat in elk geval deeltjes, veel kleiner dan 1 micron, aanwezig waren. Wij hebben dus deeltjes gehad bij onze proeven, welke volgens de formule van Wi. Ostwald—Freundlich een meetbaar grotere oplosbaarheid (en electrisch geleidingsvermogen) zouden moeten bezitten.

#### D. Pogingen tot verkrijging van een zuiver preparaat.

##### a. Methoden, welke hiertoe niet leidden.

Talrijk zijn onze pogingen geweest een zuiver preparaat te bereiden. Wij noemen, behalve de reeds in C beschreven diffusiemethode en het samen druppelen van zeer verdunde bariumhydroxyde-oplossing en zwavelzuur in water, de electro-dialyse gedurende 1 maand met ongeveer 500 liter gedestilleerd water en het met zwavelzuur afroken en gloeien van het neerslag.

Het verkregen preparaat werd vervolgens zeer vaak met warm

of koud geleidingsvermogen-water gedecanteerd en een enkele maal met water gekookt.

Wij hebben ook getracht door diffusie door cellofaan of perkament een verzadigde oplossing te bereiden, ten einde op deze wijze die oplossing geheel vrij van „Bodenkörper” te maken. Door cellofaan bleek zelfs na meer dan 1 maand electrolyt niet te zijn gediffundeerd en bij gebruik van perkament bleef de oplossing eveneens onverzadigd. Al deze methoden leidden niet tot het gewenste resultaat.

*b. De gevolgde methode.*

Het beste was het bariumsulfaat, dat enige malen met veel zwavelzuur was afgerookt, gegloeid en ten slotte zeer vaak gedecanteerd werd.

Onze bepalingen zijn ten slotte uitgevoerd met bariumsulfaat, dat als volgt werd gezuiverd: Na de bereiding (zie A op blz. 88) zogen wij het neerslag af op een glasfilter, droogden het en losten het in warm geconcentreerd zwavelzuur op in het apparaat, dat bij de bepaling van het chloride in het neerslag dienst deed (Fig. 9). Door ongeveer twee uren lang lucht door te leiden op de wijze, zoals beschreven is op blz. 90, verkregen wij een chloorvrije oplossing. Onder roeren druppelden wij deze in geleidingsvermogen-water en decanteerden dagelijks gedurende 1 à 2 weken het water van het neerslag. Daarna droogden wij dit laatste wederom, gloeiden het in een platina kroes, eerst voorzichtig, waarbij duidelijk nevels van  $H_2SO_4$  ontweken, poederden het enige malen en ten slotte gloeiden wij het in den platina kroes in een electrischen oven gedurende ongeveer 5 uren bij circa  $800^\circ C$ . Hogere temperatuur is ongewenst, omdat bariumsulfaat dan merkbaar begint te dissociëren. De grote stukken bariumsulfaat, welke wij aldus verkregen, behandelden wij verscheidene malen met geleidingsvermogen-water, dat door decanteren weer werd verwijderd, en bewaarden ze onder dergelijk water.

E. Eerste proeven met zuiver bariumsulfaat.

*a. De oplossing is ontstaan door diffusie.*

In Tabel 15 (blz. 95) zijn de waarden vermeld, welke wij voor

het electrisch geleidingsvermogen van een aan bariumsulfaat verzadigde oplossing vonden.

De proeven 58 en 59 hebben betrekking op het geval, dat de oplossing alleen door diffusie ontstaan is. Ongeveer 2 gram van het uit grote stukken bestaande zuivere bariumsulfaat werd in een goed uitgestoomd schudflesje (blz. 60) gebracht; verscheidene malen voegden wij er daarna vers geleidingsvermogen-water aan toe. Na enigen tijd staan in de thermostaat bij  $25.00^{\circ}$  C persten wij de bovenstaande vloeistof in het weerstandsvat zonder gebruik te maken van een filter (blz. 62). Daartoe was het vat eerst met geleidingsvermogen-water schoon gezogen.

Hierbij bleek, dat, als er eenmaal bariumsulfaat in het vat geweest was, dit op den binnenwand steeds een vaak onzichtbaar laagje achterlaat, hetwelk door spoelen niet kan worden verwijderd.

Door nu gedurende 1 of meer dagen het water stil in het vat te laten staan, of vlugger, door het in beweging te brengen (zie blz. 84), konden wij door diffusie een verzadigde oplossing verkrijgen, welke practisch vrij van „Bodenkörper” was (proef 59). Het laagje bariumsulfaat op den wand konden wij, zo nodig, door oplossen in warm, geconcentreerd zwavelzuur verwijderen.

#### *b. Schudproeven.*

De proeven 60, 61 en 62 (Tabel 15) zijn schudproeven (zie blz. 60). Zowel van den oververzadigden als van den onverzadigden kant verkregen wij in korten tijd (1 à 2 uren) dezelfde resultaten, indien er voldoende „Bödenkörper” aanwezig was.

Nadat de grovere delen van het bariumsulfaat bezonken of door centrifugeren verwijderd waren, werd de bij de proeven 61 en 62 meestal nog min of meer troebele vloeistof in het weerstandsvat I geperst op de wijze, zoals op blz. 62 beschreven is, doch zonder voorafgaand filtreren.

Elke proef is verscheidene (5 à 25) malen herhaald en alleen de gemiddelde waarden zijn in Tabel 15 vermeld. De afwijkingen van deze gemiddelden bedragen ten hoogste  $\pm 0.15 \times 10^6$  mho/cm.

Het water heeft zo veel mogelijk dezelfde bewerking ondergaan, voordat het in het weerstandsvat II overgebracht werd: het had even lang in een dergelijk vat gestaan, als dat, waarin de oplossing zich bevond, of was er evenlang in geschud.

Tabel 15.

Electrisch geleidingsvermogen van verzadigde bariumsulfaat-oplossingen bij 25.00° C.

De oplossing is bereid in een gesloten schudflesje (of vat).

| Nummer der proef | Aantal bepalingen | Bereiding van de oplossing   | Geleidingsvermogen in 10 <sup>-6</sup> mho/cm |               |  |
|------------------|-------------------|--|---|---------------|--|
|                  |                   |  | van de oplossing (gemeten)                    | van het water | van de verzadigde oplossing (gecorrigeerd) |
| 58               | 10                | grote stukken zuiver bariumsulfaat na 5 à 10 maal decanteren, met water <i>laten staan</i> 2 à 50 uren.  | 4.36  | 1.48          | 2.86                                       |
| 59               | 20                | water 1 à 5 dagen <i>laten staan</i> in een vat, dat op den binnenwand een dunne laag bariumsulfaat heeft.   | 4.37  | 1.41          | 2.96                                       |
| 60               | 5                 | enkele 5 à 250 micron grote kristallen van bariumsulfaat na 5 maal decanteren, <i>geschud</i> met 50 cm <sup>3</sup> water gedurende 1 à 2 dagen.  | 4.62  | 1.47          | 3.15                                       |
| 61               | 25                | 0.25 à 2 g zuiver bariumsulfaat na 5 à 10 maal decanteren, <i>geschud</i> met 50 cm <sup>3</sup> water gedurende 2 à 50 uren, waarbij kristallen ontstaan, die veel kleiner zijn dan 1 micron. | 4.42  | 1.45          | 2.97                                       |
| 62               | 10                | als proef 61.  | 4.10  | 1.11          | 2.99                                       |

Het gemiddelde van 70 bepalingen is  $2.97 \times 10^{-6}$  mho/cm.

Opgemerkt dient te worden, dat bij proef 60 de iets hogere waarde (3.15) veroorzaakt werd (voor de wijze van bereiding van het preparaat, zie blz. 91 en 92) door de aanwezigheid van een kleine verontreiniging in de kristallen.

De waarde 2.86 (proef 58) is verkregen zonder schudden en na niet al te langen tijd staan, zodat de oplossing hierbij een weinig onverzadigd gebleven kan zijn.

In ieder geval zien wij, dat een invloed der fijnheid van verdeling van het bariumsulfaat op het electricch geleidingsvermogen der verzadigde oplossing niet kan worden vastgesteld.

## 5. PROEVEN MET NIET-GEWREVEN BARIUMSULFAAT.

Met het zuivere bariumsulfaat hebben wij vervolgens enige proeven verricht, waarbij de verzadigde oplossingen in een beker-glas, dus open aan de lucht, bereid werden, in plaats van in een gesloten schudflesje, zoals bij onze eerste bepalingen. Op deze wijze namen wij later ook proeven, waarbij de „Bodenkörper” fijn gewreven werd (zie 6).

Het resultaat was een weinig hoger geleidingsvermogen, doch uit de proeven 64 en 65 (Tabel 16) zien wij, dat de gemiddelde waarde ( $3.07 \times 10^{-6}$  mho/cm) binnen de fout der proef met die van Tabel 15 overeenstemt ( $2.97 \times 10^{-6}$  mho/cm). Deze waarden, die vrijwel constant bleven en na korten tijd (20 minuten) of na langen tijd (3 dagen) dezelfde waren, verkregen wij door de oplossing of de suspensie in een weerstandsvat te brengen, waarbij op den binnenwand zich een dunne laag bariumsulfaat had afgezet.

### A. Adsorptie van ionen aan de electroden.

Brachten wij de oplossing echter in een goed schoongemaakt vat, waaruit het laagje bariumsulfaat door oplossen in geconcentreerd zwavelzuur en de laatste sporen zwavelzuur door langdurig spoelen met water verwijderd waren, dan was haar electricch ge-

leidingsvermogen veel lager, zoals uit de proeven 63 (Tabel 16), 69 (Tabel 18) en 73 (Tabel 19) blijkt.

Het geleidingsvermogen bleef constant en ongeveer  $0.80 \times 10^{-6}$  mho/cm lager dan de normale waarde, indien wij de oplossing door een glasfilter (zie C) filtreerden alvorens haar in het weerstandsvat te brengen.

Een niet-gefiltreerde suspensie gaf, in een schoon vat gebracht, ook een lage beginwaarde, doch deze laatste steeg in 1 à 2 uren, in korteren tijd als de vloeistof in het vat in beweging gebracht werd door om beurten in de slangetjes te knippen (zie blz. 84), tot de normale waarde van een bij  $25.00^{\circ}$  C verzadigde oplossing.

Daar dus de verzadiging in betrekkelijk korten tijd verkregen kon worden, verklaren wij het optreden dezer lage waarde, die men verkrijgt, als de oplossing of suspensie in een schoon weerstandsvat komt, door een adsorptie van ionen aan de geplatineerde elektroden. Daardoor verdwijnen er ionen uit de oplossing en het geleidingsvermogen wordt lager. Brengt men een suspensie in het weerstandsvat, dan kan er bariumsulfaat in oplossing gaan en men krijgt na enigen tijd weer de verzadigde oplossing, terwijl bij een goed gefiltreerde oplossing het geleidingsvermogen laag zal blijven.

Wij kunnen onze proeven dus het best uitvoeren in een weerstandsvat, waarin zich reeds een dun laagje bariumsulfaat op den binnenwand bevindt. Bij goed gefiltreerde oplossingen is het noodzakelijk een dergelijk vat te gebruiken. De elektroden hebben in dit geval al voldoende ionen aan hun oppervlak geadsorbeerd, zodat wij thans het werkelijke geleidingsvermogen vinden van de verzadigde oplossing.

## B. Niet-gefiltreerde suspensies.

Allereerst deden wij enige bepalingen (proef 64), waarbij de suspensie zonder voorafgaand filtreren in het vat gebracht werd.

## C. Gefiltreerde oplossingen.

Bij proef 65 filtreerden wij de oplossing door een glasfilter. Wij gebruikten zorgvuldig met warm geconcentreerd zwavelzuur en daarna langdurig met geleidingsvermogen-water



schoongezogen filters van Jena-glas, namelijk G 4 en G 5<sup>1)</sup> met gemiddelde poriënwiidten van 5 micron, respectievelijk 1 micron.

Een zelfde glasfilter diende steeds voor een blanco proef met geleidingsvermogen-water. Dank zij dezen prima modernen filters gelukte het ons een tamelijk goede scheiding tussen oplossing en „Bodenkörper” te verkrijgen, zonder een verontreiniging in de oplossing te brengen.

Doordat er bij het zuigen door het filter tevens gassen uit de vloeistof verwijderd werden, was het geleidingsvermogen na het filtreren lager; het steeg echter bij staan der vloeistof, doordat in deze laatste weer gassen oplossen.

Het gedrag was echter bij de oplossing en bij de blanco proef met

Tabel 16.

Electrisch geleidingsvermogen van bariumsulfaat-oplossingen bij 25.00° C.  
Het bariumsulfaat is niet gewreven.

| Nummer der proef | Aantal bepalingen | Bereiding van de oplossing in het weerstandsvat  | Geleidingsvermogen in 10 <sup>-6</sup> mho/cm |               |                                 |
|------------------|-------------------|--|---|---------------|---------------------------------|
|                  |                   |  | van de oplossing (gemeten)                    | van het water | van de oplossing (gecorrigeerd) |
| 63               | 4                 | al of niet gefiltreerd in een <i>schoongemaakt</i> weerstandsvat.  | 3.58  | 1.33          | 2.25                            |
| 64               | 5                 | niet gefiltreerde suspensie in een vat met een <i>dunne laag bariumsulfaat</i> op den binnenwand.                      | 4.60  | 1.50          | 3.10                            |
| 65               | 3                 | oplossing gefiltreerd door glasfilter G 4 of G 5 in een vat met een <i>dunne laag bariumsulfaat</i> op den binnenwand. | 4.48  | 1.46          | 3.02                            |
|                  |                   |  |   |               | <i>Gemiddeld</i>                |
|                  |                   |  |   |               | 3.07                            |

<sup>1)</sup> Het glasfilter G5, een z.g. bacteriënfilter, bestaat uit een filterplaat met zeer kleine poriën (gemiddeld 1 micron), welke zich op een tweede (G3) met grotere openingen bevindt.

water hetzelfde. Bij elke bepaling heeft het gebruikte water dezelfde bewerking ondergaan en is het geleidingsvermogen hiervan afzonderlijk bepaald in het weerstandsvat II.

De vloeistof brachten wij door zuigen met een waterstraallucht pomp in het vat. Elke bepaling is weer enkele malen herhaald en alleen de gemiddelde waarden zijn in Tabel 16 vermeld. In den regel bedraagt de afwijking van dit gemiddelde ten hoogste  $\pm 0.15 \times 10^6$  mho/cm, doch bij proef 63 het dubbele.

In Tabel 16 geven wij een overzicht van alle bepalingen, met het niet-gewreven bariumsulfaat uitgevoerd.

## 6. PROEVEN MET GEWREVEN BARIUMSULFAAT.

### A. De methode van wrijven.

Voordat het droge bariumsulfaat, dat wij in een exsiccator stofvrij boven phosphor-pentoxyde bewaarden, in een reeds bij  $25^\circ$  C verzadigde oplossing van bariumsulfaat gebracht werd, wreven wij het bij elke proef gedurende 10 minuten in een grondig gereinigden agaten mortier. Deze laatste was in geconcentreerd zwavelzuur en vele malen in kokend water verwarmd en vóór het gebruik met stoom behandeld.

Zoals wij in de inleiding op blz. 76 en 77 reeds hebben uiteengezet, zullen wij ook bij een geheel zuiver preparaat kunnen verwachten, dat, als een hoeveelheid gewreven bariumsulfaat aan een verzadigde oplossing wordt toegevoegd, het electricisch geleidingsvermogen hiervan eerst hoog zal zijn en daarna langzaam zal dalen. Dit gedrag vertoonde ons zuivere bariumsulfaat inderdaad.

Dat dit niet verklaard kan worden door de aanwezigheid van een verontreiniging in het binnenste der kristallen, volgt uit het feit, dat na het wrijven en na vele malen decanteren (waarbij dan de eventuele verontreiniging verdwijnen zou) en ten slotte weer drogen van het neerslag, steeds weer geheel hetzelfde gedrag te voorschijn trad. Tot vier maal toe hebben wij het bariumsulfaat zo gewreven en gedecanteerd: daarna was het geleidingsvermogen na wrijven weer evenveel hoger als bij de eerste maal. Ons preparaat was dus zeker geheel zuiver. Het beschreven gedrag moet

veroorzaakt worden door het brengen van een hoeveelheid gewreven bariumsulfaat in de oplossing.

Het wrijven geschiedde zonder, respectievelijk met kwartspoeder. Dit laatste was met bijzondere zorg, door behandelen met warm zoutzuur en vele malen met water decanteren, door H. L. R ö d e r, chem. doct., gereinigd. Op deze plaats zij hem hiervoor nogmaals onze dank gebracht.

Door blanco proeven, waarbij alleen kwarts in den mortier gewreven en daarna in geleidingsvermogen-water gebracht werd, stelden wij slechts een kleine onzuiverheid in dit kwarts vast. Alle proeven voerden wij met 0.3 gram van een zelfde portie kwartspoeder uit, waarbij wij steeds 150 cm<sup>3</sup> water gebruikten. Op deze wijze verkregen wij vrij goed reproduceerbare resultaten. Het geleidingsvermogen van water, normaal 1.40, bleek bij „wrijven” zonder kwarts ongeveer 1.60 en bij toevoegen van gewreven kwarts 2.00 of meer  $\times 10^{-6}$  mho/cm te zijn.

## B. Niet-gefiltreerde suspensies.

In Tabel 17 zijn de resultaten vermeld, die wij verkregen met

Tabel 17.

Electrisch geleidingsvermogen van bariumsulfaat-oplossingen bij 25.00° C. Droog gewreven bariumsulfaat toegevoegd en de suspensies niet gefiltreerd.

| Nummer der proef | Aantal bepalingen | Gewreven stoffen                           | Na 20 minuten is het Geleidingsvermogen in 10 <sup>-6</sup> mho/cm |               |                                 |
|------------------|-------------------|--|--|---------------|---------------------------------|
|                  |                   |  | van de oplossing (gemeten)   | van het water | van de oplossing (gecorrigeerd) |
| 66               | 4                 | 0.1 à 0.3 g bariumsulfaat zonder kwarts.   | 5.25   | 1.55          | 3.70                            |
| 67               | 4                 | 0.4 à 0.7 g bariumsulfaat zonder kwarts.   | 5.52   | 1.63          | 3.89                            |
| 68               | 5                 | 0.7 g bariumsulfaat en 0.3 g kwartspoeder. | 5.80   | 2.00          | 3.80                            |

niet-gefiltreerde suspensies van ons gewreven bariumsulfaat. Steeds voegden wij het droge, gewreven poeder toe aan 150 cm<sup>3</sup> van een bij 25° C verzadigde oplossing, die zich in een bekersglas bevond.

Daar de waarden niet constant waren, maar in den loop van 1 à 2 dagen daalden tot ongeveer  $3.00 \text{ à } 3.15 \times 10^{-6}$  mho/cm, vermelden wij in deze en de volgende Tabellen (17, 18 en 19) steeds de waarden van het geleidingsvermogen, nadat het poeder zich totaal 20 minuten in de verzadigde oplossing bij 25° C bevonden had. Op dezelfde wijze als bij de proeven van Tabel 16 brachten wij de vloeistof, die thans zeer troebel was, in het weerstandsvat. Ook hier bedraagt de afwijking van de in Tabel 17 genoemde waarden bij de afzonderlijke bepalingen ten hoogste  $\pm 0.15 \times 10^{-6}$  mho/cm.

Zoals wij uit de proeven 66 en 67 zien, brengt de hoeveelheid gewreven bariumsulfaat nog een klein verschil in de beginwaarde van het geleidingsvermogen.

### C. Gefiltreerde oplossingen.

#### a. Bariumsulfaat zonder kwarts gewreven.

Door filtreren door de op blz. 97 beschreven glasfilters G 4 en G 5 hebben wij vervolgens getracht den gewreven „Bodenkörper” geheel of gedeeltelijk weer van de oplossing te scheiden, en daarvoor de tijdelijke overmaat van de (Ba<sup>++</sup>) ionen uit de oplossing te verwijderen (vergelijk blz. 76 en 77).

Bij deze scheiding zullen namelijk de bij het neerslag behorende tegenionen op het filter achter blijven.

In Tabel 18 zijn de proeven vermeld, waarbij de „Bodenkörper” zonder kwarts gewreven werd. Steeds gebruikten wij hierbij 0.7 g bariumsulfaat, hetwelk wij na 10 minuten wrijven in den agaten mortier in 150 cm<sup>3</sup> van een bij 25° C verzadigde oplossing brachten en deze vervolgens filtreerden.

Inderdaad bleken de waarden veel lager te zijn dan bij proef 67 in Tabel 17, en bovendien constant: het is ons dus gelukt den „Bodenkörper” in dit geval geheel van de oplossing te scheiden. De gemiddelde waarde 3.17 komt vrijwel overeen met die in Tabel 16 (3.07) en die in Tabel 15 (2.97). De lagere waarde bij proef

Tabel 18.

Electrisch geleidingsvermogen van bariumsulfaat-oplossingen bij 25.00° C. Zonder kwarts gewreven bariumsulfaat toegevoegd en de oplossing gefiltreerd.

| Nummer der proef | Bereiding van de oplossing   | Na totaal 20 minuten is het Geleidingsvermogen in $10^{-6}$ mho/cm |               |                                 |
|------------------|--|--|---------------|---------------------------------|
|                  |  | van de oplossing (gemeten)   | van het water | van de oplossing (gecorrigeerd) |
| 69               | gefiltreerd door filter G5 in een schoongemaakt vat.                       | 3.62   | 1.25          | 2.37                            |
| 70               | gefiltreerd door filter G4 in een vat met bariumsulfaat op den binnenwand. | 5.06   | 1.82          | 3.24                            |
| 71               | idem als proef 70.   | 4.83   | 1.64          | 3.19                            |
| 72               | gefiltreerd door filter G5 in een vat met bariumsulfaat op den binnenwand. | 4.36   | 1.29          | 3.07                            |
|                  |  |  |               | <i>Gemiddeld</i><br>3.17        |

69, die constant bleef, en die bij proef 73 (in Tabel 19) verklaarden wij reeds op blz. 96 door de plaats hebbende adsorptie van ionen aan de geplatineerde elektroden van het schoongemaakte weerstandsvat.

*b. Bariumsulfaat met kwartspoeder gewreven.*

Op gelijke wijze, als hierboven beschreven is, verrichtten wij enige bepalingen, waarbij steeds 0.7 g bariumsulfaat met 0.3 g kwartspoeder gewreven werd in den agaten mortier. Na filtratie maten wij het geleidingsvermogen weer, nadat het gewreven poe-

der zich totaal 20 minuten in 150 cm<sup>3</sup> van een bij 25° C verzaagde oplossing bevonden had.

De resultaten vindt men in Tabel 19. Het blijkt, dat thans de scheiding van den gewreven „Bodenkörper” van de oplossing slechts een gedeeltelijke is. Bij gebruik van het glasfilter G 4 (gemiddelde poriën-wijdte 5 micron) en van het glasfilter G 5 (gemiddelde poriën-wijdte 1 micron) gaat een vrij groot gedeelte van den „Bodenkörper”, welke met behulp van het kwartspoeder goed fijn gewreven is, nog door het filter en geeft aan de oplossing een groter geleidingsvermogen. Wij zien dus, dat het dispersiteits-

Tabel 19.

Electrisch geleidingsvermogen van bariumsulfaat-oplossingen bij 25.00° C. Met kwarts gewreven bariumsulfaat toegevoegd en de oplossing gefiltreerd.

| Nummer der proef | Bereiding van de oplossing   | Na totaal 20 minuten is het Geleidingsvermogen in 10 <sup>-6</sup> mho/cm |               |                                 |
|------------------|--|---|---------------|---------------------------------|
|                  |  | van de oplossing (gemeten)  | van het water | van de oplossing (gecorrigeerd) |
| 73               | gefiltreerd door filter G5 in een schoongemaakt vat.                       | 4.60  | 1.96          | 2.64                            |
| 74               | gefiltreerd door filter G4 in een vat met bariumsulfaat op den binnenwand. | 6.06  | 2.42          | 3.64                            |
| 75               | idem als proef 74.   | 6.07  | 2.44          | 3.63                            |
| 76               | idem als proef 74.   | 5.73  | 2.01          | 3.72                            |
| 77               | gefiltreerd door filter G5 in een vat met bariumsulfaat op den binnenwand. | 5.46  | 2.02          | 3.44                            |
| 78               | idem als proef 77.   | 5.54  | 2.10          | 3.44                            |

*Gemiddeld*

3.64

3.44

effect (zie blz. 52) weer een schijnbaar groter geleidingsvermogen veroorzaakt.

Vergelijken wij proef 68 (Tabel 17), waarbij niet gefiltreerd werd, met die in Tabel 19, waarbij zulks wèl het geval was, en wel door een filter G 4 en door een filter G 5, dan vinden wij gemiddeld voor het geleidingsvermogen na 20 minuten: respectievelijk 3.80, 3.64 en  $3.44 \times 10^{-6}$  mho/cm.

Na 1 à 2 dagen staan daalt in alle drie gevallen dit geleidingsvermogen tot  $3.00$  à  $3.15 \times 10^{-6}$  mho/cm.

Zeer duidelijk komt dus de grote invloed van het filtreren tot uitdrukking. Konden wij op ideale wijze den „Bodenkörper” van de oplossing scheiden, dan zou ook onmiddellijk (na totaal 20 minuten) het geleidingsvermogen laag zijn, zoals ongeveer het geval is bij de proeven in Tabel 18.

Wij menen uit onze proeven te kunnen besluiten, dat een invloed der fijnheid van verdeling van bariumsulfaat, ook van wrijven zonder en met kwarts, op het electrisch geleidingsvermogen van de van „Bodenkörper” geheel bevrijde verzadigde oplossing niet geconstateerd kan worden.

Daardoor vervalt tevens de mogelijkheid van een dusdanigen invloed op de oplosbaarheid van bariumsulfaat in water.

---

## DE POLAROGRAFISCHE ANALYSE VAN OPLOSSINGEN VAN BARIUMSULFAAT.

Zoals reeds op de vorige bladzijde is vermeld en in het bijzonder door de proeven 70, 71 en 72 (Tabel 18) wordt bevestigd, vinden wij voor de oplosbaarheid van bariumsulfaat in water bij bepaalde temperatuur en bepaalden druk een constante waarde, welke dus niet afhankelijk is van de fijnheid van verdeling van den „Bodenkörper”, noch van het feit, dat deze laatste vóór het in het water brengen gewreven wordt.

Tot dit resultaat kwamen wij met behulp van de bepaling van het electrisch geleidingsvermogen van de verzadigde oplossingen, welke door filtreren zo goed mogelijk ook van de laatste sporen „Bodenkörper” gescheiden werden.

Ter contrôle hebben wij nog op een andere wijze de oplosbaarheid vastgesteld. Hiertoe maakten wij gebruik van de polarografische analyse-methode, waarmede de  $Ba^{++}$  ionen-concentratie in een verzadigde oplossing quantitatief vastgelegd, en daaruit de oplosbaarheid van het bariumsulfaat in water berekend kon worden.

De bepalingen voerden wij weer uit bij  $25.00^{\circ} C$  in een thermostaat.

Hieronder volgt, na de beschrijving van de methode (1), een vermelding van de proeven, waarbij wij de resultaten met door glasfilters gefiltreerde oplossingen (zie blz. 97) van niet — en van wel gewreven bariumsulfaat vergeleken (2). Daarna geven wij die van enkele bepalingen, met niet-gefiltreerde suspensies uitgevoerd (3).

### 1. BESCHRIJVING DER TOESTELLEN EN METHODE.

Een duidelijke beschrijving en een overzicht van de vele belangrijke toepassingen in de anorganische, doch ook in de organische chemie, de biochemie en in de industrie, van de polarografische methode van analyse geeft J. Heyrovský in het



hoofdstuk „Polarographie” op blz. 260 tot 323 van „Physikalische Methoden der analytischen Chemie, zweiter Teil”<sup>1)</sup>).

Van de nieuwste publicaties noemen wij verder „De polarografische methode met de druppelende kwik-electrode ten dienste van het pharmaceutisch onderzoek”<sup>2)</sup>, waarin theorie en practijk van de methode en apparatuur uitvoerig worden behandeld, en „Chemische Analysen mit dem Polarographen”<sup>3)</sup>, dat allerlei praktische raadgevingen bevat.

Over de bepaling van barium verrichtten J. Heyrovský en medewerkers<sup>4)</sup> reeds enige onderzoekingen, doch de conclusies, die zij daaruit trekken omtrent de oplosbaarheid van bariumsulfaat en over het „verouderen” van het neerslag, zijn onjuist, daar in de eerste plaats het door hen gebruikte bariumsulfaat niet chemisch zuiver was, en zij in de tweede plaats hun oplosingen niet hadden gefiltreerd (vergelijk onze proeven onder 3).

De polarografische methode bestaat uit het fotografisch registreren van stroomspanningskrommen, waarbij een zogenaamd polarogram of electrochemisch spectrum ontstaat.

Hierbij doet men langzaam en automatisch de spanning tussen een kleine, druppelende, zich dus steeds vernieuwende, kwik-electrode en een grote (dus practisch niet polariseerbare) rustende kwikelectrode, welke zich beide in de te onderzoeken oplossing bevinden, veranderen.

De hoeveelheid van verschillende depolariserend werkende stoffen, ook in mengsels, kan zo tot in verdunningen van  $10^5$  à  $10^6$  gramaequivalent per liter tegelijk kwalitatief en quantitatief uit den vorm van deze stroomspanningskrommen worden afgeleid. Zelfs minder dan  $1 \text{ cm}^3$  oplossing is reeds voldoende voor een bepaling.

Bij onze proeven was de langzaam druppelende (circa 1 druppel in 2 seconden) kwik-electrode de kathode. In de figuren 12 tot en met 19 is de potentiaal hiervan ten opzichte van een 1 n calomelelectrode weergegeven.

De richting van de stroomspanningskrommen konden wij naar believen veranderen; zij doet niet ter zake. Als echter de afschei-

<sup>1)</sup> Herausgegeben von W. Böttger, Leipzig 1936.

<sup>2)</sup> J. Maas, Dissertatie Amsterdam 1937.

<sup>3)</sup> H. Hohn, Berlin 1937.

<sup>4)</sup> Phil. Mag. (6) 45, 303 (1923); Collection 1, 36 (1929).

dingspotentialiaal (in dit geval) van de kationen aan het kwik bereikt wordt, neemt, ten gevolge van het exponentiële karakter van het electrochemisch proces, de stroomsterkte plotseling toe.

De maximale waarde der stroomsterkte, welke bereikt wordt (grensstroomsterkte) bij juiste keuze van de galvanometer-gevoeligheid, is een maat voor de hoeveelheid der in de oplossing aanwezige ionen, welke bij de bijbehorende spanning worden afgescheiden.

Nu bestaat deze stroom uit een gedeelte, dat veroorzaakt wordt door de beweging van ionen ten gevolge van het verschil in concentratie van de oplossing en die aan de kathode (de z.g. *diffusie-stroom*), en een gedeelte, dat het gevolg is van de beweging der ionen door het potentiaalverschil in de oplossing (de *migratie-stroom*). Voegen wij een overmaat (20 à 100 maal zoveel als het te bepalen ion) van een indifferent electrolyt toe, dat wil zeggen van een electrolyt, waarvan de afscheidingspotentialiaal nog niet bereikt is, dan kan de migratie van de te bepalen ionen worden verwaarloosd. De grensstroom bestaat dan praktisch alleen uit den diffusiestroom en wordt daardoor onafhankelijk van het potentiaal-verschil in de oplossing, hetgeen de reproduceerbaarheid van de bepalingen verhoogt.

#### A. De apparatuur.

De polarograaf met toebehoren vindt men afgebeeld in Fig 10. Wij betuigen onzen hartelijken dank aan Prof. Dr. H. R. Kruyt en de Heren J. A. W. van Laar, chem. docts. en S. A. Troelstra, chem. docts., die de genoemde apparaten tot onze beschikking stelden.

De toestel van J. Heyrovský was door de Firma V. u. J. Nejedlý te Praag geleverd. Het principe wordt schematisch in Fig. 11 weergegeven.

Tussen de uiteinden A en B van een potentiometrischen draad, welke zich in 19 windingen op een soort wals van Kohlrausch bevindt, brachten wij met behulp van accumulatoren en een regelbaren schakelweerstand nauwkeurig een potentiaalverschil van 3.80 Volt, op de wijze, zoals in Fig. 11 is aangegeven. Door compensatie met een Weston-normaalelement met vaste fase van het cadmiumsulfaat en 10 gewichtsprocentig cadmium-amalgaam, controleerden wij de spanning.

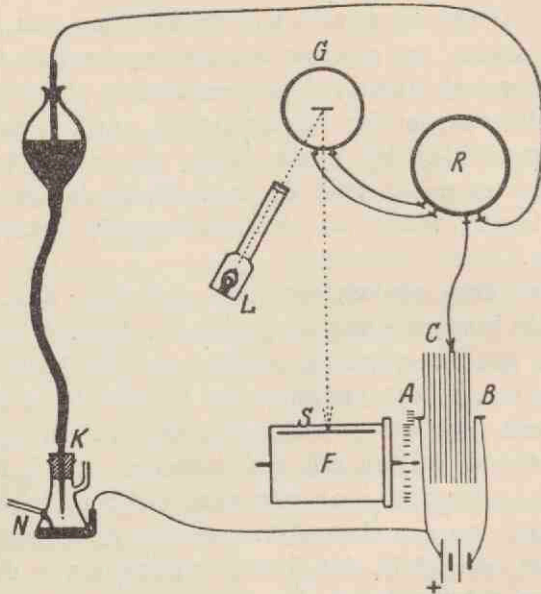


Fig. 11.

Schema van de polarograaf <sup>1)</sup>.

Een electromotor E kan de rol en tegelijk hiermede de trommel F, waarin lichtgevoelig papier, langzaam met een regelbare snelheid ronddraaien, zodanig, dat na 20 volle wentelingen van de eerste de trommel éénmaal rond geweest is.

De draad beweegt zich langs een glijcontact C, waardoor eventueel een stroom, via een shunt R („Reduktor”) en een galvanometer G, door de oplossing in het electrolyse-vat N kan gaan. De spanning tussen de druppelende kwik-electrode K en de rustende kwiklaag wordt dus bij draaien van de rol continu veranderd.

Na elke gehele omwenteling van de rol werpt een lampje H een kort ogenblik licht op de horizontale spleet S in de trommel F, waardoor na het ontwikkelen van het fotografisch papier op regelmatige afstanden van elkaar, overeenkomende met 0.2 Volt, lijnen ontstaan.

Een lamp L geeft een verticaal spleet-beeld, hetwelk door den

<sup>1)</sup> Overgenomen uit W. Böttger, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie II, Leitfähigkeit, Elektro-analyse und Polarographie*, Leipzig 1936.

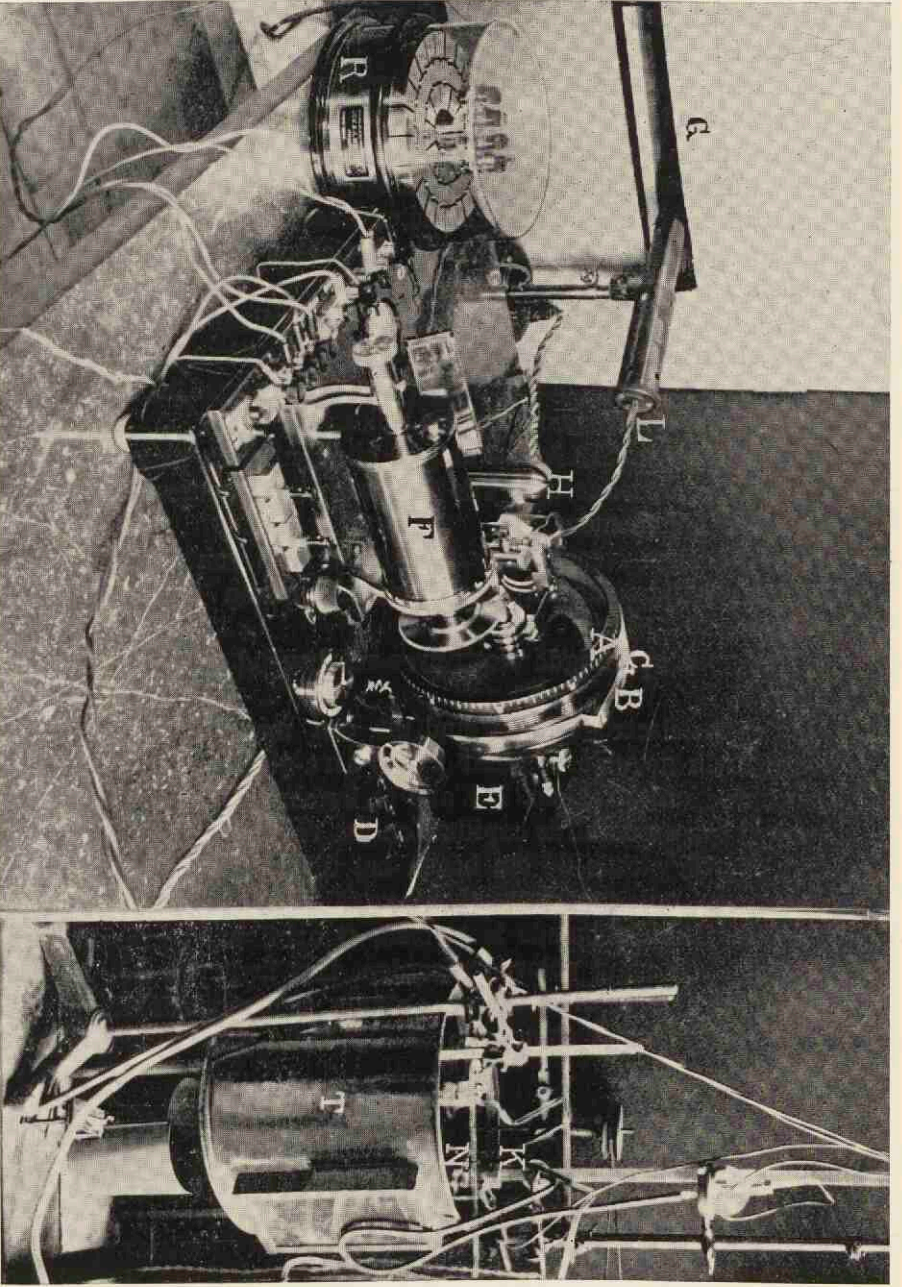


Fig. 10.

De polarograaf met toebehoren.

spiegel van den galvanometer G weerkaatst wordt op de trommelspleet S.

Met den gebezigten spoelgalvanometer, trillingsvrij opgehangen volgens Julius<sup>1)</sup> kon de stroom tot op circa  $10^{-9}$  Ampère nauwkeurig bepaald worden bij maximale gevoeligheid. De reductor R, die een shuntweerstand en een in serie staanden weerstand bevat, zodanig dat de galvanometer steeds aperiodisch gedempt is, stelde ons in staat metingen te verrichten bij kleinere gevoeligheden.

Bij het lopen van stroom door den galvanometer draait de spiegel en daardoor verplaatst zich de lichtbundel op de trommelspleet. Zo ontstaat dus, na ontwikkeling van het fotografisch papier, het polarogram van de oplossing.

In de Figuren 12 tot en met 19 zijn gedeelten hiervan op ware grootte gereproduceerd, alle bij een galvanometergevoeligheid van  $\frac{2}{3}$  opgenomen.

Door het zich steeds opnieuw vormen van een druppel aan de kathode krijgen de stroomspanningskrommen een gegolfd karakter.

Het goed gereinigde electrolyse-vat bevond zich in de thermostat T.

De druppelelectrode K bestond uit een met tweemaal gedestilleerd kwik gevulde capillair van Jena-glas, welke in een fijne punt was uitgetrokken. Bij alle te beschrijven proeven gebruikten wij een en dezelfde capillair en het reservoir met kwik bevond zich hierbij steeds 64 cm boven het uiteinde daarvan. Zodoende verkregen wij reproduceerbare resultaten, hetgeen ook uit de figuren 12 en volgende is te zien, waarbij wij steeds tweemaal dezelfde oplossing polarografeerden. Het kwik uit het reservoir stroomde langzaam door een grondig schoongemaakte, 1 meter lange, dikwandige slang van transparante para-rubber naar de capillair.

## B. Tetramethylammoniumjodide als indifferent electrolyt.

Bij de bepalingen verdreven wij de zuurstof uit de oplossing

<sup>1)</sup> Ann. Physik (3) 56, 151 (1895).

door gedurende 1 à 2 uren, in sommige gevallen langer, gezuiverde waterstof bij N (Fig. 11) door de oplossing te leiden. Deze zuurstof wordt namelijk eerder afgescheiden (bij  $-0.4$  en bij  $-1.1$  Volt) dan het barium (bij  $-1.95$  Volt) en zou daardoor een sterkeren stroom veroorzaken.

Als indifferent electrolyt beproefden wij eerst, evenals J. H e y r o v s k ý, lithiumchloride en lithiumchloraat (afscheidingspotentiaal  $\text{Li}^+$  bij  $-2.3$  Volt), doch hiermede gelukte het ons niet goede resultaten te krijgen, mede door de in de lithiumzouten aanwezige verontreiniging.

Evenmin konden wij zonder toevoeging van een indifferent electrolyt iets bereiken.

Daarentegen bleek tetramethylammoniumjodide-oplossing, welke eerst bij  $-2.6$  Volt den electrischen stroom goed begint te geleiden, uitstekend als indifferent electrolyt te gebruiken bij onze bepalingen. Weliswaar bevatte het product p.a. van de Firma K a h l b a u m, ook na zorgvuldig omkristalliseren uit

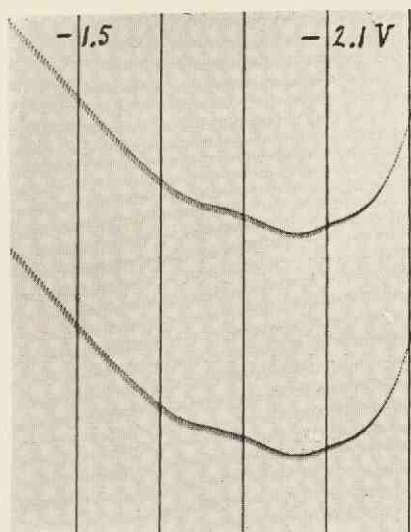


Fig. 12.

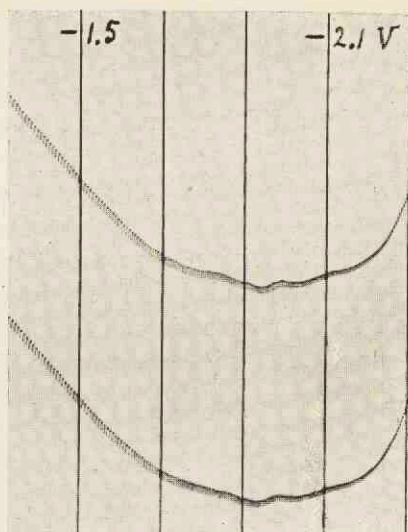


Fig. 13.

Polarogram van  $0.001$  n tetramethylammoniumjodideoplossing bij  $25.00^{\circ}\text{C}$ .

Water, gefiltreerd door een niet geheel gereinigd glasfilter, waarmede vroeger bariumsulfaat gefiltreerd was.

geleidingsvermogen-water, nog sporen  $H^+$  (?) en  $NH_4^+$  ionen, zoals wij in Fig. 12 zien uit de afwijking van de rechte lijn, welke reeds bij  $-1.6$  Volt begint, en uit het golfje bij  $-2.1$  Volt.

Wij maakten een  $0.01$  n oplossing van tetramethylammoniumjodide in geleidingsvermogen-water en bij  $5\text{ cm}^3$  hiervan voegden wij steeds  $45\text{ cm}^3$  van de te analyseren vloeistof. Van dit mengsel brachten wij ongeveer  $20\text{ cm}^3$  in het electrolyse-vat en leidden dan gedurende ten minste  $1$  uur waterstof door.

De eindconcentratie is bij alle proeven dus  $0.001$  n tetramethylammoniumjodide. Fig. 12 geeft het resultaat der blanco proef met deze oplossing.

Een uitwendig vrij behoorlijk schoongemaakt glasfilter staat bij filtratie van geleidingsvermogen-water nog  $Ba^{++}$  ionen af van het vroeger er op gefiltreerde bariumsulfaat, zoals duidelijk in Fig. 13 blijkt uit het extra golfje bij  $-1.95$  Volt. Daarentegen werd met een met warm geconcentreerd zwavelzuur behandeld glasfilter, na vele malen spoelen met water, een volkomen identiek polarogram verkregen, zoals in Fig. 12 afgebeeld is.

### C. Het ijken met bariumchloride-oplossingen.

Voordat wij nu deze methode toepasten op het bariumsulfaat, hebben wij enkele malen bariumchloride-oplossingen van een nauwkeurig bekende sterkte polarografisch geanalyseerd.

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ <sup>1)</sup> p.a. van de Firma Kahlbaum, dat slechts  $0.1\%$   $Sr^{++}$  en  $Ca^{++}$  bevat, hetgeen niet van storenden invloed is, diende voor de bereiding van een  $10^{-5}$  en van een  $4 \times 10^{-5}$  n bariumchloride-oplossing.

De Figuren 14 en 15 demonstrenen op ware grootte de verkregen resultaten.

---

<sup>1)</sup> Wij stelden vast, dat het inderdaad  $2$  moleculen kristalwater bevatte.

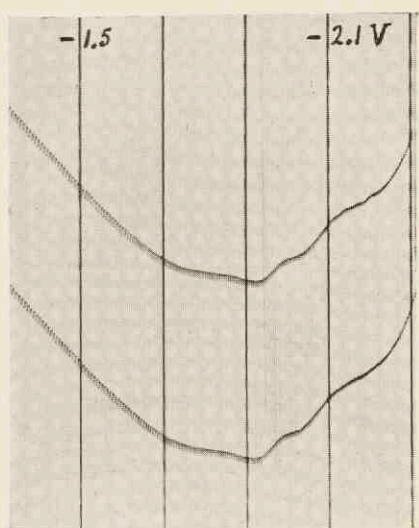


Fig. 14.

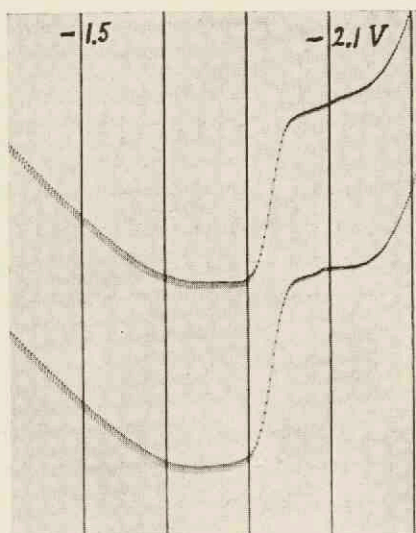
 $10^{-5}$  n bariumchloride.

Fig. 15.

 $4 \times 10^{-5}$  n bariumchloride.

## 2. PROEVEN MET GEFILTREERDE BARIUMSULFAAT-OPLOSSINGEN.

Evenals bij de bepalingen van het elektrisch geleidingsvermogen beschreven is, bereidden wij suspensies van bariumsulfaat, dat niet gewreven was, en van bariumsulfaat, vooraf gewreven in een agaten mortier. In het laatste geval gebruikten wij steeds 0.7 g droog bariumsulfaat, dat in 150 cm<sup>3</sup> verzadigde bariumsulfaat-oplossing gebracht werd. De suspensies zogen wij daarna door een glasfilter (blz. 97) en voegden aan 45 cm<sup>3</sup> van het filtraat zo vlug mogelijk 5 cm<sup>3</sup> van de 0.01 n tetramethylammoniumjodide-oplossing toe.

Een eventueel grotere concentratie van het Ba<sup>++</sup> in het filtraat bij het gewreven bariumsulfaat zal door deze verdunning niet meer kunnen verdwijnen, doordat de oplossingen onverzadigd geworden zijn.

Fig. 16 en 17 stellen de polarogrammen der oplossingen voor welke op de beschreven wijze met het niet, respectievelijk het wél gewreven bariumsulfaat verkregen zijn.

Een verschil in Ba<sup>++</sup> ionen-concentratie bij deze en vele andere



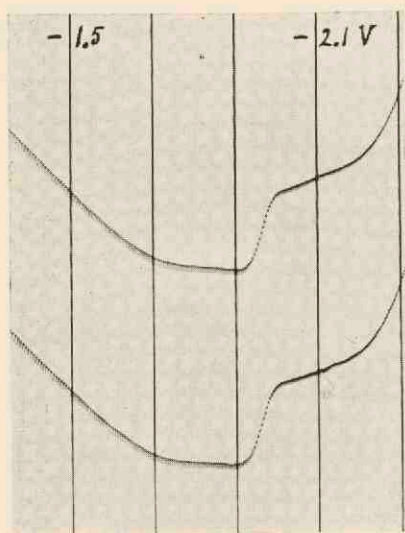


Fig. 16.

Niet-gewreven bariumsulfaat.  
Verzadigde bariumsulfaat-oplossingen in water bij 25.00°C.

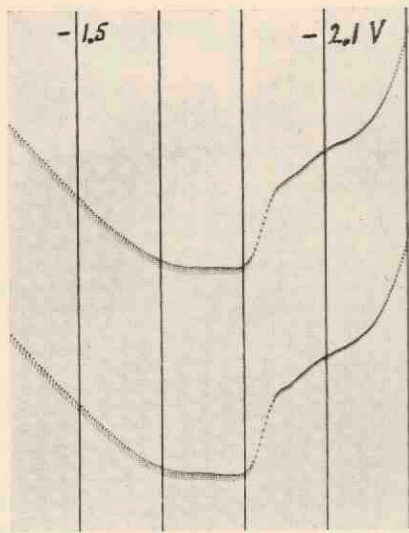


Fig. 17.

Gewreven bariumsulfaat.  
Verzadigde bariumsulfaat-oplossingen in water bij 25.00°C.

proeven kon niet worden geconstateerd, ook niet, als de oplossing gedurende enigen tijd gestaan had.

Uit de gemiddelde waarde van den grensstrom (de hoogte van de golf) en die bij de bariumchloride-oplossingen (Fig. 14 en 15) berekenden wij, dat de bij 25.00° C verzadigde bariumsulfaat-oplossing  $2.08 \times 10^{-5}$  normaal is, dus 2.43 mg opgeloste stof per liter bevat. Hierbij hebben wij aangenomen, dat het zich in oplossing bevindende bariumzout geheel electrolytisch gedissocieerd is.

Voor het oplosbaarheidsproduct (eigenlijk activiteitsproduct)  $[Ba^{++}] \times [SO_4^{--}]$  bij 25.00° C vinden wij hieruit de waarde  $1.08 \times 10^{-10}$ .

Dit is in overeenstemming met hetgeen A. C. Melcher<sup>1)</sup> vond uit proeven met behulp van het electrisch geleidingsvermogen.

### 3. PROEVEN MET NIET-GEFILTREERDE BARIUMSULFAAT-SUSPENSIES.

Ook hebben wij een paar proeven genomen met niet-gefiltreerde

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 32, 54 (1910).

suspensies, zowel van niet gewreven — als van gewreven bariumsulfaat.

Na 1 uur waterstof doorleiden werden deze polarogrammen (Fig. 18 en 19) opgenomen. Hier zien wij onderling evenmin verschil in de  $Ba^{++}$  ionen-concentratie. De tegenionen, welke bij den „Bodenkörper” behoren, worden dus blijkbaar niet bij hetzelfde potentiaalverschil afgescheiden als de vrije  $Ba^{++}$  ionen in de oplossing.

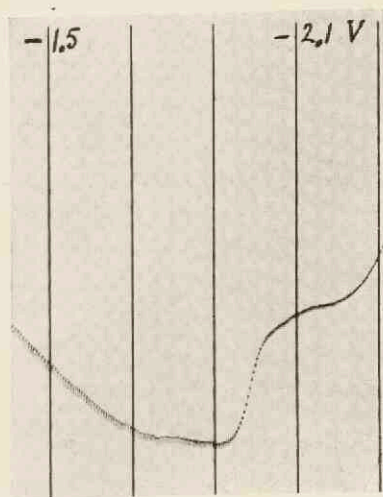


Fig. 18.

Niet-gewreven bariumsulfaat.

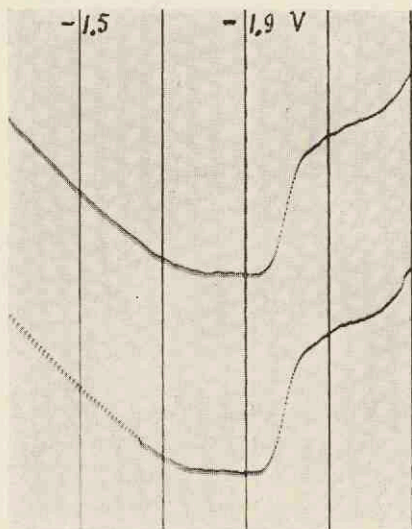


Fig. 19.

Gewreven bariumsulfaat.

Suspensies van bariumsulfaat in 0.001 n tetramethylammoniumjodide bij 25.00°C.

Als wij de concentratie met die bij de vorige bepalingen (45 cm<sup>3</sup> verzadigde oplossing) willen vergelijken, moeten wij het 45/50 ste gedeelte van het resultaat nemen, daar er thans een overmaat „Bodenkörper” aanwezig is, waardoor 50 cm<sup>3</sup> van een verzadigde oplossing ontstaat. Wij vinden dan, dat deze oplossing  $2.31 \times 10^{-5}$  normaal is, dus 2.71 mg bariumsulfaat per liter bevat, indien wij weer veronderstellen, dat alles totaal in ionen gedissocieerd is.

De oplosbaarheid van bariumsulfaat in 0.001 n tetramethylammoniumjodide bedraagt dus bij 25.00° C (2.71—2.43 =) 0.28 mg per liter, of ruim 10 %, meer dan die in water. Mede om deze reden zijn de conclusies van J. H e y r o v s k ý<sup>1)</sup> onjuist.

<sup>1)</sup> Collection 1, 36 (1929); zie ook blz. 106.

## SUMMARY.

1. In a theoretical part we point to the difference between liquids and crystallized substances, the minute particles of the latter not being able to move freely about each other as is the case with those of liquids. On the strength of this we object to the application of the principle of continuity to crystals.
2. Crystals cannot be smaller than a definite critical size. These smallest possible elementary crystals possess stability. We deduce the general conditions of stability.
3. In principle the density of crystallized substances may differ when they are reduced to minute particles.  
By an alteration of *Andrae's* precise method we have made this into one generally applicable to the determination of the density of solids.  
For potassium chloride and salicylic acid crystals, of which the proportion between the extreme thicknesses was about 100, we found however for the density at a temperature of  $25.00^{\circ}$  C constant values, viz. 1.9891 and 1.4340 respectively.
4. Determinations of the solubility, the electrical conductivity, etc., may give wrong results, due to a spurious effect, caused by the presence of small particles.  
We have called this the dispersity effect.

5. At a given temperature and a given pressure the solubility of a crystallized substance has a constant value.  
An efficient separation of the solution and the undissolved particles of the solid is necessary in these determinations.  
A small impurity often causes a great difference in solubility, and this too is the reason why so many higher values have been found.  
The solubility of salicylic acid at  $25.00^{\circ}$  C is 0.2181 g per 100 g of water.
  
6. We have prepared pure barium sulphate.  
At a given temperature and a given pressure the electrical conductivity of a well-filtered solution of this salt in water is constant, viz.  $2.97 \times 10^{-6}$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> at  $25.00^{\circ}$  C.
  
7. From the polarographic analysis of solutions of barium sulphate we find that a saturated solution at  $25.00^{\circ}$  C contains 2.43 mg barium sulphate per litre of water.  
For the solubility product we have calculated the value  $1.08 \times 10^{-10}$ .

## ZUSAMMENFASSUNG.

1. In einem theoretischen Teil weisen wir hin auf den Unterschied zwischen Flüssigkeiten und kristallisierten Stoffen. Die Bausteine der letzteren sind nicht imstande sich frei um einander zu bewegen, wie dies bei Flüssigkeiten der Fall ist. Kraft dieses Unterschieds sprechen wir uns aus gegen die Anwendung der Kontinuitätstheorie bei Kristallen.
2. Für Kristalle existiert eine kleinste bestimmte, kritische Grösse. Diese kleinsten, elementaren Kristalle sind stabil. Wir leiten für dieselben die allgemeinen Stabilitätsbedingungen ab.
3. Die Dichte feindispers-kristallisierter Stoffe kann prinzipiell eine andere sein als die des gröberen Materials. Durch eine Änderung des A n d r e a e schen Präzisionsverfahrens zur Dichtebestimmung fester Stoffe machten wir dies sehr allgemein verwendbar. Für Kaliumchlorid und Salicylsäure, bei welchen das Verhältnis zwischen den äussersten Werten der Durchmesser der untersuchten Kristalle ungefähr 100 betrug, fanden wir jedoch für die Dichte bei  $25.00^{\circ}$  C konstante Werte, nämlich 1.9891 bzw. 1.4340.
4. Bei Löslichkeitsbestimmungen fester Stoffe, sowie bei Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen und dergl., kann ein Scheineffekt, hervorgerufen durch die blosse Gegenwart äusserst feiner Teilchen (Dispersitätseffekt), zu einer falschen Bewertung der Beobachtungen führen.

5. Die Löslichkeit kristallisierter Stoffe bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck ist konstant.  
Bei den Bestimmungen ist die völlige Trennung von Lösung und Bodenkörper erforderlich.  
Eine kleine Verunreinigung ruft oft einen grossen Unterschied in der Löslichkeit hervor, und auch hierdurch lassen sich viele sogenannte höhere Löslichkeitswerte erklären.  
Die Löslichkeit der Salicylsäure bei  $25.00^{\circ}$  C beträgt  $0.2181$  g in  $100$  g Wasser.
  
  6. Wir stellten ein chemisch und physikalisch reines Bariumsulfat dar.  
Die elektrische Leitfähigkeit einer scharf filtrierten, wässrigen Lösung desselben ist bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck konstant, nämlich  $2.97 \times 10^{-6}$  Ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$  bei  $25.00^{\circ}$  C.
  
  7. Aus der polarographischen Analyse der Bariumsulfatlösungen ergibt sich, dass eine gesättigte Lösung bei  $25.00^{\circ}$  C  $2.43$  mg Bariumsulfat im Liter enthält.  
Für das Löslichkeitsprodukt errechneten wir den Wert  $1.08 \times 10^{-10}$ .
-

## REGISTER.

|   |  |
|---|--|
| <p>ADAMS (L. H.), zie J. JOHNSTON 28</p> <p>ADDINK (N. W. H.), zie ERNST COHEN, ..... 29</p> <p>adipinezuur ..... 31</p> <p>adsorptie 19, 21, 50 t/m 53, 63, 68, 96, 97, 102. 75</p> <p>aggregatie ..... 17, 19, 21, 23, 48, 53</p> <p>ammoniak ..... 84</p> <p>ANDREAE (J. L.) 32, 34 t/m 36, 38 41, 44, 64.</p> <p>arabische gom ..... 80</p> <p>arbeid, zie maximale arbeid.</p> <p>AR KEL (A. E. van) ..... 23</p> <p>attractiesfeer ..... 5</p> <p><b>BAKKER (G) ..... 57</b></p> <p>BALAREW (D.)..... 17, 75 t/m 77</p> <p>bariumcarbonaat ..... 31</p> <p>bariumchloride .... 76, 88, 89, 91, 112 t/m 114.</p> <p>bariumhydroxyde 30, 31, 44, 63, 88, 91 92.</p> <p>bariumsulfaat 28, 58, 75 t/m 77, 79 81, 82, 84, 87 t/m 106, 111 t/m 115</p> <p>barytloog, zie bariumhydroxyde.</p> <p>BECKMANN ..... 37</p> <p>BEHREN (W. von), zie I. TRAUBE 17 53.</p> <p>BEIER (H. G.), zie H. BRINTZINGER ..... 50</p> <p>benzoëzuur ..... 59</p> <p>BERKELY (EARL of) ..... 28</p> <p>BIKERMAN (J. J.) ..... 74</p> <p>BLEKKINGH Jr. (J. J. A.), zie ERNST COHEN ..... 52, 59</p> <p>BÖTTGER (W.) ..... 106, 108</p> <p>BREDEE (H. L.), zie ERNST COHEN ..... 37</p> <p>BRINTZINGER (H.) ..... 50</p> <p>BROUCKÈRE (L. de) ..... 75</p> | <p>BRUGGEN (M. G. van), zie A. E. van ARKEL ..... 23</p> <p>BRUINS (H. R.), zie ERNST COHEN ..... 60</p> <p>BRUNS ..... 62</p> <p>BUNGE ..... 37</p> <p>Cadmium-amalgaam ..... 107</p> <p>cadmiumsulfaat ..... 107</p> <p>calomel ..... 106</p> <p>cellofaan ..... 93</p> <p>CLAPEYRON ..... 25, 26</p> <p>CLAUSIUS, zie CLAPEYRON 25, 26</p> <p>CLAYTON (W.), zie W. E. GIBBS 41</p> <p>COHEN (ERNST) 23, 29, 32, 34, 37 44, 52, 58 t/m 61, 89.</p> <p>COHEN-DE MEESTER (W.A.T.), zie ERNST COHEN, .... 23, 32, 34</p> <p>COLSON (A.) ..... 47</p> <p>CURIE (P.) ..... 4, 54</p> <p>Dampdruk 13, 14, 20, 24 t/m 26, 54 55, 57.</p> <p>dampspanning, zie dampdruk.</p> <p>deformatie ..... 20, 21, 54</p> <p>dichtheid 2, 5, 15, 23, 24, 28, 29 32 t/m 36, 38 t/m 47, 54, 63, 89.</p> <p>diffusie ..... 64, 65, 92 t/m 94, 107</p> <p>dilatometer 32 t/m 36, 38 t/ 42, 44 t/m 46, 64, 89.</p> <p>dispersiteitseffect 52, 58, 59, 68 t/m 71 73, 74, 103.</p> <p>DITTRICH (K.), zie A. EUCKEN.</p> <p>DRUCKER (C.), zie Wi. OSTWALD 86</p> <p>dubbellaag (electriche) ..... 21, 77</p> <p>DUNDON (M.L.) ..... 75, 78, 91</p> <p>DUSCHAK (L. H.), zie G. A. HULETT ..... 76, 90</p> <p>Electrisch geleidingsvermogen 1, 2, 26 27, 53, 58, 74 t/m 105, 113, 114.</p> |
|---|--|

|  |                   |                                       |                         |
|--|-------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| electro-dialyse .....                  | 92                | LIPSETT .....                         | 24                      |
| elementair kristal 15, 17 t/m 20, 23,  | 44                | JOHNSTON (J.) .....                   | 28                      |
| energie, zie vrije energie.            |                   | JONES (W.J.) .....                    | 55                      |
| entropie .....                         | 7, 25             | JULIUS .....                          | 110                     |
| EUCKEN (A.) .....                      | 1                 |                                       |                         |
| evenwicht(en) 18, 19, 24, 25, 27,      | 48                | KAISCHEW (R.) .....                   | 56                      |
| t/m 50, 53, 54, 56, 61, 64, 65.        |                   | kaliumchloride 28 t/m 30, 38 t/m      | 43                      |
| evenwichtsvoorwaarden ....             | 8 t/m 14          | 46, 83.                               |                         |
| Filtreeren 51, 52, 59, 61, 62, 66, 68, | 69                | kaliumnitraat .....                   | 42                      |
| 97, 98, 104.                           |                   | kaliumsulfaat .....                   | 28, 42                  |
| FREUNDLICH (H.) 55 t/m 57, 78,         | 92                | KARAOGLANOV (Z.) .....                | 75, 76                  |
| FRICKE (R.) .....                      | 24                | kiemen .....                          | 17, 23, 69              |
|  |                   | KNAPP (L.F.) .....                    | 21, 78                  |
| Galvanometer .....                     | 107, 108, 110     | KOETS (P.), zie A. E. van ARKEL       | 23                      |
| gelatine .....                         | 50                | KÖHLER (J.) .....                     | 29                      |
| geleidingsvermogen, zie electricch     |                   | KOHLRAUSCH (F.)..                     | 75, 78, 83, 107         |
| geleidingsvermogen.                    |                   | KOLKMEIJER (N.H.).....                | 59                      |
| GIBBS (J. W.) .....                    | 53 t/m 55         | KOLTHOFF (L.M.) .....                 | 75, 78                  |
| Gibbs (W.E.) .....                     | 41                | koolzuur .....                        | 84, 86                  |
| gips .....                             | 75                | koper .....                           | 87                      |
| glasfilters 93, 97, 98, 101 t/m 105,   | 111               | KOSSEL (W.) .....                     | 56                      |
| t/m 113.                               |                   | kracht .....                          | 7, 13 t/m 15, 25        |
| glycerine .....                        | 33, 39, 45, 46    | kristalkernen .....                   | 17, 19, 23, 56          |
| GOEDHART (H.) .....                    | 58, 59, 70        | kristalliseren 17 t/m 19, 39, 49, 53, | 69                      |
| GRAHMANN (W.) .....                    | 89                | KRUYT (H.R.) .....                    | 76, 107                 |
| grenslaag 5, 6, 11 t/m 17, 20, 21, 24, | 44                | KURLBAUM, zie LUMMER .....            | 83                      |
| grensvlakenergie, zie ook vrije        |                   | KÜSTER (F. W.) .....                  | 57                      |
| energie, .....                         | 4, 14, 54 t/m 56  | kwarts .....                          | 28, 85, 86, 100 t/m 104 |
|  |                   | kwik .....                            | 82, 106 t/m 108, 110    |
| Hardheid .....                         | 1                 |                                       |                         |
| HASSENFRATZ (J.H.) .....               | 23                | LAAR (J. A. W. van) .....             | 107                     |
| HENGEL (J. W. A. van) .....            | 89                | lading (electriche) .....             | 21, 22                  |
| HENRY .....                            | 56                | LEWIS (W. C. Mc.) .....               | 21, 78                  |
| HERLINGER (E.) .....                   | 22                | LIESHOUT (A. K. W. A. van), zie       |                         |
| HERMANN (K.), zie P. A. THIES-         |                   | ERNST COHEN .....                     | 23                      |
| SEN .....                              | 85                | LIPSETT (S.G.) .....                  | 24                      |
| HEVESY (G. v.) .....                   | 1                 | lithiumchloraat .....                 | 111                     |
| HEYROVSKÝ (J.) 105 t/m 107, 111,       | 115               | lithiumchloride .....                 | 111                     |
| HILDEBRAND (J. H.) .....               | 48, 58            | loodacetaat .....                     | 82/83                   |
| HOHN (H.) .....                        | 106               | loodchloride .....                    | 42, 43                  |
| HOLBORN (L.), zie F. KOHL-             |                   | loodnitraat .....                     | 41, 42                  |
| RAUSCH .....                           | 75, 78, 83        | loodsulfaat .....                     | 41 t/m 43               |
| HOLLEMAN (A.F.) .....                  | 34, 75            | LUMMER .....                          | 83                      |
| HULETT (G.A.) 55, 53, 75 t/m 78,       | 90                | LUTHER, zie W. OSTWALD ..             | 78, 86                  |
| hydratie .....                         | 22                |                                       |                         |
| Ideaal kristal .....                   | 6, 12, 15, 16, 20 | MAAS (J.) .....                       | 106                     |
| JOHNSON (F. M. G.), zie S. G.          |                   | MAASS (O.), zie S. G. LIPSETT         | 24                      |
|  |                   | MACK Jr. (E.), zie M. L. DUNDON       | 75                      |



|                                       |                        |     |                                      |                  |
|---------------------------------------|------------------------|-----|--------------------------------------|------------------|
| macro-kristal .....                   | 18, 22,                | 44  | RUTGERS (A. J.) .....                | 77               |
| maximale arbeid .....                 |                        | 8   | SAAL (R. N. J.) .....                | 24, 57           |
| mechanische bewerking .....           | 19,                    | 23  | SAGORTSCHEV (B.), zie Karao-         |                  |
| MEISSNER (F.) .....                   |                        | 57  | glanov .....                         | 76               |
| MELCHER (A.C.) .....                  |                        | 114 | salicylzuur 30, 31, 44 t/m 47,       | 59               |
| migratie .....                        |                        | 107 | t/m 61, 63 t/m 73.                   |                  |
| MOESVELD (A. L. Th.) .....            | 34,                    | 89  | SCALA (A.), zie M. TRAUBE-           |                  |
| Natriumchloride .....                 |                        | 41  | MENGARINI .....                      | 86               |
| natronkalk .....                      |                        | 31  | SCHOORL (N.) .....                   | 57               |
| neerslag 18, 22, 24, 36, 75, 76,      |                        | 88  | SCHRÖDER (H.) .....                  | 47               |
| t/m 90, 92, 93, 99, 101.              |                        |     | schudfles .....                      | 60, 94           |
| NEJEDLÝ (V. u. J.) .....              |                        | 107 | SCHULTZE (W.) .....                  | 56               |
| neutraalrood .....                    | 30,                    | 44  | SEELEN (D. v.) .....                 | 1                |
| Omkeerbare toestandsverandering 7,    | 8                      |     | silicagel .....                      | 50               |
| oplosbaarheid 2, 10, 19, 21, 24, 26,  | 27                     |     | SIMONIS (P. H. J.) .....             | 24, 58, 59       |
| 34, 36, 44, 48 t/m 75, 92, 104, 105,  | 113                    |     | SKAUPY (F.) .....                    | 1                |
| 115.                                  |                        |     | smeltpunt .....                      | 24, 57           |
| oploswarmte .....                     |                        | 24  | smeltwarmte .....                    | 24               |
| oppervlaktespanning .. 4, 14, 21,     | 54                     |     | solvatatie .....                     | 19, 21           |
| oriëntatie .....                      | 17, 19, 21, 23, 48, 50 | 53  | soortgelijke warmte .....            | 26               |
| ORNSTEIN (L.S.) .....                 |                        | 16  | SPRENGEL .....                       | 34               |
| OSTWALD (Wi.) 34, 37, 53, 55, 56,     | 78                     |     | stabiliteit 9, 12, 15, 18 t/m 20, 22 | 78               |
| 86, 92.                               |                        |     | STEIN, zie A. WINTERSTEIN ....       | 52               |
| OVERBEEK (J. Th. G.), zie A. J.       |                        |     | stikstof .....                       | 85 t/m 87        |
| RUTGERS .....                         |                        | 77  | STRANSKI (I. N.) .....               | 56               |
| oververzdiging 17, 19, 39, 40, 46,    | 49                     |     | stroomspanningskrommen .....         | 106              |
| 50, 61, 69.                           |                        |     | sublimatie .....                     | 70 t/m 72        |
| Para-oxybenzoëzuur .....              | 59, 64,                | 72  | sublimatiewarmte .....               | 24, 26           |
| PAWLOW (P.) .....                     |                        | 57  | TAMMANN (G.) .....                   | 57               |
| peptiseren .....                      | 19,                    | 22  | tegenionen .....                     | 21, 77, 101, 114 |
| perkament .....                       |                        | 93  | tetrachlooraethaan .....             | 37, 89           |
| phosphorpentoxyde .....               | 30, 31,                | 99  | tetramethylammoniumjodide ....       | 110              |
| phtaalzuur .....                      |                        | 59  | t/m 113, 115.                        |                  |
| platinachloride .....                 |                        | 82  | thermodynamische potentiaal 9, 10,   | 12               |
| polarograaf .....                     | 2, 105 t/m             | 110 | t/m 15, 25.                          |                  |
| polymorfie .....                      | 23, 50, 59,            | 89  | thermostaat 32, 35, 37, 39, 59, 61,  | 62               |
| potentiaal (electrische) .. 106, 107, | 111                    |     | 84, 89, 105.                         |                  |
| pyknometer .....                      | 34 t/m                 | 36  | THIEL, zie F. W. KÜSTER .....        | 57               |
| Reikbaarheid .....                    |                        | 1   | THIESSEN (P. A.) .....               | 85               |
| rekristallisatie .....                | 23,                    | 76  | THONNESSEN (C.), zie ERNST           |                  |
| RICHARDS (Th. W.) .....               |                        | 37  | COHEN, .....                         | 44, 58, 61       |
| RÖDER (H. L.) .....                   |                        | 100 | tin .....                            | 85 t/m 87        |
| ROSE (GUSTAV) .....                   |                        | 28  | toluol .....                         | 89               |
| RÜDORFF (Fr.) .....                   |                        | 47  | TRAUBE (I.), zie W. von BEHREN       | 17               |
|                                       |                        |     | 53.                                  |                  |
|                                       |                        |     | TRAUBE-MENGARINI (M.) ....           | 86               |

|   |        |  |                    |
|---|--------|--|--------------------|
| TROELSTRA (S. A.) .....                             | 107    | waterstof .....  | 111, 112, 115      |
| TYNDALL-licht .....                                 | 53, 69 | watten .....   | 31, 61, 63, 68, 85 |
| UHLENBECK (G. E.) .....                             | 3      | WEBER (A.) .....   | 56                 |
| ultramicroscop .....                                | 53, 69 | weerstand-capaciteit .....                                 | 83, 84             |
| VALETON (J. J. P.) .....                            | 54, 55 | weerstandsvat .....  | 82, 83             |
| verbrandingswarmte .....                            | 70     | WESTON .....   | 107                |
| VERWEY (E. J. W.), zie H. R.<br>KRUYT, .....        | 76     | WHEATSTONE .....   | 78, 79             |
| VOLHARD .....                                       | 90     | WINTERSTEIN (A.) .....                                     | 52                 |
| VOLMER (M.) .....                                   | 56     | WULLHORST (B.), zie R. FRICKE                              | 24                 |
| VOORST (F. Th. van) .....                           | 31     | Xylol .....  | 28, 89             |
| vrije energie 4, 6 t/m 15, 20 t/m<br>25, 54 t/m 56. | 22     | ZEISS (CARL) .....   | 38                 |
| WAALS (J. D. van der) .....                         | 54     | zilver .....   | 85 t/m 87          |
| WALDEN (P.) .....                                   | 86     | zilverjodide .....   | 77                 |
| warmte-geleidingsvermogen ....                      | 1      | zilvernitraat .....  | 90                 |
|   |        | zuurstof .....   | 110, 111           |
|   |        | zwavelwaterstof .....                                      | 42                 |
|   |        | zwavelzuur .... 41, 42, 82, 83, 88,<br>t/m 94, 96, 97, 99. | 90                 |



## STELLINGEN.



## STELLINGEN.

1. Ten onrechte heeft men in de theorie van de „stragglings” van  $\alpha$ -deeltjes bij doorgang door materie de ladingswisseling van het  $\alpha$ -deeltje niet in aanmerking genomen.

G. H. Briggs, Proc. Roy. Soc. (A) 114, 313 (1927).

2. De reeds door F. Kohlrausch bepaalde waarden van het specifiek electrisch geleidingsvermogen van standaard-oplossingen van kaliumchloride zijn juist.

G. Jones en M. J. Prendergast, J. Am. Chem. Soc. 59, 731 (1937).

3. Het is gewenst het electrisch geleidingsvermogen aan het oppervlak van een zich in een vloeistof bevindende vaste stof in dezelfde eenheden ( $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) uit te drukken, als het electrisch geleidingsvermogen in de vloeistof.

4. De benaming „labile Modifikation” in de verhandeling van O. Schales is onjuist.

O. Schales, Ber. 71, 1116 (1938).

5. Kolloide systemen kunnen eerst dan beschreven worden met behulp van potentiaalkrommen, indien het verloop hiervan nauwkeurig bekend is.

H. C. Hamaker, Chem. Weekblad 35, 47 (1938).

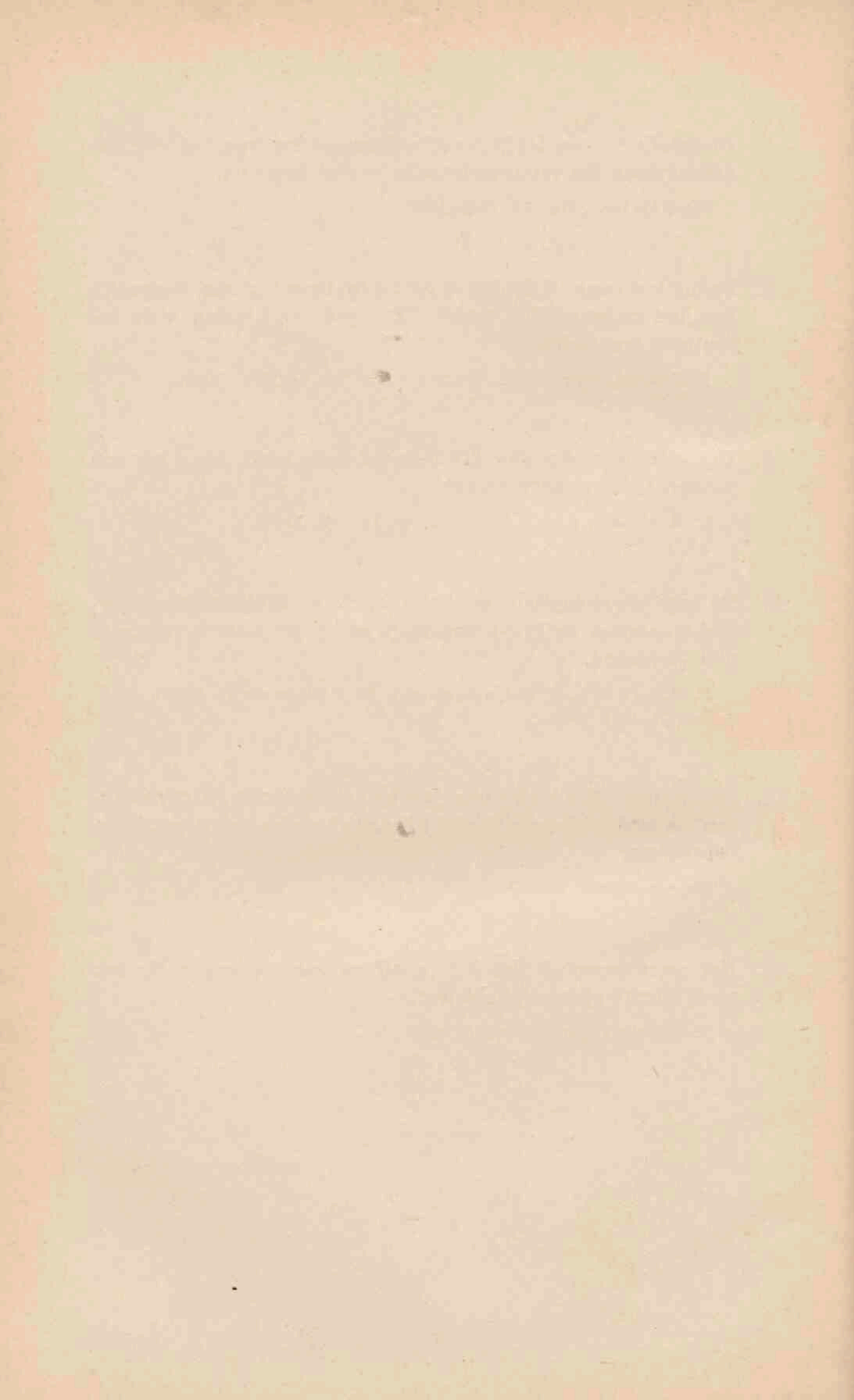
6. Tegen de onderzoekingen van A. v. Buzágh over het ijzer-oxyde sol kunnen bedenkingen worden aangevoerd.

A. v. Buzágh, Kolloid-Z. 66, 129 (1934).



7. De juistheid van D i l t h e y ' s formulering van het reactiemechanisme der estercondensatie is niet bewezen.  
W. D i l t h e y, Ber. 71, 1350 (1938).
  
8. De methode van W. N. H a w o r t h tot bepaling van de grootte van het molecuul bij verscheidene polysacchariden leidt tot foutieve resultaten.  
H. S t a u d i n g e r en E. H u s e m a n n, Ber. 71, 1057 (1938).
  
9. Het esterasemodel van L a n g e n b e c k heeft niets met de natuurlijke esterasen gemeen.  
C. N. I o n e s c u en I. C o t a n i, Ber. 71, 1367 (1938).
  
10. De hoge physiologische werkzaamheid van 17-Aethinyl-oestradiol en andere Aethinyl-verbindingen bij perorale dosering is niet verklaard.  
H. H. I n h o f f e n, W. L o g e m a n n, W. H o h l w e g en A. S e r i n i, Ber. 71, 1024 (1938).
  
11. Salicylzuur „K a h l b a u m für kalorimetrische Bestimmungen" is ongeschikt als ijkstof bij nauwkeurige calorimetrische bepalingen.  
Dit proefschrift, blz. 72.
  
12. Het ware gewenst, dat het schrijven van stellingen bij een proefschrift niet verplicht was.  
„Academisch Statuut", art. 25 en 26.











Ut  
18