



Het zilverzol

<https://hdl.handle.net/1874/324234>

A. qu. 192,
1938.

HET ZILVERSOL

H. L. VAN NOUHUYS

u.
2

A. qu.

192

HET ZILVERSOL

1912

VERMIDDELING VAN DE

VERENIGING VAN DE
NEDERLANDSE
BOEKVERKOPERS
EN VERLENERS
VAN BOEKEN
TE AMSTERDAM

HET ZILVERSOL

VERMIDDELING VAN DE
VERENIGING VAN DE
NEDERLANDSE
BOEKVERKOPERS
EN VERLENERS
VAN BOEKEN
TE AMSTERDAM

1912

VERMIDDELING VAN DE
VERENIGING VAN DE
NEDERLANDSE
BOEKVERKOPERS
EN VERLENERS
VAN BOEKEN
TE AMSTERDAM

1912

1912

VERMIDDELING VAN DE
VERENIGING VAN DE
NEDERLANDSE
BOEKVERKOPERS
EN VERLENERS
VAN BOEKEN
TE AMSTERDAM

1912

1912

VERMIDDELING VAN DE
VERENIGING VAN DE
NEDERLANDSE
BOEKVERKOPERS
EN VERLENERS
VAN BOEKEN
TE AMSTERDAM

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2494 230 6

A. v. 192, 1938.

HET ZILVERSOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. J. BOEKE, HOOGLEERAAR IN DE FA-
CULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS
BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVER-
SITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN DE BE-
DENKINGEN DER FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE OP MAANDAG 20 JUNI
1938 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HERMAN LEENDERT VAN NOUHUYS
GEBOREN TE DJOKJAKARTA

N.V. DRUKKERIJ v/h L. E. BOSCH & ZOON — UTRECHT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan de nagedachtenis van mijn Vader
Aan mijn Moeder

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid, U, Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn hartelijke dank uit te spreken voor alles, wat Gij tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

Dit geldt in het bijzonder U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, voor Uw belangstelling en medeleven in mijn werk. In het bijzonder ben ik U erkentelijk, dat U mij de gelegenheid hebt gegeven het onderzoek, dat ik als candidaat ben begonnen, uit te werken tot dit proefschrift.

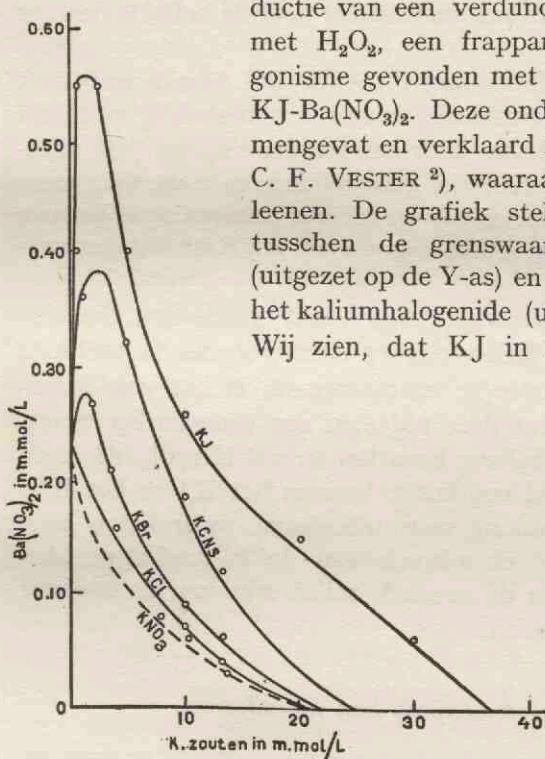
Mijn dank gaat verder uit naar mijn collega's en naar het technisch personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium, die mij steeds met raad en daad ter zijde stonden.

I

PROBLEEMSTELLING

A. Inleiding.

C. A. NIERSTRASZ¹⁾ heeft bij zijn onderzoekingen over de gelijktijdige werking van de kaliumhalogeniden en $Ba(NO_3)_2$ op een goudsol, dat verkregen was door reductie van een verdunde $HAuCl_4$ -oplossing met H_2O_2 , een frappant geval van antagonisme gevonden met het electrolytenpaar $KJ-Ba(NO_3)_2$. Deze onderzoekingen zijn samengevat en verklaard in de dissertatie van C. F. VESTER²⁾, waaraan wij figuur 1 ontleenen. De grafiek stelt voor het verband tusschen de grenswaarde voor $Ba(NO_3)_2$ (uitgezet op de Y-as) en de concentratie van het kaliumhalogenide (uitgezet op de X-as). Wij zien, dat KJ in kleine concentraties



Figuur 1.

van omstreeks 10^{-3} N de grenswaarde voor $Ba(NO_3)_2$ aanzienlijk verhoogt. $KCNS$ doet het in mindere mate, maar het geeft toch ook nog een duidelijk antagonisme. Bij KBr is dit vrijwel verdwenen en bij

KCl heeft het plaats gemaakt voor een zwakke sensibilisatie.

VESTER ³⁾ heeft deze gevallen verklaard door aan te nemen, dat het goudsol driewaardige goudverbindingen in de dubbellaag bevat, die door het KJ worden gereduceerd tot AuJ, dat zich als een onoplosbaar laagje om het gouddeeltje afzet, terwijl de overmaat KJ het AuJ peptiseert, zoodat wij als het ware te maken krijgen met een AuJ-sol met een gouden kern. Het KJ moet dan als potentiaalbepalende electrolyt in zeer kleine concentraties een sterke stabiliteitsverhooging veroorzaken. Het kenmerkende van de potentiaalbepalende electrolyten is immers, zooals VERWEY ⁴⁾ voor het AgJ heeft aangetoond, dat zij in zeer kleine concentraties in sterke mate door de kolloide deeltjes worden opgenomen.

KBr reduceert de dubbellaag tot AuBr, dat door de overmaat KBr wordt gepeptiseerd. AuBr is echter onbestendig en hierin ziet VESTER de reden, dat KBr een minder uitgesproken antagonisme veroorzaakt. KCl kan geen reduceerende werking meer uitoefenen, vandaar het uitblijven van een antagonisme. VESTER geeft niet aan, waarom KCNS nog wel een vrij sterk antagonisme veroorzaakt.

Door onderzoekingen van PAULI ⁵⁾ aan goudsolen, die verkregen waren door in HCl verstoven solen volgens de methode van de electrodecontatie te concentreren, is het zeer waarschijnlijk gemaakt, dat deze objecten een eenwaardige goudverbinding in de dubbellaag bevatten en wel HAuCl_2 . Als deze ook bij het reductiesol voorkomt, kunnen het KJ en het KBr geen reduceerende werking meer uitoefenen, maar het is toch wel aannemelijk, dat chemismen van de kaliumhalogeniden met goudverbindingen de oorzaak zullen zijn van de zoojuist beschreven verschijnselen.

B. *Het vooronderzoek aan het zilverzol.*

Gedurende het gasthoopleeraarschap van Prof. Dr. H. R. KRUYT aan de Gentsche Universiteit hebben de Heer BONTINCK

en Mej. MOERKENS de werking van de kaliumhalogeniden op het zilverzol nagegaan. Het was immers te verwachten, dat het gedrag van de kaliumhalogeniden, die met uitzondering van het KF gretig met zilververbindingen reageeren, een nader licht zou werpen op de constituenten van de dubbellaag. En als hieromtrent bij het zilver eenmaal een beter inzicht was verkregen, zou men met vrij groote zekerheid aan het goud, dat precies dezelfde kristalstructuur heeft als het zilver en dat in dezelfde groep van het periodiek systeem staat, analoge verbindingen mogen toekennen.

Er waren verschillende redenen, dat men tot een onderzoek aan het zilverzol besloot. In de eerste plaats is de anorganische chemie van het zilver over het algemeen beter bekend dan die van het goud. En in de tweede plaats heeft zilver het groote voordeel, dat het maar één valentie bezit, zoodat wij in de dubbellaag van het zilverzol steeds éénwaardige zilververbindingen kunnen verwachten — tenzij het metaal juist daar zou voorkomen met de tweewaardige valentie, zooals die in de gewone anorganische chemie soms wordt aangetroffen. NOYES en medewerkers ⁶⁾ hebben n.l. een argentinitraat verkregen door AgNO_3 met O_3 te oxydeeren in een salpeterzuur-milieu van een sterkte van ongeveer 4 N. Daar wij in de kolloïdchemie bij totaal andere omstandigheden werken, is het onwaarschijnlijk, dat wij daar met tweewaardig zilver te maken zullen krijgen.

De onderzoekingen van den Heer BONTINCK en Mej. MOERKENS zijn samengevat in een voorloopige publicatie in de Verslagen ⁷⁾ van de Koninklijke Academie van Wetenschappen, waaraan wij de volgende bespreking en figuur no. 2 ontleenen.

Het object, waarmede werd gewerkt, was een reductiesol volgens KOHLSCHÜTTER ⁸⁾, dat verkregen was door een verzadigde AgOH -oplossing met een overmaat vast, zeer zuiver zilveroxyde op de bodem, gedurende ongeveer zes uur te reduceeren met gasvormige waterstof bij omstreeks 60°C .

Uit figuur 2 blijkt, dat bij toevoeging van KJ in concentraties van omstreeks 10^{-4}N . na 24 uur vlokking optreedt. Daar de

NA	BEELD VAN HET SOL			
5 MIN	BRUIN-GROEN	ORANJE	WITTE TROEBELING	
24 UUR	STABIEL BRUINZWART NEERSLAG	ORANJE	WIT NEERSLAG	GEHEEL HELDER
	-5	-4	-3	-2
				-1
				LOG CONC. IN MOL/L ⁰

Figuur 2. (Beeld van het sol in doorvallend licht).

grenswaarde voor een neutrale electrolyt zooals KNO_3 omstreeks 6 m. mol/L. bedraagt, moet het KJ een zeer bijzondere werking uitoefenen. In Gent werd deze verklaard door aan te nemen, dat het KJ in de dubbellaag reageert onder vorming van een laagje onoplosbaar AgJ , dat het zilverdeeltje omhult en dat onvoldoende geioniseerd is om het sol stabiel te houden. Als wij het KJ in concentraties van omstreeks 10^{-3} N. toevoegen, peptiseert de overmaat KJ het AgJ , zoodat wij te maken krijgen met een sol van AgJ met een zilveren kern. Dit sol coaguleert met KJ in concentraties van omstreeks 10^{-2} N., doordat de dubbellaag door de overmaat K^+ -ionen wordt ingedrukt. Het vloksel is wit als AgJ . Met KJ in concentraties van omstreeks 10^{-1} N. ontstaat een volkomen heldere vloeistof.

Op de bespreking van de werking van het KJ op het zilversol komen wij in ons onderzoek terug.

C. Herhaling en uitbreiding van het onderzoek.

Wij hebben het onder B. genoemde onderzoek in Utrecht herhaald. Het bleek hierbij, dat het gedrag van het KJ ten opzichte van reductiesolen volgens KOHLSCHÜTTER bepaald wordt door de hoeveelheid molecuulair-dispers AgOH , welke zij steeds

bevatten⁸⁾. Het KJ zal n.l. in de eerste plaats reageeren met het moleculair-disperse AgOH en niet direct in de dubbellaag.

Wij kunnen de hoeveelheid AgOH als volgt bepalen:

Wij slaan 25 cc. sol neer met enkele cc. van een verzadigde oplossing van KNO_3 . Na praecipitatie van het zilver filtreren wij het neerslag af door een Jena-glasfilter G.4 en voegen aan het filtraat enkele cc. sterk HNO_3 toe en enkele cc. van een 20 % ijzerammoniakaluin-oplossing als indicator. Wij titreeren het zilver dan met KCNS 0.01 N. volgens de methode van VOLHARD.

Na eenige oefening kunnen wij de titratie tot op enkele procenten nauwkeurig uitvoeren.

Deze titratie doet ons dus de hoeveelheid AgOH in het sol kennen. Bij reductiesolen volgens KOHLSCHÜTTER bedraagt zij enkele malen 10^{-4} N., als het sol door geregeld omschudden met AgOH verzadigd wordt gehouden.

Tegelijkertijd met het Kohlschütter-sol bestudeerden wij een verstuiwingsol, dat verkregen was door draden van muntzilver te verstuiwen in een verzadigde AgOH-oplossing van omstreeks 60° C. Wij gebruikten hiertoe de verstuiwingsmachine van Dr. VOGEL. Voor een uitvoerige bespreking van deze verstuiwingsproeven verwijzen wij naar hoofdstuk II van deze dissertatie.

Wij kunnen verwachten, dat de verstuiwingsolen in AgOH in hun eigenschappen op de reductiesolen volgens KOHLSCHÜTTER zullen gelijken, want beide solen bevatten zilverdeeltjes in een milieu van verzadigde AgOH.

D. *De werking van KJ op de beschreven solen.*

Wij zullen de werking van het KJ op de in de vorige paragrafen beschreven solen bespreken aan de hand van het volgende voorbeeld:

Wij beschouwen een verstuiwingsol, dat een hoeveelheid kolloïd-dispers zilver van omstreeks 10^{-3} N. en een hoeveelheid AgOH van 3.6×10^{-4} N. bevat.

Bij de studie van de reactie van KJ op het sol voegden wij

in uitgestoomde Jena-vlokglaasjes een bepaald volume sol (meestal 5 cc.) bij een even groot volume KJ-oplossing, waarvan de sterkte varieerde van 2×10^{-5} N. tot 5×10^{-2} N. ^{a)}. Met de sterkte bedoelen wij steeds de sterkte na toevoegen van het sol.

Na het bijeenvoegen van het sol en de electrolyt bedraagt de hoeveelheid AgOH aanvankelijk 1.8×10^{-4} N. Het AgOH wordt dan onmiddellijk weggenomen door het KJ onder vorming van AgJ. Voegen wij het KJ toe in concentraties, die variëren van 2×10^{-5} N. tot 1.8×10^{-4} N., dan wordt slechts een gedeelte van het AgOH omgezet. Het AgJ scheidt zich daarom als een positief sol af, dat het negatieve zilverzol uitvlokt.

Wij hebben de werking van het KJ grafisch voorgesteld in figuur 3. Wij zien, dat zich met KJ in concentraties van ongeveer



Figuur 3. (Beeld van het sol in doorvallend licht.)

2×10^{-5} N. tot 1.8×10^{-4} N. na vijf minuten vlokjes in het sol afscheiden.

Voegen wij KJ toe in concentraties, die grooter zijn dan 1.8×10^{-4} N., dan wordt al het AgOH omgezet, terwijl er een overmaat KJ in de intermicellaire vloeistof is. Het AgJ scheidt zich af als een negatief AgJ-sol. Wij krijgen dus twee negatief geladen solen naast elkaar, die elkaar niet direct beïnvloeden. Een vlokking van het zilverzol blijft dan ook achterwege. Het vrije KJ kan echter in de dubbellaag reageren. Het feit, dat

^{a)} Deze concentratie is ongeveer gelijk aan de grenswaarde.

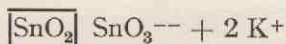
de kleur van het sol verandert van donkerbruin in oranjebruin, is een duidelijke aanwijzing, dat het KJ een werking op het sol uitoefent.

E. *De peptisatie van de zilverolen.*

Een verdere bespreking van de reactie van het KJ in de dubbellaag van het zilverol stellen wij voorloopig uit. Wij vragen ons nu eerst af, welke opvattingen er omtrent de solen, die wij reeds hebben vermeld, bestaan. Zoowel het Kohlschütter-sol als het verstuivingssol in AgOH gedragen zich zeer stabiel en de vraag rijst: Waaraan danken deze solen hun kolloid-stabiliteit? Waardoor worden ze gepeptiseerd?

Wij zullen een kort overzicht geven van de verschillende opvattingen, die er omtrent de peptisatie van de lyophobe kolloïden bestaan.

Door onderzoekingen van ZSIGMONDY ⁹⁾ aan SnO₂-solen is gebleken, dat toevoeging van KOH aan een praecipitaat van SnO₂ een negatief sol geeft, terwijl met HCl een positief sol ontstaat. Wij moeten aannemen, dat de dubbellaag wordt gevormd door een chemische reactie van de toegevoegde electrolyt met het SnO₂, zoodat wij het negatieve sol kunnen voorstellen door:



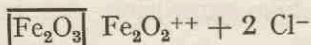
en het positieve door:



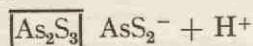
Wij zien aan dit voorbeeld, dat wij een goed onderscheid moeten maken tusschen de peptiseerende electrolyten (KOH, HCl) en de peptiseerende ionen (SnO₃⁻⁻ Sn⁺⁺⁺⁺).

Uit het voorbeeld blijkt verder, dat er een sterke chemische verwantschap bestaat tusschen de peptiseerende ionen en het deeltje. Dit is bij alle lyophobe kolloïden het geval.

Zoo kunnen wij het positieve Fe_2O_3 -sol voorstellen door:

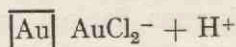


en het negatieve As_2S_3 -sol door:

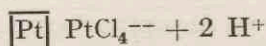


Ook aan de edele metalen zijn uitgebreide onderzoekingen gedaan over den aard van de peptiseerende ionen, in het bijzonder door PAULI en PENNYCUICK.

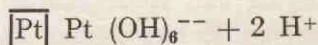
PAULI maakt het waarschijnlijk, dat in HCl verstoven en door electrodecantatie geconcentreerde goudsolen ⁵⁾ kunnen worden voorgesteld door:



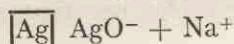
en platinasolen ¹⁰⁾ door:



PENNYCUICK vindt voor de constitutie van het platinasol ¹¹⁾, dat in H_2O is verstoven:



Voor zilverisolen ¹²⁾, die in verdunde NaOH-oplossingen zijn verstoven, stelt PAULI het volgende beeld voor:



Hij acht de zilverdeeltjes dus opgeladen door argentaationen. Wij hebben hiertegen echter het bezwaar, dat de argentaten ons in de gewone anorganische chemie niet bekend zijn.

Belangrijke studies zijn door KRUYT en VAN DER WILLIGEN ¹³⁾ en door KRUYT en VERWEY ¹⁴⁾ verricht over de peptisatie van de zilverhalogeniden. Hieruit blijkt, dat negatief zilverjodide wordt gepeptiseerd door een overmaat J^- -ionen en dat deze J^- -ionen kunnen worden vervangen door Br^- , Cl^- , CN^- en CNS^- , maar niet door NO_3^- , CO_3^{--} , PO_4^{---} en OH^- . De met J^- isomorfe ionen peptiseeren dus wel, vreemde ionen niet.

Het positieve AgJ-sol wordt gepeptiseerd door zilverionen. Hieruit blijkt, dat die ionen, die bij het kristalrooster passen, kunnen peptiseeren.

Naar aanleiding van de peptisatieproeven bij het AgJ heeft VERWEY¹⁵⁾ het begrip potentiaalbepalende ionen in de kolloidchemie ingevoerd. Hij ontleent dit begrip aan het werk van E. LANGE¹⁶⁾.

Bij het AgJ zijn het de potentiaalbepalende ionen, die peptiserend werken.

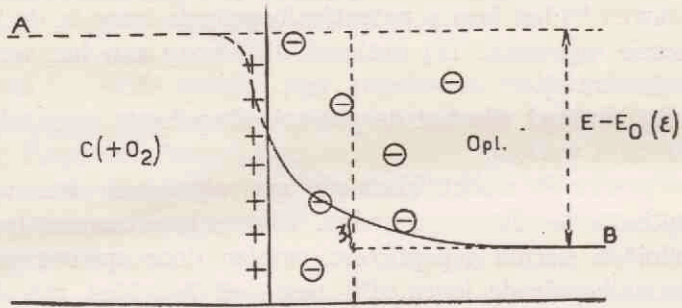
VERWEY¹⁵⁾ meent hiermede een algemeene wet voor de peptisatie te hebben gevonden. Volgens hem kunnen lyophobe kolloiden slechts gepeptiseerd worden door opname van potentiaalbepalende ionen. Bij zeer veel kolloiden zijn de H⁺- en de OH⁻-ionen als potentiaalbepalende ionen te beschouwen, zooals de metaaloxiden, de silicaten, de edele metalen en de kool.

Het is een bekend feit, dat de edele metalen en de kool zich aan de lucht als een zuurstofelectrode kunnen gedragen. Voor de kool is dit speciaal aangetoond door het werk van FRUMKIN en medewerkers¹⁷⁾. De potentiaal van de zuurstofelectrode is sterk positief. Ook de ϵ -potentiaal en de ζ -potentiaal moeten positief zijn. De kool komt inderdaad als positieve kool voor. Men kan deze dus met vrucht als een zuurstofelectrode beschrijven, hetgeen ook door de adsorptieve eigenschappen kan worden bevestigd. Er is echter, zooals door KRUYT en DE KADT¹⁸⁾ is gevonden, ook een negatieve kool mogelijk, door n.l. de kool bij 450° C. in een zuurstofstroom te verhitten. Deze onderzoekers verklaren het negatieve karakter door COO⁻-groepen op de kooldeeltjes aan te nemen, die juist bij deze temperatuur stabiel zijn.

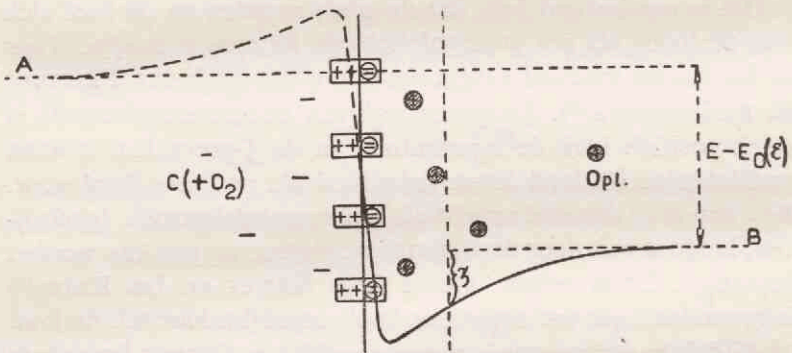
VERWEY verklaart de negatieve eigenschappen van de kool in een latere publicatie met DE BOER¹⁹⁾ op een andere, meer thermodynamische wijze.

Het potentiaalverloop in de dubbellaag van de positieve en de negatieve kool is in figuur 4 voorgesteld. Het totale potentiaalverschil tusschen het kooldeeltje en de intermicellaire

vloeistof en ook de ϵ -potentiaal worden vastgelegd door de pH van de oplossing. De positieve kool is een zuurstofelectrode zonder meer. Het potentiaalverloop is in fig. 4a aangegeven.

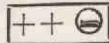


Figuur 4a.



Figuur 4b.

De oppervlakteoxyd-moleculen zijn schematisch voorgesteld door



Bij de negatieve kool is behalve de gasbelading, die het zuurstofelectrode-karakter bepaalt, ook een oppervlakteoxyd aanwezig. Dergelijke oxyden zijn bij verschillende metalen aangetoond ²⁰⁾, zoals bij W, Mo, Cs, Au, Ag, Pt enz. VERWEY en DE BOER achten het op grond van de kleinheid van het C-atoom en de geringe afstand van de C-atomen in het grafietrooster waar-

schijnlijk, dat de activeeringsenergie voor de kool hoger is dan voor de metalen en dat de oppervlakteoxyd-vorming daarom pas bij 450° C. plaats heeft.

Hoe wordt bij de aanwezigheid van een oppervlakteoxyd het potentiaalverloop? Wij beschouwen hiertoe figuur 4b. Thermodynamisch ligt het potentiaalverschil $E-E_0$ vast. Het oppervlakteoxyd vertegenwoordigt een sterk positieve potentiaalsprong (positief gerekend vanaf het deeltje naar de vloeistof). Als wij met de potentiaalcurve van het niveau A uitgaan, loopt deze steil naar beneden, terwijl wij bij een voldoende bezettingsdichtheid met oxyd onder het niveau B uitkomen. Uiteindelijk moeten wij met de potentiaalcurve weer in B terecht komen; de curve buigt dus om, zooals in de figuur is geteekend. Dit is mogelijk, als er in de vloeistof positieve ionen tegenover het deeltje staan.

Het negatieve karakter van de edele metalen willen VERWEY en DE BOER op geheel dezelfde wijze als bij de kool interpreteren. De metalen gedragen zich als een zuurstofelectrode, terwijl er tevens een oppervlakteoxyd aanwezig is. Volgens hen kan deze voorstelling iedere verklaring van de peptisatie, waarbij chemische groepen in de dubbellaag worden aangenomen, vervangen. Wij zien hier dus voor de edele metalen een tegenstelling optreden tusschen de opvattingen van VERWEY en DE BOER en die van PAULI en PENNYCUICK.

Wij stellen ons in deze dissertatie ten doel aan het zilversol de beide opvattingen critisch te onderzoeken en te toetsen aan de kolloidchemische feiten. Wij zullen trachten tot een definitieve uitspraak te komen, wát de peptisatie van de zilversolen bepaalt. En verder moeten wij aangeven, op welke wijze het meest bevredigend kolloidchemische reacties van het zilversol verklaard kunnen worden.

II

DE PEPTISATIE VAN ZILVERSOLEN, DIE AgOH BEVATTEN

A. *Inleiding.*

Wij hebben de verstuiwingsproeven uitgebreid door als media verdunde NaOH-oplossingen en water te nemen. Alvorens wij tot een nadere bespreking van onze experimenten overgaan, zullen wij een kort overzicht geven van het werk van de belangrijkste auteurs, die zilver in de genoemde vloeistoffen hebben verstoven.

B. *Literatuur-overzicht.*

1) P. C. v. D. WILLIGEN ²¹⁾.

Deze verstuiwt zilverdraden met een gelijkstroomboog in dubbel-gedestilleerd water, dat zich in een platinaschaal bevindt. De stroomsterkte bedraagt 3—4 Ampère. Hij verkrijgt aldus stabiele solen.

Over de oorzaak van de stabiliteit laat hij zich slechts in zoverre uit, dat hij het waarschijnlijk acht, dat er in de boog tusschen het zilver en het water een reactie plaats heeft, waardoor complexen worden gevormd, die de zilverdeeltjes opladen.

Wij zullen deze voorstelling straks nader preciseeren.

2) W. PAULI.

Deze verstuiwt draden van „Feinsilber” met een diameter van 1 mm in verdunde KOH-oplossingen ¹²⁾, waarvan de sterkte

varieert van 10^{-6} N. tot 5×10^{-2} N. De afstand wordt met een micrometerschroef bijgesteld. Het vat, waarin verstoven wordt, is van „Feinsilber” gemaakt.

De auteur vermeldt niet, of hij gelijkstroom of wisselstroom gebruikt.

Met de opmerking, dat werd gezorgd voor „das Fernhalten von Verunreinigungen” zal waarschijnlijk bedoeld worden, dat in een gesloten apparatuur en in een CO_2 -vrije atmosfeer werd gewerkt, maar een beschrijving van de methodiek ontbreekt.

In de volgende tabel no. 1 hebben wij de eigenschappen van de solen in afhankelijkheid van de sterkte van de KOH-oplossingen aangegeven.

Tabel 1.

Sterkte KOH-oplossing	Spec. geleidingsvermogen vóór verstuiven	Spec. geleidingsvermogen na verstuiven	Eigenschappen van de solen
10^{-6} N.	2.61×10^{-6}	5.25×10^{-6}	Sol binnen 24 uur gevlokt
10^{-5} N.	4.68×10^{-6}	7.87×10^{-6}	Stabiel sol, groen in doorvallend licht, in opvallend licht-grijs Tyndall-effect
10^{-4} N.	12.3×10^{-6}	19.11×10^{-6}	Stabiel sol, geelbruin in doorvallend licht, in opv. licht olijfkleurig
10^{-3} N.	—	—	Stabiel sol, in opvallend licht zwart, in doorvallend licht rood. Bij bewaren coaguleert een deel van het sol
10^{-2} N.	—	—	Het sol coaguleert langzaam
5×10^{-2} N.	—	—	Het sol coaguleert gedurende het verstuiven

Wij zien, dat KOH in een concentratie van minstens 10^{-5} N. noodig is om een stabiel sol te verkrijgen. In een concentratie van 10^{-3} N. werkt het gedeeltelijk, en in een sterkte van 10^{-2} N. en grooter volledig coaguleerend.

In de publicatie wordt niet aangegeven, hoe bij de volledig stabiele solen de grenswaarde van het sol van de concentratie van het KOH afhangt.

Wij zullen deze kwestie nader onderzoeken.

Bij de in de zeer verdunde oplossingen gemaakte solen neemt het geleidingsvermogen gedurende het verstuiven toe. De auteur geeft van dit verschijnsel geen verklaring.

De stabiele solen kunnen gedialyseerd worden, totdat er „azidoide” solen zijn ontstaan. Dit is in tegenspraak met het feit, dat KOH in een concentratie van minstens 10^{-5} N. aanwezig moet zijn voor een stabiel sol.

Behalve in de zoojuist genoemde KOH-oplossingen heeft PAULI verstuiwingsproeven uitgevoerd in AgOH-oplossingen en in water.

In AgOH¹²⁾ krijgt hij slechts stabiele solen, als de sterkte van de oplossing niet grooter dan 10^{-5} N. is. Dit resultaat wijkt van het onze af, want wij hebben in het vorige hoofdstuk reeds vermeld, dat wij stabiele objecten verkrijgen, als de oplossing verzadigd is (sterkte omstreeks 2×10^{-4} N.).

In de eerste publicatie, waarin PAULI mededeelingen doet over zijn verstuiwingsproeven in dubbel-gedestilleerd water¹²⁾, lezen wij, dat hij geen stabiele solen krijgt en dat practisch geen toeneming van het geleidingsvermogen plaats heeft.

Enkele jaren later²²⁾ deelt de auteur mede, dat het hem nu gelukt is om stabiele objecten te verkrijgen, als hij langer dan 35 minuten verstuift. Zij bevatten AgOH in een concentratie van omstreeks 2×10^{-4} N.

Dit resultaat is in strijd met zijn uitkomsten van de verstuiwingsproeven in AgOH-oplossingen. Hierbij is immers gebleken,

dat de sterkte van de AgOH-oplossing niet grooter dan 10^{-5} N. mag zijn, wil er een stabiel sol optreden.

Wij zullen deze kwestie nader onderzoeken.

3) BEST en COX ²³).

Deze auteurs verstuiven in een CO₂-vrije atmosfeer zilver in dubbel-gedestilleerd water, dat een specifiek geleidingsvermogen van $0.2-0.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ heeft. Zij werken met gelijkstroom. De spanning bedraagt 200 Volt, de stroomsterkte 5—6 Amp.

Met een verstuivingsduur van 40—55 minuten en bij een temperatuur van 15—40° C. krijgen zij stabiele solen, die AgOH in een concentratie van omstreeks 10^{-4} N. bevatten.

De auteurs laten zich niet uit over de factoren, die de stabiliteit bepalen. Zij geven ook geen verklaring van het feit, dat er met kortere of langere verstuivingstijden geen stabiele solen ontstaan.

C. Onze verstuivingsmethodiek.

Wij zullen nu onze verstuivingsproeven beschrijven. Wat de apparatuur betreft hadden wij het voorrecht, dat wij konden beschikken over de verstuivingsmachine met automatische bijregeling, zooals die op het Van het Hoff-laboratorium door J. G. VOGEL ^{a)} is gebouwd voor verstuivingsproeven met goud. Voor een beschrijving van het toestel verwijzen wij geheel naar de te verschijnen dissertatie van J. G. VOGEL ²⁴).

Wij verstoven draden van muntzilver met een diameter van 2.5 mm, die in capillairen van Jenaglas werden gemonteerd. Wij werkten steeds met een gelijkstroomboog. De gebruikte spanning bedroeg 220 Volt, de stroomsterkte (gemeten bij kortsluiting) omstreeks 7 Ampère. Als de boog overging, schommelde

^{a)} Wij zeggen den Heer VOGEL gaarne nog op deze plaats dank voor zijn uitgebreide inlichtingen over de inrichting en de bediening van de machine.

de ampèremeter van 5—8 Ampère, terwijl de spanning daalde tot 30—40 Volt. De verstuivingsnelheid bedroeg 0.15—0.25 gr. kolloid-dispers zilver per uur. De verstuivingstijden waren 15—30 min. Wij schakelden steeds de zelfinductie en de commutator in.

In het algemeen vertoonen de zilverdraden gedurende het verstuiven een grootere neiging tot aaneenkitten dan de gouddraden, zoodat meer toezicht wordt vereischt. Een continue boog gedurende 5—10 minuten is echter zeer goed te verkrijgen.

Onze eerste verstuivingsproeven voerden wij op dezelfde wijze uit als VOGEL, in een uitgestoomd Jena-bekerglas van 600 cc. met een Jena-roerder. Wij koelden het bekerglas met stroomend water, waardoor de temperatuur gedurende het verstuiven hoogstens tot 30° à 40° C. opliep.

De solen, die op de in deze paragraaf beschreven wijze gemaakt zijn, bevatten een hoeveelheid kolloid-dispers zilver van omstreeks één m. mol/L. Wij hebben in ons onderzoek steeds met dergelijke verdunde objecten gewerkt.

D. *Verstuivingsproeven in verdunde NaOH-oplossingen.*

Wij hebben verstuivingsproeven uitgevoerd in NaOH-oplossingen, waarvan de sterkte de navolgende waarden had:

- a) 10^{-4} N.
- b) $1 - 3 \times 10^{-3}$ N.
- c) $1 - 2 \times 10^{-2}$ N.

De NaOH-oplossingen werden verkregen door geconcentreerde koolzuurvrije loog, die was gemaakt door Na in een nikkelen schaal onder een glazen klok op waterdamp te laten inwerken, met dubbel-gedestilleerd water te verdunnen tot de gewenschte sterkte. Wij hebben steeds dubbel-gedestilleerd water gebruikt, omdat het enkel-gedestilleerde water spoortjes zware metaal-ionen bevatte.

Het mechanisme van de verstuiving bestaat volgens de opvatting van SVEDBERG ²⁵⁾ hierin, dat de negatieve electrode warm wordt en verdampt. De zilverdamp condenseert vervolgens in de omringende vloeistof tot kristalletjes.

De verstuiving gaat gepaard met electrolyse, waarop vooral PAULI heeft gewezen. Wij moeten dus onderzoeken, welke veranderingen hierdoor in het solmedium optreden. Het staat in ieder geval vast, dat de concentratie van het NaOH constant blijft.

Wij zullen in het kort de resultaten van de verstuivingsproeven in de verschillende NaOH-oplossingen bespreken.

a) NaOH-oplossingen van een sterkte 10^{-4} N.

Gedurende de verstuiving werkt het koolzuur van de lucht op het sol in, waardoor de concentratie van de OH⁻-ionen daalt. Wij hebben door blanco proeven uitgemaakt, dat deze daling bij de onder C vermelde proefcondities ongeveer 25—50 % van de oorspronkelijke concentratie bedraagt. Wij voerden hiertoe met een NaOH-oplossing van de sterkte $1 - 2 \times 10^{-4}$ N. alle bewerkingen behalve de verstuiving uit en bepaalden de vermindering van het geleidingsvermogen. De metingen van het geleidingsvermogen werden uitgevoerd met een toestel, dat wordt beschreven in de te verschijnen dissertatie van J. Th. G. OVERBEEK.

Door verstuiving in NaOH-oplossingen van een sterkte 10^{-4} N. ontstaan stabiele solen, die in doorvallend licht een helder-roodbruine kleur bezitten en die in opvallend licht een grijs Tyndall-effect vertoonen. In het ultramicroscop nemen wij vrij groote beeldjes waar in allerlei kleuren (voornamelijk rood, groen en blauw).

De solen bevatten een hoeveelheid AgOH van omstreeks 10^{-4} N., die door electrolyse is ontstaan. Wij hebben het AgOH op twee manieren bepaald:

1. Door titratie van het filtraat van 25 of 50 cc. sol, die

neergeslagen zijn met een paar cc. van een verzadigde KNO_3 -oplossing, met KCNS 0.01 N. volgens de methode van VOLHARD (zie pag. 5).

2. Door KJ toe te voegen in concentraties van omstreeks 10^{-4} N. Wij hebben in het vorige hoofdstuk vermeld (zie pag. 6) dat solen, die AgOH bevatten, met KJ in concentraties, die kleiner zijn dan die van het AgOH , vlokken. De sterkte van de KJ-oplossing, waarmee het sol juist geen vlokking meer vertoont, is gelijk aan die van het AgOH .

Wanneer wij van een bepaald object de hoeveelheid AgOH op de twee genoemde manieren bepalen, zijn de verkregen uitkomsten niet precies aan elkaar gelijk, zooals blijkt uit het volgende voorbeeld:

Van een bepaald object bedraagt de hoeveelheid AgOH , bepaald door titratie van het filtraat:

$$1.85 \times 10^{-4} \text{ N. (nauwkeurigheid 3 \%)}$$

Met KJ vinden wij een iets grootere waarde

$$1.95 \times 10^{-4} \text{ N. (nauwkeurigheid 2 \%)}$$

Wij zullen straks gevallen aantreffen, waarbij het verschil grooter is en dan op de verklaring ingaan.

b) NaOH -oplossingen van een sterkte $1 - 3 \times 10^{-3}$ N.

In een NaOH -oplossing van een sterkte 10^{-3} N. ^{a)} verkrijgen wij solen, die er zoowel in doorvallend als in opvallend licht bruinzwart uitzien. Zij bevatten AgOH . Het maakt een groot verschil, of wij de concentratie hiervan bepalen door titratie volgens VOLHARD (zie pagina 5) of door toevoeging van KJ. Wij laten dit zien met het volgende voorbeeld:

Van een bepaald object bedraagt de hoeveelheid AgOH , bepaald door titratie van het filtraat: 7×10^{-5} N.

Met KJ vinden wij een grootere waarde: 13×10^{-5} N.

^{a)} Gedurende de verstuiwing daalt de concentratie van de OH^- -ionen tot $7 \text{ à } 8 \times 10^{-4}$ N.

De oorzaak van het verschil moet worden gezocht in het feit, dat er behalve moleculair- ook kolloïd-dispers zilveroxyd in het sol aanwezig is. Door titratie van het filtraat vinden wij slechts de hoeveelheid moleculair-dispers AgOH , met KJ beide, want het kolloïd-disperse Ag_2O lost bij toevoeging van KJ op.

Het kolloïdale Ag_2O ontstaat tengevolge van de electrolyse, die zich in dit medium door de vrij groote NaOH-concentratie sterk doet gelden.

Wij hebben het electrolyse-proces afzonderlijk bestudeerd (dus zonder de boog op gang te zetten) door een spanning van 220 Volt aan te brengen tusschen de zilverpolen, terwijl deze zich in een bekersglas met een NaOH-oplossing van een sterkte 10^{-3} N. bevonden.

De negatieve pool blijft blank en er ontwijkt waterstofgas. Van de positieve pool vliegen bruine wolkjes. Wij krijgen spoedig een bruine vloeistof, die kolloïdaal zilveroxyde bevat, dat na toevoeging van sterke ammoniak oplost.

Aan de positieve pool ontstaat tevens zilverperoxyde, want zij is spoedig zwart gekleurd en er vallen vlokjes op de bodem van het bekersglas, die na filtreren en uitwasschen in sterke ammoniak oplossen onder gasontwikkeling ^{a)}.

De electrolyse-processen spelen zich ook af gedurende het verstuiven. Om de solen zooveel mogelijk van het vaste zilverperoxyde en het kolloïdale zilveroxyde te bevrijden, hebben wij ze na de verstuiving steeds 15—30 minuten gecentrifugeerd. Zij zien er dan in doorvallend licht zwartbruin uit en in opvallend licht vertoonen zij nauwelijks eenig Tyndall-effect. In het ultramicroscop nemen wij kleine beeldjes waar in verschillende kleuren.

De gecentrifugeerde solen kunnen maanden onveranderd in

^{a)} In het handboek van MELLOR (Inorganic and Theoretical Chemistry), Vol. III, 1923, pag. 385, staat de volgende vergelijking:



gesloten Jena-stopflesschen bewaard worden. Centrifugeeren wij het sol niet, dan ligt er na enkele dagen een zwartbruine vergroving op de bodem. De hoeveelheid hiervan neemt met verloop van tijd niet toe. De bovenstaande vloeistof blijft een donkerbruin sol. De vergroving bestaat voor een deel uit zilveroxyde. Dit kunnen wij bewijzen door de bovenstaande sol-vloeistof af te pipetteeren, vervolgens enkele malen te decanteeren met gedistilleerd water, daarna sterke ammoniak toe te voegen en onmiddellijk te filtreeren. Het filtraat geeft met KCl-oplossing een duidelijk wit neerslag van AgCl.

De vergroving, die er in de ongecentrifugeerde solen optreedt, moet dus voor een deel worden toegeschreven aan de verontreiniging met kolloidaal zilveroxyde. Zilveroxyde-solen vertoonen inderdaad een sterke neiging tot vergroven, zooals wij afzonderlijk hebben kunnen waarnemen aan een sol, dat was gemaakt door in een Jena-stopflesch een zilvernitraat-oplossing van een sterkte 2×10^{-3} N. te vermengen met een gelijk volume van een NaOH-oplossing van een sterkte 4×10^{-3} N. Er ontstaat dan een bruin sol van zilveroxyde, dat aanvankelijk stabiel is, maar dat na enkele dagen voor het grootste deel als een bruin beslag tegen de bodem ligt ^{a)}.

In NaOH-oplossingen van een sterkte van omstreeks 3×10^{-3} N. ontstaan solen, die AgOH in een concentratie van enkele malen 10^{-5} N. bevatten. Dit is minder dan bij de onder a) beschreven solen, want de oplosbaarheid van het AgOH wordt door de grootere OH⁻-ionenconcentratie teruggedrongen.

De solen zijn sterk verontreinigd met kolloidaal zilveroxyde. Na centrifugeeren verkrijgen wij fraaie objecten, die in doorvallend licht een helder-roodbruine kleur bezitten en die in opvallend licht geen Tyndall-effect vertoonen. Onder het ultra-

^{a)} Het onvergrofte sol is negatief en slechts stabiel in een oplossing, die een overmaat OH⁻-ionen bevat.

microscopisch zijn geen deeltjes te zien ^{a)}. Wij nemen slechts een diffuse lichtkegel waar. De solen zijn dus zeer fijn-dispers.

De gecentrifugeerde producten kunnen in gesloten Jena-stopflesschen maanden onveranderd bewaard worden.

c) NaOH-oplossingen van een sterkte $1-2 \times 10^{-2}$ N.

Door verstuiwing in een NaOH-oplossing van een sterkte 10^{-2} N. krijgen wij solen, die sterk verontreinigd zijn met kolloidaal zilveroxyde. Bij bewaren in gesloten Jena-stopflesschen zijn zij na verloop van enkele weken uitgevlokt.

Verstuiven wij in een oplossing van een sterkte 2×10^{-2} N., dan vlokt het sol spoedig na de verstuiwing uit. Dit is begrijpelijk, want de onder a) en b) genoemde solen hebben alle een grenswaarde voor NaOH, die ongeveer 2×10^{-2} N. bedraagt.

Het resultaat van onze verstuiwingsproeven in NaOH-oplossingen bestaat dus hierin, dat er stabiele solen worden gevormd, als de concentratie van het NaOH 10^{-4} tot enkele malen 10^{-3} N. bedraagt. De producten bevatten AgOH in een concentratie van omstreeks 10^{-4} N. en speciaal bij grootere NaOH-concentraties, kolloidaal zilveroxyde en vast zilverperoxyde, die door centrifugeeren voor het grootste deel te verwijderen zijn.

De concentratie van het AgOH is zeer gemakkelijk te meten door het filtraat van het met verzadigde kaliumnitraat-oplossing neergeslagen sol volgens de methode van VOLHARD te titreeren.

Wij hebben geen verstuiwingsproeven uitgevoerd in NaOH-oplossingen van een sterkte kleiner dan 10^{-4} N., omdat er zich dan tengevolge van de electrolyse AgOH zou vormen in een concentratie van $1-2 \times 10^{-4}$ N., zoodat de verstuiwing zou neerkomen op een verstuiwing in een verzadigde AgOH-oplossing en die hebben wij afzonderlijk bestudeerd.

^{a)} Het is noodzakelijk om het ultra-microscopische beeld na het centrifugeeren waar te nemen, want anders storen de grove gele beeldjes van het kolloidale Ag_2O .

E. *Verstuivingsproeven in AgOH-oplossingen en in water.*

Wij hebben de AgOH-oplossingen gemaakt door overmaat van een zeer zuiver zilveroxyde-preparaat ^{a)} gedurende ongeveer vijf minuten met dubbel-gedestilleerd water te koken in een Erlenmeyer van Jena-glas en de oplossing vervolgens te laten afkoelen, terwijl de Erlenmeyer werd afgesloten door een kurk met een natronkalk-buisje om CO₂-inwerking te voorkomen.

De concentratie van de AgOH-oplossingen, die op deze wijze zijn bereid, bedraagt na afkoelen omstreeks 2×10^{-4} N.

Wij hebben in het eerste hoofdstuk reeds vermeld, dat er stabiele solen ontstaan, als de verstuiving wordt uitgevoerd in een verzadigde AgOH-oplossing van omstreeks 60° C. Ook bij lagere temperaturen van omstreeks 20—30° C. ontstaan stabiele solen, die in hun uiterlijk gelijken op de solen, die in NaOH-oplossingen van een sterkte 10^{-4} N. worden verkregen. Onder het ultra-microscop zien wij vrij grove beeldjes in allerlei kleuren.

Wij hebben verder verstuivingsproeven uitgevoerd in dubbel-gedestilleerd water, dat versch uit de koeler werd opgevangen en dat vervolgens in een afgesloten kolf werd bewaard.

Er ontstaat bij de verstuiving AgOH. Wij kunnen de concentratie hiervan behalve door de reeds meermalen genoemde Volhard-titratie van het filtraat van het met KNO₃-oplossing neergeslagen sol ook bepalen door de toeneming van het geleidingsvermogen te meten. Zoodra de concentratie van het AgOH kleiner dan 5×10^{-5} N. wordt, is de titratie volgens VOLHARD

^{a)} Wij hebben het zilveroxyde-preparaat volgens het voorschrift van KOHLSCHÜTTER ⁸⁾ door 500 cc. 0.1 N. zilvernitraat-oplossing in een Jena-stopflesch bij 70° C. neer te slaan met 550 cc. 0.1 N. koolzuurvrije NaOH, het neerslag vervolgens te laten bezinken en dan 20—30 maal te decanteeren, eerst met enkel- en daarna met dubbel-gedestilleerd water. Het is noodzakelijk het preparaat in een gesloten stopflesch te bewaren, omdat er anders tengevolge van inwerking van koolzuur uit de lucht Ag₂CO₃ wordt gevormd.

niet meer uit te voeren, tenzij wij 100 cc. sol of meer gebruiken, wat jammer is uit een oogpunt van solverlies.

Met korte verstuiwingstijden van ongeveer één minuut worden solen gevormd, die een hoeveelheid AgOH van $1 - 2 \times 10^{-5}$ N. bevatten. Zij vertoonen in opvallend licht een sterk grijs Tyndall-effect, in doervallend licht is de kleur lichtbruin. Men kan ze in een gesloten Jena-stopflesch eenige weken bewaren. Blijkbaar is dus de geringe hoeveelheid AgOH reeds voldoende om het sol eenigermate te stabiliseeren.

Met normale verstuiwingstijden van 15—30 minuten krijgen wij solen, die een concentratie aan AgOH van omstreeks 10^{-4} N. bevatten en die op de in NaOH-oplossingen van een sterkte 10^{-4} N. gemaakte objecten gelijken.

Wij zien uit de zoojuist beschreven proeven, dat wij in tegenstelling met PAULI en BEST en COX reeds met korte verstuiwingstijden stabiele solen in dubbel-gedestilleerd water kunnen verkrijgen.

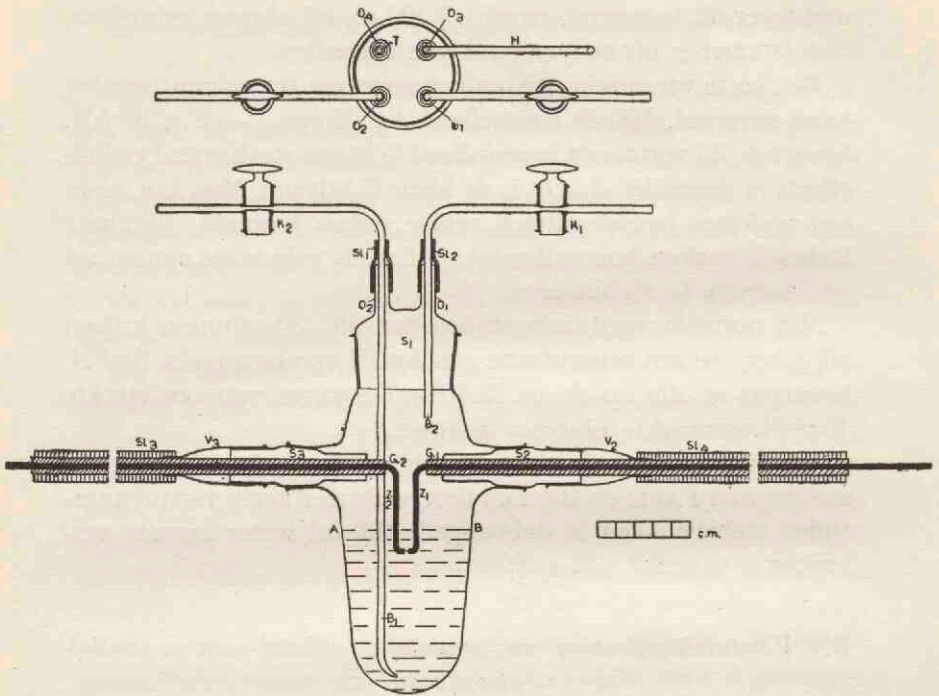
F. *Verstuiwingsproeven in zuurstof-, stikstof- en waterstof-atmosferen.*

Wij hebben verstuiwingsproeven uitgevoerd in zuurstof-, stikstof- en waterstof-atmosferen. Het was hiertoe noodig om een gesloten apparatuur te bouwen, die aangepast moest worden aan de reeds bestaande verstuiwingsmachine.

Het voordeel van het verstuiwen in een gesloten apparatuur is behalve het feit, dat wij de gasatmosfeer kunnen regelen, ook de omstandigheid, dat gedurende de verstuiwing geen inwerking van CO_2 op het alkalische medium plaats heeft.

Wij hebben een glazen toestelletje ontworpen met hulp van de firma LAMÉRIS, waarvan wij de inrichting en de werking zullen bespreken aan de hand van figuur 5.

Het apparaatje is gemaakt van FISCHER-glas. Het bezit drie openingen, een van boven en twee opzij. Deze kunnen worden afgesloten met de slijpstukken S_1 , S_2 en S_3 .



Figuur 5.

Het slijpstuk S_1 bezit vier openingen O_1 , O_2 , O_3 en O_4 , waarin met behulp van stukjes slang Sl_1 en Sl_2 een inleidbuisje B_1 en een afvoerbuisje B_2 kunnen worden gemonteerd. In de twee overblijvende openingen kunnen een thermometer T en een hevel H om het sol af te tappen worden aangebracht. Deze zijn in de figuur alleen in het bovenaanzicht aangegeven.

De dikwandige glazen capillairen G_1 en G_2 met de zilverdraden Z_1 en Z_2 kunnen in het apparaatje worden bevestigd met behulp van de slijpstukken S_2 en S_3 . De openingen, die er tusschen het glas van de capillair en het slijpstuk overblijven, worden afgesloten met het zeer soepele gummi van de vingers van een gummi-handschoen V_2 en V_3 . Wij schuiven ze daartoe met de

grootte opening over de slijpstukken S_2 en S_3 en aan de andere zijde met een klein gat over de capillairen. Om een gasdichte afsluiting te verkrijgen, brengen wij op de einden van de vingers een laagje paraffine aan, terwijl wij bovendien de stukken slang Sl_3 en Sl_4 , waarmee de capillairen in het verstuivingsapparaat worden bevestigd, gedeeltelijk over de vingers heenschuiven.

Doordat wij voor de afsluiting soepel gummi gebruiken, kunnen de elektroden zich gedurende de verstuiving nog bewegen, hetgeen in verband met de automatische bijregeling noodzakelijk is.

Voor het begin van een verstuiving vulden wij steeds het apparaat tot het niveau AB met het verstuivings-medium, leidden vervolgens gedurende een half tot één uur het gewenschte gas door en stelden dan de verstuivingsmachine in werking, terwijl het gas bleef doorborrelen. De gasstroom zorgde dan voor een menging van het verstoven sol.

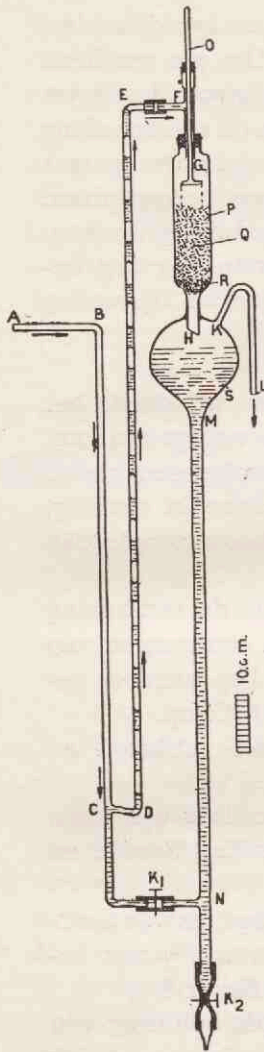
Wij plaatsten om het apparaatje gedurende de verstuiving een bekerglas van 600 cc., waardoorheen een continue stroom leidingwater werd gevoerd. De temperatuur liep hierdoor gedurende de verstuiving tot hoogstens 40 à 50° C. op.

Wij hebben verstuivingsproeven in zuurstof-, stikstof- en waterstofatmosferen uitgevoerd.

De zuurstof werd uit een bom afgetapt en door een toren met natronkalk, een waschfleschje met gedestilleerd water en een wattenfilter geleid.

De stikstof werd eveneens uit een bom afgetapt, en van zuurstof bevrijd volgens de methode van VAN BRUNT²⁶⁾ met behulp van een waschflesch, die is afgebeeld in figuur 6.

Het reservoir S is gevuld met een verzadigde oplossing van NH_4Cl , vermengd met een gelijk volume sterke ammoniak (spec. gewicht 0.9). P bevat koperkrullen Q op een laag glaswol R. Zoolang geen gas wordt doorgeleid, zijn ook de buizen BC, DE en MN met vloeistof gevuld. Na het opendraaien van de bom wordt de vloeistof in BC weggedrukt. Het is de bedoeling, dat



Figuur 6.

het gas vervolgens in buis DE opstijgt, afgewisseld met ongeveer gelijke volumina vloeistof, zooals in de figuur is aangegeven. Wij kunnen dit regelen met behulp van een klemkraantje K_1 .

Het gas en de vloeistof volgen den weg DEFG. De vloeistof wordt met behulp van O uitgesproeid over de koperkrullen en ook het gas strijkt hier langs. De in het gas aanwezige zuurstof oxydeert het koper. Het gevormde koperoxyde wordt door de ammoniakale vloeistof onmiddellijk opgelost, zoodat het oppervlak in een werkzame toestand blijft. Nadat het gas langs de koperkrullen is gestreken, verlaat het de waschflesch via KL. De vloeistof verzamelt zich in het reservoir S. Zij bevat het opgeloste koperoxyd in complexe toestand. Het koper komt voornamelijk in de eenwaardige toestand voor, omdat het tweewaardige koper door het contact met de overmaat koperkrullen is gereduceerd. Wanneer de stikstof met de vloeistof in DE omhoog stijgt, wordt reeds een gedeelte van de zuurstof weggenomen, omdat deze het eenwaardige koper tot tweewaardig koper oxydeert.

De op de beschreven wijze gewasschen stikstof is verontreinigd met NH_3 . Deze werd uit het gas verwijderd met behulp van vier waschfleschjes met sterk zwavelzuur. Hier achter schakelen wij nog een toren met natronkalk en een waschfleschje met gedestilleerd water.

Als wij het gas gedurende ongeveer een half tot één uur lieten doorstromen, konden wij in het waschfleschje met ge-

destilleerd water altijd een spoor ammoniak aantoonen met NESZLER's reagens.

Het bezwaar van de methode van VAN BRUNT is dus, dat de van O_2 gezuiverde stikstof een spoor NH_3 bevat.

Wij hebben daarom ook verstuiwingsproeven gedaan, waarbij de stikstof werd gewasschen door twee waschfleschjes met alkalische pyrogallol en een waschfleschje met gedestilleerd water. Wij verkregen hierbij dezelfde resultaten.

De waterstof tenslotte werd eveneens uit een bom afgetapt en ook gewasschen door twee waschfleschjes met alkalische pyrogallol en een waschfleschje met gedestilleerd water.

Wij hebben in de drie genoemde gasatmosferen verstuiwingsproeven uitgevoerd in de volgende media:

- a) dubbel-gedestilleerd water;
- b) NaOH-oplossingen van een sterkte van omstreeks 10^{-3} N.

De duur van een verstuiwing bedroeg steeds ongeveer 5 minuten.

In de drie gasatmosferen verloopt de verstuiwing op dezelfde wijze als aan de lucht. De solen hebben een uiterlijk, dat gelijk is op dat van de in het overeenkomstige medium aan de lucht gemaakte solen. Zij bevatten AgOH. De electrolyse-processen, waaraan de vorming van AgOH te danken is, worden dus klaarblijkelijk niet door de gasatmosfeer beïnvloed.

Wij hebben nooit de zekerheid, dat wij in een zuivere stikstof- of waterstofatmosfeer verstuiwen, omdat er zich gedurende de overgang van de boog altijd wat zuurstof kan ontwikkelen tengevolge van electrolyse of thermische ontleding van het water.

Wanneer wij na de verstuiwing nog een half à één uur stikstof of waterstof doorleidden, veranderde er niets aan het uiterlijk van de solen. Zij bleven volkomen stabiel.

Uit deze proeven zien wij, dat de aard van de gasatmosfeer van ondergeschikt belang is voor de stabiliteit van het zilversol.

G. *Verstuiwingsproeven in een platinaschaal.*

De tot nu toe beschreven solen zijn alle gemaakt in een glazen apparatuur. Gedurende de verstuiwing loopt de temperatuur

op tot 30 à 40° C. In enkele gevallen hebben wij gewerkt met een verzadigde AgOH-oplossing van 60° C. Er kan speciaal bij de hogere temperaturen wat silicaat van de glaswand zijn opgelost, dat het sol kan stabiliseeren (zie ook de noot onder H).

Om na te gaan of het silicaat noodzakelijk is voor de peptisatie van het sol, hebben wij verstuiwingsproeven uitgevoerd in een platinaschaal, die was uitgekookt met sterk HNO₃, daarna enkele keeren uitgewasschen met gedestilleerd water en vervolgens uitgegloeid.

Wij gebruikten als media:

a) dubbel-gedestilleerd water, dat versch uit de koeler werd opgevangen.

b) NaOH-oplossingen van een sterkte 10⁻³ N.

Er ontstaan stabiele solen, die gelijken op de in de overeenkomstige media in glazen vaten gemaakte objecten.

Uit deze resultaten blijkt, dat voor de peptisatie van het zilversol geen silicaat aanwezig behoeft te zijn.

H. *De peptisatie van zilversolen, die AgOH bevatten.*

Wij zullen nu uiteenzetten, hoe wij ons de beschreven solen gepeptiseerd moeten denken. Wij vermelden daartoe eerst enkele eigenschappen.

Het is door het werk van PAULI bekend, dat goud- en zilversolen, die in alkalische media zijn verstoven, door CO₂ worden uitgevlokt. Wij hebben vastgesteld, dat ook onze solen, die bij een zoo laag mogelijke temperatuur werden bereid, door inleiden van koolzuur coaguleerden ^{a)}.

Deze proef vormt een duidelijke aanwijzing, dat de OH-

^{a)} Solen, die bij omstreeks 60° C. in een Jena-bekerglas worden bereid en die daarna nog enkele uren op het waterbad worden verhit, zijn niet meer door koolzuur uit te vlokken. Dit is hieruit te verklaren, dat er voldoende silicaat is opgelost om de solen te stabiliseeren, want voeren wij de overeenkomstige bewerkingen uit in een platinaschaal, dan blijven zij gevoelig voor koolzuur.

ionen van belang zijn voor de stabiliteit van het sol. Wij hebben dit nader kunnen bewijzen met verdunningsproeven. Wij voerden deze uit door in uitgestoomde Jena-stopfleschjes van 50 cc. 5 cc. sol te pipetteeren, vervolgens 45 cc. verdunningsvloeistof toe te voegen, het fleschje te sluiten en het beeld waar te nemen na 5 minuten. Wij hebben de resultaten samengevat in tabel no. 2.

Tabel 2.

Conc. van de OH ⁻ -ionen in het onverdunde sol	Conc. van de zilverionen in het onverdunde sol	Samenstelling van de verdunningsvloeistof	Concentratie van de OH ⁻ -ionen na de verdunning	Concentratie van de zilverionen na de verdunning	Beeld van het sol na 5 minuten in doervallend licht
10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ N.	Dubbelgedest. water	10 ⁻⁵ N.	10 ⁻⁵ N.	grijs
„	„	NaOH 10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁵ N.	oranjebruin
„	„	AgOH 10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ N.	oranjebruin
„	„	AgNO ₃ 10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁵ N.	10 ⁻⁴ N.	grijs
10 ⁻³ N.	10 ⁻⁴ N.	Dubbelgedestilleerd water	10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁵ N.	oranjebruin grijs Tyndall-effect
„	„	NaOH 10 ⁻³ N.	10 ⁻³ N.	10 ⁻⁵ N.	oranjebruin geen Tyndall-effect

Wij hebben van de concentraties slechts de orde grootte opgegeven. De zilverionenconcentratie van het oorspronkelijke sol bepaalden wij op de gebruikelijke wijze door Volhard-titratie (zie pagina 5), de concentratie van de OH⁻-ionen berekenden wij uit het geleidingsvermogen. Wij legden ze bij al onze proeven vast tot op 25 à 50 % nauwkeurig.

Wanneer de kleur van het sol na het verdunnen bruin is, is dit een bewijs, dat het sol stabiel blijft. Als de kleur naar grijs

Tabel 3.

	Bereiding sol	Conc. van de Ag ⁺ -ionen in het onverdunde sol	Conc. van de OH ⁻ -ionen in het onverdunde sol	Grenswaarde voor KNO ₃ in m. mol/L
a)	½ uur verstuiven in NaOH-opl. 10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ N.	3
b)	Het onder a) genoemde sol, na toevoegen van een gelijk volume NaOH 2 × 10 ⁻³ N.	5 × 10 ⁻⁵ N.	2 × 10 ⁻³ N.	13
c)	½ uur verstuiven in een NaOH-oplossing van een sterkte 4 × 10 ⁻³ N.	6 × 10 ⁻⁵ N.	4 × 10 ⁻³ N.	22
d)	½ uur verstuiven in dubbel-gedestilleerd water.	1.5 × 10 ⁻⁴ N.	3 × 10 ⁻⁵ N.	< 1
e)	Het onder d) genoemde sol, na toevoegen van een gelijk volume AgOH-oplossing 2 × 10 ⁻⁴ N.	1.75 × 10 ⁻⁴ N.	2 × 10 ⁻⁴ N.	4.5

omslaat, coaguleert het sol. Na 24 uur ligt er dan een fijn grijs neerslag op de bodem van het fleschje.

Wij zien, dat het sol stabiel blijft, zolang de concentratie van de OH⁻-ionen van de orde grootte 10⁻⁴ N. is.

Het is hierbij van ondergeschikt belang, of de concentratie van de zilverionen 10⁻⁴ N. of 10⁻⁵ N. bedraagt. Zoodra de concentratie van de OH⁻-ionen daalt tot 10⁻⁵ N., treedt uitvlokking van het sol op.

Ook uit deze proeven blijkt de groote beteekenis, die de OH⁻-ionen voor de stabiliteit van het sol hebben.

Naarmate de concentratie van de OH⁻-ionen stijgt, wordt de grenswaarde voor een neutrale electrolyt (dit is een electrolyt, die niet met zilververbindingen reageert) grooter. Wij zien dit duidelijk in tabel 3, waar de grenswaarde voor KNO₃ van verschillende solen is aangegeven.

De grenswaarde werd bepaald door in met warm chroomzuur gereinigde en vervolgens uitgestoomde Jena-vlokglasjes vijf cc. sol te mengen met een even groot volume electrolyt-oplossing van verschillende concentraties. De vlokglasjes werden afgedekt door stanniol. Na 5 minuten beoordeelden wij de kleur in doorvallend licht.

Het is noodzakelijk de waarneming na vijf minuten te verrichten, omdat anders koolzuur uit de lucht op de solen inwerkt, tengevolge waarvan de grenswaarde daalt.

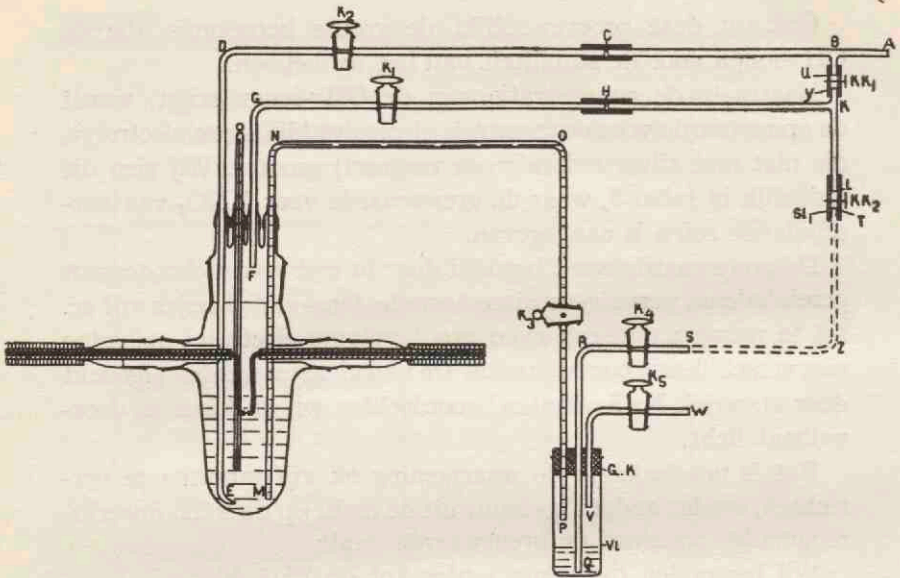
Wij bepaalden de grenswaarden tot op 25 à 50 %.

Wij hebben vastgesteld, dat ook voor solen, die in stikstof zijn gemaakt en die niet met zuurstof in aanraking zijn gekomen, de OH⁻-ionen van groot belang zijn voor de stabiliteit. Zij worden n.l. door CO₂ uitgevlokt.

Wij zullen aan de hand van fig. 7 aangeven, hoe wij dit hebben onderzocht.

Het glazen verstuiwingsapparaat is hier weergegeven net als in figuur 5. Het groote slijpstuk echter is iets gedraaid, zoodat de vier openingen met respectievelijk het inleidbuisje CDE, het afvoerbuisje FGH, de thermometer en de hevel MNOP naast elkaar zichtbaar zijn. De hevel MNOP is met het einde P in een gummikurk G.K. gemonteerd, die een vlokglasje VI afsluit. In de kurk bevinden zich verder een inleidbuisje SRQ en een afvoerbuisje VW.

In de figuur 7 zijn nog aanwezig de twee glazen T-stukken ABCU en HKLY, die met de buizen CDE en FGH en met elkaar verbonden zijn door stukjes slang.



Figuur 7.

Bij het begin van de proef vulden wij het vat met het verstuivingsmedium (NaOH-oplossing 10^{-3} N.).

De kranen K_1 en K_2 stonden open, evenals het klemkraantje KK_2 . Het klemkraantje KK_1 en de kraan K_3 waren gesloten. De stikstof werd binnengeleid via ABCDE, borrelde door de vloeistof en verliet daarna het apparaatje via FGHLK. De gestippeld geteekende buis werd bij deze proef nog niet gebruikt, zoodat het gas van L naar de zuurkast werd afgevoerd. Nadat het gas 10 minuten was doorgeleid, sloten wij K_1 en K_2 en openen KK_1 , waardoor ook de buis BUYK met stikstof werd gevuld. Vervolgens openen wij K_1 en K_2 weer en sloten KK_1 , zoodat het gas weer door het apparaat borrelde.

Door het vlogglasje VI voerden wij inmiddels een stroom CO_2 -gas, die werd ingeleid door SRQ en afgevoerd door VW.

De hevel MNOP moest nu nog met het verstuivingsmedium worden gevuld. Wij sloten hiertoe KK_2 , vervolgens K_2 en K_1 en

openden dan KK_1 , K_1 en K_3 . De vloeistof steeg in MN op en verdreef uit de hevel de lucht, die door de CO_2 -stroom werd meegenomen. Zoodra de geheele hevel met vloeistof was gevuld, sloten wij K_3 en K_1 , openden KK_2 , sloten KK_1 en openden K_2 en K_1 , zoodat het gas door het apparaatje borrelde. Wij verstoven voorts het sol. Na afloop van de verstuiving leidden wij nog tien minuten gas door en draaiden voorts K_3 open, waardoor een volume sol in het vlogklaasje VI vloeide. Wij zorgden er voor, dat hier nog steeds CO_2 -gas doorheen werd geleid. Zoodra het sol in VI kwam, sloeg de kleur naar grijs om, hetgeen erop wees, dat het sol uitvlokte.

Hoe moeten wij ons de solen nu gepeptiseerd denken?

Wij hebben gezien, dat de OH^- -ionen van groot belang zijn voor de stabiliteit van het sol. Het ligt voor de hand aan te nemen, dat deze ionen op de een of andere wijze door de kolloide deeltjes worden opgenomen en hun een lading geven.

Wij zullen nagaan, of de opvatting van VERWEY en DE BOER een nadere preciseering hiervan kan geven. Het essentiele van de peptisatie bestaat volgens hen hierin, dat de H^+ - en de OH^- -ionen als potentiaalbepalende ionen door de deeltjes worden opgenomen, terwijl deze tevens met een oppervlaktoxyd bedekt moeten zijn.

De vragen, die nu rijzen, zijn de volgende:

- 1) Kunnen de OH^- -ionen bij het zilver als potentiaalbepalend worden beschouwd?
- 2) Zijn de deeltjes werkelijk met een oppervlaktoxyd bedekt?

Wat de eerste vraag betreft, willen wij het volgende opmerken:

Het is een feit, dat de edele metalen zich aan de lucht als een zuurstofelectrode kunnen gedragen, zoodat de electrode-potentiaal van de pH van de oplossing afhangt. Het is echter onjuist, de metaaldeeltjes in de solen zonder meer met een macro-

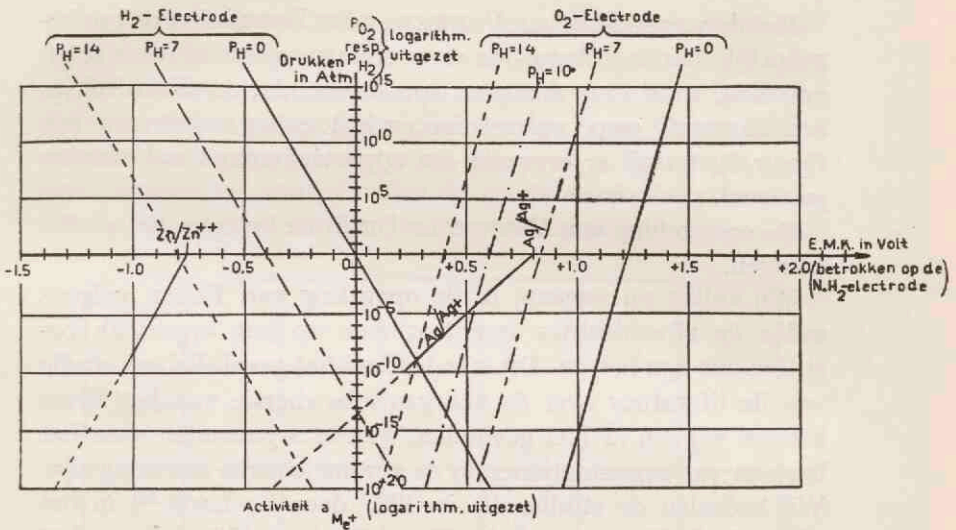
electrode te vergelijken^{a)}). Het groote verschil is n.l., dat de macro-electroden zich bevinden in een oplossing, die geen overeenkomstige metaal-ionen (eventueel in complexe toestand) bevatten, terwijl de metaaldeeltjes in de solen omgeven zijn door een intermicellaire vloeistof, die steeds de overeenkomstige metaal-verbindingen (weer ten deele in complexe toestand) bevat in een voldoende groote concentratie om potentiaalbepalend te kunnen werken. Wij beperken ons in het volgende betoog tot een bespreking van de zilversolen, die wij in deze dissertatie hebben beschreven en die dus een zilverionen-concentratie van omstreeks 10^{-4} N. ^{b)} bevatten en die een pH van 10 à 11 bezitten.

Met behulp van een recente publicatie van E. LANGE en K. NAGEL²⁷⁾ kunnen wij nu met zekerheid zeggen, dat de zilverdeeltjes ten opzichte van de intermicellaire vloeistof niet de zuurstofpotentiaal zullen aannemen. LANGE en NAGEL hebben in hun publicatie n.l. een figuur afgedrukt (zie figuur 8, waar wij de figuur ten deele weergeven), waarin de EMK's van verschillende metalen ten opzichte van de respectievelijke metaalzoutoplossingen zijn aangegeven in afhankelijkheid van de activiteit van de metaal-ionen en verder de EMK's van de H₂- resp. O₂-electroden in afhankelijkheid van de pH en de H₂- resp. O₂-druk. Wij kunnen dus aflezen, met welke H₂- resp. O₂-druk een metaal, dat in een oplossing van een bekende metaal-ionen-concentratie en pH staat, in evenwicht is.

Wij zien in figuur 8, dat de evenwichtsdruk bij de condities, waarin zich onze zilversolen bevinden, ongeveer 10^{-4} atmosfeer bedraagt. Daar de reacties met de solen aan de lucht werden uitgevoerd en de zuurstofdruk dus 1/5 atmosfeer bedroeg, is het niet waar, dat de zilverdeeltjes de zuurstofpotentiaal

^{a)} Dit is in de laatste jaren gedaan door FRUMKIN en medewerkers³⁷⁾ bij Pt-solen naar aanleiding van hun electrochemische onderzoekingen aan Pt-electroden in verdund H₂SO₄ of KOH.

^{b)} De Heer H. DE BRUYN was zoo vriendelijk van enkele objecten potentiometrisch de „pAg.” te meten. Deze was inderdaad van de ordegrötte 4.



Figuur 8. (In de figuur zijn de curven voor een edel en een onedel metaal geteekend).

hebben aangenomen. De zilverdeeltjes verkrijgen ten opzichte van de intermicellaire vloeistof de zilverpotentiaal ^{a)}). De zilver-ionen zijn dus potentiaalbepalend, en niet de H⁺- en de OH⁻-ionen.

Wij kunnen tegen de voorstelling van VERWEY en DE BOER een tweede bezwaar aanvoeren. Op grond van een nadere beschouwing van het verstuivingsproces lijkt het ons n.l. onwaarschijnlijk, dat de metaaldeeltjes van de solen onmiddellijk met een oppervlakteoxyd bedekt zijn. Gedurende de verstuiving wordt de negatieve elektrode gloeiend heet en verdampt. De warme zilverdamp wordt „abgeschreckt” in de omringende vloeistof. Gedurende dit „abshrecken” is er waarschijnlijk geen tijd voor de vorming van oppervlakteoxyd ^{b)}). Toch ontstaat onmiddellijk een stabiel sol.

a) Wij nemen aan, dat de zilverpotentiaal vlot door de zilverdeeltjes wordt aangenomen, waarvoor op grond van de ervaringen in de electrochemie met zilverelectroden alle aanleiding is.

b) Zie blz. 47.

Met de voorstelling van VERWEY en DE BOER is het ook onbegrijpelijk, dat in stikstof- en waterstofatmosferen stabiele solen ontstaan, want er is dan geen sprake van, dat de zilverdeeltjes een zuurstof- resp. waterstofpotentiaal zullen aannemen (zie figuur 8), terwijl er evenmin een oppervlakteoxyd zal worden gevormd.

De voorstelling van VERWEY en DE BOER kan ons niet verder brengen.

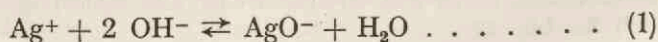
Wij zullen nu nagaan, of de opvatting van PAULI, volgens welke de zilverdeeltjes argentaationen op hun oppervlak bezitten, ons kan helpen. Dit is inderdaad het geval. Bij een studie van de literatuur over de anorganische chemie van het zilver hebben wij een artikel gevonden, waarin argumenten voor het bestaan van argentaationen in de gewone chemie aanwezig zijn. Wij bedoelen de studie, die in 1927 door E. LAUE²⁸⁾ in het „Zeitschrift für anorganische Chemie” is gepubliceerd over het amphotere karakter van AgOH.

De auteur bepaalt de oplosbaarheid van zilveroxyde in NaOH-oplossingen en vindt een curve, die voorgesteld is in figuur 9. Aanvankelijk daalt de lijn, doordat de OH⁻-ionen de oplosbaarheid terugdringen. Bij een concentratie van 10⁻² N. is een minimum aanwezig. Als er niets bijzonders aan de hand was, zou men volgens de theorie van BRÖNSTED inderdaad een minimum verwachten, echter bij een veel grotere concentratie. Dat het reeds bij 10⁻² N. aanwezig is, vindt zijn oorzaak in het feit, dat het NaOH chemisch op het zilveroxyde inwerkt onder vorming van natriumargentaat.

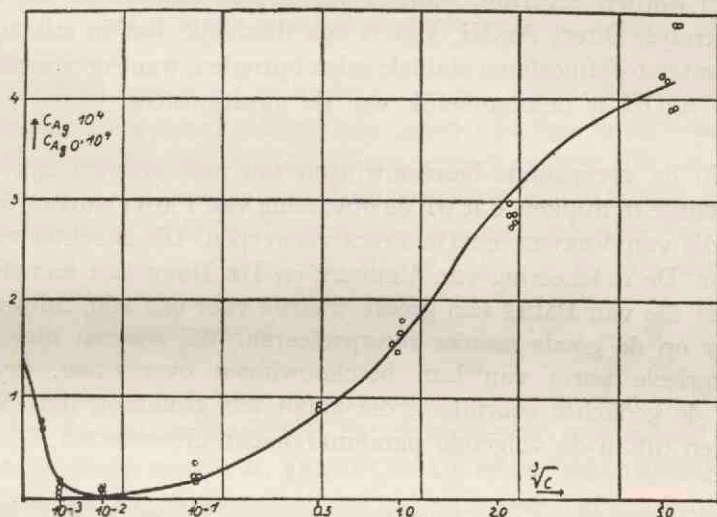
E. LAUE berekent voor het activiteitsproduct

$$a_{\text{AgO}^-} \times a_{\text{H}^+} = 2 \cdot 10^{-18}$$

Uit het zoojuist gerefereerde artikel kunnen wij de conclusie trekken, dat in iedere oplossing, die gelijktijdig zilver- en OH⁻-ionen bevat, argentaationen worden gevormd volgens het volgende evenwicht:



Wij hebben gezien, dat de door ons beschreven solen alle AgOH en dus argentaationen bevatten. Wij stellen ons nu op het standpunt, dat deze ionen in sterke mate door de zilverdeeltjes worden geadsorbeerd. De weinige in de intermicellaire vloeistof aanwezige ionen worden dus door de deeltjes opgenomen, tengevolge waarvan zich in de intermicellaire vloeistof weer nieuwe argentaationen vormen uit de zilver- en de OH^- -



Figuur 9. Op de ordinaat oplosbaarheid in aequiv./L. Op de abscis de concentratie van de NaOH in aequiv. per L.

ionen volgens vergelijking (1). Deze argentaationen worden weer door de zilverdeeltjes geadsorbeerd, enz. Dit proces gaat zoo door tot een evenwichtstoestand is ontstaan, waarbij argentaationen op de deeltjes aanwezig zijn, die in evenwicht zijn met de zilver- en de OH^- -ionen in de intermicellaire vloeistof.

Verhoogen wij in een bepaald sol de concentratie van de OH^- -ionen in de intermicellaire vloeistof, dan wordt het evenwicht (1) naar rechts verschoven, waardoor zich nieuwe argentaationen vormen, die weer door de zilverdeeltjes worden opgenomen, enz.

De ladingsdichtheid van het sol wordt dus grooter en het sol stabielier. Dit wordt door bepalingen van de grenswaarden voor kaliumnitraat bevestigd, zooals wij hebben gezien in tabel 3.

De opvatting van PAULI, dat de argentaationen de zilversolen peptiseeren, is dus in staat de feiten goed te beschrijven. Wij kunnen begrijpen, dat bij de verstuiwing onmiddellijk stabiele solen worden gevormd, want er vormt zich tengevolge van de electrolyse direct AgOH . Het is ook duidelijk, dat in stikstof- en waterstofatmosferen stabiele solen optreden, want de vorming van AgOH is onafhankelijk van de gasatmosfeer.

Uit de voorgaande beschouwingen zou men geneigd zijn de conclusie te trekken, dat wij de opvatting van PAULI aanvaarden en die van VERWEY en DE BOER verwerpen. Dit is echter niet waar. De redeneering van VERWEY en DE BOER kan namelijk naast die van PAULI van groote waarde voor ons zijn, mits wij haar op de goede manier interpreteren. Wij moeten niet de materiele vorm van hun beschouwingen overnemen, maar wel de gedachte gebruiken, die eraan ten grondslag ligt. Wij zullen dit in de volgende paragraaf nader uiteenzetten.

K. *Synthese van de opvatting van VERWEY en DE BOER en die van PAULI.*

De opvatting van VERWEY en DE BOER kan ons leeren, dat, hoe wij ons ook ooit de dubbellaag geconstitueerd willen denken, wij steeds een potentiaalverloop tusschen het deeltje en de intermicellaire vloeistof moeten kunnen teekenen, dat thermodynamisch verantwoord is. VERWEY ²⁹⁾ heeft hiertoe electrochemische begrippen en beschouwingen in de kolloidchemie ingevoerd, die ontleend zijn aan het werk van E. LANGE ³⁰⁾.

De twee fasen — deeltje en vloeistof — bezitten ieder een inwendige potentiaal, de z.g.n. Galvani-potentiaal φ . Het verschil van de twee Galvani-potentialen $\Delta \varphi$ is gelijk aan de grens-

vlakpotentiaal tusschen het deeltje en de vloeistof χ_{12} plus de dubbellaagpotentiaal D.

In formule:

$$\Delta \varphi = \chi_{12} + D. \dots \dots \dots (2)$$

De waarde van de $\Delta \varphi$ wordt vastgelegd door de concentratie van de potentiaalbepalende ionen in de intermicellaire vloeistof.

Bij ieder kolloid moet aan betrekking (2) worden voldaan.

Wij zullen voor de kool en de edele metalen nagaan, of dit het geval is.

De kool kan zich aan de lucht als een zuurstofelectrode gedragen. De potentiaalbepalende ionen zijn dus de H^+ - en de OH^- -ionen. De waarde van de $\Delta \varphi$ is sterk positief. De absolute waarde is wel is waar onbekend, maar ten opzichte van de N-waerstoffelectrode is de potentiaal in een oplossing van een $pH = 7$ gelijk aan ongeveer 800 m.Volt. De waarde van de χ_{12} is onbekend, maar zij is zeker niet grooter dan de potentiaal van de zuurstofelectrode, want er zou dan geen positieve kool mogelijk zijn. Om het negatieve karakter van de negatieve kool (dus een negatieve waarde van de D) te kunnen verklaren is het daarom noodzakelijk, dat er een extra χ -potentiaal met een positieve waarde is. VERWEY en DE BOER zoeken deze in het oppervlakteoxyd, zooals wij op pag. 10 reeds hebben vermeld.

Het negatieve karakter van de edele metalen (dus een negatieve waarde van de D) willen VERWEY en DE BOER op dezelfde wijze als bij de negatieve kool interpreteren.

Wij zijn tot de conclusie gekomen, dat de zilverdeeltjes tenopzichte van de intermicellaire vloeistof niet de zuurstof- maar de zilverpotentiaal aannemen. Verder achten wij de deeltjes niet bedekt met een oppervlakteoxyd maar met argentaationen. Het is onze taak na te gaan, of onder deze omstandigheden aan betrekking (2) kan worden voldaan.

De waarde van de $\Delta \varphi$ is voor de zilversolen (zilverionenconcentratie omstreeks 10^{-4} N.!) positief. De absolute waarde is wel is waar onbekend, maar in figuur 8 zien wij, dat het nul-

punt, gerekend ten opzichte van de N-waterstofelectrode, bij een zilverionen-concentratie van omstreeks 10^{-14} N. ligt ^{a)}.

Het ladingsnulpunt van zilver voor de adsorptie van zilverionen is bepaald door PROSKURNIN en FRUMKIN ³¹⁾ bij afwezigheid van gasen en bij aanwezigheid van 1 N. KNO_3 . Het ligt bij een zilverionenconcentratie van omstreeks 10^{-5} N. Uit het werk van FRUMKIN over de electrocapillair-curve weten wij, dat het ladingsnulpunt van kwik tengevolge van de adsorptie van zouten wordt verschoven en wel naar kleinere waarden van $E - E_0$. Het ladingsnulpunt van zilver ligt dus bij afwezigheid van KNO_3 waarschijnlijk bij een concentratie, die grooter is dan 10^{-5} N. (wellicht $10^{-4} - 10^{-3}$ N.). De waarde van de $\Delta \varphi$ is bij deze concentratie positief (ten opzichte van de N-waterstofelectrode omstreeks 600 m. Volt). In het ladingsnulpunt is de D gelijk aan nul. De waarde van de χ_{12} is dus positief.

Wij nemen aan, dat de χ_{12} constant is. Voor (2) kunnen wij schrijven:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi - \chi_{12} &= D \\ E - E_0 &= D \dots \dots \dots (2a) \end{aligned}$$

Hoe wordt nu de beschouwing, als er AgO^- -ionen op de deeltjes zitten?

De argentaationen zijn dipolen en zitten met het positieve gedeelte op de zilverdeeltjes. Zij vertegenwoordigen een extra- χ -potentiaal met een positieve waarde. Wij moeten voor (2a) nu schrijven:

$$E - E_0 = \chi_{\text{dip.}} + D \dots \dots \dots (2b)$$

De waarde van $E - E_0$ in zilverzolen, die AgOH in een concen-

^{a)} Voor zilver is wel het nulpunt van het Volta-potentiaalverschil $\Delta \Psi$ bekend, dank zij het werk van ANDAUER en LANGE ³⁰⁾. Het ligt bij een concentratie van omstreeks 10^{-18} N. Als de waarden van de χ -potentialen van de zilver- en de waterfase ten opzichte van het vacuum bekend waren, zouden wij uit het nulpunt van de $\Delta \Psi$ het nulpunt van de $\Delta \varphi$ kunnen berekenen. Vooralnog is de kennis van de χ -potentialen hiertoe veel te gering.

tratie van omstreeks 10^{-4} N. bevatten, is waarschijnlijk ongeveer nul of wellicht zwak negatief. De χ_{dip} is positief, de D negatief. Wij zien in, dat er aan (2b) voldaan kan worden, als de χ_{dip} en de D in absolute waarde ongeveer aan elkaar gelijk zijn. De betrekking kan pas kwantitatief getoetst worden, als eenerzijds het ladingsnulpunt van zilver onder gewone omstandigheden (lucht en afwezigheid van zouten) en anderzijds de waarden van de χ_{dip} en de D bekend zullen zijn.

Wij kunnen aan de rand van zilverdeeltjes, die worden opgeladen door argentaationen, een potentiaalcurve teekenen, zooals die is voorgesteld in figuur 12a. Als wij deze curve vergelijken met diegene, die VERWEY en DE BOER hebben geteekend voor de negatieve kool (zie fig. 4b) (en die zij ook geldig achten voor de edele metalen), dan valt het op, dat bij de curve van VERWEY en DE BOER het potentiaalverschil binnenin het oppervlakteoxyd veel grooter is dan de dubbellaag-potentiaal, terwijl bij onze curve het potentiaalverschil binnenin de argentaationen V ongeveer gelijk is aan de dubbellaag-potentiaal D.

Wij kunnen de mogelijkheid van dit laatste eenigszins inzien, als wij twee condensatoren gaan vergelijken en wel:

1) de condensator, die gevormd wordt door de tegengesteld geladen ionen, waaruit de complexe argentaationen bestaan.

2) de condensator, gevormd door de AgO^- -ionen met de tegenionen.

Zijn de ladingsdichtheid van de eerste condensator e_1 en van de tweede e_2 , en de overeenkomstige capaciteiten c_1 en c_2 , dan gelden:

$$\begin{aligned} e_1 &= c_1 V \\ e_2 &= c_2 D \end{aligned}$$

De $e_1 = e_2$. De c_1 is grooter dan de c_2 , omdat de afstand van de ionen in het complex kleiner is dan de afstand van de AgO^- -ionen en de tegenionen, die voor een deel diffuus over de vloeistof zijn verdeeld.

Als c_1 grooter is dan c_2 , moet de V kleiner zijn dan de D.

Wij beschouwden zoojuist de AgO^- -ionen als volkomen

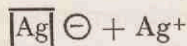
heteropolair, wat zeker niet het geval is. De ionen van het complex polariseeren elkaar, waardoor de V nog kleiner wordt. Het complexe ion bevindt zich bovendien met het positieve gedeelte op het metaal en zal daar een negatieve lading induceeren. Dit kan weer zijn invloed uitoefenen op de grootte van het potentiaalverloop V .

Bij de beoordeeling van de capaciteit van de dubbellaag van de AgO^- -ionen met de tegenionen speelt de groote DEK van het water waarschijnlijk voor een deel een rol ³²⁾, waardoor de D weer kleiner wordt.

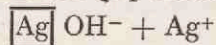
Het is dus nog niet mogelijk uit de zoojuist gegeven condensator-beschouwingen een vaststaande conclusie te trekken.

De in dit hoofdstuk gegeven beschouwingen gelden ook voor zilversolen, die in stikstof- of waterstofatmosferen zijn gemaakt, want ook in dit geval neemt het zilver ten opzichte van de vloeistof de zilverpotentiaal aan en adsorbeeren de deeltjes argentaationen.

In dit hoofdstuk hebben wij laten zien, dat wij de opvatting van VERWEY en DE BOER kunnen gebruiken om een thermodynamische rechtvaardiging te geven van de aanwezigheid van uit de experimenten gevonden chemische groepen in de dubbellaag. Het is nog niet mogelijk om kwantitatieve beschouwingen te geven. Wij kunnen bij het zilversol kwalitatief zeer goed inzien, dat een thermodynamisch verantwoorde potentiaalcurve kan worden geteekend, als er complexe ionen van het type AgO^- in de dubbellaag aanwezig zijn. Wij kunnen tevens met zekerheid zeggen, dat zilversolen, die AgOH bevatten, alleen op deze wijze gepeptiseerd kunnen worden. Een peptisatie volgens



is uitgesloten, omdat wij te dicht in de buurt van het ladingsnulpunt zitten. En een peptisatie volgens



is niet mogelijk, omdat wij dan niet een thermodynamisch verantwoorde potentiaalcurve kunnen teekenen.

Voor de praktijk van de kolloïdchemie zijn thermodynamische beschouwingen niet nuttig. Wij komen daar verder met moleculair-chemische voorstellingen. Zoo zullen wij in het volgende hoofdstuk laten zien, dat wij reacties van het zilverzol goed kunnen verklaren door argentaationen op het oppervlak van de zilverdeeltjes aan te nemen, die in evenwicht zijn met zilveren OH⁻-ionen in de intermicellaire vloeistof.

L. *De adsorptie van argentaationen door de zilverdeeltjes.*

Wij kunnen een nadere, semi-kwantitatieve indruk over de adsorptie van argentaationen door de zilverdeeltjes verkrijgen door van een bepaald sol de grenswaarde voor KNO₃ te bepalen in afhankelijkheid van de OH⁻-ionenconcentratie. Wij kiezen daartoe een object, dat in een platinaschaal aan de lucht in dubbel-gedestilleerd water is verstoven en dat een zilverionenconcentratie van omstreeks 10⁻⁴ N. en een OH⁻-ionenconcentratie van enkele malen 10⁻⁵ N. bevat.

Voegen wij aan het sol zooveel NaOH-oplossing toe, dat de eindconcentratie hiervan 10⁻⁴ N. bedraagt en verdunnen wij het sol 10 maal met dubbel-gedestilleerd water, dan slaat de kleur naar grijs om. Verdunnen wij het vijf maal, dan blijft deze bruin. Het sol verliest zijn stabiliteit dus, zoodra de concentratie van de OH⁻-ionen beneden 2×10^{-5} N. daalt.

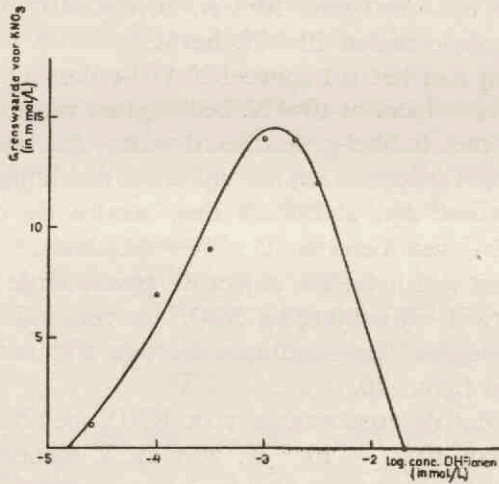
Wij hebben van hetzelfde object de grenswaarde voor KNO₃ bepaald, terwijl wij gelijktijdig NaOH in verschillende concentraties toevoegden. De resultaten hiervan zijn samengevat in tabel 4 en in figuur 10.

Wij zien, dat de grenswaarde voor KNO₃ met NaOH in concentraties van 10⁻⁵ — 10⁻³ N. zeer sterk toeneemt. Dit beteekent, dat de argentaationen in dit concentratie-gebied zeer sterk door de kolloïde deeltjes worden geadsorbeerd. In de E—c

Tabel 4.

De eindconcentratie van het toegevoegde NaOH	De grenswaarde voor KNO_3 (in m. mol/L)
10^{-5} N.	0
10^{-4} N.	7
$3 \cdot 10^{-4}$ N.	9
10^{-3} N.	14
$3 \cdot 10^{-3}$ N.	12
Grenswaarde voor NaOH	22

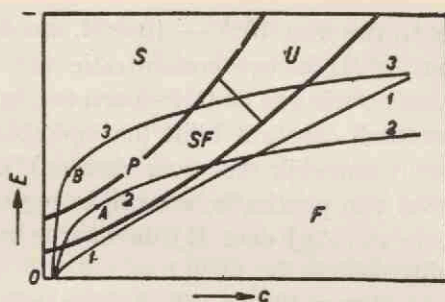
grafiek van HAMAKER ³³⁾ correspondeert dit met een „adsorptie-isotherm” van het type 2 of 3 (zie fig. 11), hetgeen ook noodzakelijk is, want alleen in deze gevallen is peptisatie mogelijk.



Figuur 10.

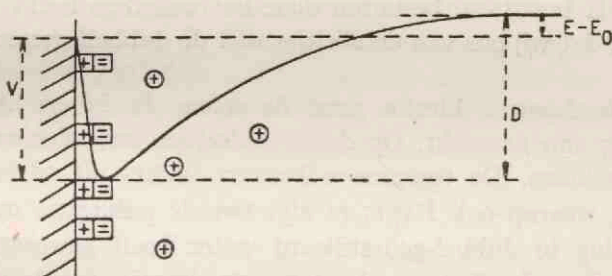
Wij begrijpen nu, waarom juist NaOH in concentraties van 10^{-4} — 10^{-3} N. zoo uitstekend geschikt is voor de peptisatie, want wij hebben hier met het steile stuk van de adsorptie-isotherm te maken. Ook het AgOH alleen moet kunnen peptiseeren, omdat het door zijn relatief groote oplosbaarheid voldoende OH-ionen in een concentratie van ongeveer 10^{-4} N. levert.

Bij het zoojuist genoemde voorbeeld, waarbij NaOH in con-

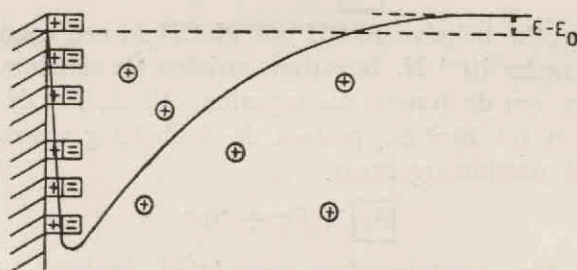


Figuur 11.

E = Lading van de deeltjes.
c = Concentratie van de electrolyt.



Figuur 12a.



Figuur 12b.

concentraties van 10^{-5} — 10^{-3} N. wordt toegevoegd aan een sol, dat AgOH in een concentratie van 10^{-4} N. bevat, neemt de concentratie van de OH⁻-ionen toe, terwijl die van de zilverionen praktisch constant blijft (het oplosbaarheidsproduct van AgOH wordt namelijk niet overschreden)^{a)}. Wij hebben hier dus een geval van peptisatie, waarbij in tegenstelling met b.v. de peptisatie van AgJ door KJ de waarde van E—E₀ vrijwel constant blijft.

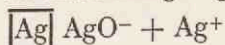
In figuur 12a en 12b hebben wij aangegeven, hoe van een bepaald sol de potentiaalcurve verandert, als de concentratie van de zilverionen constant blijft, terwijl die van de OH⁻-ionen toeneemt.

M. *Het volledige beeld van de solen.*

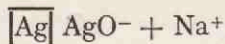
Wij zullen de behandeling van de peptisatie van de zilver-solen, die AgOH bevatten, besluiten door het volledige beeld te bespreken, dat wij ons van de deeltjes met de dubbellagen moeten maken.

Wij beschouwen hiertoe eerst de solen, die in een AgOH-oplossing zijn gemaakt. Op de zilverdeeltjes bevinden zich de argentaationen. De tegenionen kunnen slechts uit zilverionen bestaan, waarop ook PAULI in zijn tweede publicatie over de verstuiwing in dubbel-gedestilleerd water heeft gewezen.

Wij krijgen dus de vreemd aandoende situatie, dat de geïoniseerde verbindingen in de dubbellaag argento-argentaten zijn.



In solen, die behalve AgOH ook NaOH in een concentratie van omstreeks 10^{-4} N. bevatten, strijden de natrium- en de zilverionen om de functie als tegenion. Als de NaOH-concentratie stijgt tot 10^{-3} N., bestaat de dubbellaag waarschijnlijk geheel uit natriumargentaat.



^{a)} Het oplosbaarheidsproduct van AgOH bedraagt omstreeks $2 \cdot 10^{-8}$.

De argentaationen bedekken slechts een gedeelte van het oppervlak van de zilverdeeltjes. Er blijft dus naakt zilver in aanraking met de intermicellaire vloeistof, die opgeloste zuurstof bevat. Deze kan met het zilver reageeren onder vorming van oppervlakteoxyd. Het zal van de vormingssnelheid afhangen, in welke mate het oppervlak hiermede bedekt zal zijn. Wij weten van deze snelheid heel weinig af. Uit een publicatie van DE BOER en KRAAK ³⁴⁾, waarin onder meer een mededeeling over in vacuum gesublimeerde zilverlaagjes, die aan zuurstofinwerking werden blootgesteld, wordt gedaan, krijgen wij de indruk, dat de vorming van het oppervlake-oxyd pas bij omstreeks 300° C. met een behoorlijke snelheid verloopt. Het is dus heel goed mogelijk, dat het oppervlak van de zilverdeeltjes in de solen, voor zoover zij niet met argentaten bedekt zijn, voor het grootste deel uit naakt zilver bestaat. Hiertoe werkt nog een omstandigheid mede, want eventueel gevormd oppervlakeoxyd kan in de intermicellaire vloeistof oplossen onder vorming van AgOH.

Op de snelheid van de vorming van het oppervlakeoxyd komen wij in hoofdstuk III terug.

III.

DE WERKING VAN ELECTROLYTEN OP ZILVERSOLEN, DIE AgOH BEVATTEN

A. *Inleiding.*

Wij hebben de werking van vreemde electrolyten op de zilver-solen onderzocht door in met chroomzuur gereinigde en daarna uitgestoomde Jena-vlokglaasjes volumina electrolytoplossing van varieerende sterkten te vermengen met even groote volumina sol en vervolgens de veranderingen van het visueele beeld en van de eigenschappen na te gaan.

Met de sterkte van de toegevoegde electrolytoplossing bedoelen wij steeds de sterkte na toevoeging van het sol.

Wij gebruikten preparaten van KAHLBAUM.

De oplossingen en verdunningen maakten wij met dubbel-gedestilleerd water.

Wij werkten steeds met solen, die bij CO₂-inleiden onmiddellijk werden uitgevlokt, en die dus zoo weinig mogelijk silicaat bevatten (zie pag. 28). Dit is te bereiken door verstuiven bij zoo laag mogelijke temperatuur.

Wij zullen speciaal de werking van die electrolyten bespreken, die met zilver- en met OH⁻-ionen kunnen reageeren.

B. *Het gedrag van electrolyten, die met OH⁻-ionen kunnen reageeren (zuren).*

De werking van verdunde zuren op de zilver-solen wordt bepaald door de concentratie van de OH⁻-ionen in het sol. Wij zien dit in tabel 5.

Tabel 5.

Concentratie van de OH ⁻ -ionen in het sol na electrolyt-toevoeging	Eindconcentratie van het toegevoegde HNO ₃	Beeld van het sol na 5 minuten in doory. licht
5.10 ⁻⁴ N.	10 ⁻³ N.	grijs
	5.10 ⁻⁴ N.	„
	2.77.10 ⁻⁴ N.	bruin
2.10 ⁻³ N.	5.10 ⁻³ N.	grijs
	2.10 ⁻³ N.	„
	10 ⁻³ N.	bruin
10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ N.	grijs
	5.10 ⁻⁵ N.	bruin

Tengevolge van de toevoeging van salpeterzuur worden OH⁻-ionen weggenomen, waardoor het evenwicht van de op-ladende argentaat-complexen met de OH⁻-ionen in de intermi-cellaire vloeistof wordt verbroken en de ladingsdichtheid daalt. Zoolang slechts een deel van de OH⁻-ionen is weggenomen, blijft het sol stabiel, maar er treedt dan wel een vergroving ^{a)} op, doordat de deeltjes ladingsvrije plekken krijgen, die met de naakte punten van andere deeltjes verkleven.

Hetzelfde gedrag als salpeterzuur vertoonen zuren zooals zwavelzuur, azijnzuur en koolzuur, die geen anion bezitten, dat een bijzondere werking op het sol kan uitoefenen.

Zoutzuur vormt een uitzondering, omdat het chloorion met zilverionen kan reageeren.

Oxaalzuur vertoont ook een bijzonder gedrag. Het vertoont een grenswaarde, die grooter is dan de concentratie van de

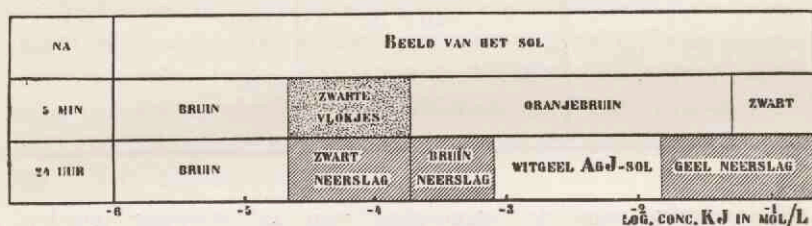
^{a)} Deze vergroving is duidelijk waar te nemen bij fijndisperse solen (in NaOH 2.10⁻³ N. verstoven).

OH⁻-ionen. Zilversolen, die oxaalzuur bevatten, worden niet door CO₂ uitgevlokt. Blijkbaar worden dus de C₂O₄⁻⁻-ionen door de zilverdeeltjes geadsorbeerd en peptiseeren zij het sol ^{a)}. Zilver vormt met oxaalzuur geen complexen, zoodat een peptisatie door zilver-oxalaatcomplexen is uitgesloten.

C. De werking van electrolyten, die met zilverionen reageeren.

1) Kaliumjodide.

Wij zullen de werking van het KJ uitvoerig bespreken aan de hand van figuur 13. Deze stelt voor het beeld van een bepaald



Figuur 13. (Beeld van het sol in doorvallend licht).

verstuivingszol in doorvallend licht na 5 minuten en na 24 uur in afhankelijkheid van de concentratie van de toegevoegde KJ.

Het verstuivingszol is gemaakt in een NaOH-oplossing van 3×10^{-4} N. en het bevat een hoeveelheid kolloïd-dispers zilver van 1.2×10^{-3} N. en een hoeveelheid AgOH van 3.6×10^{-4} N.

Met KJ in concentraties van 2×10^{-5} N. tot 1.8×10^{-4} N. treedt na 5 minuten uitvlokking op. Wij hebben op pagina 6 reeds besproken, dat dit het gevolg is van de werking van het positieve AgJ-sol.

Op het eerste gezicht lijkt het onwaarschijnlijk, dat het positieve AgJ, dat in zoo'n geringe concentratie aanwezig is

^{a)} Tengevolge van de toevoeging van het oxaalzuur verdwijnen de OH⁻-ionen uit het sol, zoodat de AgO⁻-complexen de deeltjes verlaten. Wij krijgen dus te maken met een sol, dat uitsluitend wordt gepeptiseerd door C₂O₄⁻⁻-ionen, dus door ionen, die *niet* bij het rooster passen.

en dat zoo'n kleine ladingsdichtheid heeft, in staat is het zilver-sol uit te vlokken. Wij hebben echter bewezen, dat dit wel het geval is. Wij voegden hiertoe een volume KJ-oplossing van een sterkte 10^{-4} N. bij een even groot volume verzadigde AgOH-oplossing, waarvan de concentratie 2×10^{-4} N. bedroeg. Onmiddellijk hierna voegden wij 5 cc. van het mengsel, dat dus positief AgJ-sol bevatte, bij 5 cc. zilver-sol. Het vlokke spoedig uit.

Het positieve AgJ-sol is dus inderdaad in staat het zilver-sol uit te vlokken. De bij elkaar gevoegde AgOH- en KJ-oplossingen vertoonen een zwak gele kleur en onder het ultra-microscop zijn geen deeltjes te zien. Het positieve AgJ scheidt zich dus in een zeer fijn-disperse toestand af en het bevat zeer veel actieve plaatsen. Het is hieraan toe te schrijven, dat het een negatief zilver-sol kan uitvlokken.

Voegen wij aan het zilver-sol KJ toe in een concentratie, die grooter is dan 1.8×10^{-4} N. ^{a)}, dan vormt zich uit het AgOH en het KJ negatief AgJ-sol, terwijl de intermicellaire vloeistof KJ bevat.

Hoe werkt dit op het sol?

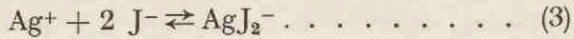
De kleur verandert van donkerbruin in oranje-roodbruin.

Het ladingsteeken blijft negatief, maar het sol verkrijgt geheel andere eigenschappen, want het wordt niet door CO_2 uitgevlokt. De OH⁻-ionen zijn dus niet langer van belang voor de stabiliteit van het sol en het wordt niet meer door argentaat-complexen opgeladen. Waardoor wordt het nu geptiseerd?

Wij worden op een idee gebracht door het werk van PAULI (zie pag. 8), die aan in zoutzuur verstoven platina ¹⁰⁾, goud ⁵⁾ en zilver-solen ²²⁾ halogenidische complexen toekent.

^{a)} Voegen wij het KJ toe in een concentratie, die grooter is dan omstreeks 5×10^{-2} N., dan wordt de kleur van het sol zwart en het vlokt spoedig uit. De grenswaarde is n.l. overschreden.

Wij moeten aannemen, dat zich bij zilversolen, die KJ bevatten, in de intermicellaire vloeistof uit de zilver-^{a)} en de joodionen AgJ_2^- -complexen vormen volgens het volgende evenwicht:



en dat deze jodo-argentaten sterk door de kolloïde deeltjes worden opgenomen en het sol peptiseeren.

Het is zeker gerechtvaardigd een evenwicht volgens (3) aan te nemen, want dit is in de gewone anorganische chemie bekend. Het feit, dat AgJ -neerslag in een geconcentreerde KJ-oplossing oplost, berust bijvoorbeeld geheel op de vorming van jodo-argentaten. De formule van het complex is waarschijnlijk ingewikkelder dan in (3) is aangegeven, want BODLÄNDER en EBERLEIN³⁵⁾ hebben in hun onderzoekingen het bestaan van ionen van het type $\text{Ag}_2\text{J}_4^{--}$, $\text{Ag}_2\text{J}_5^{---}$ en $\text{Ag}_2\text{J}_6^{----}$ aangetoond. Het doet er voor de aard van onze beschouwingen niet toe, welke kwantitatieve formule er precies aan het complex moet worden toegekend. Wij zullen het steeds voorstellen door AgJ_2^- .

De werking van het KJ op het zilversol bestaat dus hierin, dat de aard van het opladende complex wordt veranderd. Er ontstaat dat complex, dat in evenwicht is met de kleinste zilverionen-concentratie.

Het KJ is reeds in zeer kleine concentraties in staat een verandering in de eigenschappen van zilversol teweeg te brengen. Wanneer wij het n.l. in kleine concentraties van 2×10^{-6} tot 10^{-5} N. toevoegen, dan blijft het sol stabiel bij inleiden van CO_2 . Het ladingsteeken blijft negatief^{b)}. Blijkbaar vormen zich met joodionen in deze geringe concentraties reeds AgJ_2^- -complexen,

^{a)} De concentratie van de zilverionen is gedaald tot 10^{-13} à 10^{-14} N. Deze concentratie is op zichzelf niet groot genoeg om met de J^- -ionen voldoende AgJ_2^- -complexen te kunnen leveren. Er worden echter voortdurend Ag^+ -ionen nageleverd, omdat kolloïdaal AgJ aanwezig is.

^{b)} De ladingsteekens werden bepaald in een cuvet volgens VAN GILS door den Heer S. A. TROELSTRA, die wij op deze plaats hartelijk dank zeggen voor zijn hulp.

die de zilverdeeltjes opladen. Dit feit is zeer merkwaardig, omdat er zilverionen in een veel grootere concentratie van omstreeks $2 \cdot 10^{-4}$ N. aanwezig zijn. De neiging van de deeltjes om AgJ_2^- -complexen te adsorberen, is dus heel sterk.

Wij zullen nu het beeld van het sol 24 uur na de toevoeging van het KJ bespreken.

Het sol is dan uitgevlokt met KJ in concentraties van enkele malen 10^{-5} N. tot ongeveer 8×10^{-4} N., dus over een grooter traject dan na 5 minuten. Het is stabiel gebleven met KJ in concentraties tot omstreeks 10^{-2} N., maar de kleur is veranderd van bruin in geelwit. Met geconcentreerde thiooplossing ontstaat onmiddellijk een volkomen heldere vloeistof. Het zilver is dus blijkbaar volledig in AgJ overgegaan. Dit is ook het geval met het zilver, dat door KJ in concentraties $> 10^{-2}$ N. is gepraecipiteerd.

Wat is hiervan de oorzaak?

Wij vinden voor de verklaring een aanwijzing in het onderzoek van den Heer BONTINCK en Mej. MOERKENS ⁷⁾, die n.l. hebben vastgesteld, dat de volkomen heldere vloeistof, zooals die met KJ in concentraties van omstreeks 10^{-1} N. aan de lucht ontstond, in een waterstofatmosfeer niet optrad. Deze proef wijst erop, dat de gasatmosfeer van groote beteekenis is.

Wij hebben in een vlogklaasje één volume sol met één volume KJ-oplossing van enkele malen 10^{-3} N. vermengd, het vervolgens afgesloten met een kurk, waarin zich een inleid- en een afvoerbuisje bevonden en daarna door alk. pyrogallol gewasschen stikstof doorgeleid. Het sol veranderde hierbij niet van kleur. Bij de omzetting van het zilver in AgJ speelt de zuurstof dus een beslissende rol.

Wij moeten aannemen, dat bij een zilversol, waaraan KJ is toegevoegd, de jodo-argentaten slechts een gedeelte van het oppervlak van de deeltjes bedekken, zoodat er naakt zilver in aanraking met de intermicellaire vloeistof is. Als wij het sol aan de lucht bewaren, vormt zich oppervlaktoxyd, dat in de

intermicellaire vloeistof oplost, waardoor de concentratie van de zilverionen toeneemt. Deze wordt door de overmaat J⁻-ionen weer verminderd tengevolge van de vorming van AgJ, waardoor weer nieuw gevormd oppervlakteoxyd oplost, enz. Dit proces gaat zoo door, totdat al het zilver in AgJ is overgegaan. Bij verdunde solen duurt dit ongeveer 6—8 uur, als de concentratie van het KJ omstreeks 10^{-3} N. bedraagt.

Wij moeten nu nog een verklaring geven van het feit, dat het sol na 24 uur uitgevlokt is met KJ in concentraties tot 8×10^{-4} N. toe.

Tot concentraties van 1.8×10^{-4} N. is het natuurlijk een gevolg van het feit, dat het sol na 5 minuten reeds coaguleerde tengevolge van de werking van positief AgJ-sol.

Waarom is het sol na 24 uur uitgevlokt met KJ in concentraties van 1.8 tot 8×10^{-4} N.?

In dit gebied is de hoeveelheid vrij KJ kleiner dan de hoeveelheid kolloïd-dispers zilver. Tengevolge van de chemische reactie tusschen het zilver, de zuurstof en het KJ wordt het KJ na verloop van uren volledig weggenomen onder vorming van AgJ en daar het zoowel van het zilver als van het AgJ-sol de peptisator is, moeten de beide solen coaguleeren.

Wij kunnen nu de werking van het KJ op het Kohlschütter-sol, zooals die in Gent door den Heer BONTINCK en Mej. MOERKENS was onderzocht (zie figuur 2), beter begrijpen. Het blijft alleen onverklaard, waarom de genoemde onderzoekers geen uitvlokking na 5 minuten hebben waargenomen. Mogelijk vindt dit zijn verklaring in het feit, dat de hoeveelheid kolloïd-dispers zilver te gering was, zoodat het negatieve zilver-sol en het positieve AgJ-sol niet op elkaar „afgestemd” waren.

2) Kaliumchloride.

Wij zullen nu aan de hand van figuur 14 de werking van KCl

bespreken op een sol ^{a)}, dat — onverdund — een hoeveelheid kolloïd-dispers zilver van 2×10^{-3} N. en een hoeveelheid AgOH van 9×10^{-4} N. bevat.

Wij beschouwen eerst het beeld na 5 minuten.

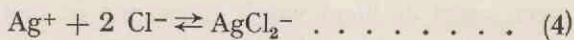
Met KCl in concentraties van enkele malen 10^{-4} N. slaat de kleur om naar bruingrijs. Er ontstaat uit het AgOH en het KCl positief AgCl-sol, dat een vlokkende werking op het zilversol uitoefent. Er treden niet, zooals bij het KJ, spoedig vlokjes op, maar wel is een belangrijke daling van de grenswaarde voor kaliumnitraat waar te nemen.

Voegen wij KCl toe in concentraties, die grooter zijn dan $4.5 \times$

NA	BEELD VAN HET SOL				
5 MIN	DONKERBRIJN	BRUINGRIJS	DONKER BRIJN	ROODBRIJN	BRUINGRIJS
24 UUR	DONKERBRIJN	ZWART NEERSLAG	ROODBRIJN STERK TIJNDALLEFFECT	SAMENGERALD BRUINGRIJS NEERSLAG	
	-5	-4	-3	-2	-1
	LOG. CONC. KCl IN MOL/L.				

Figuur 14. (Beeld van het sol in doorvallend licht).

10^{-4} N., dan ontstaat uit het AgOH en het KCl negatief AgCl-sol, terwijl de intermicellaire vloeistof KCl bevat. Het zilversol verkrijgt hierdoor andere eigenschappen, want het wordt niet meer door CO_2 gecoaguleerd. Dit moet hieraan worden toegeschreven, dat zich uit de zilver- en de Cl^- -ionen volgens de vergelijking



^{a)} Dit sol was verkregen door verstuuving in een AgOH-oplossing, die was gemaakt door zilveroxyde, dat bewaard was aan de lucht, te koken met dubbel-gedestilleerd water. Het zilveroxyde, dat door inwerking van CO_2 gedeeltelijk in zilvercarbonaat was omgezet, loste hierdoor beter op (tot omstreeks 10^{-3} N.) dan carbonaatvrij zilveroxyde. Wij beschrijven de werking van het KCl expres op een object, dat een zoo groot mogelijke zilverionen-concentratie bevat, omdat bij solen met een zilverionen-concentratie van omstreeks 10^{-4} N. een uitvlokking ten gevolge van de werking van positief AgCl-sol niet valt waar te nemen.

AgCl_2^- -complexen vormen, die sterk door de zilverdeeltjes worden geadsorbeerd.

Met KCl in concentraties van omstreeks 2×10^{-2} N. slaat de kleur van het sol om naar grijs, doordat de dubbellaag door de overmaat K^+ -ionen wordt ingedrukt.

Na 24 uur is met KCl in concentraties van enkele malen 10^{-4} N. vlokking opgetreden, doordat het positieve AgCl-sol het zilversol heeft gecoaguleerd.

Met KCl in concentraties van 4.5×10^{-4} tot 10^{-2} N. is het sol stabiel gebleven. Op de bodem ligt een bruingrijze vergroving. Dit is negatief AgCl-sol, dat uit het AgOH en het KCl is ontstaan.

Het kolloide zilver is niet tengevolge van een chemische reactie met de zuurstof en het KCl volledig in AgCl omgezet, want met sterke ammoniak ontstaat geen heldere vloeistof. Hier treedt een verschil met het KJ op, dat immers het zilver geheel in AgJ omzette. Het is toe te schrijven aan de grotere oplosbaarheid van het AgCl. Het opgeloste oppervlaktoxyd verhoogt de concentratie van de zilverionen in de intermicellaire vloeistof niet in die mate, dat zij door de overmaat chloorionen onder vorming van AgCl kunnen worden weggenomen. Dit wijst erop, hoe langzaam de vorming van het oppervlaktoxyd plaats heeft.

Voegen wij aan een zilversol in plaats van KCl HCl toe in eenzelfde concentratie van omstreeks 10^{-3} tot 10^{-2} N., dan gaat het zilver aan de lucht na verloop van enkele uren in AgCl over, want de kleur wordt geheel wit en met sterke ammoniak ontstaat een geheel heldere vloeistof.

Dit is te verklaren uit een oplossen van het oppervlaktoxyd, waardoor de concentratie van de OH^- -ionen in de intermicellaire vloeistof groter wordt. Deze wordt echter door de overmaat H^+ -ionen weer verlaagd, waardoor weer nieuw oppervlaktoxyd oplost. Dit proces gaat zoo door, totdat al het zilver in AgCl is omgezet.

3) Kaliumbromide, kaliumrhodanide en kaliumfluoride.

Wij vermelden slechts, dat met KBr en KCNS dezelfde verschijnselen als met KJ en KCl optreden.

Zilver-solen, die een overmaat KBr, resp. KCNS, bevatten, worden niet door CO_2 uitgevlokt. Zij worden gepeptiseerd door AgBr_2^- resp. $\text{Ag}(\text{CNS})_2^-$.

Aan de lucht wordt het zilver tengevolge van een chemische reactie met zuurstof en KBr, resp. KCNS, voor het grootste deel in AgBr, resp. AgCNS, omgezet.

KF, dat geen complexen met zilver vormt, vertoont eenzelfde gedrag als een neutrale electrolyt zooals kaliumnitraat.

Zilver-solen, die KF bevatten, worden door koolzuur uitgevlokt. Zij worden dus door AgO^- -complexen opgeladen.

D. Het gedrag van zilver-solen als AgCl -, AgBr -, enz. -solen.

Zilver-solen, die KCl, KBr, enz. bevatten, en waarvan de peptiseerende ionen dus AgCl_2^- , AgBr_2^- , enz. zijn, gedragen zich als negatieve AgCl -, AgBr -, enz. -solen.

Wij hebben dit bewezen door van een sol, dat zilver- en OH^- -ionen bevatte in een concentratie van omstreeks 4×10^{-5} N., de grenswaarde voor kaliumnitraat te bepalen in afhankelijkheid van de concentratie van gelijktijdig toegevoegd KCl ^{a)}, zooals in tabel 6 is weergegeven.

Wij zien, dat KCl in concentraties van 10^{-4} — 10^{-3} N. de grenswaarde voor kaliumnitraat sterk verhoogt. Dit is een gevolg van het feit, dat de ladingsdichtheid met AgCl_2^- toeneemt met stijgende chloorionen-concentratie.

^{a)} Wij hebben de grenswaarde voor KNO_3 in afhankelijkheid van de KCl- en niet van de KJ-concentratie nagegaan, omdat KJ reeds in zeer veel kleinere concentraties stabiliteitsverhogingen veroorzaakt, en een curve KJ- KNO_3 zou alleen door nauwkeurige potentiometrische pJ-metingen te bepalen zijn.

Tabel 6.

Eindconcentratie van het toegevoegde KCl	Grenswaarde voor KNO_3 (in m. mol/L)
10^{-5} N.	2
10^{-4} N.	12
10^{-3} N.	22
10^{-2} N.	12
Grenswaarde voor KCl	25

E. *Gelijktijdige oplading door twee verschillende complexen.*

Wanneer wij aan een gecentrifugeerd sol, dat verstoven is in een NaOH-oplossing van een sterkte 2×10^{-3} N. en dat AgOH bevat in een concentratie van 7×10^{-5} N., KJ toevoegen in een concentratie van 10^{-3} N., dan wordt de kleur lichter roodbruin. Deze verandert niet als wij CO_2 in het sol leiden. Er treedt geen toename van het Tyndall-effect op.

Voegen wij aan hetzelfde sol KCl toe in een concentratie 10^{-3} N., dan blijft de kleur donkerbruin, maar zodra wij CO_2 inleiden, slaat de kleur om naar oranjebruin en het sol vertoont dan een sterk grijs Tyndall-effect. Het blijft echter stabiel. Er treedt dus wel een vergroving, geen uitvlokking op.

Wij moeten deze verschijnselen als volgt verklaren:

Na de toevoeging van het KJ blijft de concentratie van OH^- -ionen constant, maar de concentratie van de zilverionen daalt zoo sterk (tot omstreeks 10^{-13} N.), dat zich geen argentaat-complexen meer op de deeltjes kunnen bevinden. Deze worden uitsluitend opgeladen door AgJ_2^- -complexen en het is begrijpelijk, dat CO_2 geen invloed op het sol heeft.

Na de toevoeging van KCl blijft de concentratie van de

OH⁻-ionen constant, terwijl de concentratie van de zilverionen veel minder daalt dan na de toevoeging van KJ (tot omstreeks 10⁻⁷ N.).

Bij deze zilverionenconcentratie kunnen zich nog AgO⁻-complexen op de deeltjes bevinden. Deze worden dus gelijktijdig opgeladen door AgO⁻- en AgCl₂⁻-complexen. Leiden wij CO₂ in het sol, dan daalt de concentratie van de OH⁻-ionen en de AgO⁻-complexen verlaten de deeltjes. Deze krijgen naakte plekken, die met elkaar kunnen verkleven tot grotere conglomeraten (vergroving!), die niet coaguleeren, doordat zij door AgCl₂⁻-complexen worden omgeven.

F. Een vergelijking van de peptisatie door halogenidische en oxydische complexen.

Uit verschillende verschijnselen blijkt, dat de halogenidische complexen beter tot peptisatie in staat zijn dan oxydische complexen. Zoo is het door PAULI bekend, dat in alkalische media verstoven goudsolen niet door electrodialyse kunnen worden gezuiverd, terwijl dit met in HCl verstoven solen wel het geval is.

Wij hebben verdunningsproeven uitgevoerd. Wij gebruikten hiertoe een sol, dat een zilver- en OH⁻-ionenconcentratie van omstreeks 10⁻⁴ N. bevatte en verdunden dit tien maal met de volgende vloeistoffen:

- a) dubbel-gedestilleerd water.
- b) KCl-oplossing van een sterkte 10⁻⁵ N.
- c) " " " " 10⁻⁶ N.

In geval a) sloeg de kleur om naar grijs, in de gevallen b) en c) bleef de kleur bruin.

Wij zien dus, dat de Cl⁻-ionen reeds in een veel geringere concentratie een voldoende groote ladingsdichtheid van AgCl₂⁻ kunnen veroorzaken dan de OH⁻-ionen een even groote ladingsdichtheid van AgO⁻-ionen.

Ook uit het volgende voorbeeld blijkt, dat halogenidische complexen het sol beter stabiliseeren dan oxydische. Wij voegden aan een sol, dat een zilver- en een OH^- -concentratie van omstreeks 10^{-4} N. bevatte, NaOH toe in een concentratie van 10^{-3} N. en bepaalden de grenswaarde voor KNO_3 . Deze bedroeg 14×10^{-4} N. Vervolgens bepaalden wij de grenswaarde, nadat KJ in een concentratie van 10^{-3} N. was toegevoegd. Deze bedroeg nu 45×10^{-3} N.

Dit is alleen te begrijpen, als de ladingsdichtheid van de AgJ_2^- groter is dan die van de AgO^- -ionen.

Voor alle zilverzolen die AgOH bevatten is de grenswaarde voor KJ groter dan voor NaOH.

grenswaarde KJ 5×10^{-2} N.

,, NaOH 2×10^{-2} N.

Behalve de omstandigheid, dat halogenidische complexen beter peptiseeren dan oxydische, hebben wij ook aanwijzingen, dat AgJ_2^- -complexen beter peptiseeren dan AgCl_2^- -complexen.

Voegen wij aan een volume sol KJ toe in een eindconcentratie van 10^{-3} N. en daarna aan een volume van hetzelfde sol KCl in dezelfde eindconcentratie, dan is de grenswaarde voor KNO_3 in het eerste geval twee maal zoo groot.

Dit is in overeenstemming met de ervaring van NIERSTRASZ bij het goudsol (zie fig. 1). Het oorspronkelijk sol bevat NaCl in een concentratie van omstreeks 10^{-3} N.; na toevoeging van KJ in deze concentratie is de grenswaarde aanmerkelijk hooger.

G. Thermodynamische rechtvaardiging van de peptisatie door halogenidische complexen.

Wij hebben in de voorgaande beschouwingen gezien, dat de werking van de kaliumhalogeniden op het zilverzol goed verklaard kan worden door moleculair-chemische beschouwingen. Het gedrag van de kaliumhalogeniden bestaat hierin, dat de oxydische complexen in halogenidische complexen worden omgezet.

Evenals wij ons echter bij zilver-solen, die AgOH bevatten, voor de eisch gesteld zagen de oplading met AgO⁻-complexen thermodynamisch te verantwoorden, moeten wij ook nagaan, of wij bij solen, die KCl, KBr enz. bevatten en die dus gepeptiseerd worden door AgCl₂⁻, AgBr₂⁻ enz. -ionen, een thermodynamisch juiste potentiaalcurve kunnen teekenen.

Evenals de AgO⁻-ionen zijn ook de AgCl₂⁻, AgBr₂⁻ enz. ionen dipolen, waarvan de positieve gedeelten naar de zilverdeeltjes zijn gekeerd. Zij vertegenwoordigen een extra χ -potentiaal met een positieve waarde.

Er moet worden voldaan aan betrekking (2b):

$$E - E_0 = \chi_{\text{dip.}} + D.$$

De $E - E_0$ heeft bij solen, die KCl, KBr enz. bevatten, een negatieve waarde, omdat tengevolge van de toevoeging van het kaliumhalogenide de concentratie van de zilverionen daalt.

De $\chi_{\text{dip.}}$ is positief. Er kan alleen aan (2b) worden voldaan, als de D sterker negatief is. Zoolang de waarden van de $\chi_{\text{dip.}}$ en de D niet beter bekend zijn, kan de betrekking (2b) niet kwantitatief getoetst worden.

Wij kunnen aan de rand van zilverdeeltjes, die worden gepeptiseerd door halogenidische complexen potentiaalcurven teekenen, zooals wij hebben ontworpen in de figuren 15b en 15c.

Figuur 15a stelt de potentiaalcurve voor van het oorspronkelijke sol, dat AgOH in een concentratie van 10^{-4} N. bevat. De $E - E_0$ is ongeveer gelijk aan nul.

Fig. 15b geeft de potentiaalcurve, nadat een geringe overmaat KJ is toegevoegd b.v. van de grootte 10^{-6} N., dus

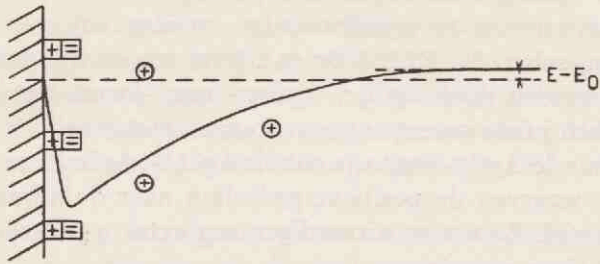
$$c_{\text{J}^-} = 10^{-6} \text{ N.}, \quad c_{\text{Ag}^+} = 10^{-10} \text{ N.}$$

De waarde van de $E - E_0$ bedraagt nu omstreeks $-6 \times 58 = -350$ m. Volt.

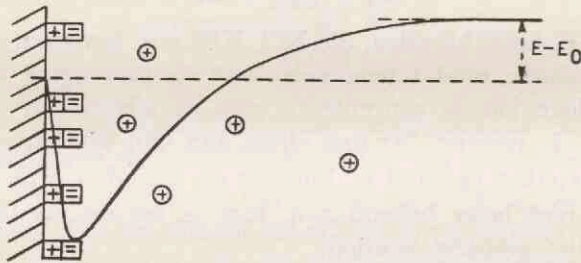
Fig. 15c bevat de curve na toevoeging van KJ in een concentratie van omstreeks 10^{-3} N. ($c_{\text{Ag}^+} = 10^{-13}$ N.). De $E - E_0$ is nu $-8 \times 58 = -460$ m. V.

Het verschil tusschen de aanwezigheid van AgO⁻- en AgJ₂⁻-

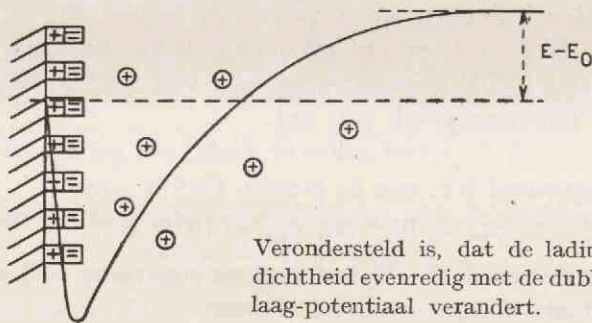
complexen is dus, dat in het eerste geval de waarde van de $E-E_0$



Figuur 15a.



Figuur 15b.



Figuur 15c.

Verondersteld is, dat de ladingsdichtheid evenredig met de dubbel-laag-potentiaal verandert.

ongeveer gelijk aan nul is, terwijl bij de halogenidische complexen de $E-E_0$ negatief is. De oplading van de deeltjes door AgO -

ionen (door NaOH-toevoeging) geschiedt bij een constante concentratie van de zilverionen (en dus een constante waarde van de $E-E_0$), terwijl een oplading door AgJ_2^- -complexen (door KJ toe te voegen) plaats heeft bij een vermindering van de concentratie van de zilverionen (en dus een sterker negatief worden van $E-E_0$).

Uit een beschouwing van de potentiaalcurven kunnen wij eenigermate inzien, dat de ladingsdichtheid van de AgO^- -ionen niet gelijk aan de ladingsdichtheid van de AgJ_2^- -ionen kan zijn. Wij vergelijken hiertoe de potentiaalcurven van de solen, die NaOH resp. KJ in een concentratie van 10^{-3} N. bevatten.

Figuur 15a stelt de curve van het sol met NaOH voor (de zilverionenconcentratie bedraagt 10^{-4} N.), 15c die van het sol met KJ.

Zij de ladingsdichtheid van de AgO^- -ionen e_1 , de capaciteit van de dubbellaag c_1 , de dubbellaagpotentiaal D_1 .

Er geldt dan:
$$e_1 = c_1 D_1 \dots \dots \dots (3)$$

Na de toevoeging van het KJ bedraagt de concentratie van de zilverionen omstreeks 10^{-13} N. De waarde van de $\Delta \phi$ (en dus ook van de $E-E_0$) is dus 9×58 m. Volt = 522 m. V. kleiner geworden.

De ladingsdichtheid met AgJ_2^- zij e_2 , de capaciteit van de dubbellaag na KJ-toevoeging c_2 , de dubbellaag potentiaal D_2 .

Er moet worden voldaan aan een betrekking:

$$e_2 = c_2 D_2 \dots \dots \dots (4)$$

Stellen wij een oogenblik, dat $e_1 = e_2$.

Het is waarschijnlijk, dat c_1 ongeveer gelijk aan c_2 zal zijn. De D_2 is echter grooter dan de D_1 , omdat de $\Delta \phi$ (en ook de $E-E_0$) kleiner zijn geworden. Er kan dus nooit aan betrekking (4) worden voldaan, als $e_1 = e_2$, maar wel als $e_2 > e_1$.

Wij hebben aangenomen, dat het potentiaalverloop in de AgO^- - en de AgJ_2^- -complexen gelijk is. Dit is waarschijnlijk niet het geval, zoodat de redeneering slechts in eerste benadering geldt.

H. *Verstuivingsproeven in kaliumhalogenideoplossingen.*

Wij kunnen ons naar aanleiding van het voorgaande afvragen, of het niet verstandiger is de verstuivingsproeven uit te voeren in KCl-, KBr- enz. -oplossingen. Deze vraag moet om allerlei redenen ontkennend worden beantwoord. Want gedurende de verstuiving verdwijnen de Cl⁻, Br⁻- enz. -ionen ten gevolge van de electrolyse onder vorming van AgCl, AgBr enz., terwijl zich tevens KOH vormt. Bij een voldoende lange verstuivingsduur worden alle Cl⁻, Br⁻- enz. -ionen omgezet. Gaan wij nu nog met de verstuiving door, dan vormt zich AgOH, dat het gevormde en nog in kolloidale toestand aanwezige AgCl, AgBr enz. positief kan opladen. Het zilverzol wordt hierdoor uitgevlokt. Wanneer wij de verstuiving uitvoeren in een KCl-oplossing van een sterkte 10⁻⁴ N., dan treedt inderdaad reeds na vijf à tien minuten uitvlokking van het sol op.

Wanneer wij de verstuiving uitvoeren in KCl-, KBr- enz. -oplossingen van 10⁻³ N., dan is na verstuivingstijden van 15—30 minuten niet al het KCl, KBr enz. omgezet. De solen zijn dan ook nog stabiel. Bij het bewaren aan de lucht reageert echter het vrije kaliumhalogenide met het zilver onder medewerking van de luchtzuurstof tot het overeenkomstige zilverhalogenide. Dit is een bezwaar van solen, die vrij kaliumhalogenide bevatten. Het geldt in de minste mate voor het KCl.

Het groote voordeel van NaOH boven kaliumhalogenideoplossingen als verstuivingsmedium is, dat de concentratie gedurende de verstuiving constant blijft, terwijl in de solen na afloop van de verstuiving bij het bewaren aan de lucht geen chemische reacties optreden.

K. *Het gedrag van de kaliumhalogeniden op zilverolen met AgOH in een stikstofatmosfeer.*

Wij hebben de werking van de kaliumhalogeniden op solen, die in stikstof waren bereid en die niet met zuurstof in aanraking waren gekomen, nagegaan.

Wij zullen aan de hand van figuur 7 aangeven, hoe wij dit hebben onderzocht.

Wij verbonden buis KL met buis RS met behulp van een glazen buis TZS, die in de figuur gestippeld is aangegeven.

Op het vlokglasje VI brachten wij met behulp van een scherp glasmes twee merkstrepen aan, die correspondeerden met een volume van 10 resp. 20 cc. Zij werden door water-inweging geijkt.

Wij vulden het vlokglasje met 10 cc. van de electrolyt-oplossing en leidden stikstofgas door het apparaatje en het vlokglasje VI. Het gas volgde hierbij de weg ABCDE, borrelde door de vloeistof, ging dan via FGHKLTZSR, borrelde door VI en verliet VI via VW.

Wij zorgden ervoor, dat ook de buizen BU en YK met gas gevuld waren.

Nadat het sol was verstoven, leidden wij nog tien minuten gas door, zetten dan K_3 open en lieten 10 cc. sol in VI stroomen (tot de tweede merkstreep), terwijl steeds gas doorborrelde.

Wij onderzochten een sol, dat was verstoven in een verzadigde AgOH-oplossing van een sterkte van omstreeks $2 \cdot 10^{-4}$ N. Het zag er in opvallend en in doorvallend licht helderbruin uit.

In tabel 7 hebben wij aangegeven welke veranderingen er met het sol plaats hadden na menging met de kaliumhalogeniden in verschillende concentraties.

Wij zien onder a), dat het sol door CO_2 wordt uitgevlokt. Uit b) en c) blijkt, dat de grenswaarde voor KNO_3 ongeveer $9 \cdot 10^{-2}$ N. bedraagt.

Onder d) zien wij, dat KJ in concentraties, die kleiner zijn dan de concentratie van het AgOH, het sol uitvlokt. Dit moet worden toegeschreven aan de werking van positief AgJ-sol.

Voegen wij KJ toe in overmaat (e), dan verdwijnt de gevoeligheid van het sol tegen CO_2 . Dit komt, omdat de AgO-complexen in AgJ₂-complexen zijn omgezet.

Onder f) en g) blijkt, dat de grenswaarde voor KJ veel groter

Tabel 7.

Eindconcentratie van de toegevoegde electrolytoplossing	Beeld van het sol in doorvallend licht na vijf minuten	Idem na inleiden van CO ₂
a) dubbel-gedestilleerd water	helderbruin	bruinzwart
b) KNO ₃ -oplossing 8.10 ⁻³ N.	"	"
c) " 10 ⁻² N.	bruinzwart	"
d) KJ-oplossing 5.10 ⁻⁵ N.	vlokjes	onveranderd
e) " 10 ⁻³ N.	roodbruin sol	"
f) " 4.10 ⁻² N.	" "	"
g) " 6.10 ⁻² N.	bruinzwart	"
h) KCl-oplossing 10 ⁻³ N.	helderbruin	oranjebruin grijs Tyndall-effect
k) HCl-oplossing 10 ⁻³ N.	oranjebruin sol sterk grijs Tyndall-effect	als zonder CO ₂

is dan die voor KNO₃. Ook dit is een gevolg van het feit, dat het sol na KJ-toevoeging door AgJ₂-complexen wordt opgeladen.

Voegen wij aan het sol een overmaat KCl toe in een concentratie van 10⁻³ N. (h), dan blijft het sol stabiel, terwijl met CO₂ een vergroving optreedt zonder verdere coagulatie. De verklaring hiervan is geheel dezelfde als die wij op pag. 58 hebben gegeven voor solen aan de lucht.

Bevat het sol HCl in een concentratie van 10⁻³ N., dan wordt direct de toestand bereikt, die wij ook hebben verkregen met KCl 10⁻³ N. en CO₂.

Uit deze opsomming blijkt, dat de solen in stikstofatmosfeer dezelfde reacties vertoonen als aan de lucht. Met kalium-halogeniden worden de oxydische in halogenidische complexen omgezet. Er is echter één belangrijk verschil. Bewaren wij een sol, dat KJ of HCl in een concentratie van omstreeks 10⁻³

tot 10^{-2} N. bevat aan de lucht, dan gaat het zilver na verloop van enkele uren in AgJ resp. AgCl over. Deze reactie blijft in stikstof achterwege. Voegen wij een volume sol bij een KJ- of een HCl-oplossing van een sterkte 10^{-3} N., en leiden wij vervolgens nog een paar uur gas door, dan blijft de kleur onveranderd bruin. De verklaring hiervan hebben wij reeds op pag. 53 gegeven. In N_2 -atmosfeer blijven solen bestaan, die zilverdeeltjes bevatten, die omgeven zijn door AgJ_2^- , resp. $AgCl_2^-$ -complexen.

L. De werking van kaliumsulfaat en natriumthiosulfaat.

Wanneer wij aan een sol, dat een zilverionenconcentratie van 10^{-4} N. en een OH^- -ionenconcentratie van 10^{-3} N. bevat, K_2SO_4 toevoegen in een concentratie van 10^{-3} N., dan vlokt het sol bij inleiden van CO_2 uit. Voegen wij $Na_2S_2O_3$ toe in dezelfde concentratie, dan is het sol stabiel tegen inwerking van CO_2 .

Uit dit voorbeeld blijkt nog eens, dat die electrolyten, die complexen met zilver vormen, de eigenschappen van het zilver-sol veranderen. Wij moeten aannemen, dat de complexe ionen, die uit de zilverionen en het thio worden gevormd, door de deeltjes worden geadsorbeerd en het sol peptiseeren.

Het K_2SO_4 gedraagt zich als een neutrale electrolyt.

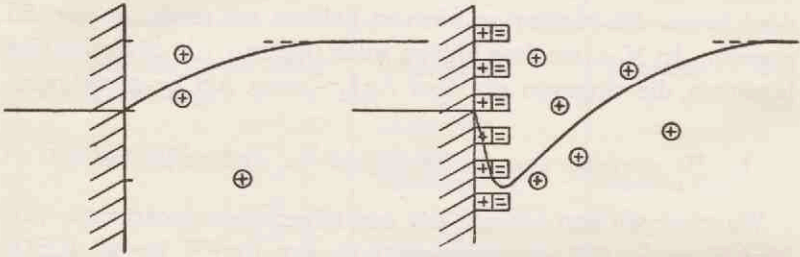
M. Peptisatie door complexe ionen.

In zilversolen, waarin de concentratie van de zilverionen sterk is verlaagd (b.v. door toevoeging van KJ in een conc. 10^{-3} N.), is de $E-E_0$ negatief. Men zou hier eventueel een zilversol van de constitutie



kunnen verwachten. Op grond van een vergelijking van figuur 16a en 16b kunnen wij onmiddellijk inzien, dat complexe ionen beter tot peptisatie in staat zijn, want in dat geval zijn de dubbel-laagpotentiaal en de ladingsdichtheid (en ook de ζ) groter.

Het lijkt ons daarom waarschijnlijk, dat negatief AgJ-sol wordt gepeptiseerd door AgJ_2^- -complexen en niet door J^- -ionen. Fig. 16a kan n.l. een AgJ-sol, opgeladen door J^- -ionen voorstellen en 16b hetzelfde sol, opgeladen door AgJ_2^- -complexen.



Figuur 16a.

Figuur 16b.

IV

KOHLSCHÜTTER-SOLEN

Wij zullen in dit hoofdstuk de bereiding en de eigenschappen van de Kohlschütter-solen bespreken (zie reeds pag. 3).

Wij voerden de reductie uit in een Jena-rondbodembok, die werd afgesloten door een ingeslepen stop met twee openingen voor een inleidbuisje en een afvoerbuisje. Wij brachten overmaat vast, zuiver, carbonaat-vrij zilveroxyde in de kolf, overgoten het met kokend dubbel-gedestilleerd water en leidden vervolgens door alk. pyrogallol gewasschen waterstof in gedurende ongeveer zes uur. In tegenstelling tot KOHLSCHÜTTER, die de reductie bij 60° C. uitvoerde, terwijl het gas de Bodenkörper niet opwervelde, hebben wij de kolf op een kokend waterbad verhit onder geregeld omschudden (met tusschenpoozen van een half tot een uur).

Van het begin van de reductie af vormde zich een stabiel sol, dat na een uur in opvallend licht een sterk grijs Tyndall-effect begon te vertoonen dat geregeld toenam, terwijl het sol in doorvallend licht een oranje- tot roodbruine kleur verkreeg.

In tegenstelling tot KOHLSCHÜTTER, die aangeeft ⁸⁾, dat de vaste Bodenkörper niet werd aangetast, vonden wij in overeenstemming met de ervaringen van WEISER en ROY ³⁶⁾, dat het vaste zilveroxyde steeds gedeeltelijk tot vast zilver werd gereduceerd, want na afschenken van het sol en decanteeren met gedestilleerd water loste het slechts gedeeltelijk in ammoniak op.

Dit verschil met KOHLSCHÜTTER moet zijn toe te schrijven aan de omstandigheid, dat hij zijn reactiekolven nooit omschudde.

Over het vormingsproces van het kolloide zilver bestaan verschillende opvattingen.

KOHLSCHÜTTER⁸⁾ meent, dat de reductie uitsluitend op de glaswand plaats heeft, omdat er zich een zilverspiegel vormt.

WEISER en ROY³⁶⁾ nemen aan, dat de reductie op de grens van het vaste zilveroxyde en de oplossing plaats heeft. Zij hebben n.l. een geultrafiltreerde AgOH-oplossing aan een reductie onderworpen en verkregen hierin geen solvorming.

Wij meenen, dat de vorming van het kolloide zilver voor het grootste gedeelte in de moleculair-disperse AgOH-oplossing plaats heeft. Wij hebben namelijk verzadigde AgOH-oplossingen enkele malen gecentrifugeerd, tot de bovenstaande vloeistoffen practisch geen Tyndall-kegel meer vertoonden. Wij hebben deze AgOH-oplossingen, die dus geen kolloidaal zilveroxyde bevatten, aan een reductie onderworpen onder de gebruikelijke condities, waarbij de Kohlschütter-solen werden bereid. Er vormden zich op normale wijze stabiele solen.

Moleculair-dispers AgOH wordt dus bij temperaturen van omstreeks 80° C. door waterstof tot kolloid zilver gereduceerd. Het feit, dat WEISER en ROY geen reductie waarnamen bij een geultrafiltreerde AgOH-oplossing, moet wellicht worden toegeschreven aan de omstandigheid, dat de organische stof van het membraan door het zilveroxyde is geoxydeerd, zoodat de gefiltreerde oplossing geen OH⁻-ionen meer bevatte. De aanwezigheid van OH⁻-ionen is beslist noodzakelijk voor de reductie, want wij hebben vastgesteld, dat een AgNO₃-oplossing van een sterkte 10⁻³ N. bij 80° C. niet door H₂ wordt gereduceerd.

De vorming van het Kohlschütter-sol is een eigenaardig proces. De stof, die het kolloide zilver levert, fungeert tegelijkertijd als peptisator. Als zich het sol vormt, treedt voortdurend een verarming aan peptisator op, die pas wordt gecompenseerd na een keer schudden. Wij schrijven het aan het voortdurende verdwijnen van het AgOH, (dus de peptisator) toe, dat het Kohlschütter-sol zeer grofdispers is (onder het ultramicroscop nemen wij namelijk groote gele beeldjes waar).

Het Kohlschütter-sol bevat steeds moleculair-dispers AgOH

en het wordt dus door AgO^- -complexen opgeladen. De bijzondere gasatmosfeer is geen noodzakelijke voorwaarde voor de stabiliteit van het sol, want wij kunnen het sol aan de lucht brengen, zonder dat het uiterlijk verandert. Dit is geheel in overeenstemming met het feit, dat door verstuiwing in waterstofatmosferen dezelfde solen werden verkregen als aan de lucht.

Wij hebben op pag. 36 betoogd, dat zilver in een waterstofatmosfeer ten opzichte van een oplossing, die AgOH in een concentratie van omstreeks 10^{-4} N bevat, niet de H_2 -potentiaal aanneemt, maar de zilverpotentiaal. De zilverdeeltjes adsorberen dus op de gewone wijze AgO^- -ionen.

De Kohlschütter-solen vertoonen dezelfde eigenschappen als de verstuiwingssolen, die AgOH bevatten.

Zij worden door CO_2 uitgevlokt.

Na toevoeging van NaOH in een concentratie van 10^{-3} N. stijgt de grenswaarde voor KNO_3 , zooals blijkt uit het volgende voorbeeld:

Grenswaarde voor een K-sol met AgOH in een concentratie van $4 \cdot 10^{-4}$ N.	12
Idem na toevoegen van een volumen NaOH -oplossing van 10^{-3} N.	22

Met kaliumhalogeniden treden dezelfde verschijnselen op als bij verstuiwingssolen. De oxydische complexen worden in halogenidische complexen omgezet.

Wij kunnen een fraaier Kohlschütter-sol bereiden door het zilveroxyde te overgieten met een NaOH -oplossing van een sterkte 10^{-3} N. en vervolgens waterstof door te leiden. Er ontstaat dan een sol, dat een zeer zwak Tyndall-effect vertoont en dat in doervallend licht een roodbruine kleur bezit. Onder het ultramicroscop nemen wij kleine beeldjes waar in allerlei kleuren. Het sol is dus fijner dispers dan een gewoon Kohlschütter-sol. Dit is begrijpelijk. Er treedt namelijk gedurende de reductie niet een voortdurende verarming aan peptisator op, omdat het

NaOH niet wordt gereduceerd. Wel wordt ook bij solen, die met NaOH worden bereid, steeds het AgOH weggenomen, maar uit de verdunningsproeven op pag. 29 hebben wij geleerd, dat het voor de stabiliteit van het sol van ondergeschikt belang is, dat de zilverionenconcentratie tot $\pm 10^{-5}$ N. daalt, als de concentratie van de OH⁻-ionen maar constant blijft. En dat is hier het geval.

Het is natuurlijk aangewezen NaOH in een concentratie van 10^{-3} N. te gebruiken, want wij hebben op pag. 44 gezien, dat dan een maximale adsorptie van AgO⁻-ionen plaats heeft.

SAMENVATTING.

Hoofdstuk I.

C. F. VESTER heeft de gedachte geopperd, dat de antagonismen, die de kaliumhalogeniden bij de goudsolen vertoonen, verklaard kunnen worden door een reactie van deze electrolyten in de dubbellaag van het sol, waardoor zich een laagje onoplosbaar aurohalogenide om het gouddeeltje afzet, dat door de overmaat halogenide wordt gepeptiseerd, zoodat als het ware een aurohalogenide-sol ontstaat met een gouden kern.

Gedurende het gasthoogleeraarschap van Prof. Dr. H. R. KRUYT aan de Gentsche Universiteit hebben de Heer BONTINCK en Mej. MOERKENS de werking van de kaliumhalogeniden op het zilversol (en wel een reductiesol volgens KOHLSCHÜTTER) nagegaan om te kijken, of men door een studie van de reactie van deze electrolyten in de dubbellaag gegevens over de constitutie van deze laatste zou kunnen verkrijgen.

Bij een herhaling van het genoemde onderzoek in Utrecht bleek, dat bij de verklaring van de werking van de kaliumhalogeniden op de Kohlschütter-solen rekening moet worden gehouden met de aanwezigheid van een hoeveelheid molecuulair-dispers AgOH, die zij steeds in een concentratie van enkele malen 10^{-4} N. bevatten.

De hoeveelheid AgOH is te bepalen door het filtraat van het met KNO_3 -oplossing neergeslagen sol te titreren volgens de methode van VOLHARD met KCNS 0.01 N.

Verstuivingsolen in een AgOH-oplossing bevatten steeds een hoeveelheid molecuulair-dispers AgOH van de zelfde grootte als het Kohlschütter-sol.

Over de peptisatie van de genoemde solen bestonden verschillende opvattingen. Aan de eene kant stond PAULI, die de zilverdeeltjes gepeptiseerd denkt door argentaat-ionen, aan de andere

kant wilden VERWEY en DE BOER de peptisatie van edelmetaal-solen verklaren door aan te nemen, dat de deeltjes als zuurstof-electroden H^+ - en OH^- -ionen assimileeren, terwijl het negatieve karakter volgt uit de aanwezigheid van een oppervlakteoxyd.

Wij stelden ons ten doel na te gaan, welke opvatting de juiste is en hoe zich het meest bevredigend reacties van het sol laten verklaren.

Hoofdstuk II.

Wij bereidden stabiele verstuvingsolen in NaOH-oplossingen van een sterkte 10^{-4} tot enkele malen 10^{-3} N., in AgOH-oplossingen van een sterkte van omstreeks $2 \cdot 10^{-4}$ N en verder in dubbel-gedestilleerd water.

Alle solen bleken AgOH te bevatten.

In stikstof- en waterstofatmosferen ontstonden dezelfde solen als in de overeenkomstige media aan de lucht of in zuurstof.

Uit verdunningsproeven en uit bepalingen van de grenswaarde voor KNO_3 in afhankelijkheid van de concentratie van de OH^- -ionen bleek de groote betekenis van de OH^- -ionen voor de stabiliteit van het sol.

Met behulp van de studie van E. LAUE, die het bestaan van argentaat-ionen in de gewone chemie heeft aangetoond, kan men de peptisatie van de zilversolen zeer goed verklaren door de veronderstelling, dat de zilverdeeltjes de argentaationen, die zich in de intermicellaire vloeistof uit de zilver- en de OH^- -ionen vormen volgens een evenwicht: $Ag^+ + 2 OH^- \rightleftharpoons AgO^- + H_2O$ adsorbeeren.

De opvatting van VERWEY en DE BOER bleek in de vorm, waarin zij die voor de negatieve kool hebben gepubliceerd, voor de verklaring van de peptisatie van het zilversol niet bruikbaar te zijn. Uit een grafiek in een publicatie van E. LANGE kunnen wij namelijk aflezen, dat het zilver in de omstandigheden van de solen (zilverionenconcentratie 10^{-4} N., pH 10 à 11, zuurstof-druk $\frac{1}{5}$ atm. resp. stikstof. of waterstofatmosfeer van één atm. druk) niet de zuurstof- resp. waterstofpotential ten opzich-

te van de vloeistof aanneemt, maar de zilverpotentiaal bezit, zoodat de H^+ - en de OH^- -ionen niet als potentiaalbepalend kunnen worden beschouwd.

De zilverdeeltjes zijn bovendien waarschijnlijk niet direct met een oppervlakteoxyde bedekt.

De opvatting van VERWEY en DE BOER kan echter van groote waarde voor ons zijn, als wij niet de materieele vorm van hun beschouwingen overnemen, maar wel de gedachte gebruiken, die er aan ten grondslag ligt. Wij kunnen namelijk van hen leeren, dat, hoe wij ons ook ooit de dubbellaag op grond van kolloidchemische experimenten geconstitueerd willen denken, wij steeds een potentiaalverloop tusschen het deeltje en de vloeistof moeten kunnen teekenen, dat thermodynamisch verantwoord is. Kwalitatief blijkt, dat dit voor zilversolen, die door argentaationen gepeptiseerd worden, mogelijk is.

Hoofdstuk III.

Wij hebben de reacties van die electrolyten, die met zilver- en OH^- -ionen kunnen reageeren, aan de verstuuvingssolen bestudeerd. Wij moeten voor de verklaring hiervan niet gebruik maken van een thermodynamische redeneering volgens VERWEY en DE BOER, maar van moleculair-chemische voorstellingen, in dit geval door op het oppervlak van de zilverdeeltjes argentaationen aan te nemen, die zich in evenwicht bevinden met zilver- en OH^- -ionen in de intermicellaire vloeistof.

Het gedrag van die electrolyten, die met OH^- -ionen kunnen reageeren (zuren), wordt bepaald door de concentratie van de OH^- -ionen in het sol. Een uitzondering vormen die zuren, die een anion bezitten, dat met zilverionen kan reageeren (HCl) of dat sterk wordt geadsorbeerd (oxaalzuur).

Het gedrag van die electrolyten, die met zilverionen kunnen reageeren, zooals de kaliumhalogeniden, $Na_2S_2O_3$ (m.a.w. de complexvormende electrolyten), bestaat hierin, dat de aard van het opladende complex wordt veranderd. Zoo veranderen de kaliumhalogeniden de AgO^- -complexen in $AgCl_2^-$, $AgBr_2^-$

enz. complexen. Het kaliumhalogenide moet hierbij worden toegevoegd in concentraties, die grooter zijn dan de concentratie van het AgOH. Voegen wij het toe in concentraties, die kleiner zijn, dan treedt uitvlokking van het zilverzol op tengevolge van de werking van positief zilverhalogenide-sol.

Zilver-solen, die door AgCl_2^- , AgBr_2^- enz. worden gepeptiseerd, gedragen zich als negatieve AgCl -, AgBr - enz. solen.

Wij kunnen kwalitatief inzien, dat bij de aanwezigheid van de halogenidische complexen een thermodynamisch juiste potentiaalcurve kan worden geteekend tusschen het deeltje en de vloeistof.

Uit verschillende verschijnselen blijkt, dat de halogenidische complexen beter tot peptisatie van de zilver-solen in staat zijn dan de oxydische (argentaat) complexen. Op grond van een vergelijking van de potentiaalcurven kunnen wij dit eenigermate inzien.

Het verdient geen aanbeveling in plaats van NaOH kaliumhalogenideoplossingen als verstuivingsmedia te kiezen. Zilver-solen, die vrij kaliumhalogenide bevatten, worden n.l. aan de lucht te gronde gericht door een chemische reactie tusschen het zilver, de zuurstof en het kaliumhalogenide. Zoo gaat een zilver-sol met overmaat vrij KJ aan de lucht langzaam in AgJ over. In stikstof blijft dit achterwege.

De reacties worden verklaard uit de vorming van een oppervlakteoxyde, dat oplost in de intermicellaire vloeistof onder vorming van AgOH, dat door de overmaat kaliumhalogenide steeds wordt weggenomen.

KJ en HCl zetten het kolloide zilver aan de lucht na enkele uren in het overeenkomstige zilverhalogenide om, KBr en KCNS slechts gedeeltelijk en KCl in het geheel niet.

Electrolyten, zooals KF en K_2SO_4 , die noch met zilver- noch met OH^- -ionen reageeren, gedragen zich ten opzichte van het zilverzol als neutrale electrolyten zooals KNO_3 .

De aard en de ladingsdichtheid van de opladende complexen van

het zilverzol wordt bepaald door de samenstelling van de intermicellaire vloeistof. Wij hebben dit in de volgende tabel samengevat.

Zilverionen-concentratie	OH ⁻ -ionen-concentratie (resp. H ⁺)	Hal. ionen-concentratie	Aard complex
10 ⁻⁴ N.	10 ⁻⁴ — 10 ⁻³ N.	—	AgO ⁻
10 ⁻⁷ N.	10 ⁻⁴ — 10 ⁻³ N.	Cl ⁻ ± 10 ⁻³ N.	AgO ⁻ en AgCl ₂ ⁻
10 ⁻¹³ N.	10 ⁻⁴ — 10 ⁻³ N.	J ⁻ ± 10 ⁻³ N.	AgJ ₂ ⁻
10 ⁻⁷ N.	H ⁺ -ionen 10 ⁻³ N.	Cl ⁻ ± 10 ⁻³ N.	AgCl ₂ ⁻

Van de concentraties zijn slechts de ordegrotten opgegeven.

In figuur 17 hebben wij tenslotte een overzicht gegeven van de grenswaarden van één bepaald sol (concentratie van de zilverionen 10⁻⁴ N., van de OH⁻-ionen 10⁻³ N.) voor verschillende electrolyten.

Voor KNO₃ 12.

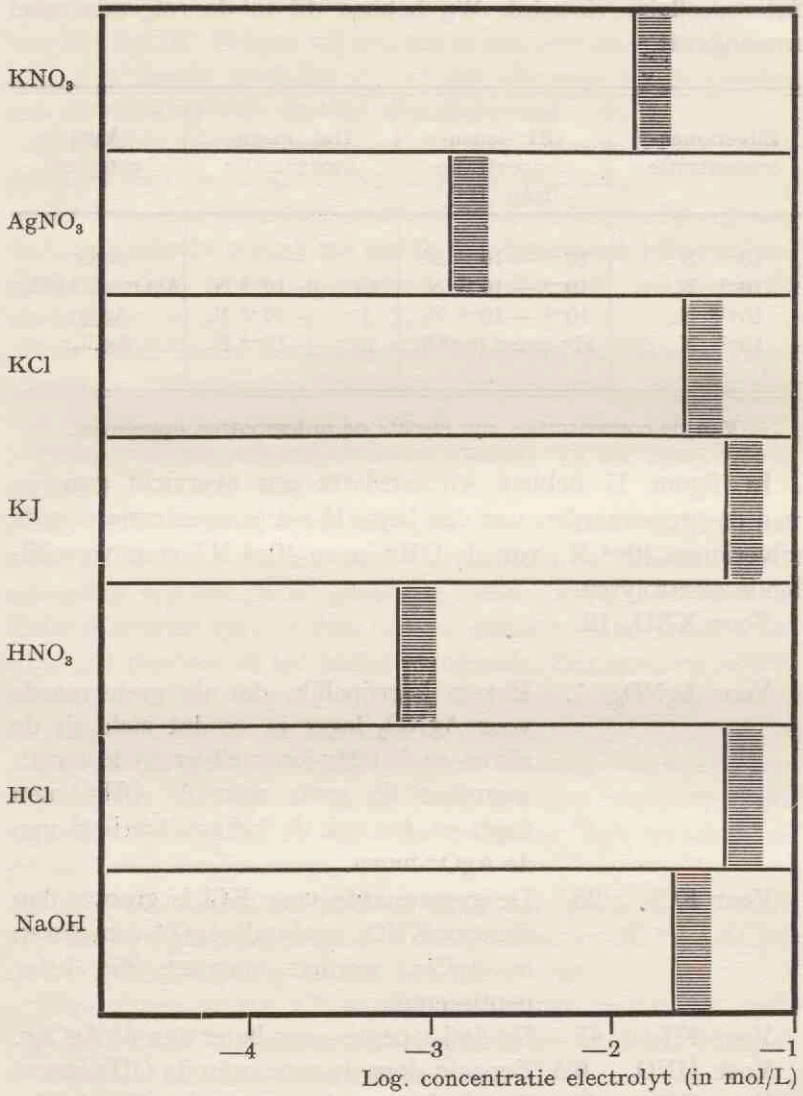
Voor AgNO₃ 1. Het is begrijpelijk, dat de grenswaarde voor AgNO₃ lager is, omdat zich uit de zilver- en de OH⁻-ionen zilveroxyde vormt, waardoor de conc. van de OH⁻-ionen daalt en dus ook de ladingsdichtheid van de AgO⁻-ionen.

Voor KCl 25. De grenswaarde voor KCl is grooter dan die voor KNO₃, omdat de AgO⁻-complexen in AgCl₂⁻ worden omgezet, die beter peptiseeren.

Voor KJ 45 De AgJ₂⁻ peptiseeren beter dan de AgCl₂⁻.

Voor HNO₃ 0.5 Bepaald door de conc. van de OH⁻-ionen.

Voor HCl 40 De AgO⁻-complexen worden in AgCl₂⁻ overgevoerd.



Figuur 17.

Hoofdstuk IV.

Wij voerden een onderzoek aan de Kohlschütter-solen uit. De resultaten zijn in overeenstemming met de bij de verstui-
vings-solen verkregen uitkomsten. De solen worden gepeptiseerd
door AgO^- -ionen. Met kaliumhalogeniden worden deze com-
plexen in halogenidische omgezet.

De waterstofatmosfeer heeft geen bijzondere invloed op
de stabiliteit van het sol.

Wij kunnen een fraaier Kohlschütter-sol bereiden, als wij
een AgOH -oplossing met een NaOH -oplossing van een sterkte
 10^{-3} N. vermengen.

De vorming van het kolloide zilver heeft voor het grootste
gedeelte in de intermicellaire vloeistof plaats.

LITERATUUROVERZICHT.

- 1) C. A. NIERSTRASZ, *Dissertatie Utrecht* 1933, pg. 14.
- 2) C. F. VESTER, *Dissertatie Utrecht* 1935, pg. 47.
- 3) " " " 1935, pg. 48.
- 4) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, *Z. physik. Chem. A* **167**, 153 (1933).
- 5) W. PAULI, *Kolloid-Z.* **58**, 22 (1932).
Naturw. **30**, 551—575 (1932).
- 6) A. A. NOYES en medewerkers. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1221, 1229 en 1238 (1935).
- 7) H. R. KRUYT, *Verslagen Kon. Acad. van Wetenschappen* 1936, pg. 52.
- 8) V. KOHLSCHÜTTER, *Z. f. Electrochem.* **14**, 49 (1908).
- 9) R. FRANZ, *Diss. Göttingen* 1913.
E. HEINZ, " " 1914.
- 10) W. PAULI, *Kolloid-Z.* **72**, 165 (1935^{III}).
- 11) S. W. PENNYCUICK, *J. Chem. Soc.* **131**, 2108 (1928).
" " " **132**, 618 (1929).
Kolloid-Z. **49**, 407 (1929).
Z. Physik. Chem. A **148**, 413 (1930).
- 12) W. PAULI, *Kolloid-Z.* **39**, 195 (1926).
- 13) H. R. KRUYT en P. C. v. D. WILLIGEN, *Z. Physik. Chem. A* **139**, 53 (1928).
- 14) E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, *Z. Physik. Chem. A* **167**, 147 (1933).
- 15) E. J. W. VERWEY, *Dissertatie Utrecht* 1934, pg. 56.
Chem. Rev. **16**, 391—392 (1936).
- 16) M. ANDAUER en E. LANGE, *Z. Physik. Chem. A* 1931, 248 (Bodenstein-Festband).
- 17) O. A. FRUMKIN en A. DONDE. *Ber.* **60**, 816 (1927).
B. BRUNS en A. FRUMKIN, *Z. Physik. Chem. A* **141**, 141 (1929).
R. BURSTEIN en A. FRUMKIN, *Z. Physik. Chem. A* **141**, 158, 219 (1929).
B. BRUNS en A. FRUMKIN, *Z. Physik. Chem. A* **147**, 125 (1930).
- 18) G. S. DE KADT, *Dissertatie Utrecht* 1929.
- 19) E. J. W. VERWEY en J. H. DE BOER, *Rec.* **55**, 675 (1936).

- 20) J. H. DE BOER, „Elektronenemission und adsorptionerscheinungen“ 1937, pg. 104—107.
- 21) P. C. V. D. WILLIGEN, *Dissertatie Utrecht*, 1927, pg. 101.
- 22) J. LÖFFLER en W. PAULI, *Kolloid-Z.* **60**, 146 (1932).
- 23) R. J. BEST en A. B. COX, *J. Chem. Soc.*, **132**¹¹, 2727 (1929).
- 24) J. G. VOGEL, *Dissertatie Utrecht* 1938.
- 25) H. B. WEISER, „*The colloidal elements*“ 1933, pg. 49.
- 26) CH. VAN BRUNT, *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1448 (1914).
- 27) E. LANGE en K. NAGEL, *Z. Physik. Chemie A* **181**, 18 (1937).
- 28) E. LAUE, *Z. Anorg. Chem.* **165**, 325 (1927).
- 29) E. J. W. VERWEY, „*Hydrophobic colloids*“ *Symposium on the dynamics of hydrophobic suspensions and emulsions, held by the colloidchemistry section of the „Nederlandsche Chemische Vereeniging*“, 1937, pg. 58.
- 30) M. ANDAUER en E. LANGE, *Z. Physik. Chem. A* **156**, 241 (1931).
- 31) M. PROSKURNIN en A. FRUMKIN, *Z. Physik. Chem. A* **155**, 29 (1931).
- 32) E. J. W. VERWEY, *Dissertatie Utrecht* 1934, pg. 8.
- 33) H. C. HAMAKER, „*Hydrophobic Colloids*“ 1937, pg. 29.
- 34) J. H. DE BOER en H. H. KRAAK, *Rec.* **56**, 1103 (1937).
- 35) G. BODLÄNDER en W. EBERLEIN, *Z. Anorg. Chem.* **39**, 197 (1904).
- 36) H. B. WEISER en M. F. ROY, *J. Phys. Chem.* **37**, 1009 (1933).
- 37) A. N. FRUMKIN, *Phys. Z. Sowjet-Union* **4**, 239 (1933).
- A. SCHLYGIN en A. FRUMKIN, *Acta physicochimica U.R.S.S.* **3**, 79 en 791 (1935).

INHOUD

HOOFDSTUK I

PROBLEEMSTELLING

	Blz.
A. <i>Inleiding</i>	1
B. <i>Het vooronderzoek aan het zilverzol</i>	2
C. <i>Herhaling en uitbreiding van het onderzoek</i>	4
D. <i>De werking van KJ op de beschreven solen</i>	5
E. <i>De peptisatie van de zilverzolen</i>	7

HOOFDSTUK II

DE PEPTISATIE VAN ZILVERSOLEN, DIE AgOH BEVATTEN

A. <i>Inleiding</i>	12
B. <i>Literatuur-overzicht</i>	12
C. <i>Onze verstuivingsmethodiek</i>	15
D. <i>Verstuivingsproeven in verdunde NaOH-oplossingen</i> .	16
E. <i>Verstuivingsproeven in AgOH-oplossingen en in water</i>	22
F. <i>Verstuivingsproeven in zuurstof-, stikstof- en waterstof- atmosferen</i>	23
G. <i>Verstuivingsproeven in een platinaschaal</i>	27
H. <i>De peptisatie van zilverzolen, die AgOH bevatten</i> . .	28
K. <i>Synthese van de opvatting van VERWEY en DE BOER en die van PAULI</i>	38
L. <i>De adsorptie van argentaationen door de zilverdeeltjes</i>	43
M. <i>Het volledige beeld van de solen</i>	46

HOOFDSTUK III

DE WERKING VAN ELECTROLYTEN OP ZILVER-
SOLEN, DIE AgOH BEVATTEN

	Blz.
A. <i>Inleiding</i>	48
B. <i>Het gedrag van electrolyten, die met OH⁻-ionen kunnen reageeren (zuren)</i>	48
C. <i>De werking van electrolyten, die met zilverionen reageeren</i>	50
D. <i>Het gedrag van zilverzolen als AgCl-, AgBr-, enz. zolen</i>	57
E. <i>Gelijktijdige oplading door twee verschillende complexen</i>	58
F. <i>Een vergelijking van de peptisatie door halogenidische en oxydische complexen</i>	59
G. <i>Thermodynamische rechtvaardiging van de peptisatie door halogenidische complexen</i>	60
H. <i>Verstuiwingsproeven in kaliumhalogenide-oplossingen</i> .	64
K. <i>Het gedrag van de kaliumhalogeniden op zilverzolen met AgOH in een stikstofatmosfeer</i>	64
L. <i>De werking van kaliumsulfaat en natriumthiosulfaat</i>	67
M. <i>De peptisatie door complexe ionen</i>	67

HOOFDSTUK IV

KOHLSCHÜTTER-SOLEN	69
SAMENVATTING	73

REGISTER

THE REGISTER FOR THE YEAR 1872

1. The first of the year 1872 was a day of great rejoicing to the people of this country, as it marked the beginning of a new era in our history. The people were united in their feelings of joy and pride, and they looked forward with confidence to the future of our country.

REGISTER

2. The second of the year 1872 was a day of great sorrow to the people of this country, as it marked the death of a great man. The people were united in their feelings of grief and mourning, and they looked back with regret to the past.

STELLINGEN

I

N. BACH en N. BALASCHOWA zijn ten onrechte de meening toegedaan, dat zij „Platina-waterstofsolen” hebben bereid.

N. BACH en N. BALASCHOWA, *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **3**, 79 (1935).

W. PAULI en A. BACZEWSKI, *Sitzungsberichte der Academie von Wissenschaften in Wien, Abt. IIb*, 145. Band, 8. Heft, 1936, pg. 835.

II

K. PETERS en W. LOHMAR zijn ten onrechte van meening, dat zij ter verklaring van hun adsorptieproeven van verzadigde koolwaterstoffen aan kool een evenwicht tusschen in verschillende standen geadsorbeerde moleculen mogen aannemen.

K. PETERS en W. LOHMAR, *Z. Physik. Chem. A* **180**, 72 (1937).

III

De proeven van LACOSS en MENZIES over de invloed, die een intensieve droging met P_2O_5 heeft op het kookpunt van benzol, kunnen niet als een bijdrage tot de oplossing van dit vraagstuk worden beschouwd.

LACOSS en MENZIES, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2676 (1937).

IV

Het is niet geoorloofd te besluiten tot het bestaan van een ferment „carboligase”, dat in staat is aldehyden te koppelen tot acyloinen.

W. DIRSCHERL en A. SCHÖLLIG, *H. S.* **252**, 53 en 70 (1938).

J. TOMIYASU, *Biochem. Z.* **289**, 77 (1937).

V

Uit de omstandigheid, dat de afschuivingsweerstand van een kristal bij plastische deformatie nadert tot de theoretische waarde, mogen wij niet de conclusie trekken, dat het kristal bij het vervormen nadert tot de ideale kristaltoestand.

C. W. BURGERS, *Int. Conf. on Physics* 1934, pg. 140.

VI

Noch de opvatting van E. SCHRÖER noch die van H. WIELAND en W. ZILG zijn in staat een verklaring te geven van de geactiveerde toestand van oxaalzuur.

E. SCHRÖER, *Ber.* **70**, 407 (1937).

H. WIELAND en W. ZILG, *Ann.* **530**, 257 (1937).

VII

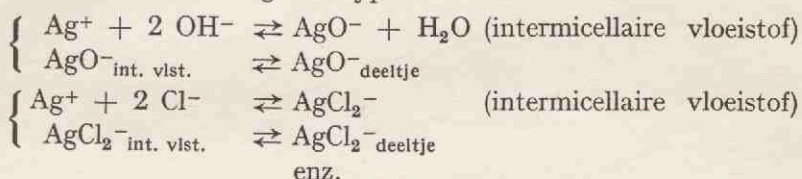
D opvatting van E. J. W. VERWEY en J. H. DE BOER, dat de peptisatie van de solen van de edele metalen wordt bepaald door de omstandigheid, dat de deeltjes als zuurstofelectroden de

potentiaalbepalende H⁺- en OH⁻-ionen assimileeren volgens het evenwicht:



terwijl het electrokinetisch negatieve karakter volgt uit de aanwezigheid van een oppervlakteoxyd, wordt voor het zilversol niet door de kolloïdchemische feiten bevestigd.

De peptisatie wordt in afhankelijkheid van de samenstelling van het solmedium bepaald door potentiaalbepalende evenwichten van het volgende type:



E. J. W. VERWEY en J. H. DE BOER, *Rec.* **55**, 675 (1936).

Deze dissertatie.

VIII

Op grond van een vergelijking van de potentiaalcurven, die wij aan den rand van AgJ-deeltjes kunnen teekenen, als deze gepeptiseerd worden door J⁻-ionen respectievelijk AgJ₂⁻-complexen, moeten wij concludeeren, dat de AgJ₂⁻-complexen beter tot peptisatie in staat zijn dan de J⁻-ionen.

Deze dissertatie, pg. 68.

IX.

De sensibilisatie, die VAN DER WILLIGEN bij het Se-sol heeft gevonden met het electrolytenpaar MgCl₂-NaOH, berust op een vermindering van de concentratie van de OH⁻-ionen tengevolge van de vorming van onoplosbaar Mg(OH)₂.

P. C. v. D. WILLIGEN, *Dissertatie Utrecht*, pg. 82 en 120.

A