



Electrostatica der phasengrens : een electrometrische analyse der ladingenverdeling en potentiaalsprongen in het AgJ-grensvlak

<https://hdl.handle.net/1874/323760>

A. qu. 192, 1938.

ELECTROSTATICA DER PHASENGRENS

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.



H. DE BRUIJN

1938

qu.
192

ELECTROSTATICA DER PHASENGRENS
EEN ELECTROMETRISCHE ANALYSE DER
LADINGENVERDELING EN POTENTIALSPRONGEN
IN HET AgJ-GRENSVLAK

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



1781 2243

ELECTROSTATICA DER PHASENGRENS

EEN ELECTROMETRISCHE ANALYSE DER LADINGEN-
VERDELING EN POTENTIAALSPRONGEN IN HET
AgJ-GRENSVLAK

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. TH. M. VAN LEEUWEN, HOOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN DE
BEDENKINGEN DER FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE OP MAANDAG 24 OCTO-
BER 1938, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENDRIK DE BRUIJN
GEBOREN TE NIJMEGEN.

N.V. DRUKKERIJ P. DEN BOER - UTRECHT.

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN
A. M. v. d. F.

Bij het voltooiën van dit proefschrift, is het mij een behoefte mijn hartelijke dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Allereerst geldt deze dank mijn ouders, die door zich velerlei opofferingen te getroosten, mij in staat stelden mijn studie te beëindigen op een wijze, die mij de meeste voldoening zou geven.

U, Zeergeleerde Klobbie en U, Hoogleraren en Lectoren der Utrechtse Universiteit ben ik in hoge mate erkentelijk voor mijn theoretische en praktische vorming, die door U of onder Uw leiding tot stand kwam.

Auch Ihnen, Herr Professor Kautsky, möchte ich an dieser Stelle nochmals herzlichst danken für die nicht nur besonders angenehme, sondern auch sehr lehrsame Zeit, die ich im chemischen Institut der Heidelberger Universität verbracht habe.

In het bijzonder gaat mijn dank uit tot diegenen, die mij bij het bewerken van dit proefschrift ter zijde hebben gestaan.

Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, de uitnemende wijze waarop Gij — enerzijds steeds ontvankelijk zijnde voor nieuwe denkbeelden, anderzijds nooit overijld de gangbare weg verlatend — indien noodzakelijk, Uw morele steun wist te verlenen, of een iets te groot enthousiasme wist te matigen, zal mij steeds in gedachte blijven.

Hooggeleerde Cohen, Uw voortdurende medewerking op velerlei wijze zal ik niet licht kunnen vergeten. Steeds waart Gij bereid mij te helpen.

Hooggeleerde Uhlenbeck, een groot voorrecht was het voor mij, om over de physische ondergrond van ver-

schillende in dit proefschrift ter sprake komende grenslaagproblemen op een zo bijzonder aangename wijze met U van gedachte te hebben kunnen wisselen.

Zeergeleerde Moesveld, voor de welwillendheid, waarmede Gij mij met raad en daad terzijde hebt gestaan, ben ik U zeer veel dank verschuldigd.

Aan mijn collega's, waarmede ik, dank zij de voortreffelijke geest, die er op het van 't Hoff-laboratorium heerste, op zo'n vriendschappelijke wijze kon samenwerken, ben ik zeer veel verplicht.

Met zeer veel genoegen zal ik in herinnering bewaren de steun, die ik van mijn vriend Drs. J. Th. G. Overbeek mocht ondervinden. Voor je gezonde objectieve critiek, de vele aanwijzingen bij het uitwerken van theoretische moeilijkheden en de hoogst aangename wijze, waarop wij gedurende enige tijd experimenteel konden samenwerken, ben ik jou, Theo, ten zeerste dankbaar.

De commissie van Beheer van het Hoogewerff-Fonds betuigt ik mijn grote erkentelijkheid voor het gedurende een tweetal jaren verstrekken van een stipendium.

Aan het personeel van het van 't Hoff-laboratorium breng ik mijn dank voor de grote medewerking, welke ik steeds heb ondervonden.

I N H O U D.

	Blz.
HOOFDSTUK I.	
Theoretische Inleiding. Doelstelling.	
Potentiaal en lading der phasengrenslaag	1
Discussie „Stern”laag	5
ξ -Potentiaal	10
HOOFDSTUK II.	
Experimentele Methodiek.	
A Inleiding	13
B Triode-electrometer	14
C Meetcel voor activiteitsmetingen	16
D Titratie-cel	18
E Electroden	18
F AgJ-sol	21
G HJ	24
HOOFDSTUK III.	
Experimentele resultaten.	
A Adsorptievermogen beperkt E_f -gebied (solconc. effect)	28
B „ „ vanaf ladingsnulpunt (solconc. effect)	34
C „ „ invloed aard en valentie der tegenionen	41
D „ „ invloed neutraal electrolyt (ξ -potentiaal)	47
HOOFDSTUK IV.	
Nadere beschouwing der verkregen resultaten.	
A Grenslaagstructuur	56
B ξ -Potentiaal (functie E_f en c_N)	58
C χ -Potentiaal (Model grenslaagstructuur)	62
D Solconcentratie-effect	74
SAMENVATTING	81
ZUSAMMENFASSUNG	85
LITERATUURREGISTER	87
REGISTER DER FIGUREN, TABELLEN EN FORMULES	89

HOOFDSTUK I.

THEORETISCHE INLEIDING. DOELSTELLING.

Wanneer twee verschillende fasen I en II, die een gemeenschappelijk ion bezitten, met elkander in contact worden gebracht, zal in het algemeen een electricch potentiaalverschil tussen de twee fasen resulteren. De chemische potentiaal van het ion zal namelijk in het algemeen in beide fasen verschillend zijn.

Is phase I de vaste phase, zo is hier de chemische potentiaal ${}_I\mu_i$ als constant te beschouwen. In phase II, de electrolytoplossing, zal de chemische potentiaal ${}_{II}\mu_i$ afhankelijk zijn van de concentratie of juistert van de activiteit der i-ionen. (${}_{II}a_i$)

Bij het in contact komen der twee fasen zal nu, op grond van dit verschil in chemische potentiaal, een transport der i-ionen plaats grijpen van de ene naar de andere phase. Daar dit transport gepaard gaat met een ladingstransport, zal de ene phase ten opzichte van de andere een ladingsverschil gaan vertonen. In de phasengrens ontstaat een electriche dubbellaag en dientengevolge een potentiaal-sprong van electriche aard. Deze electriche potentiaal-sprong werkt het ionentransport tegen, zodat spoedig na het contact der twee fasen een toestand van thermodynamisch evenwicht wordt bereikt, waarbij de electriche potentiaal-sprong het verschil der chemische potentialen compenseert:

$${}_I\Delta_{II} \varphi + \frac{{}_I\mu_i - {}_{II}\mu_i}{z_i F} = 0 \quad (1)$$

Voeren wij de chemische normaal-potentiaal ${}_{II}\mu_i^*$ in zo resulteert:

$${}_I\Delta_{II} \varphi = \frac{{}_{II}\mu_i^* - {}_I\mu_i}{z_i F} + \frac{R T}{z_i F} \ln {}_{II}a_i \quad (2)$$

Het ionentransport op grond van het verschil der chemische potentiaal behoeft nu niet de enige oorzaak te zijn voor een potentiaalsprong in de fasengrens. Hetzij door een oriëntatie der vloeistofmoleculen, hetzij door een deformatie van het kristaloppervlak, veroorzaakt door krachtwerkingen tussen de kristalbouwstenen en de vloeistofmoleculen, kan een elektrische dubbellaag ontstaan (dipoollaag) en dientengevolge een potentiaalverschil.

In Fig. 1 hebben wij schematisch een overzicht der bij een twee-fasen-grens mogelijke potentiaalsprongen weergegeven, ons houdend aan de door E. Lange¹⁾ ingevoerde nomenclatuur. *)

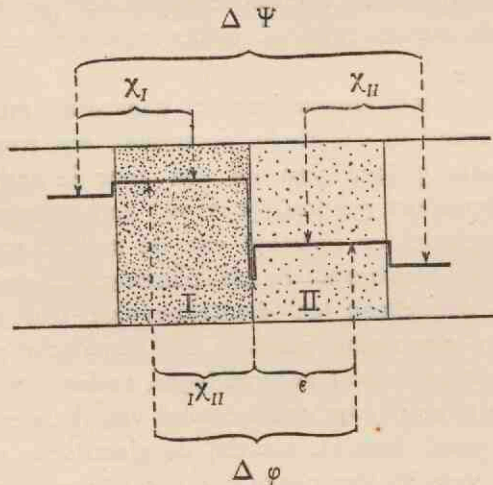


Fig. 1.

$\chi_I, \chi_{II}, {}_I\chi_{II}$: dipooltermen ; ε : ionenterm (${}_I\varepsilon_{II}$!)
 $\Delta \Psi$: Volta-potentiaal ; $\Delta \varphi$: Galvani-potentiaal

*) Wij willen hier, om verder misverstand te voorkomen, er op wijzen, dat met ε niet de notatie voor een potentiaal maar voor een potentiaalsprong wordt bedoeld.

Colloidchemisch hebben wij echter alleen maar met de tweefasengrens I—II te maken en spelen de potentiaalsprongen phase I-vacuüm en phase II-vacuüm geen rol. Het is dus geheel overbodig verder de notatie ${}_I\varepsilon_{II}$ te gebruiken.

Volgens Lange zullen de χ -potentialen, zolang men met verdunde electrolytoplossingen te maken heeft, onafhankelijk zijn van de electrolytconcentratie. Dus gelden:

$$\Delta {}_I\Delta_{II} \varphi = \Delta ({}_I\chi_{II} + \epsilon) = \Delta \epsilon$$

en

$$\Delta \epsilon = \frac{RT}{z_i F} \Delta \ln {}_{II}a_i \quad (3)$$

Met behulp van verfijnde analyse-methoden, zoals de electrometrische ^{2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10}) en de radioactieve ^{11, 12, 13, 14}), is men in sommige gevallen in staat om het verschuivingsproces der *i*-ionen (potentiaalbepalende ionen) te bestuderen.

De electrometrische methode berust op het bepalen van de geadsorbeerde hoeveelheid *) *i*-ionen uit het verschil tussen berekende en gemeten *i*-ionen concentratie. Lottermoser ²) wees reeds in 1908 op de mogelijkheid om bij de electrometrische titratie van alkali-halogeniden met zilvernitraat uit de berekende en de gemeten titratiefiguren

*) In deze verhandeling zullen wij de term „adsorptie isotherm” geregeld gebruiken. Aangezien in de literatuur ook voor dit soort „adsorptie processen” deze term algemeen wordt gebruikt, hebben wij, om geen verwarring te stichten, ons aan deze nomenclatuur gehouden.

Beter ware het te spreken van ontactivering (ontactiveringslijn, -isotherm, -vermogen) aangezien hetgeen men meet feitelijk niets anders is dan de fractie ionen, die (op welke wijze dan ook) niet meer actief is. Dit zou men kunnen onderverdelen in:

I. Oplading (opladingslijn, enz.) voor het speciale geval, dat de ontactivering van de ionen een opladen van een actief oppervlak met zich meebrengt.

II. Adsorptie (adsorptielijn, enz.) voor het speciale geval, dat de ontactivering der ionen geschiedt door koppeling aan een wandoppervlak (door welke krachten dan ook), zonder dat een opladen van het wandoppervlak plaats vindt. (Hierbij moeten dus steeds ionenparen gekoppeld worden!)

inlichtingen omtrent de ionenadsorptie aan kristaloppervlakken te verkrijgen. Naarmate men bij lagere potentiaalbepalende ionenactiviteit metingen verricht, is de nauwkeurigheid der methode groter. Dientengevolge is AgCl ongeschikt, aangezien het oplosbaarheidsproduct te groot is. Tegen het AgJ zou men als bezwaar de hierbij optredende polymorfie kunnen aanvoeren ¹⁵). Wanneer echter de omzettingssnelheid klein is, is dit bezwaar niet van overwegend belang. Het kleine oplosbaarheidsproduct (10^{-16}) van het AgJ weegt hier ten volle tegen op. Aangezien men bovendien bij het AgJ in tegenstelling met AgCl en AgBr met een groot actief oppervlak te maken heeft, zijn de verschillen tussen berekende en gemeten concentratie zeer groot ³), zodat in het algemeen wanneer met geconcentreerde AgJ-systemen wordt gewerkt, geen correcties voor electrochemische (Debye-Hückel) activiteitsverminderingen behoeven te worden aangebracht.

Lange en Berger ⁴) onderzochten dit systeem in suspensievorm. Zij bepaalden electrometrisch de verandering der geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen bij verandering der J-ionen activiteit in de vloeistofphase en vonden:

$$*) \quad \Delta x = k \Delta \ln a_J \quad (4)$$

Verwey en Kruyt ⁶) onderzochten op eenzelfde wijze hetzelfde systeem in soltoestand en constateerden dat ook hier de formule geldig was.

Hetzelfde systeem is eveneens onderzocht door Kolthoff en Lingane ⁷), die in het gebied der lage J-ionen-activiteiten overeenstemming met formule (4) constateerden.

Een systematisch overzicht van de onderzoeken op het

*) Δx stelt voor de verandering der geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen.
 a_J de activiteit van deze ionen in het systeem.

gebied der adsorptie van potentiaalbepalende ionen is door Kellermann en Lange in Kolloid-Z. 81, 88 (1937) gegeven. Hun ijver om alle verkregen resultaten op één uitzondering na (het door Kolthoff en Mc Nevin ¹⁷) onderzochte (BaSO₄)Ba in 50 % aethanol) voor te stellen door de formule (4) is wel iets te groot. Wel komt in dit overzicht heel duidelijk voor den dag hoe ideaal het systeem (AgJ)J,Ag eigenlijk is. De proeffout is bij dit systeem veel geringer dan bij de andere besproken combinaties.

Bedenken wij, dat de lading (Γ) op het oppervlak evenredig moet zijn met het aantal geadsorbeerde J-ionen, zo kunnen wij schrijven:

$$\Delta \Gamma = k' \Delta \ln a_J \quad (5)$$

en wij vinden uit (3) en (5) voor de capaciteit der als condensator beschouwde ionendubbellaag:

$$C = \frac{\Delta \Gamma}{\Delta \varepsilon} = \frac{k' z F}{R T} = \text{constant} \quad (6)$$

Door het aantal deeltjes per cm³ te bepalen was Verwey in staat de capaciteit per cm² oppervlak te berekenen. Deze blijkt te bedragen 27 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^{18, 19, 20}), *), hetgeen overeenkomt met een ladingenafstand $d = 3,4 \cdot 10^{-8}$ cm (24. 10^{-8}), wanneer men voor de diëlectrische constante D de waarde 11 (80) kiest. De afstand van de twee ladingen der dubbellaag is dus zeer klein; de ionendubbellaag is als een moleculaire condensator op te vatten.

Nu veronderstelde Stern ²¹) in verband met de voor het kwikoppervlak gevonden grote dubbellaagcapaciteit, dat een groot gedeelte der tegen-ionen zich op zeer korte afstand van de wandlading zou bevinden tengevolge van spe-

*) In zijn dissertatie berekent Verwey een waarde groot: 3 micro F. Vermoedelijk schuilt hier een rekenfout achter (vergel. ²⁰)).

ciale niet-electrostatistische adsorptiekrachten. Het Stern-laag begrip, oorspronkelijk gefundeerd op de grote en constante dubbellaagcapaciteit van het kwikoppervlak, vindt, zoals is gebleken uit de onderzoekingen van Verwey en Kruyt^{6, 20}), aan een geheel anders geaard systeem zoals het AgJ, ogenschijnlijk rechtvaardiging. Dit is daarom van belang, omdat dit begrip een zeer handig hulpmiddel blijkt te zijn bij het verklaren van tal van colloidchemische verschijnselen (o.a. 19, 22.) Het „verhuizen der tegen-ionen van Gouy-laag naar Stern-laag” is een gezegde zo vanzelfsprekend, dat men zich nauwelijks meer afvraagt, wat dit feitelijk voor verdere theoretische consequenties met zich meebrengt.

Verwey en Kruyt⁶) (zie ook²³)), constateerden echter nog een ander merkwaardig verschijnsel, dat overigens ook niet op zich zelf staat. De tegen-ionen van het AgJ-sol waren electrometrisch voor het overgrote gedeelte actief (circa 80—90 %).

Deze grote tegenion-activiteit is namelijk bij geheel andere solen, zoals bijvoorbeeld arabische gom⁹) en Fe-oxydsol²⁴) eveneens gevonden. Bedenkt men nu, dat in de moderne electrolyttheorie tussen de activiteitscoëfficiënt en de gemiddelde afstand tussen ion en neutraliserende tegenlading een zeker verband bestaat ($\ln. f :: x$) — beide worden door de potentiaal van het ene ion in de omgeving van het andere bepaald — zo is het niet recht te begrijpen, dat dezelfde ionen enerzijds de moleculaire condensator mede opbouwen en anderzijds een hoge electrometrische activiteit vertonen.

Op zich zelf zijn trouwens de speciale adsorptiekrachten in het geval (AgJ)JH moeilijk te begrijpen. Het moeten immers krachten zijn, werkzaam tussen de wandlading-ionen en de tegen-ionen, aangezien anders geen constante dubbellaagcapaciteit zou kunnen optreden. In een HJ-oplossing

echter is, gezien het gedrag van HJ als een normaal sterk electrolyt, van deze bijzondere attractieve werking niets te bespeuren.

Nu is er echter een geheel andere verklaringwijze te geven voor het optreden van een moleculaire condensator in de grenslaag, waarbij een grote electrometrische activiteit mogelijk blijkt.

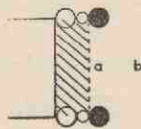
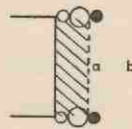
Bedenken wij, dat de AgJ-deeltjes in snel tempo uit een sterk oververzadigde oplossing ontstaan, zo is het te verwachten, dat het grensvlak der deeltjes duidelijke kentecken van de overhaaste geboorte zal vertonen. In eerste instantie vormen zich in de oververzadigde oplossing AgJ-dipolen. Ingeval een overmaat J-ionen aanwezig is, zullen zich naast deze dipolen (JAgJ)-complexen vormen. *) Uit deze elementen wordt het AgJ-rooster zeker niet feilloos opgebouwd. De geladen en dientengevolge meer stabiele complexen zullen voornamelijk het grensvlak der deeltjes opbouwen (zie ook ²⁶). Bij de, na de menging der electrolyten, volgende dialyse zullen deze complexen grotendeels in AgJ-dipolen worden omgezet. Deze laatste zullen zich vervolgens geleidelijk tot een AgJ-rooster samenvoegen. Dit laatste proces kan nu echter zeer langzaam geschieden. Wij denken hierbij aan de langzame veroudering van AgJ-solen, die niet als een vergroving, maar als een fatsoeneren van het micel-oppervlak moet worden beschouwd (V e r w e y en K r u y t ⁶)).

Een regellose rangschikking der AgJ-dipolen is echter niet te verwachten. Door de sterke attractieve werking tussen J-ionen in de oplossing en de Ag-kant der dipolen zal al naar de J-ionenconcentratie één oriëntatie-type meer of minder sterk overheersen. Bovendien zullen de vloeistofmoleculen

*) De mogelijkheid voor het optreden van „zwermen” in vloeibare systemen werd o.a. door Ornstein ter discussie gebracht ²⁵).

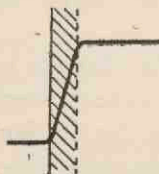
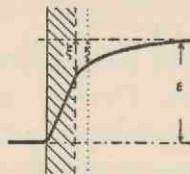
een bepaalde oriëntatie een voorkeur verlenen. Deze constante invloed van de moleculen van het oplosmiddel zullen wij verder voorlopig buiten beschouwing laten. Later bij het bespreken van de door Lange ¹⁾ en Verwey ²²⁾ ingevoerde χ_{II} -potentialen komen wij hier op terug.

In Fig. 2^I en 2^{II} is schematisch weergegeven de grenslaagsituatie respectievelijk bij overmaat J-ionen en bij overmaat Ag-ionen.

Fig. 2^I.Fig. 2^{II}.

De open cirkels stellen de ionen der AgJ-dipolen voor. De gevulde cirkels zijn de geadsorbeerde wandladingionen.
(Het J-ion grote straal; het Ag-ion kleine straal).

De neutraliserende tegen-ionen kunnen zich nu zowel tussen de wandlading-ionen (a) als ook geheel buiten de dipolenlaag (b) opstellen. Zouden ze zich alle in de tussenruimten -a- bevinden, zo zou een potentiaal-figuur 3^I resulteren. De gehele grenslaag vertoont het karakter van een moleculaire condensator, terwijl de tegen-ionen toch hun electrometrische activiteit (en hun conductometrische beweeglijkheid!) grotendeels behouden hebben. Bevinden ze zich

Fig. 3^I.Fig. 3^{II}.

Met het gearceerde gedeelte wordt de dipolenlaag aangegeven. De stippellijn geeft de grens aan tussen de beweeglijke en de vastzittende waterlaag (de v. Smoluchowski-grens).

daarentegen voornamelijk in de gebieden $-b-$, zo resulteert een potentiaalfiguur 3^{II} , welke van hetzelfde type is als een bij een Stern-Gouy dubbellaag behorende potentiaalfiguur.

De aan deze voorstellingswijze verbonden consequenties zijn:

- 1) aangezien ook de ionen, die zich in de tussenruimten bevinden, bij niet te grote ladingsdichtheid op betrekkelijk grote afstand van de wandladingen zijn ge-localiseerd, zal hun activiteit zowel electrometrisch als conductometrisch *) niet sterk verlaagd behoeven te zijn;
- 2) overal waar in de colloidchemie van een „verhuizen” der tegenionen van Gouy- naar Stern-laag wordt gesproken, kan gesubstitueerd worden een „verhuizen” naar de tussenruimten;
- 3) het begrip chemische adsorptiepotentiaal (Stern) vervalt. In eerste benadering zal de chemische natuur der tegenionen geen rol spelen;
- 4) de verdeling der tegenionen over tussenruimten en diffuselaag zal, gezien het electrostatisch karakter der adsorptiepotentiaal afhankelijk zijn van de valentie der tegenionen. Bij polyvalente ionen is een sterke accumulatie in de tussenruimten te verwachten;
- 5) de gemiddelde afstand tussen tegenion en wandlading-ion wordt nu door de ionale concentratie beheerst. Dientengevolge zal bij hoge ladingsdichtheid en constante ionale concentratie een geringer aantal tegenionen zich in de tussenruimten bevinden. Bij toenemende wandladingsdichtheid is dus een overgang der tegenionen uit de tussenruimten naar de diffuse laag

*) In dit verband zij gewezen op de publicaties van Rutgers, waarin de grote conductometrische beweeglijkheid en de discrepantie tussen electrometrisch- en conductometrisch actieve lading ter discussie worden gebracht ^{20, 27}).

te verwachten. Dit verschijnsel zal bij hoge ionale concentratie eerst bij hogere wandladingsdichtheid verwacht mogen worden.

Voor zover het de punten 1, 3 en 5 betreft, vertoont deze wijze van voorstellen een typisch verschil met de voorstellingswijze volgens Stern.

Wij stelden ons nu ten doel deze kwestie nader experimenteel te onderzoeken door te bestuderen de adsorptie van de potentiaalbepalende J-ionen bij aanwezigheid van tegenionen van zeer uiteenlopend karakter (verschillende valentie en chemische geaardheid).

Als tweede punt op ons programma stelden wij ons voor, de potentiaalsprongen in de grenslaag te bepalen. Voor een exacte bepaling der capaciteit van het gedeelte der grenslaag, dat als moleculaire condensator optreedt (verder genoemd: moleculaire condensator), is naast de kennis van de ladingsdichtheid ook de kennis van de potentiaalsprong in dit gedeelte noodzakelijk.

Wanneer wij de door Lange ingevoerde, en door Verwey speciaal voor de colloidchemisch interessante fasengrens geanalyseerde χ -potentialen buiten beschouwing laten, zo is de grenslaagpotentiaalsprong $\Delta \varphi = \varepsilon$ gelijk aan nul in het ladingsnulpunt en is deze als thermodynamisch bepaalde grootte lineair afhankelijk van de log der J-ionen activiteit (a_j). De potentiaalsprong in de moleculaire condensator is nu gelijk aan de ε -potentiaal verminderd met de potentiaalsprong over het diffuse gedeelte der grenslaag (ξ).

Deze laatste nu is zeker niet als constant te beschouwen vanaf het ladingsnulpunt tot hogere a_j en evenmin is een logarithmische afhankelijkheid van de a_j te verwachten. Wanneer wij namelijk vergelijken de afhankelijkheid van de ζ - of elektrokinetische potentiaal met de log der a_j

(Lange en Crane ²⁸), Goroehowski ^{29, 30}), van Gils ³¹)), zo blijkt voor de ζ -potential deze evenredigheid niet te bestaan. De ζ - en ξ -potentialen mogen dan al niet identiek zijn, een wezenlijk verschil in karakter kunnen ze niet vertonen.

Een eenvoudige berekening leert ons, dat het mogelijk is langs electrometrische weg deze ξ -potential bij geconcentreerde AgJ-solen te bepalen.

Gaan wij na hetgeen er geschiedt bij toevoeging van neutraal electrolyt aan een geconcentreerd AgJ systeem, zo zijn hierbij twee processen te onderscheiden. Bij toevoeging van zoveel electrolyt, dat de gehele diffuse laag is opgeheven, zal in eerste instantie een verlaging der totale (ε) potentialsprong optreden met een bedrag gelijk aan de afname der ξ -potentiala. (proces I)

Aangezien echter de ε door de activiteit der potentiala-bepalende ionen wordt bepaald, zal een bijregeling der wandladingsdichtheid plaats vinden. (De electrochemische activiteitsvermindering dezer ionen door de toevoeging van het neutrale electrolyt is in verhouding van ondergeschikt belang.) Deze bijregeling der wandladingsdichtheid noemen we proces II. Het een en ander hebben we in de potentiala-figuur 4 meer aanschouwelijk trachten te maken.

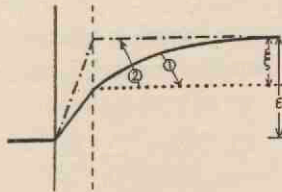


Fig. 4.

Moge dit juist zijn voor verdunde AgJ-systemen, in geconcentreerde systemen is de voor de bijregeling der wandlading noodzakelijke hoeveelheid J-ionen in de intermicellaire vloeistof niet voorhanden.

Voor niet verouderde geconcentreerde AgJ-solen geldt het volgende verband tussen geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen en a_J :

$$\frac{d x}{d \log a_J} = \text{circa } 5 \cdot 10^{-7} \text{ aeq. J} / \text{mmol AgJ} \quad *$$

Stel ξ is 120 mV en de solconcentratie zij 200 mmol AgJ/l, zo zijn voor de bijregeling nodig

$$\frac{120}{60} \times 200 \times 5 \times 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ aeq. J} / \text{l}$$

De J-ionenactiviteit in een dergelijk geconcentreerd AgJ-sol is echter van de grootte orde $1 \cdot 10^{-6}$ aeq. J/l. Met andere woorden de beschikbare voorraad in de intermicellaire vloeistof is 200 maal te klein.

Bij een geconcentreerd sol, zoals in het gekozen voorbeeld, zullen nu $0,99 \cdot 10^{-6}$ aeq. J/l naar het AgJ-oppervlak verhuizen en hier praktisch de wandladingsdichtheid als ook de totale potentiaalsprong nauwelijks veranderen. De activiteit der J-ionen in de vloeistof is dan gedaald tot $1 \cdot 10^{-8}$ aeq. J/l, of wel de potentiaal der J-ionen E_J is met 120 mV gedaald, zodat het systeem in zijn geheel weer thermodynamisch is verantwoord.

Dit betekent, dat voor geconcentreerde solen, waarbij proces II niet plaats kan vinden, de verlaging der J-ionen potentiaal in eerste benadering gelijk is aan de verandering der ξ -potentiaal.

$$\Delta \xi = \Delta E_J \quad (7)$$

*) Zie Verwey en Kruyt ⁶⁾ sol XXIV: $\frac{d x}{d \log a_J} = 0,168 \cdot 10^{-3}$ aeq. J/kg sol; solconcentratie is 120 g AgJ /kg sol; a_J is $0,66 \cdot 10^{-6}$ aeq. J/l.

HOOFDSTUK II.

EXPERIMENTELE METHODIEK.

A. Inleiding.

Alvorens met het voorgestelde onderzoek te kunnen beginnen, was het gewenst te verifiëren, datgene, dat door andere onderzoekers was gevonden. Daarbij leek het ons gewenst, om tevens na te gaan of zich geen solconcentratie-effect zou voordoen bij de voor onderzoek in aanmerking komende geconcentreerde solen. Het is namelijk geenszins uitgesloten, dat de diffuse gedeelten der grenslagen bij een uitgestrektheid van 10^{-6} cm elkander beïnvloeden.

Met het oog op de in hoofdstuk I aangeduide beïnvloeding der J-potentiaal (E_J) in geconcentreerde solen door neutrale electrolyten is het gewenst speciale voorzieningen te treffen bij de activiteitsmetingen, om deze invloed geheel in handen te hebben. Voor het opheffen van diffusie-potentialen is het namelijk gebruikelijk geconcentreerde electrolyten als vloeistofverbinding tussen de twee elektrodenruimten der meetcel te gebruiken. Een vermenging van het te meten sol met deze „tussenvloeistof“ dient dan ook geheel te worden vermeden.

Bijzondere aandacht dient te worden besteed aan het buitensluiten van stromingspotentialen, die, aangezien de metingen in electrolytarme vloeistoffen geschieden, reeds bij kleine niveauverschillen in de meetcel kunnen optreden.

Tenslotte is het voor de karakterisering van een sol gewenst de totale geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen te bepalen. Het is dus noodzakelijk om tevens te kunnen beschikken over een electrometrische titratie-apparatuur voor geconcentreerde solen (tegenionentitratie met loog; wandionen met zilvernitraat).

B. De triode-electrometer.

Aangezien het geleidingsvermogen der systemen, waarin de electrometrische metingen zullen worden verricht, zeer klein is, is het gewenst om bij gebruik van een meetcel van het onder C te beschrijven type, als nulinstrument een triode-electrometer toe te passen.

Deze was geconstrueerd volgens het in Fig. 5 afgebeelde schema. *)

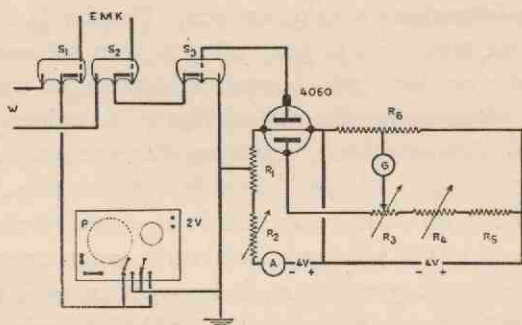


Fig. 5.

S_1, S_2, S_3 zijn kwikschakelaars. („Isenthal Automatic Controls” London type s k 10). De schakelaars S_1 en S_2 zijn op één as gemonteerd en dienen voor het overschakelen: onbekende E.M.K. — Weston.

S_3 dient ter controle van de nulpuntsinstelling der triode-anodekring. W = Weston-normaalelement.

R_1 = „Electrorad” vaste weerstand 3 ohm.

R_2 = „General Radio” variabele weerstand 2 ohm.

R_3 = „General Radio” weerstand met variabel middencontact 50 ohm.

R_4 = „General Radio” variabele weerstand 200 ohm.

R_5 = „Electrorad” vaste weerstand 3000 ohm.

R_6 = „Electrorad” vaste weerstand van 400 ohm met middenaftakking op 50 ohm.

A = „Weston” ammeter 0-1 A.

G = Galvanometer.

P = Potentiometer.

*) In het gebruikte schema zijn zoveel mogelijk verwerkt de door Barth ³²⁾ voor de Osram T 113 electrometertetrode en door Penick ³³⁾ voor de Western Electric D 96475 electrometertetrode voorgestelde hulpmiddelen ter verhoging van de stabiliteit. Het compenseren in de anodekring met behulp van een brugschakeling werd ook reeds door Fürth ³⁴⁾ toegepast, zij het ook op een enigszins andere wijze.

De electrometerlamp, Philips 4060 en de kwikschakelaars waren ondergebracht in een licht- en luchtdicht afgesloten gedeelte van het toestel, zodat fotoelectrische effecten als ook isolatiemoeilijkheden werden vermeden. De buiten het toestel lopende verbindingen der roosterkring werden op polystyreen geïsoleerd. Deze kunstharz vertoont een zeer geringe oppervlakte geleiding, zelfs in vochtige lucht. Opgelost in benzeen is het polystyreen op de te isoleren punten gemakkelijk aan te brengen. Het toestel was geheel in roodkoper ingebouwd, terwijl overal, waar buiten het toestel zwerfstromen van in het gebouw aanwezige sterkstroomleidingen of capacatieve effecten storend op kunnen treden, afscherming door middel van geaarde koperen platen werd toegepast.

Om een zo stabiel mogelijk nulpunt te verkrijgen, werd de negatieve roosterspanning verkregen uit de spanningsafval over een in de gloeistroomkring opgenomen weerstand. Deze weerstand was extra ruim berekend; terwijl 3 watt in de weerstand werden opgenomen, werd deze berekend op 50 watt.

De gloeistroom werd betrokken van de stationaire laboratorium accumulatorbatterij, die een capaciteit van 108 A.U. bezat („Varta”).

Ter compensatie van spanningsvariaties der anode-spanning en anode-compensatiespanning werd een brugschakeling toegepast, zodat beide spanningen van eenzelfde batterij betrokken werden. In de galvanometertak waren op deze wijze batterijspanningsvariaties tot 5 % niet merkbaar. Het meer of minder volledig compenseren der variaties wordt, zoals vanzelf spreekt, geheel door de eigenschappen der lamp beheerst.

Helaas bereikten we toch niet een stabiel nulpunt. In de eerste plaats werd dit veroorzaakt door het niet constant zijn der lampkarakteristiek, die een geleidelijke gang vertoont.

Een tweede oorzaak is te vinden in het volgende verschijnsel. Werd een ogenblik de spanning op het rooster der lamp sterk veranderd om daarna weer op de oorspronkelijke waarde te worden teruggebracht, zo bleek, dat de anodecompensatie moest worden bijgesteld. Het duurde dan 10 minuten of langer eer de lamp weer in zijn normale doen was gekomen. De ene electrometerlamp vertoonde dit in sterker mate dan de andere. Het is mogelijk, dat binnen de glazen ballon zich op de glaswand ophopende ladingen hiervoor verantwoordelijk zijn.

De galvanometer in de anodekring was een Hartmann & Braun instrument, type „Mirravi”, met een gevoeligheid van $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ en ingericht voor spiegelaflezing. Vooral bij de electrometrische microtitraties is deze spiegelaflezing zeer aan te bevelen. Voor de compensatie van de te meten E.M.K. werd gebruikt een potentiometer met een meetbereik van $0 - 1,5 \text{ V}$ („Nalder Bros & Co.”, Westminster, No. 15187).

C. De meetcel voor activiteitsmetingen.

Op grond van de onder A genoemde factoren werd een concentratiecel geconstrueerd volgens het in Fig. 6 afgebeelde type.

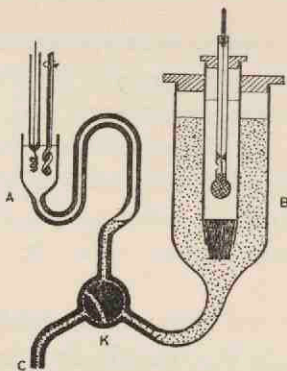


Fig. 6.

De ruimte A, gevuld met de te meten vloeistof, is verbonden door middel van een S-vormig capillair met de 120°-driewegkraan K. Even boven deze kraan vertoont de capillair een verwijding, die zodanig verloopt, dat bij het stromen der vloeistof van A naar K hier ter plaatse een sterke turbulentie optreedt. De kraan staat verder in verbinding met de met tussenvloeistof gevulde ruimte B en de afvoer C.

In A bevinden zich een kleine glazen roerder en de meet-electrode, terwijl in B, gevuld met tussenvloeistof, zich de calomelelectrode bevindt.

De meetcel was geïsoleerd in een koperen kast opgesteld. Een half uur voor het begin der metingen werden de te meten vloeistoffen in deze kast geplaatst, om onderlinge temperatuursverschillen tot een minimum te beperken.

Het bedrijfsklaar maken der meetcel geschiedde als volgt: A werd gevuld met dubbelgedestilleerd water. Door middel van K werd A met C verbonden en de capillair geheel met water gevuld. Nu lieten wij A leeglopen tot het begin van de capillair en werden de wanden van A gespoeld met enkele druppels van de te meten vloeistof. Door telkens de ruimte A met C in verbinding te stellen, werden A en de capillair met de te meten vloeistof gespoeld. Dan werd A tot de helft met deze vloeistof gevuld en K zodanig gedraaid, dat de kraanholte zich met tussenvloeistof uit B vulde. Vervolgens werd K voorzichtig in een zodanige stand gebracht, dat de tussenvloeistof langzaam in de capillair opsteeg. Om dit gemakkelijk te kunnen waarnemen, was de tussenvloeistof met een weinig kristal-Ponceau rood gekleurd. Zodra de tussenvloeistof tot halverwege de verwijding in de capillair was gekomen, werd de kraan gesloten en was de cel voor de E.M.K. meting gereed.

Aldus te werk gaande was het mogelijk in circa 10 cm³ sol een a_{J} - en a_{H} -meting te verrichten. De diffusiepotentiaalvrije vloeistofverbinding tussen anode- en kathode-

ruimte was tot stand gekomen, zonder dat een vermenging van tussen- en meetvloeistof (bij A) plaats vond. Ook bij gebruik van geconcentreerde AgJ-solen, die op het aanrakingsvlak met de tussenvloeistof sterk vlokken, was van een blokkeren van de capillair geen sprake en waren de potentiaalinstellingen op 1mV reproduceerbaar. Stromingspotentialen konden niet merkbaar optreden, aangezien de capillaire holten der gesloten kraan geheel met geconcentreerd electrolyt waren gevuld.

D. De titratiecel.

Om titraties met AgNO_3 en met NaOH mogelijk te maken, zonder dat door contact met het geconcentreerde electrolyt der tussenvloeistof in het sol potentiaalveranderingen optreden, biedt de brugloze methode grote voordelen. Wij gebruikten een combinatie van een glas- en een AgJ-electrode, waarbij tijdens de titratie met AgNO_3 de H-ionenactiviteit, bij het titreren met loog de J-ionenactiviteit, constant werd gehouden.

De titraties met loog werden uitgevoerd in CO_2 -vrije N_2 . In Fig. 7 is een doorsnede tekening weergegeven, die tevens de constructie der elektroden laat zien. In de vast gemonteerde ebonieten deksel waren bevestigd een roerder, een AgJ-electrode en een glaselectrode. De twee openingen dienden respectievelijk voor de doorvoer van het gasinleidbuisje en het nauw uitgetrokken einde van de microburet. Door middel van een messing veer werd de titratiebeker (Jenaglas) tegen de ebonieten deksel geklemd.

E. De elektroden.

Verschillende soorten van AgJ-electroden werden onderzocht. Het best voldeden **electrochemisch geprepareerde elektroden**. Een platinadraad, ingesmolten met Jena-insmelt-

glas in een electrodehouder van Jenaglas 16^{III}, werd verzilverd in een oplossing van zilvercyanide (16 AgNO_3 opgelost in 500 cm^3 water + 19 gram KCN opgelost in 500 cm^3 water; procede Langbein - Pfannhauser). Het verzilveren duurde circa 30 min. bij een stroomdichtheid van circa 10 mA/cm^2 . Na grondig afspoelen met gedestilleerd water werden ze geïodeerd in een 2 % KJ oplossing gedurende 15 min. bij een stroomdichtheid van 2 mA/cm^2 .

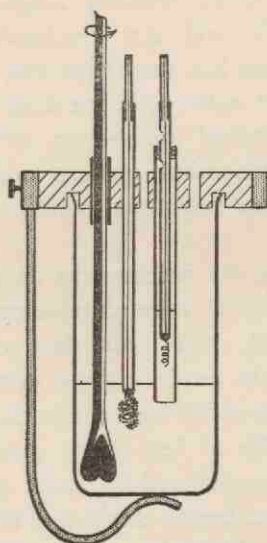


Fig. 7.

Wel is waar vertoonden dergelijke electroden geen helder gele kleur — hun potentiaal was echter goed constant, ook na gebruik in verschillend gearde oplossingen. Indien buiten gebruik, werden ze bewaard in 10^{-5} n KJ oplossing.

Helder gele electroden werden langs electroforetische weg verkregen (colloidelectroden). De verzilverde platinaspiraal werd dan in een geconcentreerd AgJ -sol in enkele seconden langs electroforetische weg met een laagje AgJ bedekt (sol-concentratie 200 mmol AgJ/l , veldsterkte 2 V/cm).

Het electrochemisch gedrag van deze electroden was ge-

heel hetzelfde als dat der electrochemisch geprepareerde. De snelheid van potentiaalinstelling was eveneens kort (15 min.), tenzij door een langere electroforese tijd een enkele millimeters dikke AgJ laag was aangebracht. Aangezien deze „colloidelectroden” zeer kwetsbaar waren en zich niet scheurenvrij lieten indrogen, werden ze voor de electrometrische metingen niet gebruikt.

Tenslotte onderzochten wij electroden, bedekt met een gesmolten AgJ-laag. Deze werden langs twee verschillende wegen gemaakt. Of wel een electrochemisch geïodeerde electrode werd boven het smeltpunt van AgJ verhit, of wel een Ag-spiraal werd ondergedompeld in een AgJ-smelt.

Deze „smeltelectroden” gedroegen zich niet zo goed als de andere. Ze vertoonden grotere onderlinge verschillen (circa 20 mV). Hun potentiaal was bovendien verre van constant ⁵¹).

De **glaselectroden** ³⁵) werden op de volgende wijze gemaakt. Van een speciaal voor glaselectroden geschikte glassoort (Corning 015), werd een dun vlies geblazen. Een glazen buisje, aan één uiteinde sterk verhit, werd snel door het vlies gestoken, waarbij het vliesje zich aan de glasrand hechtte. Ter controle of het vliesje goed afsloot werd het buisje enige dagen omgekeerd in water gezet (vlies boven). Vervolgens werd het buisje met 0,1 n HCl gevuld (aan de HCl oplossing was chinhydron toegevoegd). Hierna werd voorzichtig een platina electrode, voorzien van een klein luchtkanaal, in het buisje gekit. Het luchtkanaaltje diende om te voorkomen dat het dunne glasvliesje onder een te sterke druk kwam te staan (Fig. 7).

De glaselectroden werden gecontroleerd met Mc Ilvaine-bufferoplossingen.

Als **standaardelectrode** gebruikten wij een Leeds & Nothrup verzadigde calomelelectrode met glazen stop (cat. No. 7724).

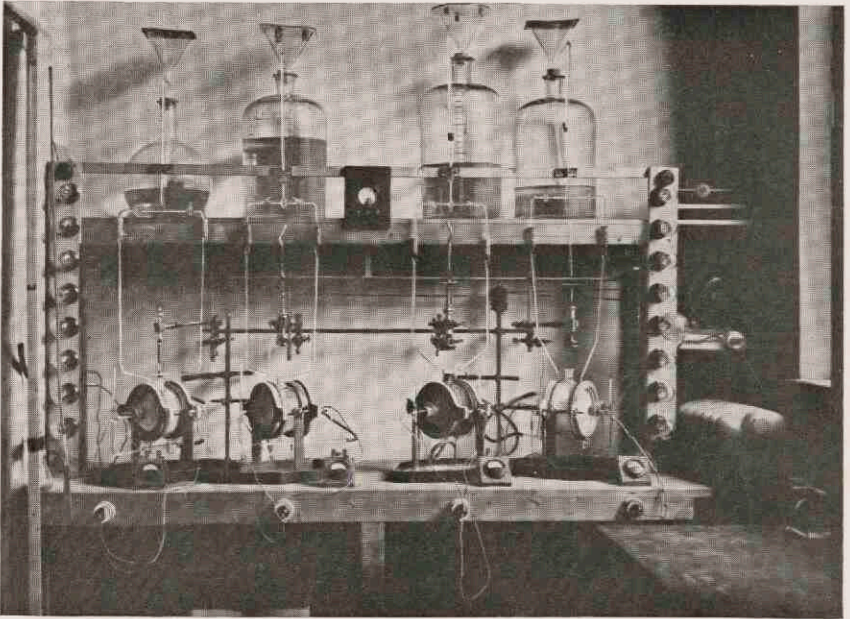


Fig. 8.

F. Het AgJ-sol.

De voor de solbereiding noodzakelijke electro-dialyse-apparatuur had in de loop der jaren op het van 't Hoff-laboratorium reeds enige veranderingen ondergaan, zodat het uiterlijk verschil met de oorspronkelijke Pauli-dialysator reeds groot was (sterk gereduceerde afmetingen der electroden kamers).

Om sneller te kunnen werken, werd nu door middel van tussenkamers een meer doelmatige spoeling der dialysemembranen verkregen en tevens voorkomen dat electrolyseproducten van uit de electroderuimten door teruggdiffusie of electrotransport het sol zouden verontreinigen (verg. *Mannegold* ³⁶). Bovendien kon door het gebruik van membraanfilters (Ultrafeinfilter „schnell” van de „Membranfilter” G.m.b.H. Göttingen) als dialysemembraan de dialysesnelheid nog aanmerkelijk worden verhoogd.

Dat de snellere dialyse met gering spoelwatergebruik ook voordelen bezat in verband met het verkrijgen van zeer zuivere solen, hadden wij aanvankelijk niet vermoed. Bij een gemeenschappelijk met Drs. J. Th. G. Overbeek uitgevoerd onderzoek ³⁷, kwam dit laatste echter zeer duidelijk voor den dag. De minimale verontreinigingen zelfs van dubbelgedestilleerd water, bleken bijna quantitatief door het sol te worden opgenomen, zodat de kwaliteit van het sol sterk afhankelijk moest zijn van de hoeveelheid gebruikt spoelwater.

Een uitvoerige beschrijving van de electro-dialysator laten wij hier achterwege, aangezien hierover elders een publicatie is verschenen ³⁸). Slechts een constructieschema (Fig. 9), een schema van het spoelsysteem (Fig. 10) en een afbeelding van een vierdelige dialysator-batterij (Fig. 8) zijn ter oriëntatie hier opgenomen.

Werd aanvankelijk met gewoon gedestilleerd water ge-

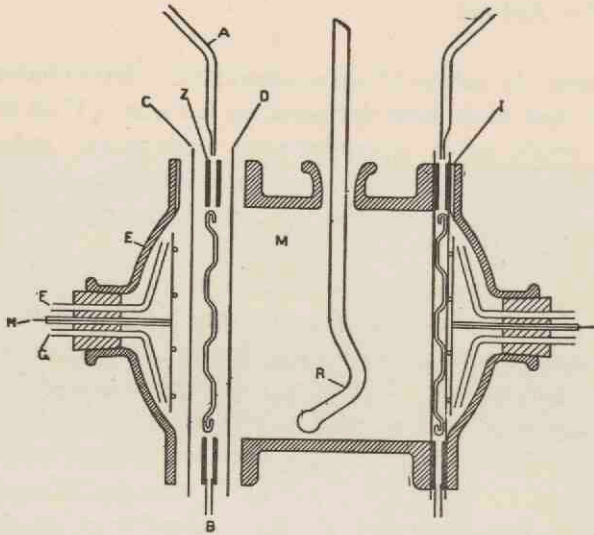


Fig. 9.

- M = middenkamer gevuld met het te dialyseren sol.
 R = roerder.
 D = goed doorlatend membraan; ultrafijnfilter.
 C = cellophane-membraan.
 Z = ebonieten ring, bekleed met polystyreen. Deze bekleding, verkregen door de ring met een benzenische oplossing van polystyreen te bestrijken en de benzeen te laten verdampen, dient om de electrolyt-afgifte van het eboniet op te heffen.
 A = toevoer dubbelgedestilleerd water.
 B = afvoer spoelwater der tussenkamer.
 F = toevoer spoelwater der electrode-ruimte, verbonden met de afvoer B.
 G = afvoer spoelwater der electrode-ruimte.
 H = electrode (anode Pt-gaas; kathode Ag-plaat).
 E = exsiccator-deksel, voorzien van een groef om de in de electrode-ruimte zich vormende gassen te laten ontsnappen.

In de door de ringen Z gevormde tussenkamers bevindt zich een glazen raam om te voorkomen, dat de twee membranen D en C tegen elkander komen.

Evenzo waren de electroden van een glazen raam voorzien, om een contact tussen electrode en membraan te voorkomen.

spoeld, na het bovengenoemde onderzoek werd direct bij het begin der dialyse dubbelgedestilleerd water als spoelwater gebruikt 53).

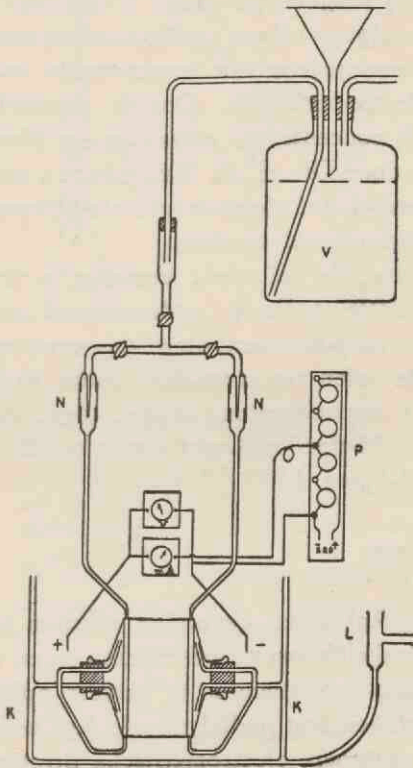


Fig. 10.

- V = voorraadfles met dubbelgedestilleerd water.
 N = flexibele onderbreking der waterleidingen, zo ingericht, dat het spoelwater alleen met glas in aanraking komt.
 P = lampenweerstand voor het instellen der stroomsterkte en spanning bij de electro-dialyse en de electrode-cantatie.
 K = ontluichtingsbuis der afvoerleiding.
 L = overloop in de afvoerleiding, waardoor in de dialysator het niveau van het spoelwater kan worden ingesteld.

De geconcentreerde AgJ-solen werden gemaakt door menging van gelijke volumina van een 0,1 molaire AgNO_3 oplossing met een 0,11 molaire KJ oplossing. Het AgNO_3 werd snel aan het KJ toegevoegd onder heftig omschudden. Het sol werd vervolgens direct geëlectrodialyseerd. Na 1—2 dagen werd overgegaan tot concentratie van het sol met behulp van electrodecontatie. Dat de electrodecontatie wel een uitstekende concentratie- maar niet een ideale zuiveringsmethode is, is door Drs. S. A. Troelstra aangetoond⁵²⁾. Het bleek namelijk dat electrolyten, als bijvoorbeeld KJ, zelf ook geëlectrodecanteerd werden.

Het gedecanteerde sol werd vervolgens verder gedialyseerd en tenslotte opnieuw gedecanteerd tot de gewenste solconcentratie en J-ionenactiviteit was verkregen. Gewoonlijk werden de solen tot circa 500 mmol AgJ/l geconcentreerd. Bij de experimenten werden deze standaard solen verdund met dubbelgedestilleerd water tot 200 mmol AgJ/l ($a_J = 10^{-6}$ — 10^{-5} aeq. J/l).

G. Zuiver HJ.

Om de met AgJ solen gevonden effecten te controleren, was het noodzakelijk om te beschikken over een oplossing, die de grenslaag constituenten in zuivere oplossing bevatte. Alle proefnemingen met gedialyseerde AgJ-solen, zoals electrometrische metingen, electrometrische titraties met loog of met AgNO_3 (evenzo de conductometrische metingen van Overbeek³⁷⁾), werden met zuivere HJ oplossingen herhaald.

Een door Dillon en Young³⁹⁾ aangegeven methode om zuiver HJ te bereiden, beviel ons uitstekend. Om de „geheel glas op glas” apparatuur gemakkelijk te kunnen reinigen en eventueel onderdelen te kunnen vernieuwen, werd gebruik gemaakt van normaalslipstukken. (Zoveel mogelijk

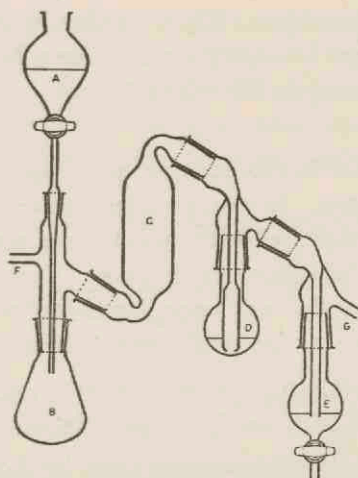


Fig. 11.

- A is gevuld met geconcentreerd technisch HJ.
 B " " " P_2O_5 .
 C " " " glasringen en rode fosfor.
 D " " " een oplossing van 20 g CaJ_2 in 10 g H_2O .
 E " " " dubbelgedest. uitgekookt water. De hier zich vormende geconc. HJ-opl. kan met behulp van de kraan, tijdens het in bedrijf zijn worden afgetapt en worden vervangen door een nieuwe hoeveelheid dubbelgedest. water.
 G is verbonden met een Cenco-hoogvacuumpomp.
 F " " " de aanvoerleiding van zuurstofvrije H_2 .
 Vóór het gebruik wordt eerst de lucht verdreven door een paar keren te evacueren en met H_2 te vullen. Terwijl uit A druppelsgewijze HJ aan het zich in B bevindende P_2O_5 wordt toegevoegd, wordt een langzame H_2 -stroom door het apparaat gevoerd.

werden onderdelen van een vacuumdestillatie-apparaat gebruikt, die slechts geringe wijzigingen behoeften te ondergaan). In Fig. 11 is het gebruikte apparaat afgebeeld, waarin het geconcentreerde HJ, zoals dit in de handel voorkomt, aan een hernieuwde destillatie in H_2 -atmosfeer werd onderworpen. Wij verkregen op deze wijze waterhelder jodiumvrij HJ, dat direct werd verdund tot 10 mmolaire en 1 mmolaire

HJ-standaardoplossingen. Deze verdunde oplossingen zijn, mits in het donker bewaard, maandenlang houdbaar.

Het geconcentreerde HJ echter is reeds na enkele minuten geel gekleurd.

De andere voor het onderzoek gebruikte chemicaliën waren p.a. preparaten. In die gevallen, waar geconcentreerde oplossingen werden gebruikt, werd twee maal omgekristalliseerd met dubbelgedestilleerd water. Voor het stellen der zilvernitraat-, jodide- en loogoplossingen werd een 1mmol HJ oplossing als standaardoplossing gebruikt.

Voor tussenvloeistof gebruikten wij een oplossing, die 1,7 n was aan KNO_3 en 0,3 n aan NaNO_3 (40).

Als eerste zuiverheids criterium voor de AgJ-solen werd de electrometrische loogtitratie toegepast. In Fig. 12 en 13 zijn de titratiefiguren weergegeven van een bij de gewone dialyse met eenmaal gedestilleerd water sterk verontreinigd sol en

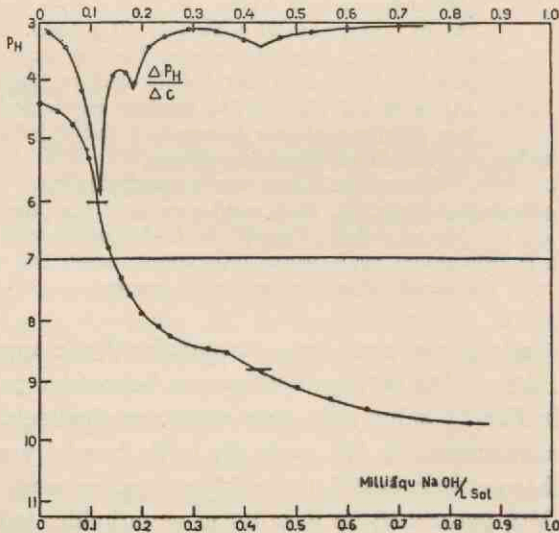


Fig. 12.

van een door sneldialyse met dubbelgedestilleerd water nauwelijks verontreinigd ($< 2\%$) sol.

(Zie voor verdere bijzonderheden 37)).

Als tweede zuiverheids criterium gold het al of niet overeenstemmen van de AgNO_3 - en loogtitratie.

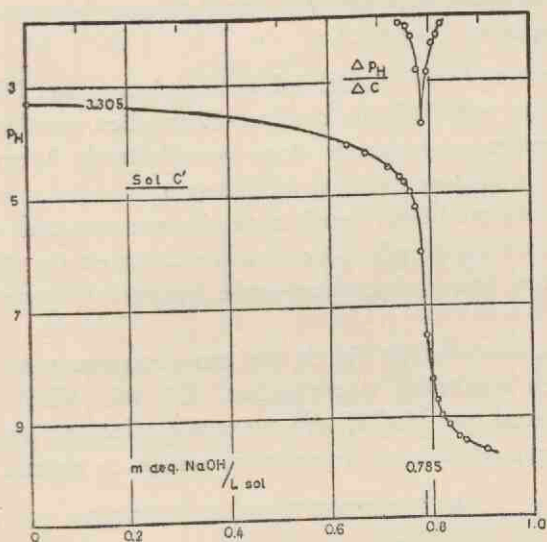


Fig. 13.

HOOFDSTUK III.

EXPERIMENTELE RESULTATEN.

A. Het adsorptievermogen van AgJ voor J-ionen over een beperkt E_j -gebied.

Een geconcentreerd AgJ-sol werd gemengd met NaJ-oplossingen van verschillende sterkte. Bovendien werden de solconcentraties gevarieerd, door verschillende hoeveelheden sol met de NaJ-oplossingen te mengen.

De J-ionenactiviteit werd in de diverse mengsels opgemeten. Uit de berekende J-ionenconcentratie en de opgemeten activiteiten kon de geadsorbeerde hoeveelheid worden nagegaan.

In Fig. 14 (tabel I) zijn de met een geconcentreerd AgJ-sol verkregen resultaten weergegeven. Dit sol (VIII) was geneutraliseerd met NaOH, om eventuele effecten, veroorzaakt door omwisseling van tegenionen, buiten te sluiten.

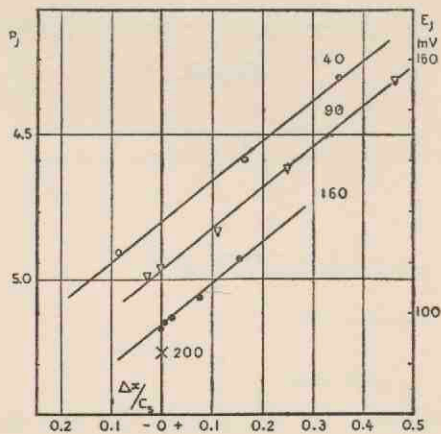


Fig. 14.

Het blijkt dat punten van overeenkomende solconcentraties binnen de proeffout op rechte lijnen liggen. De helling der lijnen is eveneens binnen de proeffout dezelfde.

TABEL I (bij Figuur 14).

No.	A	B	C	E_j p_j a_j experimenteel			E_j a_j berekend		E_{ber-} $E_{exp.}$	$\Delta x/c_s$
1	10	—	—	92	5,25	—	—	—	—	—
2	2	8	40	130	4,58	26,3	136	33,1	+ 6	+0,17
3	2	8	80	147	4,29	51,2	153	65,1	+ 6	+0,35
4	2	8	10	112	4,90	12,6	104	9,1	— 8	—0,09
5	4,5	5,5	40	116	4,83	14,8	129	24,4	+13	+0,11
6	4,5	5,5	16	109	4,95	11,2	109	11,2	0	0
7	4,5	5,5	80	128	4,62	23,9	144	46,4	+16	+0,25
8	4,5	5,5	160	146	4,31	48,9	161	90,4	+15	+0,45
9	4,5	5,5	10	108	4,97	10,7	101	7,9	— 7	—0,03
10	8	2	40	99	5,13	7,4	111½	12,3	+22½	+0,03
11	8	2	16	98½	5,14	7,2	99	7,5	+ ½	0
12	8	2	80	103	5,06	8,7	123	20,3	+20	+0,08
13	8	2	160	111	4,92	12,0	138	36,3	+27	+0,15
14	8	2	10	97	5,16	6,9	95	6,3	— 2	—0,01

A cm³ AgJ-sol (sol VIII bevattende 200 mmol AgJ/l) werden gemengd met B cm³ van een NaJ-oplossing (concentratie C micro aeq./l).

De opgemeten E_j (in mV) en de hieruit afgeleide a_j (in micro aeq./l) werden vergeleken met de E_j respectievelijk a_j , die wij berekenden voor het geval, dat er geen adsorptie zou plaats vinden ($p_j = -\log a_j$).

In de laatste kolom staan de veranderingen der geadsorbeerde hoeveelheden (in micro aeq.) ten opzichte van de oorspronkelijk door het sol geadsorbeerde hoeveelheid (omgerekend per mmol AgJ).

Wij gingen vervolgens na, of er niet een bepaald verband zou bestaan tussen de solconcentratie en de onderlinge afstand der adsorptie-isothermen. Inderdaad blijkt (Fig. 15) dat er zelfs een zeer eenvoudig (namelijk lineair) verband tussen deze twee grootheden bestaat.

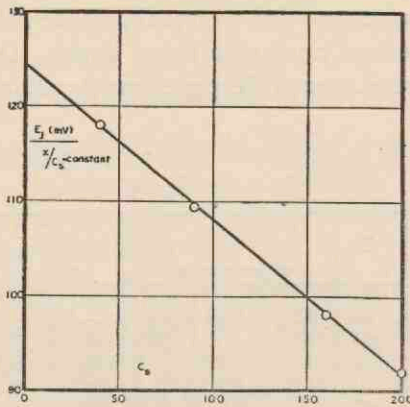


Fig. 15.

Hieruit volgt de volgende empirische betrekking:

$$E_{J_s} = E_{J_0} + A \cdot \Delta x / c_s - B \cdot c_s \quad (8)$$

waarin:

E_{J_s} = de potentiaal der J-ionen in het systeem.

E_{J_0} = de potentiaal der J-ionen, die het systeem bij oneindige verdunning zou bezitten, indien de oorspronkelijk door de deeltjes geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen ongewijzigd zou zijn gebleven. (Voor het sol VIII vinden wij hiervoor 124 mV)

Δx = de hoeveelheid J-ionen, die na toevoeging van de NaJ-oplossing, aan de intermicellaire vloeistof worden onttrokken.

c_s = solconcentratie.

$A = \left(\frac{\partial E_J}{\partial \Delta x / c_s} \right)_{c_s} = 80 \text{ mV} \cdot \text{mmol AgJ} / \text{micro aeq. J.}$

$B = \left(\frac{\partial E_J}{\partial c_s} \right) \Delta x / c_s = 0,158 \text{ mV} / \text{mmol AgJ.}$

Wij kunnen deze betrekking op eenvoudige wijze omvormen, door gebruik te maken van het logaritmische verband tussen E_j en a_j .

$$\Delta x/c_s = \alpha \log a_j + \beta c_s + \gamma \quad (9)$$

Voor het sol VIII heeft de constante γ de waarde 3,38 micro aeq. J/mmol AgJ, terwijl

$$\alpha = \left(\frac{\partial \Delta x/c_s}{\partial \log a_j} \right)_{c_s} = 0,72 \text{ micro aeq. J/mmol AgJ en}$$

$$\beta = \frac{B}{A} = 0,00195 \text{ micro aeq. J/(mmol AgJ)}^2.$$

Bij een solconcentratie van 200 mmol AgJ/l is de solconcentratieterm (= 0,40) van dezelfde grootte orde als de adsorptie-term bij een verandering der $\log a$ met 0,5. De invloed der solconcentratie blijkt dus onmiskenbaar een effect van de eerste orde te zijn.

Vervolgens werden mengsels ingezet van sol met electrolytoplossingen, waarvan beide componenten dezelfde J-ionenactiviteit bezaten. Op deze wijze meenden wij nauwkeuriger informatie te kunnen verkrijgen, omtrent het solconcentratie-effect op zich zelf.

Het resultaat der activiteitsmetingen in deze mengsels is weergegeven in Fig. 16.

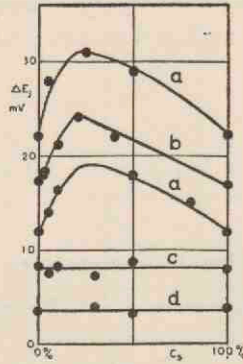


Fig. 16.

Op de horizontale as is uitgezet de samenstelling der mengsels. (Links 0 % colloidcomponent.) Op de vertikale as zijn de veranderingen der E_j uitgezet (in mV).

De volgende mengsels worden onderzocht:

(AgJ)JH + KJ ; lijnen a

(AgJ)JNa + NaJ ; lijn b

(AgJ)JH + „centrifugaat” van hetzelfde sol ; lijn c

(AgJ)JNa + „centrifugaat” van hetzelfde sol ; lijn d

Het sol (AgJ)JNa werd verkregen, door een gedialyseerd sol met NaOH te neutraliseren. Onder „centrifugaat” wordt verstaan, dat gedeelte van een geconcentreerd sol, dat na centrifugeren (1 uur bij 3000 toeren) als bovenstaande vloeistof achter blijft. Voor het centrifugeren werd gebruikt een tafelcentrifuge der „Solaget Winkel Centrifug” Stockholm.

Aangezien bij het centrifugeren een centrifugaat ontstond, dat een hogere a_j bezat dan het oorspronkelijk sol, werd met behulp van AgNO_3 de juiste a_j ingesteld.

Het valt direct op dat, terwijl de mengsels van het type a of b duidelijk het solconcentratie-effect vertonen, de mengsels van het type c en d dit niet doen. Uit het sterke Tyndall-licht van het gecentrifugeerde sol blijkt, dat hierin een aanzienlijke hoeveelheid amicronisch AgJ aanwezig moet zijn. Bij de mengsels van het type c en d is dus het amicronisch gedeelte steeds hetzelfde.

In verband met deze proefresultaten kunnen wij de conclusie trekken, dat het solconcentratieeffect lineair afhankelijk is van het amicronen gehalte van het sol.

Hierbij aansluitend, werd nagegaan of het amicronisch gedeelte van een geconcentreerd sol in hetzelfde E_J -gebied een merkbaar adsorptievermogen zou vertonen. Binnen de proeffout (1 mV) konden we geen J-ionen adsorptie constateren.

TABEL II (bij Figuur 17).

No.	A	B	C	E_J p_j a_j experimenteel			E_J a_j berekend		$E_{ber} - E_{exp}$	$\Delta x/c_s$
1	8	2	40	107	4,89	12,9	108½	14,1	+1½	+0,01
2	8	2	16	98	5,04	9,1	98½	9,3	+½	0
3	8	2	80	120	4,66	21,9	120	22,0	0	0
4	8	2	160	133	4,43	37,1	134	38,1	+1	+0,01
5	4,5	5,5	40	124	4,59	25,7	124	25,7	0	0
6	4,5	5,5	80	140	4,32	47,9	140	47,4	0	-0,01
7	4,5	5,5	160	157	4,03	93,3	156½	91,4	-½	-0,02
8	2	8	40	132	4,45	35,5	130½	33,5	-1½	-0,05!
9	2	8	10	99	5,02	9,6	99	9,5	0	0
10	10	—	—	93	5,12	—	—	—	—	—

A cm³ centrifugaat (bovenstaande vloeistof van het gecentrifugeerde sol VIII) werden gemengd met B cm³ van een NaJ-oplossing. De concentratie van deze NaJ-oplossing is in kolom C opgegeven in microaequivalenten per liter.

De opgemeten E_J (in mV) en de hieruit berekende J-ionenactiviteit (in micro aeq./l) werden vergeleken met de E_J respectievelijk a_j , die wij berekenden voor het geval, dat er geen adsorptie zou plaats vinden.

In de laatste kolom staan de veranderingen der geadsorbeerde hoeveelheden (in micro aeq.) ten opzichte van de oorspronkelijk door het centrifugaat geadsorbeerde hoeveelheid (omgerekend per mmol AgJ van het sol VIII).

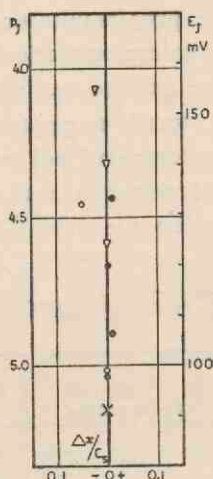


Fig. 17.

B. Het adsorptievermogen van AgJ voor J-ionen vanaf het ladingsnulpunt.

Dit nagaan komt feitelijk neer op een electrometrische titratie van een AgJ-sol met AgNO_3 . Gezien de moeilijkheden, die L a n g e ⁴⁾, zowel als V e r w e y ⁶⁾ hierbij hadden ondervonden, waren onze verwachtingen niet zeer hoog gespannen.

Aanvankelijk gingen wij als volgt te werk. Wij stelden een grote reeks mengsels samen van sol en AgNO_3 oplossing, waarbij wij ervoor zorg droegen, dat de solconcentratie steeds dezelfde was. Het samenvoegen der oplossingen geschiedde in uitvlokglasjes van het bekende model. Het bleek nu dat deze mengsels, behoudens in het betrekkelijk korte gebied van maximale spontane vlokking, prachtig reproduceerbare potentialen vertoonden. Ook maakte het geen verschil of wij de mengsels na een uur, of wel na 24 uur onderzochten. Dit laatste gingen wij na in verband met

de door van Gils ³¹⁾ gevonden tijdseffecten voor de potentiaalinstelling bij verandering der J-ionen concentratie. In het korte traject der spontane vlokking bedroeg de reproduceerbaarheid ± 5 mV, in het overige gedeelte ± 1 mV.

Dit onverwacht gunstige resultaat is in Fig. 18 in beeld gebracht. De meer of minder gebogen gedeelten der „titratiekromme” zijn geheel reproduceerbaar en hebben, zoals we later uiteen zullen zetten, een bepaalde betekenis.

Bij het gebied van spontane vlokking is de hellingsverandering het sterkst. Nemen wij aan dat in dit gebied het ladingsnulpunt valt, zo geeft de gestippelde lijn in Fig. 18 de S-vormige titratiefiguur weer, wanneer eenzelfde hoeveelheid J-ionen electrometrisch met AgNO_3 wordt getitreerd. Uit beide lijnen kan nu berekend worden het functioneele verband tussen geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen en J-ionenactiviteit. *)

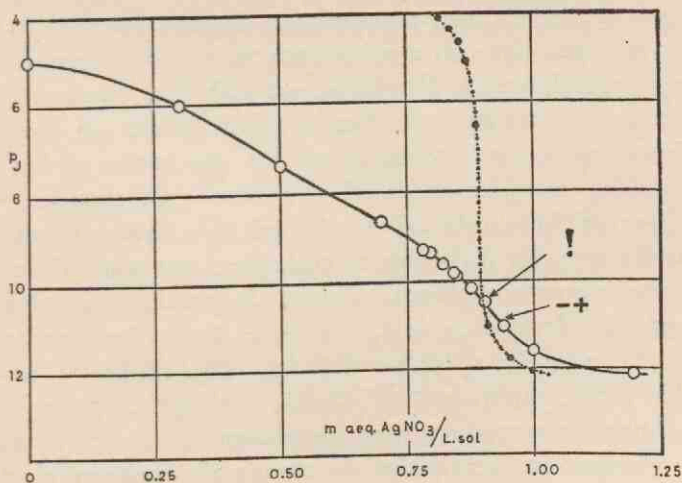


Fig. 18.

*) Aangezien in de meeste gevallen de concentratie der J-ionen in de evenwichtsvloeistof (a_J) te verwaarlozen klein is t.o.v. de totaal toegevoegde hoeveelheid jodide (c_J) zijn meestal de titratie-figuren direct als adsorptieisothermen te lezen.

Ter controle of deze veronderstelling omtrent het ladingsnulpunt juist was, werden electroforese metingen gedaan met behulp van de electroforese-cuvet volgens van Gils ³¹). Drs. S. A. Troelstra was zo vriendelijk mij hierbij de behulpzame hand te bieden, waarvoor ik hem op deze plaats mijn oprechte dank betuig. Het bleek dat het „omkeerpunt”, in Fig. 18 met (— +) aangeduid, iets meer naar de „zilverkant” was gelegen (vergel. ⁴³)).

Wat ons aanvankelijk zeer bevreedde was het niet in overeenstemming zijn van dit ladingsnulpunt met het totaal aantal H-ionen in het sol. Wij meenden toch met een zuiver (AgJ)JH sol te maken te hebben. De c_H was echter aanmerkelijk lager dan de c_J , indien berekend volgens bovenstaande interpretatie van het punt van spontane vlokking.

Deze kwestie hebben Drs. J. Th. G. Overbeek en schrijver dezes toen langs twee verschillende experimentele wegen aangepakt, met tot resultaat, dat overduidelijk kwam vast te staan, dat verontreinigingen in het sol hiervoor verantwoordelijk waren. Het bleek namelijk dat, wanneer geen speciale voorzorgen getroffen werden tijdens de dialyse, polyvalente verontreinigingen uit het spoelwater in het sol belandden en daar hardnekkig werden vastgehouden ³⁷).

Door gelijktijdig de dialysetechniek te verbeteren was het spoedig mogelijk AgJ-solen te verkrijgen met minimale polyvalente verontreinigingen. Binnen de proefnauwkeurigheid klopten bij deze solen de c_H en de c_J , indien berekend volgens het punt der spontane vlokking (Fig. 13, Fig. 27).

Nu deze „stap voor stap” titratie met $AgNO_3$ boven verwachting tot reproduceerbare resultaten had geleid, werden wij vermetel en herhaalden de titratie als continue electrometrische titratie met behulp van een AgJ- en een glas-electrode. Wij waren zodoende tevens in staat om in eenzelfde hoeveelheid sol eerst de c_H door loogtitratie en vervolgens de c_J door $AgNO_3$ -titratie te bepalen.

Bij de titratie met AgNO_3 is het natuurlijk noodzakelijk, dat de p_{H} in het systeem constant blijft. Alhoewel de E_{H} bij de „stap voor stap” titratie slechts enkele mV veranderde, werden de continue titraties steeds uitgevoerd met fixatie van de p_{H} door toevoeging van HNO_3 (tenzij anders opgegeven).

In Fig. 19 stelt de lijn *a* de titratiefiguur voor bij continue AgNO_3 -titratie. Het bleek, dat deze lijn overeenstemde met de voor hetzelfde sol bepaalde figuur van een „stap voor stap” titratie.

Van dit sol werd een gedeelte gedurende 140 uur bij 100° in een afgesloten Jena-kolfje verhit. De voor dit verouderde sol gevonden lijn *b* vertoont hetzelfde algemene verloop. De buigpunten en verdere hellingsveranderingen zijn echter veel meer uitgesproken.

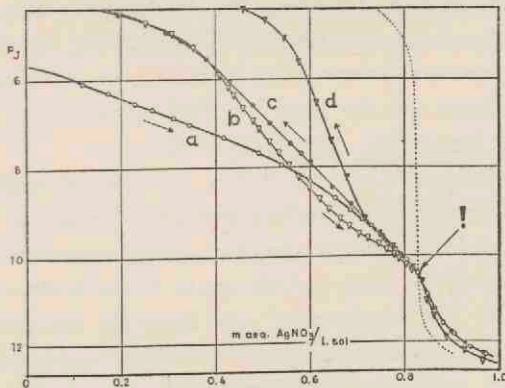


Fig. 19.

Het voordeel der continue titratie is nu vooral daarin gelegen, dat we direct na de totale vlokking bij het ladingsnulpunt kunnen terugtitreren met KJ of een ander jodide. Het actieve oppervlak van het AgJ kan in een dergelijk kort

tijdsbestek bij kamertemperatuur in een J-ionenarm milieu niet merkbaar verouderen. Zodoende kunnen we dus naast elkander het adsorptievermogen van het sol en dat van de erbij behorende suspensie opmeten. In Fig. 19 zijn de lijnen *c* en *d* de terugtitratielijnen met KJ respectievelijk voor het niet- en het wel verouderde sol.

Werden deze resultaten met een „gewoon” AgJ-sol verkregen, een herhaling met „zuivere” solen leverde slechts een eenvoudiger type titratiekrommen op, dus geen nieuwe complicaties. De terugtitratielijnen waren dan vanaf het ladingsnulpunt zwak S-vormig (Fig. 20, Fig. 21), recht (Fig. 19, lijn *c*) of zwak gebogen (Fig. 22, en verder), al naar de zuiverheidsgraad van het sol.

Voor het verkrijgen van reproduceerbare resultaten was het echter zeer noodzakelijk, de instelling der evenwichtspotential af te wachten. Bij solen geschiedt deze instelling vrij snel, namelijk in 10 min.. Bij de door AgNO_3 gevlokte solen duurde deze potentiaalinstelling echter vrij lang, dikwijls tot ongeveer 1 uur. Op zich zelf is dit niet vreemd, daar de diffusie van en naar het AgJ-oppervlak in een suspensie veel langzamer zal geschieden.

De tijdseffecten, die van Gils³¹⁾ constateerde (24 uur en langer), moeten aan andere oorzaken te wijten zijn, dan aan vertraagde instelling van het grenslaagevenwicht.

Dat van Gils deze zelfde grote tijdseffecten niet constateerde bij het toevoegen van neutrale electrolyten aan AgJ-solen, bevestigt deze veronderstelling, aangezien in verdunde solen iedere toevoeging van neutraal electrolyt gepaard moet gaan met een verandering van het J-ionenevenwicht (pag. 11).

Met behulp van de continue AgNO_3 titratiemethode werd nu allereerst het solconcentratieeffect nogmaals onderzocht. Het resultaat hiervan is in Fig. 20 in beeld gebracht. Voor verschillende solconcentraties werden titraties en terug-

titraties verricht en de resultaten op vergelijkbare schaal grafisch uitgezet.

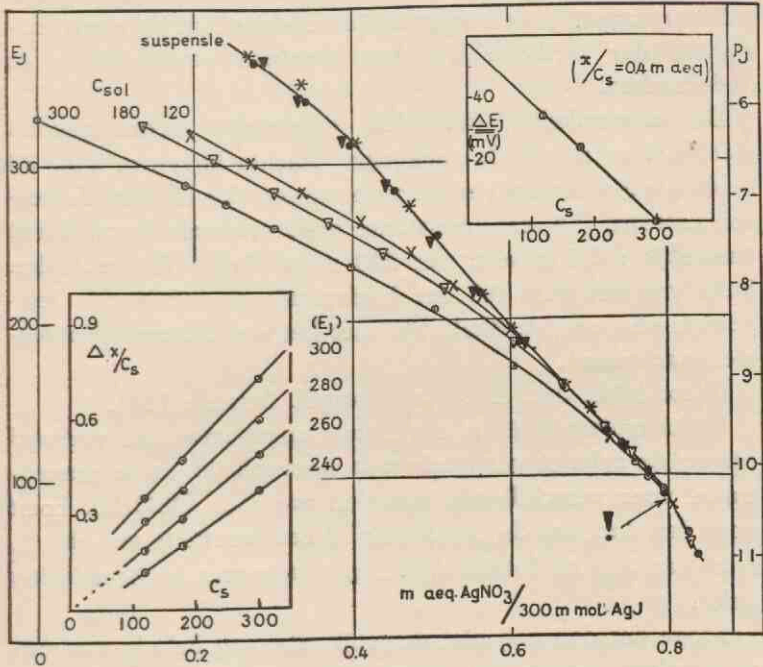


Fig. 20.

Uitgaande van 25, 15, 10 cm^3 sol van 300 mmol AgJ/l werden, alvorens te titreren respectievelijk 0, 10 en 15 cm^3 H_2O toegevoegd.

In de figuur is op de horizontale as uitgezet de hoeveelheid toegevoegd AgNO_3 in m aeq. per 300 mmol AgJ. Op de verticale as links is de E_J ten opzichte van de gebruikte glaselectrode uitgezet. De verticale as rechts geeft de hierbij behorende p_J -indeling.

De voor de suspensies gevonden terugtitratielijnen vallen samen. Een concentratieeffect is hier dus niet merkbaar.

Wat de voor de solen gevonden lijnen betreft; men ziet dat bij groter wordende verdunning de titratiefiguur geleidelijk overgaat in de suspensielijn. Helaas laat de nauwkeurigheid der methode niet toe, sterkere verdunningen te onderzoeken.

De aanvankelijk gevonden empirische wetmatigheden werden hier nogmaals nagegaan. Rechts boven in Fig. 20 hebben wij weergegeven de verandering der E_j met de solconcentratie, bij een constante geadsorbeerde hoeveelheid (namelijk : 0,4 m aeq. per 300 mmol AgJ ; 0,4 eenheden links van het punt 0,8 der horizontale as werden de snijpunten van een vertikale lijn met het stel adsorptieisothermen nagegaan).

Weer blijkt dat: $E_j : : c_s$ (vergel. formule (8)).

Links onderaan is in een figuur opgenomen het verband tussen de relatief geadsorbeerde hoeveelheid en solconcentratie, voor verschillende waarden van E_j . Duidelijk komt voor den dag, dat de „constante” β een functie is van de E_j (dus van a_j) en formule (9), dus maar zeer bij benadering geldt.

Moge het dan nog niet mogelijk zijn, met behulp van een wiskundige relatie het solconcentratieeffect te elimineren, experimenteel is een extrapolatie naar een solconcentratie = nul mogelijk, door in plaats van het sol de bij dit sol behorende suspensie te onderzoeken.

Wij komen dus tot de conclusie, dat als eerste benadering de door Lange opgestelde formule voor het adsorptieproces der potentiaalbepalende ionen juist is, mits toegepast op suspensies of uiterst verdunde solen.

$$\Delta x/c_s = \alpha \log a_j + \gamma \quad (10)$$

Voor geconcentreerde solen komt hier nog een solconcentratie-term bij. De aldus gemodificeerde formule (9) is dan echter alleen geldig als eerste benadering over een kort E_j -gebied.

Een extrapolatie naar het ladingsnulpunt, zoals Verwey uitvoerde ⁶⁾ is dus zeker niet geoorloofd. Het ladingsnulpunt zou bij een te hoge a_j gevonden worden. Dat Verwey toch tot een redelijke waarde voor de ligging van dit punt komt, vindt vermoedelijk zijn oorzaak in de aanwezigheid van polyvalente ionen bij de door hem gebruikte solen. Bij aanwezigheid van polyvalente verontreinigingen treedt (Fig. 19, lijn *b*) een dusdanige vervorming der isotherm op, dat bij extrapolatie voor de ligging van het ladingsnulpunt een te lage a_j wordt gevonden.

Bij electrometrische metingen in geconcentreerde colloïde systemen zal men dus uiterst voorzichtig te werk moeten gaan. Gezien het solconcentratie-effect, veroorzaakt door het amiconische gedeelte van het sol, zal het tijdens de metingen optreden van vlokking vermeden moeten worden. (Het contact met de, voor opheffing der diffusiepotentiaal noodzakelijke tussenvloeistof, dient men te voorkomen of tot een minimum te beperken!) Gezien de invloed van minimale hoeveelheden polyvalente ionen zal, behalve voor zover het de solzuiveringstechniek betreft, ook aandacht moeten worden besteed aan het insluipen van deze verontreinigingen tijdens de metingen.

C. De invloed van de valentie en chemische aard der tegenionen op het adsorptievermogen van AgJ voor J -ionen.

Eenmaal op de hoogte van de grootte van het solconcentratie-effect en de wijze van elimineren, door namelijk het AgJ in suspensievorm te onderzoeken, konden wij de volgende stap ondernemen.

Wij onderzochten de invloed van het tegenion door de J-ionenadsorptieisothermen, op te meten bij toevoeging van verschillende jodiden aan AgJ-suspensies.

Wel zullen we straks zien, dat bij het werken met AgJ-suspensies soms solvorming, reptisatie, optreedt. Deze reptisatie-solen hebben echter een zeer gering amiconengehalte, zodat we voor een plotseling optredend solconcentratieeffect toch niet bevreesd behoeven te zijn.

Wij gingen als volgt te werk:

10 cm³ geconcentreerd AgJ-sol (200 mmol AgJ/l) werden met AgNO₃ (1 m aeq./l) onder zeer snel omroeren gevlokt. Na de instelling der evenwichtspotential, werd aan het ontladen AgJ een jodide (10 m aeq./l) toegevoegd en de potential verandering opgemeten. De gehele bewerking geschiedde in een titratiecel.

Om zeker te zijn, dat tegenionen-omwisselingsprocessen geen fouten bij de interpretatie der gevonden adsorptieisothermen *) zouden veroorzaken, werden de adsorptieisothermen voor 1—1 jodiden bij verschillende p_H's opgemeten. Aanvankelijk werd het sol met AgOH ontladen en daarna zoveel HNO₃ toegevoegd, tot de gewenste p_H was bereikt. Aangezien echter de resultaten met AgOH niet zeer reproduceerbaar waren, gingen wij toen over tot een ontladen met AgNO₃ en een p_H-instelling met NaOH of HNO₃.

Onverschillig welke p_H (gevarieerd tussen 5,6 en 2,6) werd steeds eenzelfde adsorptieisotherm gevonden. Eventueel optredende ionenomwisseling heeft dus blijkbaar geen invloed op de vorm der adsorptieisothermen.

Bij de toevoeging van 2-1 jodiden (in het algemeen bij n-1 jodiden) zal, gezien de hardnekkigheid, waarmede polyvalente ionen in de grenslaag worden vastgehouden ³⁷⁾ bij een p_H = 4 geen omwisseling van betekenis op kunnen tre-

*) Voor de fixatie der glaselectrode-potential moest immers in het systeem een zekere hoeveelheid H-ionen aanwezig zijn. (Zie pag. 37).

den, zodat bij het opmeten der adsorptieisothermen de glas-electrodepotential behoorlijk gefixeerd kan worden, zonder dat men bevreesd behoeft te zijn voor ionenomschikking.

In Fig. 21 is het resultaat weergegeven. Hierin is uitgezet de J-ionenpotential tegen het aantal toegevoegde cm^3 jodide. Met uitzondering van PbJ_2 werden steeds 10 milliaequivalente oplossingen toegevoegd. Van het PbJ_2 werd een verzadigde oplossing gebruikt en de X-as terwille van de overzichtelijkheid overeenkomstig ingekort.

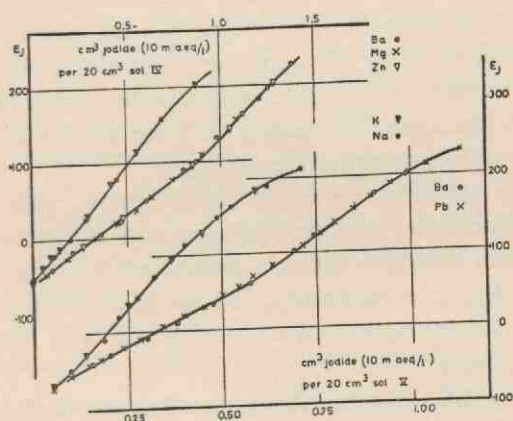


Fig. 21.

Zeer duidelijk komt voor den dag, dat de lijnen voor Jodiden van eenzelfde valentietype keurig samenvallen. Zoals gezegd, voor de isothermen der 1-1 jodiden, waarbij bij kleine p_{H} en dicht bij het ladingsnulpunt een sterke ionenomschikking verwacht mag worden, heeft deze omschikking geen invloed. Wij mogen dus besluiten, dat voor Na, K en H-ionen als tegenion, hetzelfde type adsorptieisotherm geldt.

Bij de voor 2-1 jodiden gevonden lijnen is het opvallend, dat noch de ionenstraal, noch de chemische aard van het tegenion enige merkbare invloed doen gelden. Niettegen-

staande de grote verschillen in ionenstraal tussen Mg, Zn en Ba en de daarmee gepaard gaande verschillende hydratatie-eigingen, vallen de adsorptieisothermen geheel samen. Even opmerkelijk is het dat, ofschoon de oplosbaarheid van BaJ_2 $3000 \times$ zo groot is als die van PbJ_2 , ook de voor deze twee zouten gevonden adsorptieisothermen samenvallen.

Spelen dus de chemische aard en de straal der tegenionen geen merkbare rol, de valentie van het tegenion doet dit zeer zeker wel.

Het is ons, nu wij aan hetzelfde object de isothermen voor 1-1 en 2-1 jodiden hebben bepaald, ook geheel duidelijk, waarom aanvankelijk bij gewone solen S-vormige isothermen op moesten treden. De polyvalente verontreinigingen doen lijnen ontstaan, die tussen de voor 1-1 en 2-1 jodiden verkregen adsorptieisothermen inliggen.

Wanneer wij Fig. 19 en 20 goed bezien, blijkt dadelijk dat de polyvalente verontreinigingen een sterke invloed op het adsorptievermogen moeten uitoefenen (speciaal bij verouderde solen en suspensies!). Zowel de sol- als de suspensie-lijnen worden door de aanwezigheid van polyvalente ionen beïnvloed.

Aangezien bij het verouderen van het sol de hoeveelheid polyvalente verontreiniging **relatief** zal toenemen, zal bij de verouderde solen en suspensies het S-vormig karakter der adsorptieisothermen nog sterker uitgesproken moeten zijn. (Fig. 19).

Ook de vorm der hier in Fig. 21 weergegeven terugtitratie-lijnen voor 1-1 jodiden berust op nog aanwezige verontreiniging van het standaard-sol. Door electrometrische titratie met NaOH en met $AgNO_3$ vonden wij dat dit standaard-sol nog 6-8 % verontreiniging bevatte. (Het percentage der tegenionen, dat door polyvalente ionen is vervangen.)

Later waren wij in staat deze verontreinigingen te redu-

ceren tot beneden 2 %. De met deze zuivere solen verkregen adsorptieisothermen voor 1-1 jodiden waren zwak gebogen (holle zijde naar de X-as, vergelijk Fig. 27).

Het behoeft dan ook in het geheel geen verwondering te wekken, dat andere minder „eenvoudig” gedefinieerde systemen als het AgJ nog moeilijker interpreteerbare adsorptieisothermen voor potentiaalbepalende ionen geven.

De door K e l l e r m a n n en L a n g e ¹⁶⁾ gegeven samenvatting van de onderzoeken over dergelijke adsorpties, laat dit overduidelijk zien.

Zoals wij zoeven opmerkten, vertoont de suspensielijn bij sterk verontreinigde solen een S-vormig verloop, bij zeer zuivere solen een gebogen verloop vanaf het ladingsnulpunt. Bij nog niet ideaal zuivere solen (Fig. 19) vonden wij een lineair verloop, zoals dit ook door L a n g e en B e r g e r ⁴⁾ en eveneens door K o l t h o f f en L i n g a n e ⁷⁾ bij AgJ-suspensies was gevonden. (Deze laatste onderzoekers constateerden bij hogere J-ionenactiviteit een afwijking van het lineaire verloop.)

Minimale polyvalente verontreinigingen blijken het adsorptieproces dus reeds vrij sterk te beïnvloeden.

De sterkere adsorptie bij de tweewaardige tegenionen geconstateerd, zou nu op drieërlei wijze geïnterpreteerd kunnen worden.

- 1) Naast een ionogene adsorptie op de actieve plaatsen, waarbij een dubbellaag wordt opgebouwd, zou een moleculaire adsorptie op de kristalvlakken kunnen plaats vinden.
- 2) Al het jodide wordt ionogeen geadsorbeerd. De Sternlaag is bij een uit „polyvalente” jodiden opgebouwde dubbellaag sterker ontwikkeld.
- 3) Al het jodide wordt ionogeen geadsorbeerd. Het moleculair condensator gedeelte is bij een grenslaag, opgebouwd door polyvalente jodiden, sterker ontwik-

keld of anders gezegd: bij aanwezigheid van polyvalente tegenionen worden deze in sterkere mate in de tussenruimten" geaccumuleerd.

Het samenvallen der adsorptieisothermen voor BaJ_2 en PbJ_2 is echter alleen te begrijpen volgens interpretatie 3).

Het S-vormig verloop der 2-1 jodide-lijnen zou dus volgens 3) betekenen dat bij hogere ladingsdichtheid de diffuse laag zich sterker gaat ontwikkelen. Dit is op zich zelf in het geheel niet vreemd, aangezien bij hogere ladingsdichtheid de beschikbare tussenruimte per wandlading ion kleiner wordt.

Hiermee is tevens in overeenstemming een verschijnsel, dat wij bij al deze „titraties" constateerden. Na toevoeging van de jodiden bleek in alle gevallen een groot gedeelte van het AgJ in solvorm te zijn overgegaan. Wij onderzochten deze uit de dood herrezen AgJ -solen met behulp van een ultramicroscop. Het ultramicroscopische beeld was merkwaardig gelijkmatig. Een Tyndall-lichtkegel was nauwelijks zichtbaar, terwijl deze solen overigens een grof-monodispers uiterlijk vertoonden. In overeenstemming met dit ultramicroscopische beeld vertoonden deze solen ook een grote bezinkingssnelheid. Niettegenstaande dat, waren ze echter maanden lang stabiel. De bovenstaande vloeistof bij een bezonken sol tyndalliseerde slechts zeer zwak in tegenstelling met de bovenstaande vloeistof van een gecentrifugeerd normaal sol.

Het lijkt ons niet uitgesloten, dat deze scherp gedefinieerde amicronvrije reptisatiesolen, zoals $(AgJ)JNa$, $(AgJ)JK$, $(AgJ)JBa/2$, $(AgJ)JPb/2$, $(AgJ)JMg/2$, $(AgJ)JZn/2$, als proefobjecten bij het bestuderen van elektrokinetische problemen of van stabiliteitsvraagstukken van enige betekenis kunnen zijn. Een solconcentratieeffect is door het ontbreken der amicronen niet te verwachten, al zou dit even gecontroleerd kunnen worden.

D. De invloed van neutrale electrolyten op het adsorptievermogen van AgJ voor J-ionen. Het bepalen der ξ -potentiaal.

Om nu na te gaan of inderdaad de op pag. 46 gegeven interpretatie der in Fig. 21 afgebeelde adsorptieisothermen de juiste was, gingen wij als volgt te werk. Wanneer het verschil der adsorptieisothermen voor 1-1 en 2-1 jodiden veroorzaakt wordt door een in het 2de geval optredende sterkere ophoping der tegenionen in de tussenruimten, zo zal een voor 1-1 jodide gevonden lijn door toevoeging van neutraal electrolyt over moeten gaan in een van het type der voor 2-1 jodiden gevonden lijnen. Door een neutraal electrolyt wordt immers het diffuse grenslaagdeelte opgeheven, zodat tenslotte alle tegenionen zich in de „tussenruimten” moeten bevinden. De hiervoor benodigde hoeveelheid electrolyt zal worden bepaald door de valentie van het aan de wandlading tegengesteld geladen ion.

Alvorens wij overgaan tot een verslag der verrichte proeven, willen wij een enkele opmerking maken over de correcties, nodig doordat de electrodepotentiaal of wel de J-ionenactiviteit in de intermicellaire vloeistof door de neutrale zouten worden beïnvloed.

De eindwaarden der potentiaal werden steeds gecorrigeerd door de E.M.K. verandering op te meten in een AgJ-vrij systeem van dezelfde p_H en p_J bij toevoeging van de betreffende hoeveelheid neutraal zout. Deze correcties bedroegen 5-10 mV. Dichtbij het ladingsnulpunt echter bleek de electrodepotentiaal veel gevoeliger te zijn voor neutrale zouten en zouden correcties van 30-40 mV noodzakelijk zijn. Het is om deze reden, dat wij de dichtbij het ladingsnulpunt verrichte metingen hier niet opnemen, als zijnde te weinig betrouwbaar.

Voor het door ons beoogde doel is trouwens het al of

niet werken dichtbij het ladingsnulpunt niet van essentiële betekenis.

Proef Ia $(AgJ)Na + Th(NO_3)_4$

10 cm³ geconcentreerd sol werden met AgNO₃ (1 m aeq./l) in een titratiecel onder snel omroeren gevlokt. Vervolgens werd 5 cm³ HNO₃ (20 m aeq./l) toegevoegd ter fixatie van de glaselectrode-potentiaal. Na oplading met NaJ (10 m aeq./l, waarbij de in Fig. 22 weergegeven potentiaalverandering werd waargenomen, volgde toevoeging van Th(NO₃)₄ (20 m aeq./l). De hierbij optredende potentiaalverlaging, aequivalent met de verandering der ξ -potentiaal, is in Fig. 23 weergegeven.

Proef Ib $(AgJ)Ba/2 + Ba(NO_3)_2$

10 cm³ sol, gevlokt met AgNO₃ en gefixeerd met HNO₃, werden ditmaal met BaJ₂ (10 m aeq./l opgeladen. Hierna werd Ba(NO₃)₂ (20 m aeq./l) toegevoegd. De potentiaalverandering bij het opladen is in Fig. 22, die, behorende bij de neutraal zout toevoeging in Fig. 24, weergegeven.

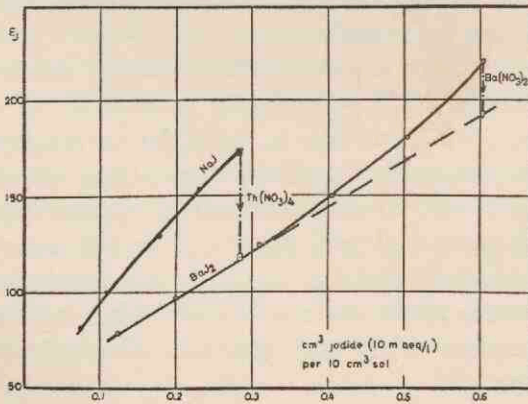


Fig. 22.

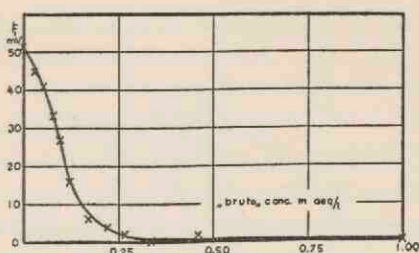


Fig. 23.

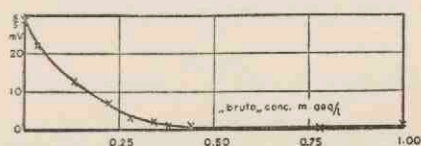


Fig. 24.

Het blijkt, dat onverschillig met welk jodide ook opgeladen wordt, bij aanwezigheid van overmaat neutraal zout de punten der adsorptie isotherm op hetzij het rechte begin-gedeelte, hetzij het naar hogere E_J geëxtrapolerde rechte gedeelte, der 2-1 adsorptieisotherm terecht komen.

Proef IIa $(AgJ)Na + NaNO_3$

10 cm³ sol, gevlokt met $AgNO_3$ en gefixeerd met HNO_3 , werden met NaJ (10 m aeq./l) opgeladen. Voor de potentiaalverandering zie Fig. 25. Hierna werd de door $NaNO_3$ (1000 m aeq./l) veroorzaakte E_J -verandering opgemeten (Fig. 26).

Proef IIb $(AgJ)Na + Ba(NO_3)_2$

Tot en met het opladen precies als bij IIa. Inplaats van het $NaNO_3$ werd nu $Ba(NO_3)_2$ (20 m aeq./l) toegevoegd (Fig. 25, 26).

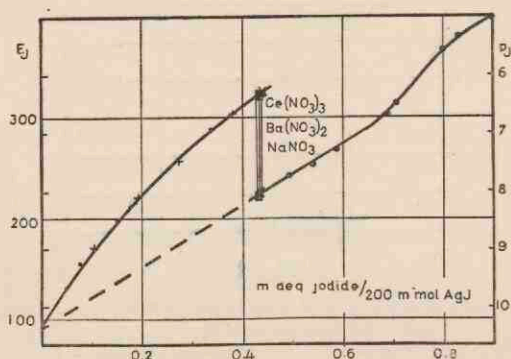
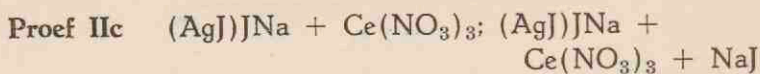


Fig. 25.



Tot en met het opladen als bij IIa en IIb. Ditmaal werd met $Ce(NO_3)_3$ de potential verlaagd (30 m aeq./l).

Na het bereiken van een eindwaarde, werd verder opgeladen met NaJ (10 m aeq./l).

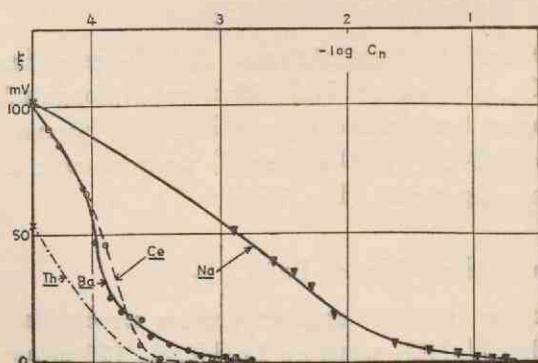


Fig. 26.

Weer blijkt dat het geheel onverschillig is, welk tegenion aanwezig is, indien een overmaat neutraal zout is toegevoegd. Het J-ion wordt geadsorbeerd volgens een vast bepaalde isotherm (Fig. 25).

Fig. 26 demonstreert duidelijk de invloed der ionvalentie op de voor het bereiken der eindwaarde noodzakelijke hoeveelheid neutraal zout. In deze figuur hebben wij tevens de bij proef Ia verkregen Th-lijn opgenomen.

Het uitblijven van „omladingsverschijnselen” alsook het door elkander lopen der Ba- en Ce-lijnen is merkwaardig. Wij zullen hierop in het volgende hoofdstuk terugkomen.

Proef II d $(AgJ)AgNO_3 + NaJ + Ce(NO_3)_3 + AgNO_3$

Na de totale vlokking van het sol met $AgNO_3$ werd opgeladen met $AgNO_3$ en vervolgens zoveel NaJ (10 m aeq./l) toegevoegd, totdat weer een grenslaagtoestand $(AgJ)Na$ was bereikt. Daarna werd $Ce(NO_3)_3$ toegevoegd om tenslotte na het bereiken der eindwaarde met $AgNO_3$ (10 m aeq./l) het adsorptievermogen te bepalen (Fig. 27).

Diende deze proef eenerzijds als een contrôle der voorafgaande, anderzijds interesseerde het ons te weten of het adsorptievermogen aan beide zijden van het ladingsnulpunt hetzelfde zou zijn. Door Lange en Berger ⁴⁾ alsook door Kolthoff en Lingane ⁷⁾ was namelijk een aan weerszijden verschillend adsorptievermogen geconstateerd.

Inderdaad blijkt dat het adsorptievermogen na toevoeging van $Ce(NO_3)_3$ hetzelfde is of wij ons naar het ladingsnulpunt toe of wel er van af bewegen (IIc). In overeenstemming met hetgeen genoemde onderzoekers hadden waargenomen, blijkt het adsorptievermogen aan de „zilverkant” van het ladingsnulpunt kleiner te zijn dan aan de „jodiumkant” (Fig. 27).

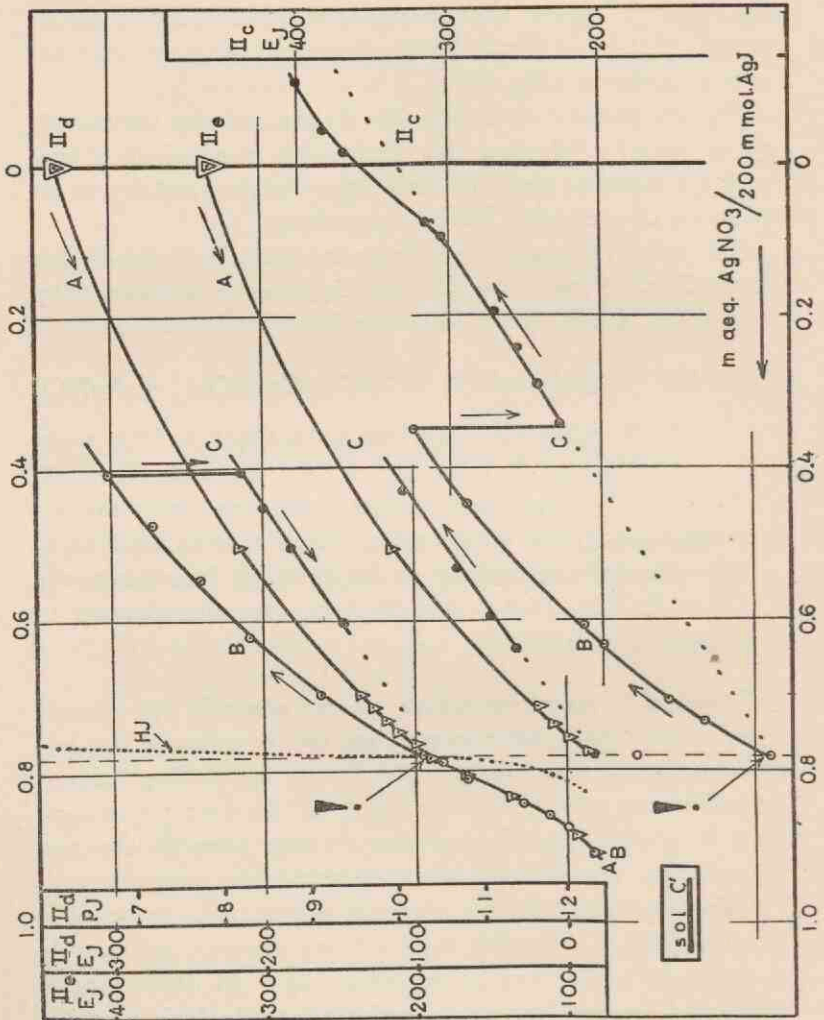


Fig. 27.

(Toelichting bij Figuur 27).

Op de verticale assen, behorende bij de proeven IIc en IIe, is alleen de potentiaal der J-ionen in mV uitgezet (E_J). De opgegeven E_J is betrokken ten opzichte van een glaselectrode. Voor de bij proef II_d behorende verticale as zijn tevens de J-ionen exponenten aangegeven, aangezien bij de discussie hier de J-ionen activiteit wel een rol speelt.

Op de horizontale as is uitgezet het aantal $\text{cm}^3 \text{AgNO}_3$ (1 m aeq./l) toegevoegd per cm^2 sol. (= m aeq. $\text{AgNO}_3/200$ mmol AgJ).

Rechts bovenaan is het punt weergegeven, waar met de AgNO_3 -titratie werd begonnen. De E_J verandert volgens de lijn A. In de figuur is tevens aangegeven, bij welk punt spontane vlokking van het gehele systeem plaats vindt. Bij proef II_d (bovenste stel lijnen) werd aan de AgJ-suspensie, die zich bij de vlokking had gevormd, nog meer AgNO_3 toegevoegd. Vervolgens werd teruggetitreerd met NaJ, waarbij de E_J , na het passeren van het ladingsnulpunt, volgens de lijn B veranderde. Aan het eind van de NaJ-titratie werd $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ toegevoegd, waarbij de E_J daalde tot aan lijn C. Bij de nu herhaalde AgNO_3 toevoeging werd een E_J -verandering volgens lijn C waargenomen.

Op eenzelfde wijze moeten de in deze figuur weergegeven resultaten van de proeven II_c en II_e worden gelezen. Bij het weergeven van de resultaten van proef II_c werd met het oog op de overzichtelijkheid de lijn A niet in de figuur opgenomen.

Dat de titratie van een sol met AgNO_3 goed reproduceerbaar is, blijkt uit het tweetal lijnen A. Evenzo blijkt uit het tweetal lijnen B de reproduceerbaarheid der terugtitratie met NaJ.

Uit het overeenstemmen der hellingen van de lijnen C (behoudens bij proef II_c het bovenste gedeelte) kunnen wij besluiten, dat voor een grenslaag met opgeheven diffuus gedeelte eenzelfde adsorptievermogen wordt gevonden, onverschillig wat voor tegenionen zich ook in de grenslaag bevinden.

$$\text{Blijkbaar geldt hier: } x/c_s = \alpha \log a_J + \gamma_0 \quad (11)$$

Hierin betekent γ_0 een constante, gelijk aan de waarde voor $-\alpha \log a_J$ in het ladingsnulpunt.

(Voor het sol C' berekenden wij voor $\alpha = 0,85$ micro aeq. J/mmol AgJ;

$$p_{J_0} = -\log a_{J_0} = 10,39; \gamma_0 = 11,8 \text{ micro aeq. J/mmol AgJ.})$$

Met behulp van de bij proef II_d tevens opgenomen nullijn (titratie van een HJ-oplossing van dezelfde concentratie als in het sol heerst) is het mogelijk om te berekenen de verhouding der adsorptievermogens aan weerszijden van het ladingsnulpunt.

Het blijkt, dat evenals dit door Kolthoff en Lingane was gevonden:

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta x/c_s}{\partial \log a_J} \right) \text{ Ag-kant (1-1 electrolyt)}}{\left(\frac{\partial \Delta x/c_s}{\partial \log a_J} \right) \text{ J-kant (1-1 electrolyt)}} = \frac{2}{3}$$

Proef IIe $(\text{AgJ}) + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaJ}$

Na totale vlokking van het sol met AgNO_3 en fixatie der p_{H} werd $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ toegevoegd. Zoals op pag. 47 reeds werd opgemerkt, is hier de correctie voor de electrodepotentiaal vrij groot, zodat wij geen grote waarde konden hechten aan de beginpunten der bij toevoeging van NaJ (10 m aeq./l) opgemeten E_1 -verandering.

In Fig. 27 zijn de resultaten van de proeven IIc, IId en IIe samen opgenomen. Tevens is de potentiaalverandering bij toevoeging van AgNO_3 (1 m aeq./l) aan het sol in beeld gebracht. Deze figuur dient dus hoofdzakelijk ter consolidatie van ingenomen stellingen, dus enerzijds ter demonstratie van de reproduceerbaarheid van de sol-titratie-methode zelf, anderzijds ter verdere bevestiging van de op pag. 45 sub 3 gegeven interpretatie van de adsorptieisothermen voor 1-1 en 2-1 jodiden (d.w.z. bevestiging van de in hoofdstuk I voorgestelde constitutie der grenslaag bij AgJ).

Proef III $(\text{AgJ})\text{JH}(\text{sol}) + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Aan 10 cm³ sol werd $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (30 m aeq./l) toegevoegd en de verandering der E_1 opgemeten. Hoewel aan het eind van dit overzicht der proefresultaten vermeld, werd deze proef reeds aan het begin der onderzoekingen verricht ter oriëntatie of er iets van een neutraalzout-invloed langs electrometrische weg geconstateerd zou kunnen worden. Destijds toen wij nog niet op de hoogte waren van het solconcentratieeffect, was het ons dan ook niet mogelijk het verkregen resultaat te interpreteren.

Nu wij dit kennen is het in Fig. 28 weergegeven resultaat als volgt te begrijpen. Bij toevoeging van $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ aan

een sol zal de E_j dalen door de verandering der ξ -potentiaal. Zodra echter vlokking begint op te treden en dus de amicronen uit het sol verdwijnen, zal het solconcentratieeffect ophouden te bestaan en dientengevolge de E_j stijgen.

Tot slot nog een enkele opmerking. Alle proeven Ia—Ile werden met hetzelfde zuivere AgJ-sol (C') uitgevoerd, terwille van de onderlinge vergelijkbaarheid der resultaten. Dat de adsorptieisothermen in Fig. 22 en 25 afgebeeld, niet quantitatief overeenstemmen, behoeft echter geen verwondering te wekken. Tussen de hier onder I en II aangeduide proevenseries lag een tussenuimte van circa anderhalve maand. Gedurende deze tijd is het sol, (verg. Verwey en Kruyt ⁶) verouderd en dientengevolge het adsorptievermogen achteruit gegaan. De proevenseries IIabc en IIcde verliepen ieder binnen een week.

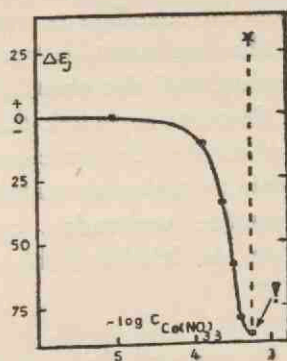


Fig. 28.

HOOFDSTUK IV.

NADERE BESCHOUWING DER VERKREGEN RESULTATEN.

A. Grenslaagstructuur.

De in het voorafgaande hoofdstuk beschreven experimentele resultaten zullen wij niet in chronologische volgorde kunnen bespreken, aangezien wij ons eerst een duidelijke voorstelling moeten maken van de grenslaagstructuur, waarmee de in het laatste gedeelte van dat hoofdstuk beschreven onderzoekingen verband houden, alvorens wij een poging kunnen ondernemen het aan het begin van ons onderzoek geconstateerde solconcentratieeffect te verklaren.

In hoofdstuk I hebben wij naast de voorstellingswijze volgens Stern een ander beeld der grenslaag ontwikkeld, dat rekening houdt met de grote capaciteit der grenslaag (moleculaire condensator) en met de grote activiteit der tegenionen. In dit hoofdstuk werden de karakteristieke, aan de nieuwe voorstellingswijze verbonden, consequenties opgesteld. Deze vormden de leiddraad bij het experimentele werk.

Vatten wij in dit verband de experimentele resultaten samen, zo zien wij:

- 1) Duidelijk komt voor den dag, dat noch de chemische natuur, noch de straal der tegenionen een merkbare invloed uitoefenen op het adsorptievermogen van het AgJ.
- 2) Wel blijkt, dat de valentie der tegenionen een zeer duidelijk merkbare invloed uitoefent.

- 3) Bij hogere wandladingsdichtheid en aanwezigheid van polyvalente tegenionen blijkt, dat het adsorptievermogen afneemt.
- 4) Bij een grenslaag met volledig opgeheven diffuus gedeelte vinden wij een adsorptievermogen, dat tot op een grote afstand van het ladingsnulpunt constant is en onafhankelijk van de valentie of verdere aard der tegenionen.
- 5) Ook bij een grenslaag met volledig opgeheven diffuus gedeelte, vinden wij bij zeer hoge wandladingsdichtheid een afname van het adsorptievermogen.

Het adsorptievermogen is echter een directe maatstaf voor de capaciteit der als condensator beschouwde grenslaag. Deze capaciteit biedt nu de mogelijkheid, om na te gaan in hoeverre de twee gedeelten der grenslaag, de moleculaire condensator en de diffuse laag, zich hebben ontwikkeld.

Het blijkt dus, dat noch de chemische aard, noch de straal der tegenionen, echter wel hun valentie, de verdeling der tegenionen over moleculaire condensator en diffuse laag bepalen (vergelijk: punten 3 en 4 pag. 9).

Dat bij hogere ladingsdichtheid het adsorptievermogen afneemt, is in overeenstemming met het op pag. 9 genoemde punt 5.

In verband met het op pag. 9 genoemde punt 1 hebben wij ter controle de c_H en a_H in een zuiver AgJ-sol opgemeten (zie ook Fig. 13) en hebben hiervoor gevonden respectievelijk $7,85 \times 10^{-4}$ aeq./l en $4,95 \times 10^{-4}$ aeq./l. De activiteitscoëfficiënt bedraagt dus 0,63. Verwey en Kruyt⁶⁾ vonden destijds 0,90, een waarde, die wij ook vonden bij de aanvankelijk door ons gebruikte „gewone” solen. Gillis

en Eeckhout²³⁾ geven een waarde $f = 0,75$ voor de door hen gebruikte solen.

In ieder geval blijkt, dat ook voor zuivere solen het overgrote gedeelte der tegenionen electrometrisch actief is. Aan het eind van dit hoofdstuk zullen wij hier nog even op terugkomen.

Op grond van deze feiten mogen wij dus concluderen, dat de in hoofdstuk I ontwikkelde grenslaag-voorstellingswijze zeer aan waarschijnlijkheid heeft gewonnen.

B. ξ -potentiaal.

In het laatste gedeelte van hoofdstuk I hebben wij het een en ander meegedeeld over een „electrostatistische” methode van bepalen der ξ -potentiaal, of potentiaal der diffuse laag.

Wanneer wij nu onze grafische voorstellingen van de adsorptieprocessen der 1-1 en 2-1 jodiden eens in verband met deze kwestie beschouwen, zo zien wij, dat uit deze figuren de verandering der ξ -potentiaal bij toenemende wandladingsdichtheid, of wat op hetzelfde neerkomt bij toenemende E_1 , op eenvoudige wijze afgeleid kan worden.

Wij zullen dit aan de hand van Fig. 29 nader toelichten. De totale potentiaalsprong (het ionogene gedeelte der grenslaag betreffende) wordt bepaald door het verschil der J-ionenpotentiaal tussen ladingsnulpunt en werkpunt. Deze ε -potentiaal is immers thermodynamisch bepaald doordat: $\varepsilon = \Delta \varphi - i\chi_{II} =$ het verschil tussen Galvani-potentiaal en Lange-potentiaal. (Zie hoofdstuk I pag. 3.)

Bij een op het AgJ geadsorbeerde hoeveelheid x J-ionen, stelt dus de afstand AD in mV de grootte der ε -potentiaal voor bij aanwezigheid van 1-waardige tegenionen, AC die bij aanwezigheid van 2-waardige tegenionen.

Indien bij eenzelfde geadsorbeerde hoeveelheid x het diffuse grenslaaggedeelte ontbreekt, zal de ε -potentiaal gelijk

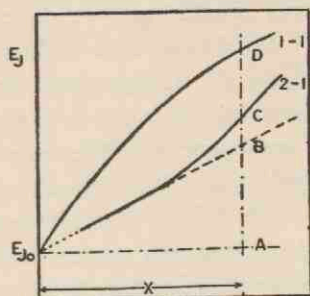


Fig. 29.

zijn aan het stuk AB. Aangezien nu het voor neutrale electrolyten gevoelige gedeelte der ϵ -potentiaal gelijk is aan de ξ -potentiaal, stellen dus blijkbaar de stukken DB en CB de bij een geadsorbeerde hoeveelheid x behorende ξ -potentialen voor, respectievelijk bij aanwezigheid van 1- en van 2-waardige tegenionen.

Op grond van deze overweging is in Fig. 30 weergegeven het functionele verband tussen ξ - en E_j , bij 1-waardige tegenionen, afgeleid uit Fig. 27. *)

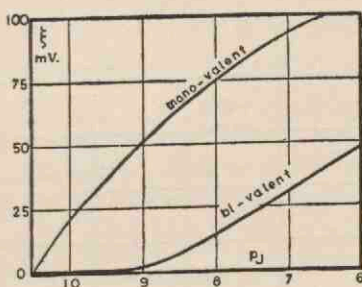


Fig. 30.

*) De voor 2-waardige tegenionen weergegeven lijn werd afgeleid uit een hier niet opgenomen adsorptieisotherm voor 2-iodide, eveneens met sol C' bepaald (van hetzelfde type als de 2-1 adsorptieisotherm in Fig. 21).

De ξ -potentiaal als functie van de concentratie aan neutraal electrolyt bij constante wandladingsdichtheid, werd reeds in Fig. 26 afgebeeld. Opmerkelijk is het dat van een omlading, zoals deze bij de verwante elektrokinetische of ζ -potentiaal wordt waargenomen, hier niets te zien is. Aangezien het niet uitgesloten geacht moet worden, dat hydrolysekwestie bij ionen als Th en Ce (en dientengevolge positieve oxydsolen) hier een rol spelen, hebben wij getracht omtrent deze hydrolyse enige nadere informatie te verkrijgen.

Door middel van een electrometrische titratie met NaOH van $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in HJ (zelfde conditiën als bij onze AgJ-solen en suspensies) waren wij in staat om te bevestigen, dat inderdaad zelfs in een behoorlijk zuur milieu het $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ hydrolyseerde (Fig. 31). Met de aanwezigheid van Th oxydsolen moet dus wel degeijlk rekening gehouden worden. Deze zullen, zodra koppeling met AgJ-deeltjes plaats vindt, het elektrokinetische gedrag dezer deeltjes zeer sterk kunnen beïnvloeden; bij onze statische

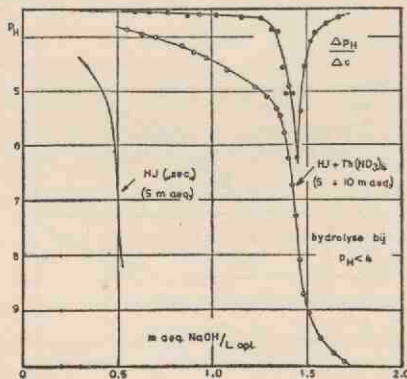


Fig. 31.

potentiaalbepalingen zal deze invloed alleen tot uiting komen in een verhoogd verbruik van het betreffende neutraal zout voor een zekere potentiaalverlaging. Het elkander door-

snijden der Ba- en Ce-lijnen in Fig. 26 zou dus door een hydrolyse van $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ veroorzaakt kunnen worden. Men zou toch immers verwachten, dat de Ce-lijn steeds links van de Ba-lijn zou lopen.

De tijd ontbrak om deze interessante kwestie, waarover het laatste woord ook in verband met het ionenantagonisme nog zeker niet is gezegd, meer grondig te bestuderen. Bovendien stond deze kwestie slechts zijdelings in verband met hetgeen wij beoogden te onderzoeken. (Vergel. Haemers en Bosch ⁴¹); Gillis en Eeckhout ²³).

Aan het eind van deze paragraaf gekomen zijnde, is het wel gewenst, hier even te wijzen op een publicatie van Fodiman en Kargin ⁴²), die ons na het beëindigen van ons onderzoek in handen kwam.

Zij gingen na de verandering der potentiaal van een electrode, bedekt met dezelfde materie, als waaruit de colloïde deeltjes zijn opgebouwd, bij toevoeging van een neutraal electrolyt aan een sol. Naar hun mening bepaalden zij hier ϵ -potentiaalveranderingen.

Alhoewel er geen zekerheid bestaat, dat de door hen gebruikte „sublimatie“- en „smelt“-electroden dezelfde oppervlaktestructuur bezaten als de colloïde deeltjes, waren het feitelijk ξ -potentialen, die zij bepaalden.

Het lijkt ons echter niet uitgesloten, dat met behulp van „colloid“-electroden bij de door hen onderzochte solen (en tevens bij andere solen, die tot nu toe niet voor een electrometrische analyse in aanmerking konden komen) beter interpreteerbare resultaten verkregen kunnen worden. Voor een juiste interpretatie is het echter gewenst, dat tijdens de metingen geen vlokking optreedt (solconcentratie-effect) en dat ook met voldoende geconcentreerde solen wordt gewerkt (vergel. pag. 12).

C. χ -potentiaal (structuurschema der grenslaag).

Een kwestie, die wij tot nu toe hardnekkig buiten beschouwing hebben gelaten, is het optreden der ${}_I\chi_{II}$ -potentialen.

Wij konden dit doen, aangezien deze constante term der thermodynamische potentiaalsprong $\Delta\varphi$ (Galvani-potentiaal) bij geen van onze beschouwingen tot een andere interpretatie aanleiding zou geven.

Er is echter een experimenteel feit, namelijk het door ons bevestigde, door Kolthoff en Lingane ⁷⁾ gevonden, verschillend adsorptievermogen van het AgJ aan weerszijden van het ladingsnulpunt, dat het o.i. noodzakelijk maakt deze ${}_I\chi_{II}$ -potentialen aan een nadere theoretische analyse te onderwerpen.

Zoals in hoofdstuk I werd betoogd, zou het zeer goed denkbaar zijn, dat de AgJ-dipolen der grenslaag niet alleen door het aantal J-ionen (of Ag-ionen) der oplossing worden georiënteerd, maar tevens door de moleculen van het oplosmiddel. Wij zullen ons niet inlaten met „energetische” speculaties over de wijze van oriëntatie. Voorlopig nemen wij aan dat een voorkeursoriëntatie in de ene richting in verband met hydratatie-, ionisatie- en roosterenergie even gemotiveerd is, als een oriëntatie in de andere richting.

De gevolgtrekkingen, die uit beide mogelijkheden voortvloeien, kunnen wij dan vergelijken enerzijds met experimentele gegevens, anderzijds met conclusies, waartoe Verwey ²²⁾ kwam op grond van thermodynamische berekeningen. Aldus te werk gaande, zullen wij waarschijnlijk een objectieve keuze kunnen doen tussen de beide oriëntatiemogelijkheden.

Hiertoe zullen wij eerst trachten na te gaan, welke invloed een, achter de J-ionenlaag zich bevindende, dipolenlaag heeft op de ruimtelijke verdeling der tegenionen.

Het electricch veld dezer dipolen treedt buiten de door de dipolen gevormde condensator over een afstand, die van dezelfde grootte orde is als de onderlinge afstand der dipolen (Fig. 32).

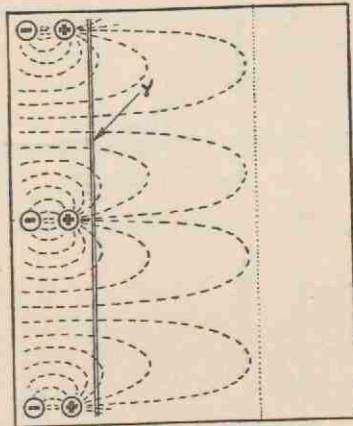


Fig. 32.

De potentiaal in een vlak γ , buiten de dipolenlaag en evenwijdig met deze aangebracht, is niet constant. Op de projecties der dipolen in het vlak is de potentiaal hoger, op plaatsen gelegen tussen deze projectiepunten is de potentiaal lager dan de gemiddelde potentiaal van het vlak. Deze gemiddelde potentiaal is overal buiten de dipolenlaag, wáár het vlak γ dus ook wordt aangebracht, steeds dezelfde, aangezien er steeds evenveel krachtlijnen van links naar rechts, als omgekeerd door het vlak treden, waar het vlak zich ook bevindt.

In Fig. 33 hebben wij in beeld gebracht het potentiaalverloop A bij het loodrecht doorschrijden van de dipolenlaag op een zodanige wijze, dat de ladingen van een dipool worden geraakt. Het in dezelfde figuur afgebeelde potentiaal-

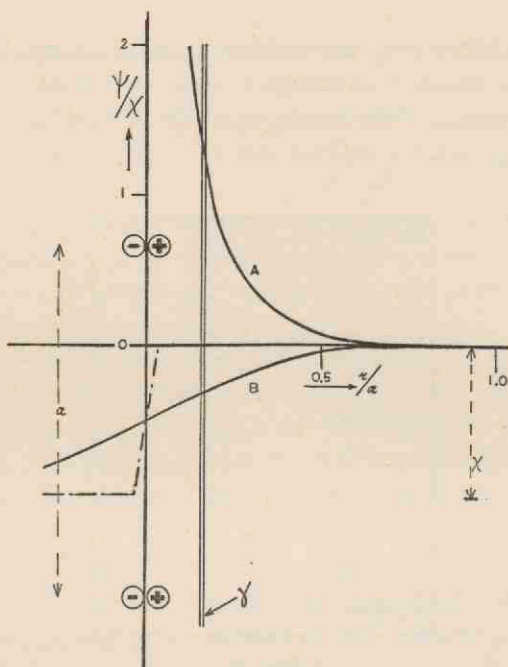


Fig. 33.

verloop B treedt op, wanneer wij met onze eenheidslading juist midden tussen de dipolen de dipolenlaag passeren (vergelijk de Boer en Veenemans ⁴⁴).

Bevindt zich ter plaatse van de vlakken γ een polariseerbaar medium, zo zullen hierin polarisaties optreden. Gemiddeld echter zal een lamel γ (ter plaatse van een vlak γ ; dikte Δ) geen polarisatie vertonen ⁴⁵).

Geheel anders wordt het, wanneer zich een electrolytisch systeem voor de dipolenlaag bevindt. Er zal een adsorptie van ionen plaats vinden, zowel in de gebieden waar de potentiaal hoger, als in die waar de potentiaal lager ligt dan de gemiddelde potentiaal.

Wij verdelen nu onze lamel γ in gebieden γ_a en γ_b , waarin de potentiaal respectievelijk hoger en lager is dan

de gemiddelde potentiaal. De gemiddelde potentiaal in een gebiedje γ_a , noemen wij Ψ_a , die in een gebiedje γ_b , Ψ_b . Als nul-niveau kiezen wij de gemiddelde constante potentiaal Ψ .

Wanneer wij, wat voor deze ter oriëntering opgezette beschouwing toelaatbaar is, het eigen veld der door de dipolenlaag geadsorbeerde ionen buiten beschouwing laten, zo kunnen wij door toepassing van het Boltzmann-principe ons een idee vormen omtrent de plaatsvindende ionenadsorptie. (Wel te verstaan tengevolge van de dipolenlaag, dus met buitensluiting van het elektrische veld der wandionenlaag!)

Voor een volume elementje dV_a in een gebied γ_a van de lamel γ zal de ladingsdichtheid worden bepaald door:

$$\rho_a = \frac{(n_+ dV_a - n_- dV_a) e}{dV_a} = \frac{ne^{-\frac{\Psi_a e}{kT}} dV_a - ne^{+\frac{\Psi_a e}{kT}} dV_a}{dV_a} e$$

$$= 2n e \sin \frac{\Psi_a e}{kT}$$

Hierin betekent: n het aantal ionen in een volume-eenheid ver buiten het dipoolveld. De lading van een electron is hier, ter onderscheiding met het grondtal der natuurlijke logaritmie e , met e aangeduid.

Evenzo geldt voor een gebied γ_b

$$\rho_b = 2n e \sin \frac{\Psi_b e}{kT}$$

De gemiddelde ladingsdichtheid van een lamel γ wordt nu bepaald door de frequentie der volume elementjes dV_a en dV_b in deze lamel. Wanneer wij de verhouding van deze frequenties gelijk stellen aan m , zo zal de gemiddelde ladingsdichtheid gelijk zijn aan:

$$\rho_\gamma = \frac{\rho_a + m\rho_b}{1 + m}$$

Gezien de keuze van het potentiaal-nulniveau, moet nu de gemiddelde potentiaal ter plaatse van de lamel gelijk zijn aan nul. Dientengevolge moet

$$\Psi_a = -m \cdot \Psi_b.$$

Met andere woorden :

$$\rho\gamma = \frac{2n e}{1+m} \left(\sin \frac{\Psi_a e}{k T} + m \sin \frac{\Psi_b e}{k T} \right) \quad (12)$$

$$= 2n e \sin \frac{\Psi_a e}{k T} \cdot \frac{1}{1+m} \left(1 + \frac{m \sin \frac{\Psi_b e}{k T}}{\sin \frac{\Psi_a e}{k T}} \right)$$

$$= 2n e \sin \frac{\Psi_a e}{k T} \cdot \frac{1}{1+m} \left(1 - \frac{m \sin \frac{\Psi_b e}{k T}}{\sin m \frac{\Psi_b e}{k T}} \right) \quad (13)$$

$$= 2n e \sin \frac{\Psi_a e}{k T} \cdot F \quad (14)$$

$$\text{waarin } F = \frac{1}{1+m} \left(1 - \frac{m \sin \frac{\Psi_b e}{k T}}{\sin m \frac{\Psi_b e}{k T}} \right)$$

Indien de lamel zich op grote afstand van de dipolenlaag bevindt, is $m = 1$ en wordt $F = 0$.

In Fig. 34 hebben wij nu de waarde voor $F(m)$, voor verschillende waarden van Ψ_b , weergegeven. Het blijkt, dat over een traject $\Psi_b = 25 - 75$ mV en $m = 1,5 - 4$, F waarden aanneemt, gelegen tussen 0,1 en 0,3. Aangezien ons nu alleen de grootte orde interesseert, kunnen wij $F = 0,2$ stellen in dit gebied. Wij krijgen dus tenslotte:

$$\rho\gamma = 0,4 n e \sin \frac{\Psi_a e}{k T} \quad (15)$$

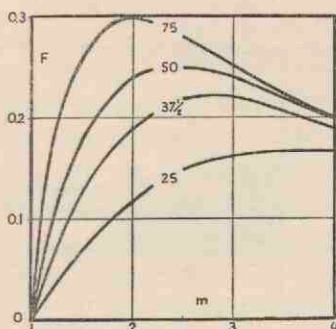


Fig. 34.

Aangezien Ψ_a snel met de afstand afneemt ($\propto r^{-2}$), is het duidelijk, dat practisch alleen op korte afstand van de dipolenlaag een effect is te verwachten. De sterkte van het effect wordt nu bepaald door de grootte van Ψ_a . Uit Fig. 33 volgt nu, dat op zeer korte afstand Ψ_b circa $1/3$ tot $1/5$ van de totale potentiaalsprong der dipolenlaag bedraagt; Ψ_a blijkt hier van dezelfde grootte orde als deze potentiaalsprong te zijn. Zien wij een ogenblik af van het teken der potentiaalsprong en identificeren wij deze met de Lange-Verwey-potentiaalsprong χ (200 tot 300 mV)²², zo zien wij, dat inderdaad Ψ_b van de gewenste grootteorde is. Uit 15) volgt in verband met de grootteorde van Ψ_a , dat de adsorptieve werking der dipolenlaag op korte afstand van deze laag vergelijkbaar is met die van een laag wandlading-ionen.

Dat bij aanwezigheid van polyvalente ionen het effect sterker zal zijn, spreekt van zelf.

Nu wij het dipolenveld op zich zelf van zijn grensvlak theoretisch belangrijke zijde onder de loupe hebben genomen, zullen wij nagaan tot welke consequenties de superpositie van dit veld over het elektrisch veld der wandlading-ionen aanleiding geeft. Aan de hand van het in Fig. 35 weergegeven schema zullen wij trachten dit duidelijk te maken.

Type	A	B	C	D
Potentiaal bepalend ion in overmaat.	J	J	Ag	Ag
Dipolorientatie door de vloeistofmoleculen veroorzaakt. De naar de vloeistof gekeerde zijde.	-	+	-	+
Grenslaag-structuur.				
Potentiaal verloop.				
Karakter.	"Stern"	"Gouy"	"Gouy"	"Stern"
Adsorptievermogen.	groot	klein	klein	groot

Fig. 35.

Tengevolge van het veld der dipolenlaag, zal de bij de wandladingen behorende tegenionenlaag worden gedeformeerd. Zoals uit het bovenstaande blijkt, zal deze deformatie speciaal op korte afstand van de dipolenlaag plaats vinden. Al naar gelang de oriëntatie der dipolen is, zal een verhoogde of een verlaagde electrostatische adsorptiepotentiaal optreden. Dientengevolge zal de accumulatie der tegenionen in de tussenruimten afhankelijk zijn van de oriëntatie der dipolenlaag. *) In de gevallen A en D, waar de oriëntatie zodanig is, dat de naar de vloeistof gekeerde zijde der dipolen hetzelfde ladingsteken draagt als de wandionen lading, zullen de tegenionen dichter naar de wand worden getrokken. In de gevallen B en C is het omgekeerde het geval. Zal dus in de gevallen A en D de grenslaag meer het karakter van een moleculaire condensator vertonen, in de gevallen B en C zal de grenslaag een meer uitgesproken diffuus karakter bezitten.

Gezien nu het merkwaardige verschil in adsorptievermogen aan weerszijden van het ladingsnulpunt (aan de J-kant een groter adsorptievermogen, dus meer het karakter van een moleculaire condensator; aan de Ag-kant het kleinst, dus hier een meer op de voorgrond tredend diffuus gedeelte) komen wij dus tot de conclusie, dat de door de watermoleculen veroorzaakte oriëntatie in de AgJ-dipolenlaag zodanig is, dat de J-kant der dipolen naar het water is gekeerd.

Het structuurmodel van het negatieve AgJ komt dus overeen met Fig. 35 A, dat van het positieve AgJ met Fig. 35 C.

Vergelijken wij het hierbij behorende potentiaalverloop

*) In de figuren is de oriëntatie in de dipolenlaag door pijltjes aangegeven. Ter onderscheiding is de door de potentiaalbehalende ionen veroorzaakte oriëntatie vet gedrukt. De positieve ionen zijn door „gevulde” cirkels aangegeven, de negatieve door „open” cirkels en de potentiaalbehalende door een extra cirkel.

in de grenslaag met het door Verwey²²⁾ langs thermodynamische weg plausibel gemaakte potentiaalverloop, zo treft ons de goede overeenstemming.

Helaas moesten wij ons, wat het mathematische gedeelte betreft, tevreden stellen met een zeer vereenvoudigde beschouwingswijze, aangezien wij niet in staat waren tot een meer exacte formulering te geraken. De hier gegeven mathematische beschouwing dient dan ook alleen als kwalitatieve argumentatie en bezit niet de pretentie van een exacte bewijsvoering.

Wij zullen tot slot van dit gedeelte, uit het verkregen theoretische en experimentele materiaal een zo volledig mogelijk structuurmodel der AgJ-grensphase trachten op te bouwen.

Hiertoe berekenen wij :

1) De capaciteit van de moleculaire condensator.

Uit de lijnen C in Fig. 27 volgt, dat op 245 mV afstand van het ladingsnulpunt geadsorbeerd worden 0,725 m aeq.J per liter sol (bevattende 200 mmol AgJ).

Bij een diameter der deeltjes, groot 50 m μ , vinden wij voor het totale actieve oppervlak:

$$\frac{200 \times 235 \times 6}{1000 \times 5,6 \times 50 \times 10^{-7}} = 10^7 \text{ cm}^2/1.$$

De ladingsdichtheid bedraagt dus :

$$\frac{0,725 \times 96500}{1000 \times 10^7} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ coulomb / cm}^2 ,$$

en dientengevolge is de capaciteit:

$$\frac{7 \times 10^{-6} \times 10^6}{0,245} = \boxed{28,6 \mu \text{ F.}}$$

Deze is dus van dezelfde grootte orde, als de voor het kwikoppervlak gevonden capaciteit.

2) De afstand der ladingen in de moleculaire condensator.

Voor de diëlectrische constante nemen wij de waarde 11 (vergel. Verwey¹⁹); Rutgers²⁰)).

$$d = \frac{D}{4 \pi C} = \frac{11}{4 \times \pi \times 28,6 \times 10^{-6} \times 9 \times 10^{11}} =$$

3,4 . 10⁻⁸ cm .

Deze afstand is juist gelijk aan de som der stralen van het zilver- en het jodium-ion.

3) De capaciteit van het diffuus gedeelte.

Volgens Verwey en Kruyt⁶) bedraagt voor een deeltje met een gemiddelde ribbenlengte $a = 43 \mu$, de electroforetische lading 90 electronen per deeltje.

De electroforetische ladingsdichtheid is dus :

$$\frac{90 \times 96500}{6 \times 10^{23} \times 6 \times 43^2 \times 10^{-14}} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ coulomb / cm}^2$$

De potentiaalsprong in dit gedeelte der grenslaag bedraagt 100 mV, wanneer de p_j gelijk is aan 7.6 (zie Fig. 27).

De capaciteit van dit gedeelte is dus :

$$\frac{1,3 \times 10^{-7} \times 10^6}{0,1} = \boxed{1,3 \mu \text{ F.}}$$

4) De afstand der ladingen in het diffuus gedeelte.

Voor de diëlectrische constante moeten wij hier nemen de waarde 80, zodat :

$$d = \frac{D}{4 \pi C} = \frac{80}{4 \pi \times 1,3 \times 10^{-6} \times 9 \times 10^{11}} =$$

5,5 . 10⁻⁶ cm.

5) De ε - en ξ -potentiaal.

Wanneer wij ons weer instellen op een sol met een J-ionenactiviteit, overeenkomende met $p_1 = 7,6$ (zie boven), volgt uit Fig. 27 :

$$\varepsilon = 305 - 90 = \boxed{215 \text{ mV}} \quad \text{en} \quad \xi = \boxed{100 \text{ mV}} .$$

6) De ladingenverdeling.

Bij $p_1 = 7,6$ blijkt per liter sol te worden geadsorbeerd $0,785 - 0,4 = 0,385 \text{ m aeq.J.}$ De concentratie van dit sol bedraagt 200 mmol AgJ/l.

De totale lading van een deeltje met een ribbenlengte van $50 \text{ m}\mu$, zal dus zijn :

$$\frac{0,385 \times 10^{-3} \times 6 \times 10^{23} \times 5,6 \times 50^3 \times 10^{-21}}{200 \times 235 \times 10^{-3}} = \boxed{3450 \text{ electronen.}}$$

In het diffuus gedeelte bevinden zich dan bij een dergelijk deeltje:

$$\frac{50^2}{43^2} \times 90 = \boxed{120 \text{ electronen.}}$$

Wij kunnen deze resultaten op de volgende wijze schematisch samenvatten:

DIFFUUS GEDEELTE

120 tegenionen
 $d = 5,5 \cdot 10^{-6}$ cm.
 $D = 80$
 $C = 1,3 \mu\text{F.}$
 $\xi = 100$ mV.

WANDLADING

3450 J-ionen + 3330 H-ionen

MOLECULAIRE CONDENSATOR

AgJ-dipolen, georiënteerd door de geadsorbeerde
 J-ionen en door de watermoleculen.

$d = 3,4 \cdot 10^{-8}$ cm.; $D = 11$; $C = 28,6 \mu\text{F.}$; $\varepsilon - \xi =$
 115 mV.

VAST AgJ-ROOSTER

diameter = 50 μ .

D. Het solconcentratie-effect.

Wanneer men het colloide systeem wil beschouwen als electrolyt-systeem, een wijze van behandelen van colloid-chemische problemen, die met Pauli als leidende figuur ⁴⁶⁾, door velen wordt gevolgd, zo dient men toch wel zeer voorzichtig te werk te gaan.

Het in de vorige paragraaf ontwikkelde structuurschema laat overduidelijk zien, dat er zelfs bij een zo „eenvoudig” systeem als het AgJ maar een zeer betrekkelijke analogie bestaat tussen het colloid-ion en een electrolyt-ion.

Maar al zou men deze structuurkwestie minder belangrijk vinden, is het gewenst zich er goed rekenschap van te geven, in hoeverre geladen deeltjes op gelijke wijze behandeld kunnen worden als electrolyt-ionen.

Een n ladingseenheden dragend colloïddeeltje is namelijk niet identiek met een n -waardig ion. Aangezien de valenties **op het oppervlak zijn verspreid**, zal alleen op grote afstand van het deeltjesoppervlak (afstanden $>$ de onderlinge afstand der ladingsplekken) het electrisch veld vergelijkbaar zijn met dat van een n -waardig ion. Daar echter de uitgestrektheid van het diffuse grenslaag-gedeelte van dezelfde grootte orde is als deze afstand, is op afstanden, waar deze benadering toegepast zou mogen worden, het colloïde deeltje slechts als ongedissocieerd electrolyt-molecule (met een n -waardig centraal-ion) te beschouwen.

Men zou nu hieraan tegemoet kunnen komen, door het deeltje als n/m -waardig te denken en het aequivalent te stellen met m n/m -waardige electrolytionen. Ook deze wijze van voorstellen is zeer slordig, want wel is waar speelt dan de afstandskwestie een minder belangrijke rol, een andere kwestie mag ook niet over het hoofd worden gezien.

De m n/m -waardige ionen, waarmee het colloïde deeltje aequivalent zou zijn, zijn immers **onderling gekoppeld** door

de centrale massa van het deeltje. Statistisch is hun functie dientengevolge geheel anders en beschouwingen van het type Debye—Hückel zijn dan ook niet zonder meer toe te passen. Statistisch is hun „activiteit” geringer dan die van m n/m -waardige „vrije” electrolytionen.

Stappen wij over al deze principiële bezwaren heen en nemen wij in verband met het solconcentratie-probleem aan, dat een colloidsysteem als electrolyt opgevat kan worden, zo kunnen wij twee gevallen onderscheiden:

- a) De amicronen zijn als potentiaalbepalende ionen te beschouwen.
- b) De amicronen functioneren als neutraal electrolyt op het diffuse gedeelte der grenslaag van de ultramicronen.

Noch het een, noch het ander helpt ons verder.

Als potentiaalbepalend ion, zou het amicron de electrode potentiaal moeten beïnvloeden. Bij de in Fig. 17 en tabel II weergegeven proef, zou dit als een (fictief) adsorptieeffect voor den dag moeten komen.

Wij veranderden hier immers de concentratie der amicronen. Het uitblijven van een adsorptie effect maakt dus deze hypothese zeer onwaarschijnlijk.

Wanneer de amicronen als neutraal electrolyt zouden functioneren, zou men ook een effect op de J-ionenactiviteit mogen verwachten. Dientengevolge zou wederom een (fictief) adsorptievermogen van het amicronische gedeelte van het sol geconstateerd moeten worden.

Nu is echter de colloidchemische werking van een neutraal electrolyt veel sterker, dan de electrochemische. Men vergelijkte de sterke veranderingen der ξ -potentiaal bij toevoeging van verdunde electrolyten (Fig. 26), met de invloed van dezelfde electrolytconcentraties op de ionenactiviteit.

Een geheel ander feit is echter in strijd met deze wijze van voorstellen. Bij toevoeging van een neutraal electrolyt (welk electrolyt ook) verandert het adsorptievermogen van het AgJ, totdat tenslotte als limiet het adsorptievermogen van de moleculaire condensator resulteert. Uit Fig. 27 blijkt nu echter, dat bijvoorbeeld bij een $p_J = 6$, de voor het sol gevonden adsorptieisotherm „lager” ligt dan de adsorptieisotherm der moleculaire condensator (lijn C geëxtrapoleerd). Bovendien kan door toevoeging van neutraal electrolyt aan het sol de E_J nog verder dalen (Fig. 28).

Het ziet er dus naar uit, dat met het simpele electrochemische analogon niet veel bereikt zal kunnen worden.

Er is echter een ander merkwaardig verschijnsel, dat, op zich zelf reeds de aandacht vragend, mogelijk een weg kan openen om tot een verklaring voor het solconcentratie-effect te geraken.

De tegenionen in een gedialyseerd sol zijn electrometrisch voor het merendeel actief (pag. 57). Dit verschijnsel is geheel aequivalent met het door P a l l m a n n in extenso onderzochte, de bodemchemici reeds jarenlang bekende suspensie-effect ⁴⁷⁾. Bij dit suspensie-effect gaat het om de invloed der suspensie-concentratie op de p_H van het systeem. De door de suspensiedeeltjes gebonden H-ionen zijn medebepalend voor de electrochemisch gemeten p_H . Colorimetrisch vindt men de p_H der intermicellaire vloeistof, electrometrisch en inversometrisch (door de inversiesnelheid van rietsuiker te meten) vindt men een veel lagere p_H . P a l l m a n n berekende voor de activiteitscoëfficiënt der grenslaag-H-ionen 0,5, een waarde van dezelfde orde van grootte als door ons in een zuiver AgJ-systeem werd gevonden. P a l l m a n n vond een lineair verband tussen H-ionenconcentratie en suspensieconcentratie.

R a b i n o v i t c h ⁴⁸⁾ meende nu, dat deze hoge electro-

metrische activiteit principieel onmogelijk zou zijn. Het suspensie-effect en dus ook de bij verschillende solen gevonden hoge tegenionen-activiteit zou op een foutieve interpretatie van experimentele gegevens moeten berusten.

Hij denkt zich een micro-electrode in en een buiten de grenslaag aangebracht. Hiertussen zal geen potentiaalverschil bestaan). Wel is waar zal de c_H in een volume elementje der grenslaag groter zijn, dan in een volume elementje der intermicellaire vloeistof, de electrochemische potentiaal dezer ionen echter zal in de evenwichtstoestand in beide dezelfde moeten zijn. Tegen deze uitspraak is natuurlijk geen bezwaar in te brengen. Dit betekent nu echter nog niet, dat de hogere c niet electrometrisch te bepalen zou zijn.

Wanneer wij ons namelijk goed realiseren, waardoor het komt dat de microelectrode binnen en buiten de grenslaag dezelfde potentiaal moet aanwijzen, zullen wij zien, dat bij het meten met een stel microelectroden (een H-electrode en een vergelijk-electrode) wèl een p_H -verschil geconstateerd zal moeten worden.

De potentiaal der H-electrode wordt namelijk door twee oorzaken vastgelegd. Door het potentiaalveld van het bij de grenslaag behorend deeltje en door de H-ionenconcentratie. Hetzelfde elektrische veld, dat de concentratieverhoging in de grenslaag veroorzaakt, is medebepalend voor de potentiaal der H-electrode; diensgevolge vertoont deze electrode dezelfde potentiaal binnen en buiten de grenslaag.

Een naast de H-electrode geplaatste vergelijk-electrode zal echter, ongevoelig als deze is voor de H-ionen, wel een verschillende potentiaal vertonen, indien opgesteld binnen de grenslaag, of daarbuiten.

Een „micro- p_H -meetcel” zal dus wel degelijk in de grenslaag een andere E.M.K. vertonen dan in de intermicellaire

vloeistof. Met een macro-meetcel meten wij dus de gemiddelde H-ionenconcentratie.

Dat de suikermoleculen ook als indicatoren voor de gemiddelde H-ionenconcentratie dienst kunnen doen, is duidelijk, aangezien de elektrische velden der deeltjes op de reactiesnelheid der suikermoleculen geen invloed uitoefenen. (Wel kan soms de deeltjes-wand hierop van invloed zijn; bij kool werden bijvoorbeeld duidelijke afwijkingen geconstateerd ⁵⁰).

Dat de concentratie der ionen in een volume elementje afhankelijk is van het potentiaal-niveau ter plaatse van het volume elementje, geldt nu evengoed voor de potentiaal-bepalende ionen.

Denken wij ons nu binnen een volume elementje een colloiddeeltje opgesteld. Een punt binnen en een punt buiten het deeltje bevinden zich nu op hetzelfde potentiaalniveau, namelijk dat van het volume elementje, wanneer wij de grenslaag-potentiaalsprong van het deeltje zelf buiten beschouwing laten. De grenslaag van het deeltje zal zich nu instellen op de concentratie der potentiaal-bepalende ionen in het betreffende volume elementje. (Dus niet op de activiteit dezer ionen!)

De door het deeltje geadsorbeerde hoeveelheid is nu als het ware een indicator voor de concentratie der potentiaal-bepalende ionen in het volume elementje.

Een colloiddeeltje is dus te vergelijken met een micro-meetcel voor potentiaal-bepalende ionen.

Noodzakelijk is het echter, dat het beschouwde volume elementje het colloide deeltje geheel omhult.

Elders ⁴⁹) hebben wij nu uiteengezet, dat in een colloid-systeem, op grond van hun Brown-beweging, de deeltjes uit een electrisch oogpunt geen bolsymmetrie, maar een dipool-symmetrie vertonen. In het bijzonder zal dit het geval zijn voor de beweeglijke amicronen.

Een amicronisch sol is dus voor te stellen als een systeem

van dipolen en dan nog wel dipolen van een bijzonder karakter. Terwijl de negatieve lading concreet op het deeltje is gelocaliseerd, is de **positieve lading een ruimtelading**. Moge dus de volumedichtheid der positieve lading nergens zulke hoge waarden bereiken, als die der negatieve lading, **het aantal volume elementjes met een positieve lading is veel groter dan dat met een negatieve lading**.

Brengen wij nu een colloïddeeltje (ultramicon) in dit amiconensysteem. Zoals wij zoeven opmerkten, moet het colloïde deeltje, wil het als een micro-meetcel fungeren, geheel omhuld zijn door het betreffende volume elementje. (Of, hetgeen op hetzelfde neerkomt: geheel omhuld door een stel gelijksoortige volume elementjes).

Gezien de ruimtelijke afmetingen der ultramicronen is het dus te verwachten, dat zij zich slechts op de positieve ruimteladingen der amiconen kunnen instellen. Of juister gezegd: op de concentratie der potentiaalbehalende ionen in de gebieden met een positieve ruimtelading.

Deze concentratie zal echter **groter** zijn dan de gemiddelde concentratie van deze ionen in het systeem. De ultramicronen, die zich in een gebied bevinden, waar een positieve ruimtelading aanwezig is, zullen dus een **grotere** hoeveelheid wandlading ionen adsorberen, dan overeen zou komen met de gemiddelde concentratie van deze ionen.

In eerste benadering zal de kans, dat een ultramicon zich in een positieve ruimtelading bevindt, evenredig zijn met het aantal van deze positieve ruimteladingen, dus met de concentratie der amiconen. De extra geadsorbeerde hoeveelheid potentiaalbehalende ionen per ultramicon zal dus in eerste benadering in lineair verband staan met de amiconenconcentratie. Wij komen dus langs deze weg tot een in eerste benadering geldende relatie, die met de empirisch gevonden betrekking overeenstemt (formule 9).

Moge het zijn, dat deze theorie door de sterk hypothetische basis zeer fragiel is, wij meenden deze toch te moeten geven bij gebrek aan een betere. De bedoeling van een theorie is immers het leiding geven bij verder experimenteel onderzoek. Als zodanig voldoet de hier gegeven wijze van voorstellen aan de eisen. Om bij één enkel voorbeeld te blijven. Het moet op grond van de gemaakte veronderstellingen mogelijk zijn, in een amicronenvrij-sol (bijv. een repetisatie-sol) het concentratie-effect te veroorzaken door toevoeging van amicronen van geheel andere aard (bijv. amicronisch Au-sol).

SAMENVATTING.

HOOFDSTUK I.

Theoretische inleiding en doelstelling.

Na een discussie van het gebruikelijke dubbellaagbeeld volgens Stern—Gouy, waarbij de door Verwey gevonden constante dubbellaagcapaciteit, alsmede de door hem geconstateerde grote activiteit der tegenionen in rekening worden gebracht, wordt een grenslaagstructuur voorgesteld, ontwikkeld uit de genesis van een AgJ-sol.

Naast elkander worden de aan beide voorstellingswijzen verbonden consequenties opgesteld, waarbij het typische verschil vooral bestaat in de afhankelijkheid der ladingverdeling van de aard en valentie der tegenionen en van het meer of minder verwijderd zijn van het ladingsnulpunt.

Vervolgens wordt aangegeven hoe naast een studie van het adsorptievermogen voor potentiaalbepalende ionen een analyse der potentiaalsprong ξ in het diffuse gedeelte der grenslaag, gewenst is om enig inzicht te verkrijgen omtrent het moleculaire-condensator-gedeelte (Stern-laag).

Tenslotte wordt duidelijk gemaakt, hoe het mogelijk is genoemde ξ -potentiaal te bepalen langs electrometrische weg, zodat complicaties, zoals oppervlaktegeleiding en relaxatie-effecten, inhaerent aan ζ -potentiaal bepalingen langs electrokinetische weg, wegvallen. Aangetoond wordt dat door een bepaling van de verandering van de J-ionenpotentiaal in een geconcentreerd AgJ-systeem bij toevoeging van

een neutraal electrolyt, het mogelijk is de ξ -potential zelf en diens afhankelijkheid van de neutraal-electrolytconcentratie vast te leggen.

HOOFDSTUK II.

Experimentele methodiek.

Na een korte bespreking van de door Lottermoser voor het eerst ingevoerde methode ter bepaling van de adsorptie van potentiaalbepalende ionen, worden achtereenvolgens de verschillende onderdelen van de apparatuur besproken.

Speciale aandacht wordt besteed aan de constructie der meetcel voor activiteitsbepalingen. Verder wordt in dit hoofdstuk nog in het kort gewezen op het bereiden van zuivere AgJ-solen en op welke wijze hun zuiverheid kan worden gecontroleerd. (Elders zijn hierover uitvoeriger mededelingen gedaan ^{37, 38}.)

HOOFDSTUK III.

Experimentele resultaten.

A. Het adsorptievermogen van het AgJ-sol werd nagegaan over een beperkt E_J -gebied (E_J = de potentiaal der J-ionen in het systeem), waarbij een sol-concentratie-effect voor den dag kwam. De door de AgJ-deeltjes geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen bleek sterk afhankelijk te zijn van de solconcentratie. Uit het voortgezet onderzoek naar dit in tegenstelling met onze verwachtingen sterke concentratie-effect konden wij besluiten dat:

- 1) het amicronisch gedeelte van het sol dit effect veroorzaakte;
- 2) in eerste benadering en voor een beperkt E_J -gebied de adsorptie der J-ionen kon worden voorgesteld door de volgende empirische relatie.

$\Delta x/c_s = \alpha \log a_J + \beta c_s + \gamma$, waarin α , β en γ constanten.

a_J = de J-ionenactiviteit.

Δx = geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen t.o.v. de begintestand van het sol.

c_J = solconcentratie.

B. Het J-ionen adsorptievermogen van het AgJ-sol werd over een groot E_J -gebied opgemeten en nogmaals de concentratieafhankelijkheid nagegaan. Slechts over 1-2 tiende machten der J-ionenactiviteit blijkt α als constante beschouwd te worden. Tevens bleek dat bij toenemende verdunning van het sol, de opgemeten adsorptie isotherm geleidelijk overging in de, bij een suspensie behorende, adsorptie isotherm. Door een AgJ-suspensie te onderzoeken, zijn wij dus in staat het solconcentratie-effect te elimineren. De verkregen resultaten zijn dan te interpreteren als of ze zijn verkregen met zeer verdunde AgJ-solen.

C. Nu het mogelijk was het concentratie-effect experimenteel buiten te sluiten, door de bij een sol behorende AgJ-suspensie te onderzoeken, werden adsorptieisothermen bepaald vanaf het ladingsnulpunt. Hierbij werd de invloed van de aard en valentie der tegenionen onderzocht (K, Na, Ba, Mg, Zn, Pb).

Een merkwaardige invloed der valentie kwam voor den dag, terwijl van een afhankelijkheid der „chemische natuur” als ook van de ionenstraal niets te constateren viel.

D. Een eliminatie en tegelijker tijd bepaling der ξ -potentiaal door ineendrukken van het diffuse gedeelte der grenslaag met behulp van een neutraal electrolyt (nitraten van Na, Ba, Ce, Th) bracht aan het licht, dat bij een grenslaag met volledig opgeheven diffuusgedeelte (opgeheven ξ) voor

alle soorten tegenionen, onverschillig van welke chemische aard of valentie, éézelfde J-ionen adsorptieisotherm resulteerde.

Deze adsorptieisotherm is voor te stellen tot op betrekkelijk grote afstand van het ladingsnulpunt door:

$x/c_s = \alpha \log a_j + \gamma_0$ en wijst op een moleculaire condensator-structuur (grote en constante capaciteit).

Als merkwaardig feit werd gevonden, dat van een omkeren der ξ -potentiaal door een polyvalent ion, zoals Th niets kon worden waargenomen.

HOOFDSTUK IV.

Nadere beschouwingen van de verkregen resultaten.

Na de experimentele bevestiging van de in hoofdstuk I voorgestelde grenslaagstructuur in het kort te hebben besproken, worden nog enkele opmerkingen over de ξ -potentiaal gemaakt.

Vervolgens wordt de door V e r w e y in de colloidchemie ingevoerde L a n g e-potentiaal ${}_1\chi_{II}$ ter discussie gebracht, in verband met de door ons voorgestelde grenslaagstructuur. Er wordt gewezen op de invloed, die er van een achter de wandladingionen zich bevindende dipolenlaag uitgaat op het electrostatisch adsorptieproces der tegenionen.

Tot slot wordt getracht een verklaring te geven voor het aan het begin van deze onderzoeken geconstateerde sol-concentratieeffect.

ZUSAMMENFASSUNG.

Einleitend werden die verschiedenen Potentialbegriffe der Grenzschichtlehre kurz zusammengefasst (I). Alsdann wird auf den Umstand gewiesen, dass sich die hohe elektrometrische Aktivität der Gegenionen (ungef. 80%) nicht verstehen lässt, wenn man die grosse und konstante Grenzschichtkapazität ($27 \mu\text{F}$) durch das Sternsche Grenzschichtmodell zu erklären versucht.

Aus der Genesis eines AgJ-sols wird eine neue Struktur der Grenzschicht schematisch entwickelt. Die oben genannten experimentellen Tatsachen lassen sich mit diesem neuen Bilde ungezwungen erklären. Um zu prüfen, ob dieses der Wirklichkeit tatsächlich besser entspricht als die Sternsche Vorstellungsweise, werden verschiedene theoretische Folgerungen aus beiden Auffassungen zusammengestellt und einer experimentellen Untersuchung unterworfen.

Die angewandte Methodik wird im Kapitel II beschrieben. Bei dem Aufbau der Apparatur wurde den speziellen Anforderungen Rechnung getragen, welche bei elektrometrischen Messungen in stark verdünnten elektrolytischen und in konzentrierten dialysierten kolloiden Systemen an die Versuchsanordnung zu stellen sind.

Es ergab sich durch elektrometrische Messungen des Adsorptionsvermögens für potentialbestimmende Ionen in Abhängigkeit von Art und Valenz der Gegenionen einerseits und von der Neutralsalzkonzentration andererseits, dass die neue Vorstellungsweise mit dem Experiment besser in Einklang steht (Kapitel III).

Das vorgeschlagene Modell, bei dem eine Schicht AgJ-Dipolmoleküle in der Grenzschicht angenommen wird, wird im IV. Kapitel weiter diskutiert und an Hand der experi-

mentellen Befunde über das verschiedene Adsorptionsvermögen an der J- und der Ag-Seite des Ladungsnullpunktes präzisiert. Aus dem differenzierten Strukturbild lassen sich nicht nur die experimentellen Ergebnisse auf befriedigende Weiss erklären, sondern es lässt sich auch eine Potentialkurve ableiten, welche mit der vor kurzem von Verwey²²⁾ auf energetischem Wege wahrscheinlich gemachten Potentialkurve identisch ist.

Auf zwei, während der Untersuchungen beobachtete merkwürdige Erscheinungen sei noch hingewiesen.

1) **Der Potentialsprung (ξ) des diffusen Teils der Grenzschicht** wurde auf rein elektrometrischem Wege in Abhängigkeit von der Neutralsalzkonzentration verfolgt. Obgleich kein wesentlicher Unterschied zwischen diesem ξ -Potential und dem elektrokinetischen Potential (ζ) zu erwarten ist, wurde trotzdem mit polyvalenten Ionen (Ce, Th) **keine Umladung** gefunden (Fig. 26).

2) Es zeigte sich, dass die pro Teilchen in einem konzentrierten Sol adsorbierte Menge potentialbestimmender Ionen **stark abhängig** war von der **Solkonzentration** (und zwar wurde bei höherer Solkonzentration mehr adsorbiert). Bei der fortgesetzten Untersuchung dieses Konzentrationseffektes ergab sich, dass der **amicronische Teil** für den Konzentrationseffekt verantwortlich schien, obwohl er an und für sich keine messbare Adsorption zeigte. (s.S. 33).

LITERATUURREGISTER.

- 1) Lange, E., Handb. exp. Physik. XII 2, 265—294 (1933).
- 2) Lottermoser, A.—Rothe, A., Z. physik. Chem. 62, 365 (1908).
- 3) Lottermoser, A.—Petersen, W., Z. physik. Chem. 133, 69 (1928).
- 4) Lange, E.—Berger, R., Z. Elektrochem. 36, 175 (1930).
- 5) Proskurnin, M.—Frumkin, A., Z. physik. Chem. A 155, 29 (1931).
Frumkin, A.—Slygin, A. (Platonov, A.), Acta physicochimica U.R.S.S. 4, 911 (1936).
Frumkin, A. (Bach, Nikolejewa—Lifschitz), Physik. Z. Sowjet Union 4, 239 (1933).
- 6) Verwey, E. J. W.—Kruyt, H. R., Z. physik. Chem. A 167, 149 (1933).
- 7) Kolthoff, I. M.—Lingane, J. J., J. Am. Chem. Soc. 58, 1531 (1936).
- 8) Lange, E.—Schwartz, E., Z. physik. Chem. 129, 118 (1927).
- 9) Pauli, Wo.—Ripper, E., Kolloid Z. 62, 162 (1933).
- 10) Bär, A. L. T.—Tendeloo, H. J. C., Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 1128 (1934).
- 11) Paneth, F.—Vorwerk, H., Z. physik. Chem. 101, 445 (1922).
- 12) Innes, D. A. Mac—Dole, M., J. Am. Chem. Soc. 52, 29 (1930).
- 13) Kolthoff, I. M.—Rosenblum, Ch., J. Am. Chem. Soc. 55, 2656 (1933).
- 14) Imre, L., Z. physik. Chem. A 171, 239 (1934).
Imre, L., Z. physik. Chem. A 177, 409 (1936).
Imre, L., Trans. Far. Soc. 33, 575, (1937).
- 15) Verwey, E. J. W.—Kruyt, H. R., Z. physik. Chem. A 167, 138 (1933).
- 16) Kellermann, A.—Lange, E., Kolloid Z. 81, 88 (1937).
- 17) Kolthoff, I. M.—Nevin, Wm. M. Mac., J. Am. Chem. Soc. 58, 1543 (1936).
- 18) Verwey, E. J. W., Diss., Utrecht (1934).
- 19) Verwey, E. J. W., Chem. Rev. 16, 363 (1935).
- 20) Rutgers, A. J., Hydrophobic Colloids 47 (1938). *
- 21) Stern, O., Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).
- 22) Verwey, E. J. W., Hydrophobic Colloids, 58 (1938). *
- 23) Gillis, J.—Eekhout, J., Natuurw. Tijdschr. 19, 49 (1937).
- 24) Weiser, H. B.—Milligan, W. O., J. Phys. Chem. 40, 1071 (1936).
- 25) Ornstein, L. S., Kolloid Z. 69, 137 (1934).
- 26) Blekkingh, I. J. A., Diss., Utrecht (1938).
- 27) Rutgers, A. J.—Overbeek, J. Th. G., Z. physik. Chem. A 177, 29 (1936).
- 28) Lange, E.—Crane, P. W., Z. physik. Chem. A 141, 225 (1929).
- 29) Goroehowsky, G. N.—Protass, J. R., Z. physik. Chem. A 174, 122 (1935).

- 30) Goroehowsky, G. N., *J. physic. Chem.* **39**, 465 (1935).
- 31) Gils, G. E. van, *Diss. Utrecht* (1936).
- 32) Barth, G., *Z. Physik.* **87**, 399 (1934).
- 33) Penick, D. B., *Rev. Sci. Instr.* **VI**, 115 (1935).
- 34) Fürth, R., *Phys. Z.* **28**, 697 (1927).
- 35) Elema, B., *Chem. Weekbl.* **28**, 223 (1931).
- 36) Manegold, E., *Kolloid Z.* **78**, 141 (1937).
- 37) Bruijn, H. de—Overbeek, J. Th. G., *Kolloid Z.* **84**, 186 (1938).
- 38) Bruijn, H. de—Troelstra, S. A., *Kolloid Z.* **84**, 192 (1938).
- 39) Dillon, R. T.—Young, W. G., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2389 (1929).
- 40) Brester, A., *Diss., Amsterdam* (1927).
- 41) Haemers, H.—Bosch, F., *Natuurw. Tijdschr.* **18**, 90 (1936).
- 42) Fodiman, E. B.—Kargin, V. A., *Acta physicochimica U.R.S.S.* **7**, 207, (1937).
- 43) Kruyt, H. R.—Willigen, P. C. van der, *Z. physik. Chem.* **139**, 59 (1928).
- 44) Boer, J. H. de—Veenemans, C. F., *Physica* **1**, 960 (1934).
- 45) Bruijn, H. de, discussie opm. voordracht Verwey, E. J. W., *Hydrophobic Colloids*, 79 (1938). *
- 46) Pauli, W.—Valkó, E., *Elektrochemie der Kolloide* (1929).
- 47) Pallmann, H., *Koll. Beih.* **30**, 335 (1930).
- 48) Rabinovitch, A. J.—Kargin, V. A., *Trans. Far. Soc.* **31**, 55 (1935).
- 49) Bruijn, H. de, discussie opm. voordracht Hamaker, H. C., *Hydrophobic Colloids*, 42 (1938). *
- 50) Miller, E. J., *Colloid Symp. Monograph* **5**, 73 (1928).
Miller, E. J., *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1686 (1927).
- 51) vergel. Kolthoff, I. M.—Sanders, H. L., *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 416 (1937).
- 52) persoonlijke mededeling van Drs. S. A. Troelstra; niet gepubliceerd.
- 53) vergel. Eeckhout, J., *Natuurw. Tijdsch.* **19**, 237 (1937).

* „Hydrophobic Colloids”, D. B. Centen A'dam (Symposium on the dynamics of hydrophobic suspensions and emulsions. Held at Utrecht on the 5th and 6th of Nov. 1937).

STELLINGEN



I.

Een starre dipolenlaag in het grensvlak tussen een vaste stof en een electrolytoplossing zal, bij tangentiële stroming der vloeistof, een stromingspotentiaal veroorzaken en omgekeerd, bij het aanbrengen van een tangentieel electrisch veld, een vloeistofstroming doen ontstaan.

IA.

Het optreden van de zogenaamde „paraffine-potentialen” kan verklaard worden, door de aanwezigheid van geadsorbeerde dipoolstoffen in het grensvlak apolaire stof - electrolyt-oplossing.

II.

Een systeem van gesuspendeerde deeltjes zal bij doorstraling met geluidsgolven, deze laatste vergezeld doen gaan van periodische electrische effecten, indien de frequentie der geluidsgolven overeenstemt met de relaxatiefrequentie der deeltjes.

P. D e b i j e, J. Chem. Phys. 1, 13 (1933).

J. J. H e r m a n s, Phil. Mag. 25, 426 (1938).

A. J. R u t g e r s, Physica V, 46 (1938).

IIA.

Met behulp van geluidsgolven moet het mogelijk zijn, het electrokinetisch gedrag van macro- en microdisperse systemen te onderzoeken met een nauwkeurigheid, die de stationaire methoden (stromingspotentiaal- en electroforesemethodiek) overtreft.

III.

Het verschijnsel „dilatancy” vindt mogelijk een verklaring door het optreden van migratie-dipolen, tengevolge van een relatiefbeweging der vloeistof ten opzichte van de gesuspendeerde deeltjes. Een aanwijzing omtrent de juistheid van deze opvatting zou verkregen kunnen worden, door te onderzoeken of in de omgeving van het bewegende voorwerp, dat de dilatancy veroorzaakt, elektrische potentiaalverschillen optreden.

IV.

De door Julien geconstateerde verandering van het electrokinetisch gedrag van een positief geladen AgJ-wand, kan zeer wel door minimale verontreinigingen van de gebruikte electrolytoplossingen worden veroorzaakt.

P. F. J. A. Julien, Diss. Utrecht (1933).

V.

In verband met de studie der heterogene reacties in het algemeen, zou het van groot belang kunnen zijn, de geconstateerde grote omzettingssnelheden bij polymorphie-omzettingen, veroorzaakt door kristalroosterdeformatie, nauwkeurig quantitatief te onderzoeken bij in vacuüm gecondenseerde systemen.

Ernst Cohen, W. A. T. Cohen—de Meester
en J. Landsman,
Proc. Acad. Sci. Amsterdam 40, 746 (1937).

VI.

Het is niet waarschijnlijk, dat de verklaring, die Klein en Lange geven voor de door hen geconstateerde tijds-effecten bij het meten van normaal Volta-potentialen aan electrochemische twee-fasen-systemen, correct is.

O. Klein en E. Lange, Z. Elektrochem. **44**, 562 (1938).

VII.

Met de door van Alphen voorgestelde formules wordt het probleem der Indigo-constitutie niet verklaard.

J. van Alphen, Chem. Weekbl. **35**, 435 (1938).

VIII.

De argumenten, die Bergmann aanvoert, voor het optreden van een C₄-C₅ positie der dubbele binding in cholesteryl-chloride (de allo-vorm naast de normale vorm) zijn onvoldoende.

E. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1997 (1938).

	blz.
De in de tekst veelvuldig voorkomende formules:	
4) $\Delta x = k \Delta \ln_{II} a_J$	4
7) $\Delta \xi = \Delta E_J$	12
8) $E_{J_s} = E_{J_o} + A \cdot \Delta x/c_s - B \cdot c_s$ (sol)	30
9) $\Delta x/c_s = \alpha \log a_J + \beta c_s + \gamma$ (sol)	31
10) $\Delta x/c_s = \alpha \log a_J + \gamma$ (susp.)	40
11) $x/c_s = \alpha \log a_J + \gamma_o$ (susp.; opgeheven diffuse laag)	53

Tabellen.

I adsorptievermogen „sol” (solconc. effect)	29
II adsorptievermogen „centrifugaat” (solconc. effect)	33

Figuren.

1 potentiaalschema	2
2 schematische aanduiding grenslaag bij pos. en neg. wand	8
3 potentiaalverloop der grenslaag	8
4 invloed neutraalzout op E_J ($\Delta E_J = \Delta \xi$)	11
5 schakelschema triode electrometer	14
6 constructie meetcel voor activiteitsmeting	16
7 constructie titratiecel en elektroden	19
8 overzichtsfoto dialysator batterij	21
9 constructie dialysator	22
10 opstelling dialysator	23
11 constructie apparaat voor HJ zuivering	25

	blz.
12 loogtitratie onzuiver AgJ-sol	26
13 loogtitratie zuiver AgJ-sol (sol C')	27
14 adsorptievermogen, solconcentratie effect	28
15 solconcentratie effect (lineaire betrekking)	30
16 solconcentratie effect (amicronen werking)	32
17 adsorptievermogen amiconisch gedeelte	34
18 „stap voor stap” titratie (ads. verm. AgJ-sol)	35
19 adsorptievermogen sol, susp. (invloed veroudering)	37
20 solconcentratie effect (controle empirische form.)	39
21 adsorptie (1-1)- en (2-1)-jodiden	43
22 invloed $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ en $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ op ads. verm.	48
23 ξ -verandering $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	49
24 ξ -verandering $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	49
25 invloed NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ op ads. verm.	50
26 ξ als functie der $\log c_{\text{neutraal zout}}$	50
27 adsorptie vermogen sol, susp., moleculaire-condensator (ads. verm. aan weerszijden van het ladingsnulpunt)	52
28 ΔE_J (sol) bij toevoeging $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	55
29 berekening ϵ - en ξ -potentiaal	59
30 ξ als functie der J-ionen activiteit	59
31 hydrolyse $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	60
32 krachtlijneveld dipolenlaag	63
33 potentiaalverloop dipolenlaag	64
34 inhomogeniteitsfactor	67
35 de χ -potentiaal bij de AgJ-vloeistof phasengrens	68

