



Instabiliteitsverschijnselen bij het goudsol

<https://hdl.handle.net/1874/324557>

A. qu. 192, 1938.

INSTABILITEITS-
VERSCHIJNSELEN
BIJ HET GOUDSOL

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

J. G. VOGEL

INSTABILITEITSVERSCHIJNSELEN
BIJ HET GOUDSOL

Diss. Utrecht 1930

INSTABILITEITSVERSCHIJNSELEN BIJ HET GOUDSOL

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 4 JULI 1938
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

JOHAN GREGORIUS VOGEL
GEBOREN TE CLAUSTHAL

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan mijn ouders

Aan mijn vrouw

Bij het beëindigen van dit proefschrift rest mij de aangename taak, een woord van dank te richten tot allen, die tot mijn wetenschappelijke ontwikkeling hebben bijgedragen.

Allereerst wil ik U noemen mijn vader, die mijn eerste levendige belangstelling wist wakker teschudden voor de grote, fascinerende problemen der wetenschap. Hoewel ik Uw vak, de Geologie en Paleontologie, niet gekozen heb, hoop ik dat de voltooiing van deze dissertatie voor U een blijk moge zijn van de liefde tot studie, welke U reeds vroeg bij mij gewekt hebt.

Van de leraren aan de Gemeentelijke Hogere Burgerscholen te Hilversum en te Maastricht zijt Gij mij vooral in herinnering gebleven, ir. A. H. E. Lahaye, door uw weloverwogen lessen in de Natuurkunde, die mij nog steeds ten voorbeeld zijn bij mijn eigen onderwijs. En niet minder Gij, hooggeachte E. A. Visser, die uw leerlingen zelfstandig en onbevooroordeeld leerde denken over de heden zoo gewichtig blijkende vragen van economie en maatschappij

In het algemeen wend ik mij verder tot U, oud-hoogleraren, hoogleraren en lectoren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde te Amsterdam en te Utrecht, om U dank te zeggen voor het onderricht van verschillende Uwer genoten.

Hooggeleerde Kruyt, hooggeschatte promotor, Gij hebt mij door uw klare, boeiende colleges blijvend voor de Kolloidchemie geïnteresseerd. Voor het vele, dat ik tijdens dit onderzoek en via de V.C.S.B. van U heb mogen leren, ben ik U hartelijk dankbaar.

Ook U, hooggeleerde Cohen, ben ik ten zeerste erkentelijk voor de jaren in uw laboratorium doorgebracht, waar een vlotte organisatie samengaat met een sfeer van vrijheid en hulpvaardigheid, hetgeen alles bijeengenomen zo uitermate bevorderlijk is voor experimenteel werk.

Hooggeleerde Kögl, gedurende de korte tijd, dat ik Uw leiding leerde kennen en waarden, hebt Gij mijn belangstelling voor de huidige vraagstukken der Organische Chemie aanmerkelijk vergroot.

Zeergeleerde Kolkmeier, onder uw toezicht vond het röntgen-analytisch deel van dit onderzoek plaats. Hartelijk dank ik U en uw medewerkers voor de tijd hieraan gegeven; alsmede jou, Truus Kruyt, voor het opnemen der vele fotogrammen.

Zeergeleerde Moesveld, een prettige herinnering zal ik bewaren aan zo menig leerzaam gesprek, dat mij duidelijker richting wees.

Onder de vele anderen, die aandeel in het gereedkomen van dit proefschrift gehad hebben, dienen in de eerste plaats vermeld jullie, Troelstra Van Nouhuys en Tattje, die door goede raadgevingen, correctie, toezicht op proeven enz., mij veel werk uit handen genomen hebt.

Voorts noem ik het personeel van het Van 't Hoff-Laboratorium, dat mij in velerlei opzicht van dienst was.

En tenslotte mag ik een woord van dank aan U, dr. A. de Vletter, niet vergeten, die mij door een aanmerkelijke vergemakkelijking van mijn schooltaak in staat stelde, mijn universitaire studie op deze wijze bevredigend af te ronden.

INHOUD

	blz.
INLEIDING	13
EERSTE DEEL: BEREIDING DER SOLEN.	
I. Electrisch verstuiven.	
A. Uitgangsproducten	15
B. Het verstuifapparaat	16
C. Grenzen van de verstuifmethode met gelijkstroom	21
II. Het centrifugeren der solen	21
III. Het bewaren	24
IV. Concentratie-bepalingen	24
V. Het concentreren der solen	24
VI. Het reinigen der solen	28
TWEEDE DEEL: DE SOLVERGROVING.	
I. Qualitatieve waarnemingen.	
A. Macroscopisch onderzoek	32
B. Microscopisch onderzoek	33
C. Is de vergroving reversibel?	34
D. Is de vergroving geen vlokking?	35
E. Versnelde vergroving en langzame vergroving	36
II. De procentuele samenstelling van vergrovende solen	37
III. Deeltjesgrootten in vergrovende solen.	
A. Sedimenteersnelheid	40
B. Röntgen-analyse	45
IV. Chemische en kolloïdchemische be- invloeding van de solvergroving.	
A. Verstuiven in dubbelgedestilleerd water	54
B. De zure, Cl-houdende goudsolen	54
C. Solen verstoven in andere electrolyten	62
D. De invloed van het milieu op vergroving	66

	blz.
E. Is de vergroving tegen te gaan?	72
F. Samenvatting der resultaten van de chemische beïnvloeding	76
V. De stabiliteit van vergroefde solen.	
A. De reiniging der vergroefde solen	78
B. De vlokkingwaarden	80
VI. Het kleursverschil der goudvloksels in verband met de vergroving . . .	81
VII. Bestaat de vergroving ook bij andere solen?	
A. Chemisch bereide goudsolen	82
B. Andere, geen goud bevattende solen	83
VIII. Theoretische beschouwingen.	
A. Het mechanisme van de vergroving	83
B. Het chemisme van de vergroving	86
C. Verklaringsmoeilijkheden	90

DERDE DEEL: HET KETENEFFECT.

I. Voorproeven.	
A. De storingen bij geleidingsvermogen-metingen .	92
B. Het tegengaan van het verschijnsel	94
C. Feiten, welke de aanname van ketenvorming rechtvaardigen	96
II. Ultramicroscopische waarneming van het keteneffect.	
A. Analogie met de parelsnoervorming	98
B. Inrichting der proeven	99
C. Beschrijving van het ultramicroscopische beeld .	102
D. Verklaring van de karakteristieke geleidings- vermogenveranderingen	107
III. Uitbreiding van het onderzoek.	
A. Beïnvloeding van het keteneffect	108
B. Vergelijking van het effect met verwante ver- schijnselen	110
C. Bij welke solen komen keteneffect en parelsnoer- vorming voor?	114

	blz.
IV. Theoretische beschouwingen	116
A. Bespreking der mogelijkheden	117
B. De aard van de electriche geleiding der ketens	121
C. Het mechanisme van de ketengroei	122
D. Waarom komt bij de meeste onderzochte solen geen parelsnoervorming voor?	126
SAMENVATTING	128

INLEIDING.

De richting waarin zich de volgende onderzoeken bewegen, wijkt aanmerkelijk af van het oorspronkelijke doel, dat wij ons gesteld hadden.

Toen uit het werk van Pauli en Russer¹⁾ de mogelijkheid gebleken was, goed gereinigde, geconcentreerde — hoewel hetero-disperse — goudsolen te verkrijgen, stelden wij ons voor de bereidings- en reinigingstechniek zorgvuldig na te gaan en zo nodig uit te breiden, om daarna aan solen met hoog goudgehalte transportmetingen uit te voeren ter bepaling van de kataforese-snelheid onder verschillende omstandigheden²⁾. Bij de door ons bereide, sterk geconcentreerde solen deden zich al dadelijk twee verschijnselen voor, die wij in de litteratuur alleen door Pauli en medewerkers in 1929 resp. 1932 aangeduid vonden, doch welke sindsdien niet nader door hen onderzocht zijn. Daar deze storende effecten dusdanige afmetingen aannamen, dat transportmetingen ondoenlijk schenen, werden wij gedwongen vóór alles de oorzaak van de onbestendigheid der goudsolen op te sporen.

De aard van onze proeven bracht dientengevolge mede, dat wij ons bijna uitsluitend tot de bereidingsmethode volgens Bredig bepaalden: electrisch verstuiven met een automatisch toestel was nl. niet alleen de eenvoudigste manier om tot betrekkelijk hoge goudconcentraties te komen, doch ook om solen in de meest uiteenlopende electrolytoplossingen en van grote zuiverheid te verkrijgen. Aan deze solen kon daarna nagegaan worden, welke omstandigheden het optreden van een der instabiliteitsverschijnsels, de z.g. *s o l v e r g r o v i n g* bepaalden. Wij kozen deze naam, omdat wij in tegenstelling met Pauli c.s.³⁾ een voorlopig

1) Pauli en Russer: *Kolloid Z.* 58, 22 (1932).

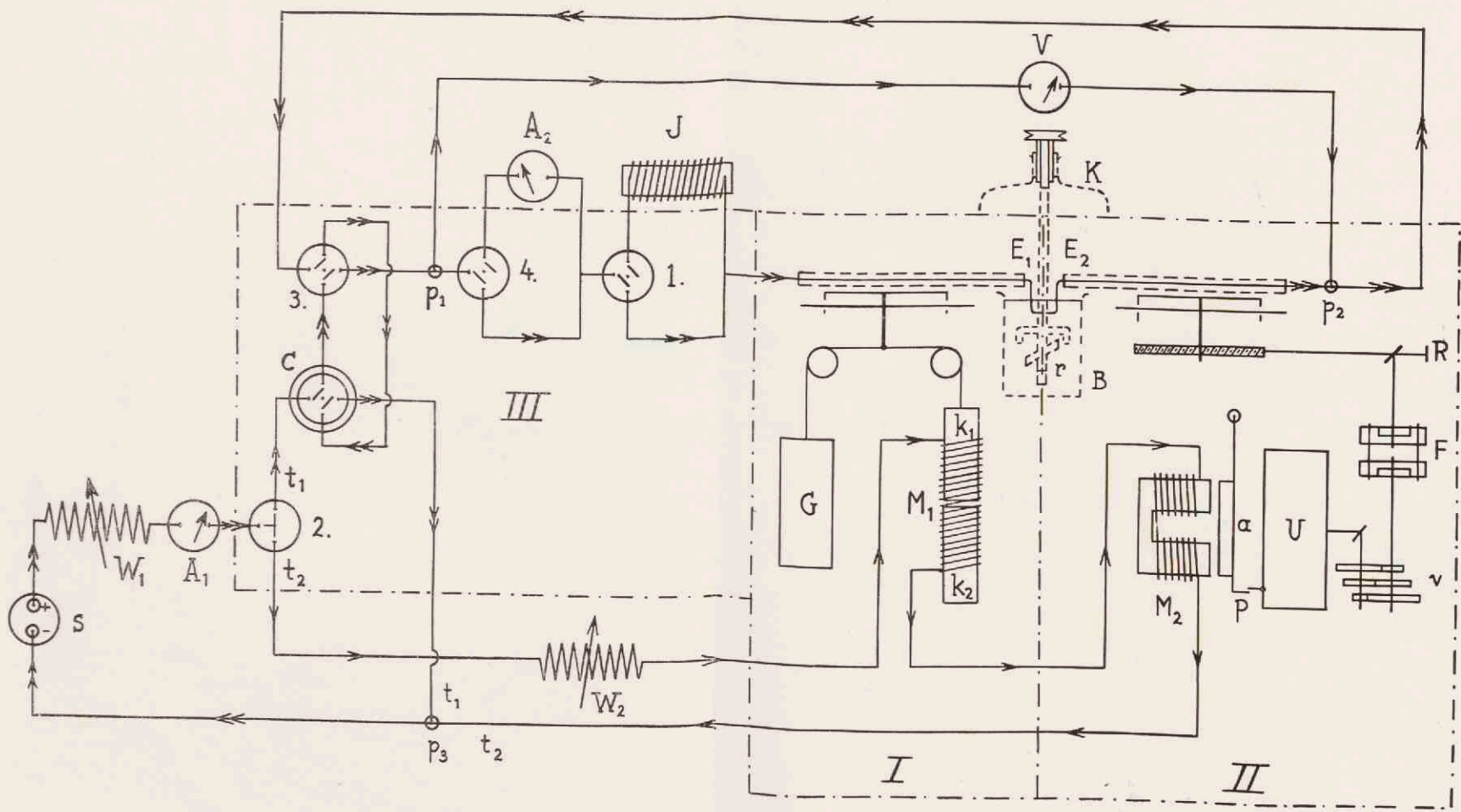
2) Pauli, Valko: „*Electrochemie der Kolloide*” (Wenen 1929), 160, 166.

3) Pauli, Valko: *ibid.* 496; Eirich en Pauli: *Kolloidchem. Beih.* 30, 119, 134 (1930).

onderscheid wensten te maken met de gewone vlokking, waarmee de vergroving — ondanks de grote gelijkenis — toch zekere karakteristieke verschillen vertoonde.

De tweede storing trad op bij de geleidingsvermogen-metingen der geconcentreerde solen. Daar het ultramicroscopische beeld van het verschijnsel bevredigend met de opvatting der Weense onderzoekers⁴⁾ overeenstemde, zullen wij kortweg van ketenvorming of keteneffect blijven spreken.

4) Pauli, Russer: Kolloid Z. 53, 25 (1932); Pauli, Russer, Brunner: Kolloid Z. 72, 27 (1934).



Schema van Verstuifapparaat en Schakeling

EERSTE DEEL.

DE BEREIDING DER SOLEN.

I. ELECTRISCH VERSTUIVEN.

A. Uitgangproducten.

Bij de bereiding der verstuiwingsolen werd uitgegaan van de volgende stoffen:

a. dubbelgedestilleerd water van een geleidingsvermogen variërend tussen $1,1-1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

b. Verschillende electrolyten, waaronder de vaste stoffen HAuCl_4 , KOH , KCl , KJ , KNO_3 alle Schering-Kahlbaumproducten waren, terwijl HCl 37 % p.a. en HBr 26½ % door de Onderl. Pharmac. Groothandel geleverd werden. Het gebruikte H_2 2 m mol/l was een praeparaat, ons welwillend afgestaan door Drs. H. de Bruyn⁵⁾, terwijl het rokend HNO_3 p.a. van de firma Merck afkomstig was.

Alleen van het eerste meestgebruikte zuur controleerden wij de zuiverheid.

Bij indampen van een beker met 100 g sterk HCl vonden wij 2 mg gewichtstoename van de beker. In deze 0,002 % verontreiniging konden wij met NH_4CNS nauwelijks enige roodkleuring door Fe^{+++} aantonen, dus was het hoofbestanddeel vermoedelijk SiO_2 . Bij de verstuiwing en de daarop volgende proeven waren de hoogste HCl -concentraties $\sim 0,01$ n, d.i. het 37 % zuur duizend maal verdund; de hierbij optredende vergroevingsverschijnselen konden dus moeilijk aan de 2 miljoenste procent onzuiverheden in het gebruikte HCl toegeschreven worden.

Met dubbelgedest. water maakten wij van genoemde electrolyten standaardoplossingen van ongeveer 0,01—0,1n, welke bewaard werden in uitgestoomde Jena-stopflessen van 0,5—2 liter. Uit deze voorraad werd telkens het benodigde afgepipeteerd en gevoegd bij het onder a aangegeven water in een uitgestoomde Jena-beker van 500 of van 50 cc, waarin verstoven werd.

c. Zeer zuiver goud, gehalte 1000/1000, in draadvorm van 2,5 mm diameter (een praeparaat van de Firma Schöne te Amsterdam, betrokken via de Rijksmunt te Utrecht).

5) Bereid volgens Dillon, Young: J. Am. Chem. Soc. 51, 2389 (1929).

Het betrekkelijk weke, buigbare goud was bij deze draaddikte voldoende stug om in de vorm van 2 maal rechthoekig omgebogen elektroden te worden gebruikt, welke 1—1,5 cm onder het vloeistof-niveau gedompeld konden worden, zonder dat verder ondersteuningsmateriaal het verstuiwingsmilieu behoefde te raken.

De zuiverheid van de bereiding liet zodoende weinig te wensen over (zie schema bij pag. 15). De solvloeistof kwam tijdens de verstuiwing slechts in aanraking met de van te voren uitgegloeide goudelectroden E_1 en E_2 , een gestoomde Jena-beker B, een tweemaal in dubbelgedest. water uitgekookte Jenaroerder r, en de lucht. Het invallen van stof bij het aandrijven van de roerder werd verder verhinderd door een brede, glazen kap K (het bovenste deel van een afgesprongen fles), door welks hals wij het lager van de roerderas voerden.

B. Het verstuiwingsapparaat ⁶⁾.

Wij probeerden het verstuiwen op verschillende manieren.

De resultaten der primitieve methoden waren in het kort (telkens voor $\frac{1}{2}$ l sol):

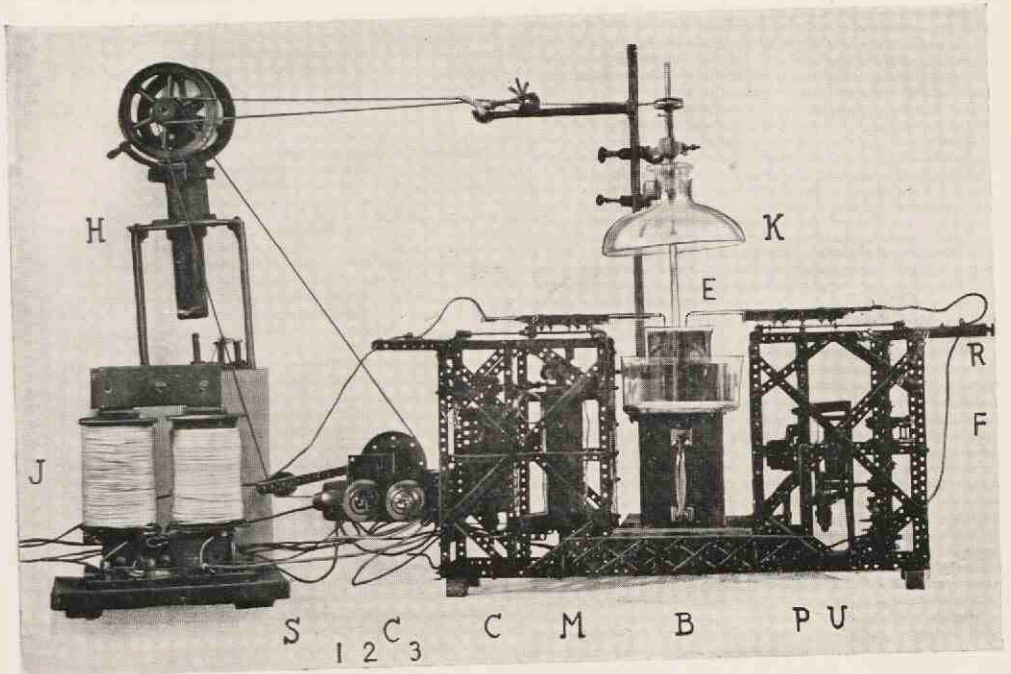
- a. met de hand vastgehouden electrode(n) alleen bruikbaar voor lage concentraties van 0,01—0,03 % goud;
- b. met een micrometerschroef reguleerbare electrode(n) geschikt voor solconcentraties van 0,03—0,1 %. De verstuiwingsnelheid bedroeg bij 110—220 volt en 4—5,5 ampère gemiddeld 0,1—0,2 g gouddeeltjes per uur.

Tenslotte bouwden wij echter een toestel met automatisch zich bijregelende elektroden (booglampprincipe ⁷⁾, teneinde een grote „verstuiwingsnelheid” te halen, d.w.z. hoge solconcentraties in korte tijd.

6) Bredig: Z. angew. Chem. 1898, 951;
Svedberg: „Herstellung Koll. Lösungen” (Dresden 1909);
Ostwald: „Vernachlässigte Dimensionen” (Dresden 1915), 25;
Beans en Eastlack: J. Am. Chem. Soc. 37, 2667 (1915);
Layton: diss. New-York 1926, 10;
Evans: Trans. Far. Soc. 24, 409 (1928);
Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 115 (1930);
Pauli en Russer: Kolloid Z. 58, 34 (1932);
Young: diss. New-York 1932, 13.

7) Ook Pauli en Russer (ibid.) werkten dit principe uit, doch zij zijn zo spaarzaam met hun gegevens, dat wij ons toestel van de grond af aan opnieuw hebben moeten construeren.

De bouw van het toestel was a.v. (zie foto):



AUTOMATISCH VERSTUIFAPPARAAT.

- B beker met sol, staande in kristalliseerschaal met stromend koelwater;
- C automatische commutator, waaronder 1. inschakeling van zelfinductie in boogketen;
 2. serieschakelaar voor boog- en shuntketen;
 3. commuteerschakelaar voor bijsmelten der elektroden;
- E elektroden in Jenaglazenvatting, vastgeklemd op automatisch zich bijregelende sleden;
- F dubbel freewheel, waardoor handregeling naast automatische bijregeling mogelijk is;
- G contragewicht van $1\frac{1}{2}$ kg voor het trekken van de boog met de linker-electrode;
- H hetelucht-motor voor het aandrijven van roerder en automatische commutator;
- J inschakelbare zelfinductie voor de boogketen;
- K beschermkap boven het sol, waar doorheen machinale roerder;
- M electromagneet voor automatisch contact tussen de elektroden, tengevolge van de shuntstroom;

- P electromagnetische pal voor inschakeling van het uurwerk door de shuntstroom;
 R handregeling van de rechterelectrode;
 S spanner voor aandrijftouw van de automatische commutator;
 U uurwerk voor automatische bijregeling van de rechterelectrode.

In hoofdzaak bestaat het apparaat uit 3 gedeelten (in het schema bij pag. 15 door streepstippellijnen omgeven):

- I. een inrichting voor het trekken van de boog;
 - II. een mechaniek voor het bijregelen der afgebrande elektroden;
 - III. een automatische stroomcommutator en enige schakelaars.
- Buitendien zijn nog nodig: 2 lampenweerstand W_1 en W_2 , een zelfinductie J voor stroomsterkten beneden de 4,5 ampère, een voltmeter V en 1 of 2 ampèremeters A_1 en A_2 .

I. De boog wordt getrokken met behulp van een electromagneet M_1 , die elektrode E_1 1 mm naar rechts schuift en daardoor in aanraking brengt met E_2 . Onmiddellijk als deze kortsluiting optreedt, verliest M_1 zijn bekrachtiging en het contragewicht G ($1\frac{1}{2}$ kg) trekt E_1 maximaal 1 mm terug, waardoor de boog zich vormt.

II. Het bijregelen van de korter wordende goudspitsen vindt plaats met een uurwerk U , dat via de overbrenging V , F en R elektrode E_2 langzaam naar links opschuift. U wordt tegengehouden door een pal P , welke bevestigd is aan het anker a van een kleine electromagneet M_2 , die tijdens ieder blussen van de boog de pal wegtrekt. Het bijregelen geschiedt dus gelijktijdig met het trekken van de boog.

Verder is het nodig, geheel onafhankelijk van het uurwerk, met de hand de afstand der elektroden te corrigeren, omdat de laatste aan elkaar gekit kunnen geraken en in de goede uitgangsstand teruggebracht moeten worden. Dit is verwezenlijkt door de beweging van U onder tussenvoeging van een dubbel freewheel F^8) op een met de hand regelbare micrometerschroef over te dragen, die de gang van E_2 bepaalt.

Verder zijn nog verschillende versnellingen v tussen te schakelen,

8) Een frictiekoppeling (zoals bij de wijzers van een klok) voldeed niet. De veren van het freewheel moeten zo strak zijn, dat de tanden niet doorschieten zolang het uurwerk de elektrode opschuift; wél echter zodra de micrometerschroef met de hand versteld wordt.

waarmee men de tijdsduur van het bijregelen in handen heeft (d.w.z. het korter of langer optreden van electrolyse!).

III. Een onmisbaar onderdeel is tenslotte de automatische commutator C, die om de 5 à 10 seconden de goudelectroden ompoolt (pag. 22). Hij bestaat uit een gewone kruisschakelaar, welke door middel van een wormwiel langzaam omgedraaid wordt door een heteluchtmotor, die ook de roerder in de verstuifvloeistof aandrijft. De overige schakelaars 1—4 zijn gemakshalve op het huis van C gemonteerd.

Zoals men in de foto kan opmerken, bestaat het frame van het toestel — en trouwens ook de sleden, drijfwielen, tandraden, beide freewheels, staven met schroefdraad enz. uit Meccanomateriaal of uit daarmee gelijkwaardig Duits constructie-speelgoed.

Bij een doelmatige bouw van linker- en rechterkast en vooral van de verbindingbrug tussen beide — steeds volgens het kruisbalksysteem — blijkt het mogelijk zelfs bij een kracht van $1\frac{1}{2}$ kg (die de soms gekitte elektroden van elkaar moet losrukken) practisch ieder naar elkaar toe buigen der sleden te vermijden. Terwijl door een speciaal vastzetten van de geleidingsstaven der sleden en van de micrometers alleen de speling tussen de micrometerschroefdraden overblijft. Daar de bestaande ruimte tussen schroefkoppeling 63c en schroefdraadstaaf 80a van het Meccanomateriaal $\sim 0,2$ mm bedraagt, zijn deze voldoende bruikbaar als micrometerregeling voor het bijstellen der elektroden binnen afstanden van 0,2—1,0 mm.

De schakeling.

Volgen wij de stroom, afgenomen van het stopcontact S, dan passeren wij eerst een lampenweerstand W_1 , welke maximaal 8 ampère doorlaat, af te lezen op meter A_1 . Daarna bereiken wij de serieschakelaar 2, waarvan beide aftakkingen t_1 en t_2 aangesloten zijn zolang het toestel in bedrijf staat. De hoofdstroom t_1 passeert de automatische commutator C en nog een tweede met de hand regelbare commutator 3 (kruisschakelaar), waarmee omgepoold kan worden als — vóór een verstuiving — beide elektroden beurtelings bijgesmolten moeten worden (pag. 21). Nu volgt het splitsingspunt p_1 naar de wisselstroom-voltmeter V, die continu het spanningsverschil tusschen E_1 en E_2 aangeeft. Hierna de beide hotelschakelaars 4 en 1, waarmee desgewenst een tweede ampèremeter A_2 ⁹⁾ resp. een zelfinductie J (pag. 21) in de stroomketen opgenomen kunnen worden. Dan komt men bij de elektroden E_1

9) Gelijkstroomampèremeter met nulpunt in het midden voor het aanwijzen van de + en de — electrode.

en E_2 zelf, die als een U-vormige uitzakking 1 cm onder het vloeistofoppervlak gelegen zijn. Tenslotte bereikt men via p_2 , 3 en C de hereniging p_3 met de shuntstroom t_2 .

Wat de laatste betreft, deze vloeit achtereenvolgens door een lampenweerstand W_2 (10—30 watt) en de reeds genoemde electromagneten M_1 en M_2 , om vanaf p_3 samen met de hoofdstroom naar de negatieve zijde van het stopcontact s terug te keren.

De werking

van het verstuifapparaat berust op een zeer eenvoudig principe: Zodra de boog geblust wordt, stijgt de weerstand tussen de uiteinden der elektroden aanzienlijk door het geringe geleidingsvermogen van het vloeistofmilieu. Dientengevolge loopt het spanningsverschil tussen E_1 en E_2 — alsook tussen de geleidend ermee verbonden punten 2 en p_3 — op van 40 tot ruim 200 volt (afleesbaar op voltmeter V).

Daarmee wordt ook de shuntstroom t_2 meer dan 5 maal zo groot, zodat de losse bovenste kernhelft k_1 van magneet M_1 naar het vaste benedengedeelte k_2 getrokken wordt. Indien de electrode-uiteinden elkaar hierbij niet direct raken, is door dezelfde stroom met magneet M_2 het uurwerk ingeschakeld, dat bijregelt totdat kortsluiting in de verstuifbeker B optreedt. Het potentiaalverschil tussen 2 en p_3 zinkt nu op nul en a en k_1 worden losgelaten, waarbij tevens de boog getrokken wordt en de spanning naar de oorspronkelijke 40 volt terugloopt.

Dit alles speelt zich in een onderdeel van een seconde af, zodat practisch geen tijd door de herhaaldelijk optredende boogonderbrekingen verloren gaat.

Steeds werd gewerkt bij 205 volt spanningsverschil tussen de elektroden (30—40 volt bij boogovergang) en 3—6 ampère. Op deze manier bereikten wij bij $\frac{1}{2}$ l sol in 2—4 uur gemakkelijk concentraties van 0,1—0,3 % met een verstuifsnelheid van 0,25—0,75 g gouddeeltjes per uur¹⁰⁾, waarvan bij een goede verstuiving meestal 80 % fijndispers was (pag. 24).

10) Ter vergelijking diene, dat Pauli en Russer: Kolloid Z. 58, 36 (1932) bij 3,3 amp. 0,3 gram gouddeeltjes per uur verstoven.

C. Grenzen van de verstuifmethode met gelijkstroom.

1. Beperkte automatische regeling.

Beneden de 4—4,5 amp. blijkt regelmatig branden van de boog onmogelijk zonder het aanbrengen van een zelfinductie (25 cm² ijzer; minstens 600 windingen) in de boogkring¹¹). Boven de 4,5 ampère is de werking van de zelfinductie minder frappant, waarschijnlijk omdat bij deze stroomsterkte de boog niet zo snel geblust wordt (door smelten van het anode-oppervlak?).

Minder gemakkelijk te ondervangen is de volgende ernstige moeilijkheid:

Tijdens de verstuiving kitten de electroden gemakkelijk aaneen en moeten dan weer losgerukt worden. Nu is enerzijds voor een automatische bijregeling noodzakelijk, dat dit zonder verbuigen van de electroden geschiedt. Vandaar dat een bepaalde diameter van de gouddraad (minstens 2½ mm) noodzakelijk is.

Anderzijds bemoeijkt een dergelijke dikte de automatische werking weer, omdat de boog nu — inplaats van tussen 2 spitsen — tussen 2 vlakjes overgaat. Hierbij wordt de negatieve electrode onregelmatig en plaatselijk aangevreten, terwijl de positieve electrode juist aangroeit, hetgeen uiteraard weinig gelijkmatig geschiedt. Zo wordt op den duur een toestand bereikt, waarbij een uitwas van de anode als een drukknoop sluit in de holte van de kathode. Het zal duidelijk zijn, dat een automatische bijregeling tegenover dergelijke moeilijkheden vrijwel machteloos staat. De verstuiving moet daarom op gezette tijden (bv. ieder kwartier) onderbroken worden voor het bijsmelten van de electroden buiten de vloeistof.

Hierbij gaat men a.v. te werk: Door verwijdering van het ondersteuningsblok laat men de beker met sol zover zakken, dat de electroden boven de vloeistof komen. Daarna brengt men de electroden met elkaar in aanraking en voert een stroom van 2—3 ampère door, terwijl de shunt uitgeschakeld is.

Beweegt men nu de electroden uit elkaar, dan zal een boog in de lucht overgaan, waardoor de positieve electrode gloeiend wordt (zwarte bril gebruiken tegen te schel en ultraviolet licht). Op het ogenblik, dat de anode gaat smelten, trekken alle uitstulpingen zich tot een bolvorm samen, waarna men de boog onmiddellijk uitblaast. Als men even te lang wacht, valt een druppel gesmolten goud van de electrode af en is voor de verstuiving verloren.

Na commuteren van de stroom behandelt men de andere electrode precies zo.

11) De zelfinductie, die Beans: J. Am. Chem. Soc. 37, 2674 (1915) aangeeft, bleek geheel onvoldoende.

Deze manipulatie is een vervelende, tijdrovende onderbreking van het verstuiwingsproces. Door inschakeling van een automatische commutator, waardoor de electroden iedere 5—10 seconden van teken wisselen, is het ons evenwel gelukt de tijdsintervallen tussen het noodzakelijke bijsmelten aanzienlijk op te voeren, tot soms ruim 2 uur toe. Onregelmatige aangroei's, die zich de ene 5 seconden gevormd hebben, worden na commuteren in de volgende 5 seconden weer weggevreten, omdat de boog juist de spitsen zoekt.

Een automatische commutator ware overbodig geweest, indien de verstuiwing met wisselstroom had kunnen plaats vinden. Een wisselstroomboog in een vloeistof brandende te houden, eist echter een zeer veel hogere spanning.

2. Maximale verstuiwingsnelheid.

Een opmerkelijk feit was, dat de instelling op de grootste verstuiwingsnelheid in 't geheel niet samenviel met een instelling op het meest regelmatige verloop van de verstuiwing. Terwille van de grootste verstuiwingsnelheid bleek het noodzakelijk, het toestel a.h.w. te laten naslepen, waardoor de electroden-afstand op ieder oogenblik zo groot mogelijk gehouden werd, en wel ongeveer 1 mm.

Vermoedelijk zal bij kleinere electroden-afstand in hoofdzaak een verplaatsing van het goud van de kathode naar de anode optreden, terwijl de vloeistof door het zelden blussen van de boog onvoldoende gelegenheid krijgt de goud damp op te nemen.

Dit ging gepaard met veel meer stroomonderbrekingen en telkens om het half uur bijsmelten van de electroden, die onder deze omstandigheden veel sneller een gedrochtelijke vorm aannamen. De grootste verstuiwingsnelheid bestond verder tussen de 4,5 en 6 amp. Beneden de 4,5 amp. vond echter een zuiniger verstuiwing plaats, waarbij veel geringere verliezen aan grofdispers bezinkend goud optraden.

Waarschijnlijk raakt boven 4,5 amp. het anode-oppervlak grotendeels gesmolten, waardoor grotere goudklompen als „Schmelzkugeln" weggeslingerd worden.¹²⁾

3. Verstuiwingsevenwicht (maximale eindconcentratie).

Aanvankelijk scheen niet het minste bezwaar om met een goed

12) Zie Benedicks: Kolloidchem. Beih. 4, 229 (1912), die meende dat uitsluitend deze grove dispergeerwijze voorkwam

functionerend verstuiftoestel iedere gewenste concentratie tot bv. 10 % toe te bereiken. Een grens zou alleen gesteld zijn door die concentratie, waarbij in dezelfde tijd evenveel nieuwe gouddeeltjes bijgevormd werden als er te gronde gingen door kataforetische afzetting aan de anode en uitvlokking of oplossing door electrolyseproducten (bv. Cl_2). Een uitvlokking door tekort aan peptisator behoefde niet op te treden, als men slechts zorg droeg, de concentratie door bijdruppelen gedurende de verstuiving regelmatig op peil te houden.

Het was een teleurstelling toen bedoelde „evenwichtsconcentratie” van het verstuivingsproces onverwacht laag bleek te liggen, nl. reeds bij ongeveer 0,3 % goud (0,25 % fijndispers).

Het bewijs, dat wij bij een $\sim 0,3$ % sol werkelijk met een evenwicht te deon hadden, was gemakkelijk te leveren. Wij gingen uit van een door ultrafiltreren tot 0,6 % geconcentreerd sol (pag. 28) en trachtten met het apparaat nieuwe gouddeeltjes erbij te verstuiven. Inplaats dat de concentratie hierdoor steeg, liep hij binnen een kwartier terug tot 0,40 % en bleef daarna langzamer dalen, zonder 0,30 % volledig te bereiken.

Op generlei wijze bleek het mogelijk deze evenwichtsconcentratie met het verstuifapparaat te overschrijden.

Als de gang van het toestel zo regelmatig mogelijk was, stonden de gevoelige ampère- en voltmeter volkomen rustig met een constante uitslag. Onderbreking van de boog was dus niet meer aan te tonen; hetgeen betekende, dat de kataforetische sol-afzetting aan de anode en electrolytische vorming van Cl_2 tot een minimum teruggebracht waren.

De optimale electrolytconcentratie lag bij HCl 0,7 m mol/l.

Bij 0,4 m mol/l HCl bv. werd de evenwichtsconcentratie 0,2 %, bij 1,5 m mol/l HCl begonnen de solen minder stabiel te worden (pag. 56).

Het bijdruppelen van electrolyt gedurende de verstuiving, waardoor de concentratie continu op 0,7 m mol/l gehouden werd, bracht geen gunstiger evenwicht. Temperatuurvariatie tussen 20° en 40° C. was van weinig invloed, doch buiten werking stellen van de koeling, waardoor de temperatuur tot 80°—90° opliep, verminderde bij HCl-solen de eindconcentraties.

II. HET CENTRIFUGEREN DER SOLEN.

Na de verstuiving werden de solen meestal van het grofdisperse deel gescheiden door 20—30 minuten centrifugeren in een Eccocentrifuge (3500 toeren per min., waarbij de vloeistof een cirkel met 20—8 cm straal beschrijft). De 4 uitgestoomde Jena-centri-

fugeglazen van ieder 240 cc waren hierbij door een vertind dek-seltje afgesloten ¹⁵⁾).

Daarna werd de bovenstaande sol-vloeistof voorzichtig afgezogen met behulp van een Jena-pipet van 25 cc (met kraan), welke verbonden was aan een inrichting, die een constante kleine onderdruk teweeg bracht (pag. 27). Opwerveling van het sediment vond op deze wijze praktisch niet plaats. Tot overmaat van zekerheid werden de centrifuge glazen van onderen af doorlicht, zodat het afpipeteren onmiddellijk gestaakt kon worden, zodra het sediment zich begon te verspreiden.

III. HET BEWAREN

der aldus verkregen fijndisperse solen geschiedde in uitgestoomde Jena-stopflessen van 50—500 cc.

IV. CONCENTRATIE-BEPALINGEN

werden uitgevoerd door 5—10 cc sol met bovengenoemde Jena-meetpipet over te brengen in een hoge kroes van Berlijns porselein (type C 3), gevolgd door indampen, gloeien en wegen.

Teneinde vlugger te werken, geschiedde het indampen boven een lage vlam onder afdekking met een verbogen — en dus niet nauwkeurig aansluitend — horlogeglas met een iets grotere diameter. Mits langzaam gekoeld, verdroeg dit glas meestal de gloeiing van de nabijzijnde kroesbodem zonder te springen.

De concentratie der afgecentrifugeerde solen varieerde van 0,01—0,25 % naar gelang van de verstuiptijd. Onder het ultramicroscop vertoonden zij weinig zichtbare deeltjes. De breedte der lijnen in de röntgenogrammen wees zelfs op een gemiddelde deeltjesgrootte van $\sim 5 \text{ m}\mu$ bij twee onderzochte solen onmiddellijk na de bereiding (pag. 52).

V. HET CONCENTREREN DER SOLEN

wordt noodzakelijk, zodra men goudgehalten boven 0,25 % (fijndispers sol) wenst te bereiken. Hiertoe staan ons ten dienste:

- A) sedimenteren;
- B) centrifugeren;
- C) indampen;

15) Zeer goed bruikbaar hiervoor zijn onder- en bovenkant van passende schoenpoetsdoosjes.

D) electro-decanteren;

E) ultrafiltreren: 1. met de Bechhold-beker,
2. met Duclaux' collodion zakjes,
3. met de Jena-dompeltrechter, voorzien van
een gesintelde glasbodem (Schott 26 b G 4).

Alle hiergenoemde methoden zijn bruikbaar bij halogeenhoudende goudsolen; A, B, C en E ook bij de solen bereid in KOH of NaOH, mits voldoende beschermd tegen toetreding van koolzuur uit de lucht.

A en B) S e d i m e n t e r e n o f c e n t r i f u g e r e n (beide gevolgd door afpipeteren) zijn als concentreermethode alleen toe te passen bij grofdisperse goudsolen met deeltjesafmetingen groter dan $100 \text{ m}\mu$ (pag. 44) respectievelijk $20 \text{ m}\mu$ (pag. 39).

Opgemerkt maakt men gebruik van de eerste methode, als men het geconcentreerde bezinksel van een „vergrofd” sol voor een verder onderzoek scheidt van de bovenstaande vloeistof (pag. 80).

De tweede werkwijze is met succes toegepast door Wintgen en Hacker¹⁶⁾.

C) Door voorzichtig i n d a m p e n op het waterbad in uitgestoomde Jenabekers kan men de HCl verstuiwingsolen 5—10 maal concentreren. Daarna beginnen zij instabiel te worden, tengevolge van de op pag. 32 nader te beschrijven sol-vergroving. Na 10—20 maal concentreren vlokken de solen spoedig uit.

D) Voor concentreer-doeleinden behoeft men de electrodecantatie¹⁷⁾ slechts éénmaal toe te passen. Aanvankelijk hadden wij weinig succes met deze methode: wij bereikten een concentratie-toename tot hoogstens het dubbele, terwijl de solen bedenkelijk blauw werden en 50 % der gouddeeltjes tegen het anodische membraan en op de bodem van de kamer uitvlokten.

Veranderingen, als een grondiger waterverversing¹⁸⁾, het aanbrengen van een natuurzijden weefsel in het anodische membraan¹⁹⁾, paraffinering van de kamerbinnenwand en weglating van de rubberafsluitingen²⁰⁾ waren niet in staat om de uitkomsten te verbeteren.

16) Wintgen en Hacker: Kolloid Z. 61, 341 (1932).

17) Pauli en Russer: Kolloid Z. 58, 34 (1932).

18) Wij namen platte exsiccatordeksels en platinagaas inplaats van de 2 onnodig grote spoelkamers en de kool-electroden van Pauli's toestel en dialyseerden zelfs een enkele maal tegen dubbelgedest. water.

19) Pauli en Russer: Kolloid Z. 58, 35 (1932) wijzen erop, dat natuurzijde, die in zuur milieu positief geladen is, de doorlatendheid van het membraan voor anionen moet verhogen.

20) Collodion, gegoten op katoenen of natuurzijden weefsel, dat uitgespannen

Tenslotte bleek het potentiaalverval de doorslaggevende factor te zijn. Een vermindering tot op 2 volt/cm was nog onvoldoende geweest. Pas beneden de $\frac{1}{2}$ volt/cm (d.i. slechts 5 volt tussen de elektroden) ontstaan weinig verkleurde solen, waarvan de concentratie het vijfvoudige is van de uitgangconcentratie. Een electrodecantatie duurt dan echter 16—24 uur.

Afgezien van de lichte blauwkleuring en enige vlokking tegen het anodische membraan, is deze werkwijze de handigste, minst tijdrovende concentreermethode voor fijndisperse Cl- of Br-houdende goudsolen. Hij is echter niet toe te passen op de KOH- of NaOH-solen, die de gelijktijdig plaatsvindende electrolytverdunning niet verdragen.

E1) Het afzuigen van goudsolen door collodionmembranen in de Bechhold-beker leverde slechts negatieve resultaten op. Hoewel in de beker fel geroerd werd, plakte het in te dikke sol onder het afzuigen blauw en irreversibel tegen het vlies op de bodem vast, waardoor er praktisch geen concentratieverhoging ontstond. De onmogelijkheid om bij de Bechhold-beker een klein controleerbaar drukverschil ter weerszijden van het membraan te verwezenlijken, maakt deze concentreermethode voor goudsolen onbruikbaar²²⁾.

E2) De ultrafiltratie met Duclaux' collodionzakjes was weinig bevredigend. Het hoofdprobleem is hier: stevige membranen te krijgen, die tegelijk zo groot en doorlatend zijn, dat zij binnen afzienbare tijd een behoorlijke hoeveelheid amicronisch sol filtreren. Verder levert de bevestiging der zakjes aan de glazen mondstukken en het bewaren der eenmaal vastzittende, uiterst tere vliezen, dikwijls moeilijkheden op.

Onder zorgvuldig inacht nemen van het voorschrift van Mlle Sachs²²⁾, concentreerden wij bij maximaal 35 cm. overdruk aan de solzijde, een tweetal verdunde solen achtereenvolgens 40 en 80 maal, tot eindconcentraties van 0,4 % resp. 0,5 % goud. Dit kostte echter telkens ongeveer 6 dagen, gedurende welke tijd men zorg had te dragen, dat de membranen niet droog kwamen te staan en daardoor onbruikbaar werden.

E3) Ultrafiltratie met de Jena-dompeltrechter²³⁾ scheen aanvankelijk een veelbelovende werkwijze, omdat

is over een stel klemmende koperringen biedt op zichzelf reeds een voldoende waterdichte afsluiting tussen de solkamer en de spoelkamers.

22) Sachs: J. Chim. Phys. 29, 282 (1932) geeft terecht aan, dat een goudsol zeer wel te ultrafiltreren is, mits de druk, waarmee het tegen het collodionvlies geperst wordt, niet boven de 40 cm water stijgt.

23) Schott 26 b G 4 met gewelfde bodem. Deze dompeltrechter kan, gemakkelijk verstelbaar op verschillende diepten, b.v. gehangen worden in een Jena-beker van 3 liter met opgeslepen deksel (waarin 4 openingen).

hier een grote filtreersnelheid bij kleine onderdruk gepaard gaat aan een absoluut zuivere behandeling der solen, die uitsluitend in aanraking komen met Jena-glas en collodion. Verder wordt daarbij naar boven toe afgezogen, zodat de geconcentreerde sol-gedeelten, die soortelijk zwaarder zijn, niet voor het membraan blijven staan doch naar de bodem van de beker zakken, waar zij veilig zijn. Het grote voordeel van deze methode boven de electrodecantatie is dan ook: het volkomen uitblijven van blauwkleuring der solen, reden waarom wij hem herhaaldelijk toepasten.

Om een constante afzuigdruk te handhaven (zie noot, pag. 26), gebruikten wij een „ventiel”, bestaande uit een buis van $\frac{1}{2}$ meter lengte en 5 cm diameter, die in een grote beker met water stond en met de bovenzijde aan de zuigleiding aangesloten was. De buis reikte zover in de beker, dat het water in de eerste maximaal 35 cm boven het bekerniveau stijgen kon. Zodra de onderdruk nog meer toenam, werden er luchtballen onder in de buis gezogen, die opstegen en de afzuigdruk weer verminderden.

Daartegenover staan echter ernstige nadelen, nl. de geringe houdbaarheid van het uiterst doorlatende membraan, waarvan de poriënwijdte tijdens het bewaren onder water en dikwijls reeds tijdens het afzuigen, dermate toeneemt, dat het amicronisch gedeelte der solen begint door te lekken. Dit zou op zichzelf geen bezwaar zijn, als het vernieuwen van het membraan niet een hoogst omslachtige techniek vereischte.

Het oude collodionvlies wordt opgelost met behulp van geconcentreerd HNO_3 of koningswater, waarna men de glasfilterbodem geruime tijd met gedest. water naspoelt. Daar de pompelrechters geen snelle temperatuurswisseling verdragen en zelfs bij aanraking met heet water springen, is hier geen vluigere werkwijze mogelijk ²⁴).

Alvorens een nieuw vlies aan te brengen, geeft men — door ingieten van water in de trechtersteel en ronddraaien — de filterbodem nauwkeurig een zo groot vochtgehalte, dat het water juist nog niet als druppels aan de buitenzijde verschijnt. Dit is nodig, wil de collodionhuid de goede doorlaatbaarheid verkrijgen en de poriën van de trechter niet verstopen. Bij het opschenken van de $2\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{2}$ % collodionoplossing in alcohol en aether staat de pompeltrechter met de kop naar boven in een doorboorde kurk, die op een handcentrifuge bevestigd is. Ondertussen wordt de centrifuge langzaam rondgedraaid, waardoor het collodion zich zeer egaal verspreiden kan en de eventuele overmaat om de rand heen naar beneden loopt. Na 2—3 minuten drogen onder gelijkmatig draaien, wordt eventueel nog een tweede laag opgegoten, terwijl

24) Wel kan men zich een enkele maal behelpen, door het membraan met een Jena-glasscherf weg te krabben, doch bij dikwijls herhalen hiervan gaat teveel van de glasbodem mee.

5 minuten later de trechterkop ondergedompeld wordt in water, dat men na 10 minuten begint door te zuigen ter volledige verwijdering van de alcohol. In een $\frac{1}{2}$ uur kan zo het uiterst dunne en poreuze membraan gereed zijn, dat zichzelf om de rand van de trechter heen vastklemt. Als men het v o c h t g e h a l t e v a n d e b o d e m en de collodion-concentratie goed getroffen heeft, kan men bij de lage afzuigdruk van 35 cm water met een grote snelheid van 50—250 cc/uur ultrafiltreren. De houdbaarheid der aldus verkregen membranen varieert van 1 uur tot enkele dagen. Na die tijd is de doorlaatbaarheid zo toegenomen (zwellings?), dat een amicronisch goudsol hetwelk zich aanvankelijk goed liet indikken, begint door te lekken en het vlies vervangen moet worden. De noodzaak om de membranen voortdurend te vernieuwen, maakt dat de voordelen van de dompel-trechtermethode duur gekocht zijn en electrodecantatie bij halogeen-houdende solen dikwijls te prefereren is.

Op de hier besproken wijze concentreerden wij vier solen ²⁵⁾ tot $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ van het beginvolume en eindconcentraties van 0,6; 0,9; 1,0 en 1,3 %. Mlle Sachs ²⁶⁾ kwam bij haar KOH-solen volgens methode E₂ tot 0,2—2,5 %, waarbij echter in het laatste geval zulk een kleine hoeveelheid vloeistof overbleef, dat zij hiermee geen proeven meer kon doen; terwijl Pauli en Russer ²⁷⁾ door electrodecanteren HCl-solen bereidden van 0,1—0,6 %; en Wintgen en Hacker ²⁸⁾ met centrifugeren formolsolen van 25 m μ concentreerden tot 0,15 à 0,3 %.

VI. HET REINIGEN DER SOLEN

kan in het algemeen geschieden door:

- A) herhaald sedimenteren (+ afpipeteren);
- B) herhaald centrifugeren;
- C) dialyseren;
- D) 1. electro-dialyseren;
- 2. herhaald electro-decanteren;
- E) herhaald ultrafiltreren.

De hiergenoemde methoden zijn alle bruikbaar bij halogeen-houdende goudsolen; solen bereid in KOH of NaOH verdragen daarentegen geen reiniging beneden $\sim 0,1$ m mol/l.

25) Respectievelijk solen no. 3b, 1b, 5b en 6b, alle verstoven in HCl 0,7 m mol/l bij 6 ampère gedurende 4 tot 6 uur; na $\frac{1}{2}$ uur centrifugeren was de uitgangconcentratie telkens 0,2 %.

26) Sachs: J. Chim. Phys. 29, 285 (1932).

27) Pauli en Russer: Kolloid Z. 58, 32 (1932).

28) Wintgen en Hacker: Kolloid Z. 61, 342 (1932).

Het enige verschil van A, B, D2 en E met de bovenbesproken concentreermethoden (pag. 24 e.v.) is, dat dezelfde bewerking enige malen achtereen toegepast wordt, telkens afgewisseld door toevoegen van dubbelgedestilleerd water en omroeren.

A en B) Herhaald sedimenteren of centrifugeren (gevolgd door afpipeteren van de bovenstaande vloeistof) zijn uitsluitend te gebruiken bij grof disperse solen met deeltjes groter dan 100 $m\mu$ resp. 20 $m\mu$. De eerste werkwijze werd door ons herhaaldelijk toegepast ter verwijdering van electrolyt uit vergroefde solfracties en vloksels (pag. 79 en 50).

C) Gewone dialyse in de ster-dialysator van Zsigmondy met continue waterverversing, leverde blauw-aanlopende, op den duur vlokkende solen, ondanks dat in enkele gevallen met dubbelgedestilleerd water gereinigd werd.

D1 en 2) Electro-dialyseren en electrodecantieren onderscheiden zich alleen daardoor, dat bij de eerste methode geroerd wordt.

Ook hier hadden wij in beide gevallen aanvankelijk te kampen met het ernstig verkleuren der solen en zeer grote concentratieverliezen (pag. 25). Pas toen wij het reeds genoemde, uiterst geringe potentiaalverval van $\frac{1}{2}$ volt/cm toepasten — samen met de beschreven wijzigingen van Pauli's dialyse-apparaat —, werden de resultaten beter (zie tabel).

Reiniging door herhaald electrodecantieren (van sol 60, verstoven in HCl)

waarnemingstijd	goudgehalte in %	geleid.verm. in $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$		kleur na verdunnen
		sol	bovenst.vloeistof	
vóór 't decantieren	0,084	180	—	helderrood
na 1 X " *)	0,10	38	13	"
" 2 X "	0,44	19	6	"
" 3 X "	0,40	13	4	carmijn

*) Iedere maal decantieren van 1 liter sol duurde ongeveer 1 dag.

De door electro-dialyseren of -decantieren gereinigde solen zijn geen stabiele onderzoeksobjecten. Dit blijkt uit het gestadige teruglopen van hun geleidingsvermogen in de eerste week na de behandeling (bv. van 15,6 tot 11,2 $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bij een 10 uur gedialyseerd HCl-sol van 0,03 % goudgehalte).

Deze voortdurende vermindering van het geleidingsverm. der solen kan slechts

uitgelegd worden als een (terug-)adsorberen van intermicellaire electrolyt. De gouddeeltjes hebben onder invloed van het potentiaalverval misschien meer peptisator afgestaan dan met het adsorptie-evenwicht buiten het veld overeenstemt. In dit geval zouden wij te doen hebben met een regeneratie-verschijnsel, min of meer gelijkend op datgene, wat plaats vindt na het verstuiven van een sol in lage electrolytconcentratie (pag. 55).

E) Herhaald ultrafiltreren volgens de pompel-trechtermethode is weer de veiligste weg, om een sol zonder verkleuren gereinigd te krijgen.

Daartegenover staat echter het grote bezwaar, dat bijkomstige omstandigheden deze werkwijze omslachtig en tijdrovend maken (zie boven, pag. 27).

De solen worden hierbij afwisselend afgezogen op de helft van het oorspronkelijk volume en aangevuld met dubbelgedest. water onder omschudden. Op deze wijze reinigden wij 2 solen, die na afloop volkomen rood gebleven waren (zie tabel).

Reiniging door herhaald ultrafiltreren (van twee solen, verstoven in HCl 0,7 m mol/l)

waarnemingstijd	sol 4a ¹⁾		sol 5e ²⁾		theoretische verdunning van de electrolyt
	goud-concentratie	geleidingsvermogen in $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	goud-concentratie	geleidingsvermogen in $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	
HCl-opl. vóór verstuiven	0	290	0	290	—
uitgangssol	0,22 %	79	1,0 %	~ 80 *	1
na 3 X ultrafiltreren ³⁾				~ 50 *	$\frac{1}{8}$
„ 6 X „				66	$\frac{1}{64}$
„ 8 X „	0,20 %	~ 20 *)	~ 1,0 %	24	$\frac{1}{256}$
„ 10 X „	0,19 %	13			$\frac{1}{1024}$
na 4 dagen staan	{ 0,13 % { versn. vergr.		{ ~ 1,0 % { langz. vergr.		

1) Sol 4a, verstoven in HCl 0,7 m mol/l bij 6 amp. gedurende 4 uur; waarna $\frac{1}{2}$ uur gecentrifugeerd.

2) Sol 5e, zelfde bereiding, waarna ingedikt tot op $\frac{1}{4}$ van het oorspronkelijke volume door ultrafiltreren.

3) 1 X ultrafiltreren van 100 cc sol tot op het halve volume duurde $\sim \frac{1}{2}$ uur.

Door vergelijking van het geleidingsvermogen na 10 maal ultrafiltreren met dat na 3 maal decanteren (pag. 29), ziet men dat met eerstgenoemde werkwijze in 5—6 uur hetzelfde resultaat bereikt wordt als na 3 dagen electrodecanteren. De ultrafiltratie-methode eist echter regelmatig toezicht, opdat het membraan niet droog komt te staan en daardoor ondoorlatend wordt.

Bij kritische beschouwing van de laatste tabel valt op, dat de afname van het geleidingsvermogen buitengewoon sterk afwijkt van de theoretische waarde, die het volgens de concentratie van de intermicellaire electrolyt na een zeker aantal malen verdunnen, bereiken moest. Na 10 maal ultrafiltreren tot op de helft zou de electrolytconcentratie $1/2^{10} = 1/1024$ van de uitgangswaarde kunnen bedragen, terwijl het geleidingsvermogen van sol 4a slechts tot op $13/79 \sim 1/6$ van de beginwaarde gezonken is. Dergelijke verschillen bemerken wij ook bij sol 5e. Omdat in het laatste geval het sterke „naslepen” van de geleidingsvermogen-waarden reeds na 6 en 8 maal verdunnen optreedt, is het uitgesloten het geleidings-surplus aan de soldeeltjes zelf toe te schrijven.

Er blijven nog twee andere mogelijkheden:

- a. een electrolyt-stuwning tegen het afzuigmembraan verhindert de verwijdering samen met de weggezogen vloeistof;
- b. een sterke desorptie van de peptisator der gouddeeltjes vult de verdwenen intermicellaire electrolyt grotendeels aan.

De drie aannemelijke waarden (in de tabel bij *), gevonden door titratie van het u l t r a f i l t r a t tegen KOH — in de niet geheel juiste onderstelling dat hierin alleen HCl voorkomt — tonen aan dat de electrolyt-ophoping voor het membraan geen grote afmetingen aannemen kan. De enige plausible verklaring is daarom, dat de gouddeeltjes der verstuuvingssolen aanzienlijke hoeveelheden electrolyt vasthouden, welke in een beweeglijk evenwicht met de intermicellaire concentratie verkeren. Bij herhaalde ultrafiltratie treedt dus peptisator-desorptie op, d.i. precies het tegenovergestelde als bij reiniging door electro-dialyse, na afloop waarvan electrolyt-adsorptie voorkomt (pag. 29).

TWEEDE DEEL.

DE SOLVERGROVING ¹⁾.

I. QUALITATIEVE WAARNEMINGEN.

A. Macroscopisch onderzoek.

Goed afgecentrifugeerde goudsolen met zeer weinig Tyndall-effect, vertonen na enige tijd staan in afgesloten, electrolytvrij Jena-glaswerk dikwijls een bijzonder sterke toeneming van het verstrooiingsverschijnsel, dat tenslotte aangroeit tot een zware geelbruine troebeling. Meestal splitst de vloeistof zich daarna in twee of meer lagen van duidelijk verschillende troebelingsgraad, waarvan de grensvlakken zich langzaam naar de bodem verplaatsen.

Van het begin der vermeerdering van het Tyndall-licht af, vindt men op de laagste bodemgedeelten van de fles een geleidelijk toenemende hoeveelheid goudgeel sediment. Dit laatste heeft het uiterlijk van dof-metallisch goudpoeder; het verschilt dus sterk in kleur van het bekende zwarte vloksel en laat zich bij omschudden geheel verdelen tot een geelbruin sol, waaruit dezelfde bodemlaag op den duur weer neerzinkt. In dit opzicht gedraagt het sediment zich volkomen als een grofdispers goudsol met deeltjes groter dan $30 \text{ m}\mu$. ^{1a)}

Het verstrooide licht wordt merkbaar enkele uren tot weken na het afcentrifugeren. Ook de duur van het verschijnsel kan sterk variëren. Sommige solen bereiken een zekere eindtoestand enige dagen of maanden na de inzet van de „vergroving”. De gehele troebeling heeft zich dan als een dunne goudgele laag op de bodem

1) Ter voorkoming van misverstand zij opgemerkt, dat hier de term „sol-vergroving” genomen is in de algemene betekenis van deeltjesvergroting; dus niet zonder meer identiek met veroudering, of rekristallisatie van kleinere deeltjes tot grotere, zoals bij Verwey; diss. Utrecht 1934, 49.

1a) Volgens Zsigmondy-Thiessen: „Das kolloide Gold” (Leipzig 1925), 118 en 125, wordt het Tyndall-effect der goudsolen sterker vanaf $20 \text{ m}\mu$, terwijl de sedimentatie opvalt boven $30 \text{ m}\mu$.

verzameld, terwijl de kleur van het bovenstaande sol aanzienlijk lichter geworden is en wisselt tussen doorzichtig rose en praktisch kleurloos. Bij andere solen mankeert deze afloop en blijft het Tyndall-licht ook na een half jaar tot een jaar nog zeer gelijkmatig over de gehele vloeistof verdeeld, terwijl de hoeveelheid sediment slechts uiterst langzaam toeneemt.

In tegenstelling met de gewone vlokking blijft tijdens deze vergroving de kleuromslag van rood naar blauw achterwege. Bij opvallend licht bezien, worden de oorspronkelijk — naar gelang van de concentratie — helderrood tot diepzwart gekleurde goudsolen steeds lichter bruin tot geel toe. Hiervan is wél te onderscheiden de kleur bij doorvallend licht, die inderdaad blauwer wordt. De nieuwgevormde grofdisperse fractie is hiervan de oorzaak, omdat na afschenken van de bovenstaande vloeistof het gele sediment op zichzelf inktblauw doorschijnt, terwijl na centrifugeren het fijn-disperse deel rood gebleven blijkt.

Aan het oppervlak doet zich tijdens het staan der solen nog een *bijverschijnsel* voor. Hier vormen zich kleine, drijvende *stukjes goudvlies*, die geel-metallisch blinken en door soms naald-, soms visgraatachtige vorm aan snelgegroeide kristallen herinneren. Een andere maal hebben zij weer een slangvormig-gekruld of, als blokjes, los aaneengelegd voorkomen.

B. Microscopisch onderzoek.

In tegenstelling met gewoon vlokkel bestaat het goudgele sediment onder het microscoop uit een ontelbare hoeveelheid losse gele deeltjes, die *in levendige Brownse beweging* zijn. Het bezinksel heeft geheel hetzelfde uiterlijk als een grofdispers goudsol²⁾. Zelfs onder de olie-immersie (vergroting 1000 maal) is het niet mogelijk enige kristalvorm aan de afzonderlijke deeltjes te ontdekken: zij blijven zich voordoen als donkere punten op een licht veld. Ook onder het cardioïd-ultramicroscoop (1500 maal) ziet men slechts gele stippen op een donkere ondergrond.

De afmeting der grootste deeltjes is op 250—500 $m\mu$ te schatten, d.w.z. even boven de grens van de microscopische zichtbaarheid.

In de druppel-paerparaten worden de deeltjes naar de rand toegezogen, waarbij de kleinste de grens van de druppel het dichtst naderen. Indien het praeparaat tijdens de waarneming niet met arabische gom beschermd is, kan men — door de

2) Zoals dit bv. ontstaat door reductie van $H AuCl_4$ 0,2 mmol/l met H_2O_2 1% bij afwezigheid van kiemen.

electrolyt-afgifte van het dekglasje, waaraan de druppel hangt — op bijzonder duidelijke wijze het vlokkingproces microscopisch volgen. Men ziet de primaire, enkelvoudige deeltjes zich aaneenleggen tot secundaire, dubbele-, deze weer verder tot ketenvormige polyonen³⁾, die zich tengevolge van de Brownse beweging in allerlei bochten slingeren. Tenslotte hechten zich ook losse deeltjes aan de zijkanen der ketens, waarna het gevormde beweeglijke netwerk langzamerhand tot rust komt⁴⁾.

Wat het vroeger genoemde nevenverschijnsel betreft: de blinkende goudvliesjes aan het soloppervlak bestaan onder het microscoop uit een los en richtingloos aaneengekitte deeltjesmassa. De deeltjes op zichzelf zijn van ongeveer dezelfde grootte als in het gele sediment, doch bevinden zich niet in Brownse beweging; ook in andere opzichten vertonen de vliesjes microscopisch praktisch geen verschil met de eindtoestand, verkregen bij bovenbeschreven vlokking. In tegenstelling met het macroscopische uiterlijk valt aan de vliesjes zelfs bij sterke vergroting niet de minste kristalstructuur te bespeuren.

C. Is de vergroving reversibel ?

In de litteratuur vindt men herhaaldelijk aangegeven, dat een sol „stabiël is op een kleine hoeveelheid sediment na, die bij omschudden zich weer volkomen reversibel in de vloeistof verdeelt”⁵⁾.

Voor de gevallen waarbij werkelijk van fijndisperse of gecentrifugeerde solen uitgegaan werd, is het niet uitgesloten, dat men hier herhaaldelijk met het solvergrotingsverschijnsel te doen gehad heeft.

Er moet echter onderscheid gemaakt worden tussen twee processen:

- a. Deeltjesvergroting (hetzij vlokking, hetzij solvergroving) en
- b. Sedimentatie.

Het „zich volkomen reversibel verdelen”, vermeld van het laatste proces, is feitelijk een vanzelfsprekendheid. Ieder bezinksel, omgeschud in de bovenstaande vloeistof, zal een suspensie van kortere of langere levensduur vormen: vlokkel evengoed als vergrofsel.

Bij eerstgenoemde deeltjesvergroting evenwel is het „reversibel zich verdelen” nooit experimenteel bewezen. Alle verschijn-

3) verg. Benedicks: Kolloidchem. Beih. 4, 237 (1912).

4) Als het praeparaat tijdens de projectie de horizontale stand kan behouden en niet te warm wordt, lijkt deze deeltjesaaneenlegging bij de vlokking van een grofdispers goudsol een aardige demonstratieproef.

5) Zie bv. Zsigmondy-Thiessen: „Das kolloide Gold” (Leipzig 1925), 47; Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 154 (1930) enz.

selen wijzen op het tegendeel: normaal zwart goudvloksel keert niet door schudden zonder meer terug tot de blauwe soltoestand der polyonen of de rode der primaire deeltjes. Evenmin ziet men na lang schudden van een vergrofd sol een *vermindering van het Tyndall-effect*, die noodzakelijk zou moeten optreden bij het uiteenvallen der ultramicronen tot kleinere deeltjes ⁶⁾.

In tegenstelling met de reeptisatie bij de vlokking, zal ook geen chemische invloed in staat blijken, reversibiliteit van de solvergrovingsproces te brengen. Het solvergrovingsverschijnsel (zonder de bijkomstige sedimentatie) blijkt een absoluut irreversibel proces.

D. Is de vergroving geen vlokking?

Alvorens tot de verderstreckende onderzoeken over te gaan, lijkt het nuttig, overeenkomst en verschil tussen solvergrovings- en vlokking kort samen te vatten.

Evenals de vlokking bleek de solvergrovingsproces tot nu toe een verschijnsel van deeltjes-vergroting, waarvan het mechanisme (hetzij aaneenlegging, hetzij rekristallisatie; of beide) nog nader vastgesteld moet worden.

Hiertegenover staan echter een belangrijk aantal verschillenpunten, die in volgorde van hun optreden zijn:

1. solvergrovingsproces ontstaat alleen bij aanwezigheid van bepaalde electrolyten (pag. 78), terwijl vlokking met elke electrolyt op te wekken is;
2. het vergrotingsverschijnsel is met beschermende kolloïden hoogstens te vertragen (pag. 75), vlokking daarentegen is met lyophiele kolloïden volledig te stuiten;
3. tijdens de vergroving zien wij praktisch *geen kleur omslag* — soms omgekeerd een regeneratie van blauw naar rood —, zodat na het bereiken van de eindtoestand de bovenstaande vloeistof alleen veel lichter getint is dan het uitgangssol;

Tengevolge van de toegenomen deeltjesgrootte schijnt het gele sediment na afzondering en opwerveling in dubbelgedestilleerd water natuurlijk wel blauw door als elk grofdispers goudsol ⁷⁾.

6) Volgens Zsigmondy-Thiessen: „Das kolloide Gold“, 125, is het verstrooide licht alleen boven 30—40 m μ merkbaar.

7) Zsigmondy-Thiessen: *ibid.* 132.

4. het bezinken van het vergrofsel gaat dikwijls gepaard met de vorming van meerdere lagen. Bij het afzetten van vloksel vormen zich zelden meer dan 2 lagen: de vlokselvrije en de vlokselhoudende;
5. de eindtoestand bij vergroving is nog steeds een sol, bestaande uit een grofdispers geconcentreerd gedeelte (het sediment) en een fijndisperse zeer verdunde fractie (de bovenstaande vloeistof). Het bezinksel is onbeperkt houdbaar: de onderlinge onafhankelijkheid der deeltjes blijkt nog na jaren uit de Brownse beweging;
6. de vergroving (in engere zin) is een volkomen irreversibel verschijnsel, bij vlokking bestaat de mogelijkheid tot reptisatie;
7. het ontstane sediment bezit als elk goudsol de eigenschap om met electrolyten normaal uit te vlokken (pag. 80).

E. Versnelde vergroving en langzame vergroving.

In het voorafgaande hebben wij de vergroving beschreven, zoals hij zich voordoet onder de gunstigste omstandigheden. Dit wil niet zeggen, dat het verschijnsel slechts bij uitzondering in optima forma waar te nemen is; in iedere solconcentratie vanaf $\sim 0,01\%$ kan het onder bepaalde voorwaarden in dusdanig sterke mate aan den dag treden.

Er blijkt echter een zeer geleidelijke overgang te bestaan vanaf de meest bestendige solen tot de sterkste vergroving. Om te beginnen zinkt bij ieder gecentrifugeerd verstuivingsol, na korter of langer bewaren in een Jena-stopfles, enig goudgeel sediment op de bodem, hoewel dit soms pas na 1 maand opvalt.

Na de centrifugeerproeven van Schlesinger⁸⁾ is het echter niet zeker of wij hier werkelijk met een vergrotingsverschijnsel te doen hebben. Tijdens het tot stilstand komen van de centrifuge bezit de wand van het centrifugeglas een relatieve beweging ten opzichte van de vloeistof, die dezelfde uitwerking heeft, alsof er in de laatste geroerd wordt. De hierdoor ontstane vloeistof-circulatie, die direct na het stilstaan van de centrifuge duidelijk opvalt, doet een klein deel van het grofdisperse goud weer opwerpen, waardoor de bovenstaande vloeistof nooit volkomen hiervan bevrijd wordt.

Het steeds optredende weinige bezinksel zullen wij onderschei-

8) Schlesinger: Kolloid Z. 67, 138 (1934).

den van alle sterkere effecten, welke zonder twijfel aan deeltjesvergroving toe te schrijven zijn.

Wij kunnen dan al dadelijk verschil maken tussen twee soorten van vergroving:

- a. het hiervoor beschreven, ogenschijnlijk autokatalytisch verlopende proces, dat zijn eindtoestand bereikt in het gele sediment; en daartegenover
- b. een trager verschijnsel, waarbij aanvankelijk alleen een duidelijk toenemen van het Tyndall-licht (bruinkleuring) doch geen laagvorming optreedt, terwijl de hoeveelheid bezinksel weinig vermeerdert.

In het eerste geval zullen wij spreken van versnelde vergroving, in het laatste van langzame vergroving.

II. DE PROCENTUELE SAMENSTELLING VAN VERGROVENDE SOLEN.

Bedoeling van de hierna volgende metingen was, een indruk te krijgen van de procentuele goudverdeling over de onderscheiden deeltjesgrootten in een vergrovend sol.

Daar de vergroving van sol tot sol sterke individuele verschillen vertoonde, was er geen sprake van reproduceerbare metingen. Wel verwachtten wij een duidelijk quantitatief onderscheid te zullen vinden tussen versnelde en langzame vergroving, van elk waarvan wij een voorbeeld onderzochten.

Allereerst was het van belang een eenvoudige methode vast te stellen, om het sol in een aantal fracties van verschillende deeltjesgrootte te verdelen, die elk een meetbare hoeveelheid goud zouden bevatten. Hierbij kwam het er minder op aan, of de afmeting der deeltjes precies te bepalen zou zijn; hoofdzaak was of men dezelfde onderverdeling van het sol na 1—2 weken vergroven nauwkeurig herhalen kon.

Wij kozen daarom de volgende werkwijze:

- a. scheiding van sol en bezinksel door afsyphoneren;
- b. centrifugeren van het afgezonderde sol gedurende 20 minuten, gevolgd door voorzichtig afpipeteren;
- c. opnieuw centrifugeren van de bovenstaande vloeistof gedurende een uur, waarna weer afpipeteren.

Een pipet was bij scheiding *a* onbruikbaar, omdat het ongecentrifugeerde bezinksel bij de minste vloeistofbeweging opwerfelt. Inplaats daarvan persten wij het bovenstaande sol weg door een Jena-capillair, die aan het ondereinde 135° omgebogen was.

Op deze manier wordt het sol gesplitst in 4 gedeelten:

fractie I: het allergrofste goud, dat zonder centrifugeren reeds op de bodem zakt (sediment *a*);

fractie II: het grofdisperse goud, dat neerslaat in de eerste 20 minuten centrifugeren (bezinksel *b*);

fractie III: de iets kleinere deeltjes, die sedimenteren na 20—80 minuten centrifugeren (bepaald als concentratieverschil der bovenstaande vloeistoffen *b* en *c*);

fractie IV: het fijndisperse goud, dat na 1 uur en 20 minuten centrifugeren in de bovenstaande vloeistof *c* aanwezig blijft.

Deze scheidingsmethode werd 2 maal toegepast op het versneld vergroevende sol 11b⁹⁾ met de tussenruimte van 9 dagen; alsook 2 keer op het langzaam vergroevende sol 10b¹⁰⁾, gescheiden door een tijdsinterval van 2 weken.

Procentuele samenstelling van twee vergroevende goudsolen.

fracties		sol 11b (versn. vergroving)		sol 10b (langz. vergroving)	
No.	samenstelling	20 min. centrif.	9 dagen later	20 min. centrif.	14 dagen later
I	sediment bij staan in Jena-fles	0	10 0/0	0	1/2 0/0
II	„ na 20 min. centrif.	0	50 0/0	0	45 0/0
III	„ na 80 min. centrif.	23 0/0	15 0/0	} 100 0/0	7 0/0
IV	bovenstaande vloeistof	77 0/0	25 0/0		48 0/0
			60 0/0		45 0/0
		100 0/0	40 0/0		55 0/0

Het vergroevingsverschijnsel manifesteerde zich in beide gevallen op overtuigende wijze: de fracties I en II, die vóór de proefinzet verwijderd waren, bleken na verloop van 9—14 dagen opnieuw in zo grote hoeveelheid ontstaan te zijn, dat zij zelfs 60 % resp. 45 % van het totale goudgehalte uitmaakten. Hiermee was afdoende aangetoond, dat vergroevende solen voor practisch alle quantitative metingen onbruikbaar zijn.

9) sol 11, verstoven in HCl 0,7 m mol/l bij 8 ampère en 40° C gedurende 1½ uur, waarna 20 minuten gecentrifugeerd; eindconcentratie 0,12 % goud.

10) sol 10, verstoven in HCl 0,7 m mol/l bij 6 ampère en 80° gedurende 4 uur, waarna 20 minuten gecentrifugeerd; eindconcentratie 0,11 % goud.

Het verschil tussen de versnelde en de langzame vergroving kwam voornamelijk tot uitdrukking in de sterk uiteenlopende hoeveelheden bezinksel, die resp. 10 % en $\frac{1}{2}$ % van de totale goudconcentratie bedroegen. Het vrijwel ontbreken van de sedimentatie bij de langzame vergroving wekte het vermoeden, dat de eindtoestand hier misschien een minder grofdispers sol van 30—60 $m\mu$ zijn zou, waarvan de deeltjes aanmerkelijk langzamer naar de bodem zakten. Deze veronderstelling bleek in zoverre juist, dat na 1—2 maanden ook de hoeveelheid sediment bij de meeste langzaam vergroevende solen geleidelijk toegenomen was.

Karakteristiek voor de versnelde vergroving zijn dus de grotere ultramicronen en het optreden van (minstens twee) lagen tijdens het bezinken.

Bekendheid met de afmetingen der deeltjes in elk der 4 fracties zou een welkome, hoewel niet noodzakelijke aanvulling zijn. Uit hierna volgende metingen van de sedimentatiesnelheid blijkt, dat het gele bezinksel I uit deeltjes van minstens 60 $m\mu$ bestaan heeft (pag. 44).

Verder geven Wintgen en Hacker¹¹⁾ op, dat met hun centrifuge (3000 toeren/min; grootste straal 15 cm) een isodispers goudsol met deeltjes groter dan 20 $m\mu$ binnen korte tijd volledig gesedimenteerd was. Aangezien wij met 3500 toeren/min en 20 cm straal een centrifugale kracht toepasten van $\sim 2700 \times$ de zwaartekracht, moesten onze deeltjes van 15 $m\mu$ vrijwel dezelfde valsnelheid bezitten als die van 20 $m\mu$ met $1500 \times$ de zwaartekracht bij W. en H. (formule III, pag. 41). Waarschijnlijk bevatte fractie IV na bijna $1\frac{1}{2}$ uur centrifugeren dus deeltjes, welke kleiner waren dan 15 $m\mu$, terwijl II en III uit ultramicronen van 15—60 $m\mu$ bestonden¹²⁾.

De vraag in hoeverre centrifugeren de solen tegenover vergroving stabielier maakte, was door een overeenkomstige werkwijze eveneens te beantwoorden. Het bleek, dat verwijdering der middenfracties II en III de nieuw bijgevormde hoeveelheden vergrofd sol I, II en III niet verminderde. Eerder vonden wij een toename, die echter vermoedelijk te wijten was aan de verwarming der solen tot bijna $50^\circ C$ tijdens het langdurige centrifugeren (pag. 62).

11) Wintgen en Hacker: Kolloid Z. 61, 339 (1932).

12) Vrij goed in overeenstemming hiermee was de uitkomst $< 18 m\mu$ van deeltjestellingen bij een stabiel sol, dat 1 uur gecentrifugeerd was. (Wij beschouwen deze waarde slechts als een bovengrens, daar vers gecentrifugeerde solen vrijwel geen ultramicroscopisch-zichtbare deeltjes bevatten, en het aan de tellingen voorafgaande groeiproces onvoldoende kan geweest zijn, om alle amicronen waarneembaar te maken).

III. DEELTJESGROOTTEN IN VERGROVENDE SOLEN.

A. Sedimenteersnelheid.

Inleiding.

De vorming van meerdere lagen tijdens of na de solvergroving kan slechts toegeschreven worden aan de aanwezigheid van een overeenkomstig aantal groepen ultramicronen van ongeveer gelijke afmeting¹³⁾. Omtrent de aanleiding tot het ontstaan dezer groepen tasten wij voorlopig volkomen in het duister.

Het gaat b.v. niet aan, de laagvorming toe te schrijven aan de weinige grof-disperse gouddeeltjes, die blijkens ultra-microscopisch onderzoek na centrifugeren in het sol aanwezig blijven en welke als coagulatie-kern zouden kunnen fungeren. Onder normale omstandigheden geeft dit nl. alleen aanleiding tot het bezinken van de kleine hoeveelheid geel sediment, die bij ieder stabiel sol optreedt (pag. 36).

De aanwezigheid van slechts 2 lagen, zou — als bij de gewone vlokking — nog te verklaren zijn door aan te nemen, dat de vergroving veel sneller verloopt dan de sedimentatie en de uiteindelijke deeltjesafmeting bij het eerste proces vrijwel gelijktijdig bereikt wordt.

De moeilijkheid schuilt echter vooral in het voorkomen van méér dan 2 lagen, die men ziet ontstaan, doordat een enkele grenslijn zich tijdens het bezinken in meerdere splitst. Een mechanisme, waarbij zich plotseling en gelijktijdig deeltjes van een aanmerkelijk grotere afmeting vormen, is ondenkbaar; een proces, waarbij deeltje voor deeltje dezelfde grootte bereikt wordt, zou daarentegen geen scherp, nieuw scheidingsvlak kunnen teweegbrengen. Een nog onbekend verschijnsel van onderlinge beïnvloeding der verschillende deeltjes moet in een polydispers sol aanwezig zijn (pag. 45¹⁴⁾).

Van des te meer belang is het, om een indruk te krijgen van de deeltjesgrootte in de verschillende lagen, speciaal in de tweede. Deze laag bevat nl. de fractie der kleinste ultramicronen, welke gezamenlijk bezinken. Afgezien van bovenbedoelde, hypothetische invloed tussen de deeltjes der verschillende lagen onderling, mogen wij aannemen dat de verplaatsing van een grensvlak globaal de valsnelheid aangeeft van een groep der grootste deeltjes uit de laag, die direct onder deze scheidingslijn ligt. Uit de nagemeten bezinkingssnelheid der grenslijnen is dan de straal der bij-

13) Tuorila, Pauli: Kolloidchem. Beih. 24, 106 (1927).

14) Gallay: Kolloidchem. Beih. 21, 462 (1925) kwam op grond van het soms achterwege blijven van de laagvorming bij verdunning van kleisuspensies (en andere, minder duidelijke overwegingen) tot een dergelijke conclusie.

behorende ultramicronen op eenvoudige wijze te berekenen met behulp van de wet van Stokes¹⁵⁾:

$$W = 6 \pi \eta r u \quad (I)$$

waarin:

W = de door een deeltje ondervonden weerstandskracht;

η = de viscositeitscoëfficiënt van het medium;

r = de straal van het deeltje; en

u = de eenparige snelheid.

Door gelijkstelling van W aan het schijnbare gewicht van het deeltje in de vloeistof krijgt men:

$$\begin{aligned} G - G_1 &= 6 \pi \eta r u & (II) \\ \text{of } \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_1) &= 6 \pi \eta r u \end{aligned}$$

waarin:

G en ρ het gewicht, resp. het soortelijk gewicht van het deeltje;

G_1 en ρ_1 het gewicht, resp. het soort. gewicht v. d. intermicellaire vloeistof voorstellen en

g de versnelling van de zwaartekracht.

Hieruit volgt voor de straal van het deeltje¹⁶⁾:

$$r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta}{(\rho - \rho_1) g} u \quad (III)$$

Na substitutie van:

$\rho = 19,3$ voor goud;

$\rho_1 = 1$ voor het medium (practisch gelijk aan water);

$\eta = 0,0114$ voor water bij 15°C ¹⁷⁾,

wordt de formule voor ons geval

$$\varnothing = \sqrt{1320 v} \quad (IV)$$

waarin nog:

\varnothing = de diameter van het deeltje in $m\mu$, en

v = de valsnelheid in mm per dag.

Bij de wet van Stokes (I) is echter verondersteld, dat de deel-

15) Deze methode werd voor monodisperse solen met slechts één neerzinkend grensvlak gebruikt door Westgren en Reitsstötter: *Z. physik. Chem.* **92**, 750 (1918) en voor polydisperse systemen met meer lagen door Ungerer: *Kolloidchem. Beih.* **14**, 63 (1921).

16) Zsigmondy: „Das kolloide Gold“ (Leipzig 1925), 97.

17) Landolt-Börnstein: „Phys. Chem. Tabellen“ Erg. Band I (1927), 83.

tjes zowel massief als bolvormig zijn, waardoor het geldigheidsgebied aanmerkelijk beperkt wordt.

De afwijking van de bolvorm zal vermoedelijk van geringe betekenis zijn. Indien de vergroving een rekristallisatie-proces is, sluit het kubische rooster van goud al te grote afwijkingen van de bol uit. En als wij met een vlokkingachtige aaneenlegging der deeltjes te doen hebben, maakt de Brownse beweging het bestaan van langgerekte ketens der deeltjes onwaarschijnlijk.

Doch speciaal in dit laatste geval van agglomeratie is de veronderstelling van de homogeniteit der sedimenterende deeltjes niet langer geoorloofd. Het „gemiddelde soort. gewicht” van de niet massieve deeltjes zal aanzienlijk beneden de 19,3 kunnen dalen. Dit heeft blijkens III tengevolge, dat de waarde van σ in werkelijkheid belangrijk groter kan zijn dan de door ons berekende, zodat onze uitkomsten alleen betekenis hebben als *b e n e d e n g r e n s* van de mogelijke deeltjesgrootte. Daar eerstgenoemde afwijking van de bolvorm de constante $\frac{9}{2}$ groter zou maken en dus r en σ in dezelfde zin beïnvloedt, zullen wij slechts een minimum deeltjes-afmeting bepalen, waarboven de werkelijke waarde in elk geval moet liggen.

De vraag, in hoeverre de formule van Stokes opgaat bij polydisperse systemen, zal het beste aan de hand der proefresultaten beantwoord kunnen worden.

W e r k w i j z e .

Niet alle goudsolen vertonen bruikbare grensvlakken: wij maakten reeds verschil tussen de langzame en de versnelde vergroving (pag. 37). Alleen in het laatste geval tekenen zich scherpe grensvlakken af. Doch het kan hierbij voorkomen, dat aanvankelijk gevormde scheidingslijnen op den duur weer vervagen, waardoor men een begonnen meting halverwege moet opgeven. Om hiertegen gewapend te zijn namen wij het sterk vergroevende sol 25 B2¹⁸⁾, dat reeds een maand lang zeer resistente lagen had vertoond en gebruikten hiervan de bovenstaande vloeistof. Door afsyphoneren (pag. 37) werd de laatste van het sediment gescheiden en na omschudden verdeeld over twee 20 cm lange Jena-cylinders, waartegen een mm-schaal geplakt was. Bij beide parallel-proeven

18) Verstoven in HCl 2 m mol/l bij 4 ampère en 25° C. gedurende $\frac{1}{2}$ uur; goudconcentratie na afsyphoneren 0,03 %.

werd gedurende een week iedere dag de stand afgelezen van de twee scherpste grensvlakken. Gezien de van sol tot sol en van laag tot laag verschillende uitkomsten, had het weinig zin precisie-metingen uit te voeren met de kathetometer en in een thermostaat. De cilindrs werden zonder meer in de weegkamer opgesteld, waar overmatig grote trillingen en temperatuursverschillen vermeden waren. Onder deze omstandigheden nam ook het lastige „krullen” der lagen tengevolge van ongelijkmatige temperatuursverdeling in het sol ¹⁹⁾ geen ernstig storende afmetingen aan.

R e s u l t a t e n .

In de volgende tabel zijn alleen de gemiddelde uitkomsten der twee parallelproeven opgegeven. De werkelijke valsnelheden in beide cilindrs weken in doorsnee 7 % hiervan af (nooit meer dan 10 %, uitgezonderd bij * 20 %); de gemiddelden over 7 dagen in de laatste kolom verschilden onderling slechts 0,5 %.

Sedimenteersnelheid in mm/dag van twee grensvlakken in een vergroevend goudsol.

tijdsverloop	1e dag	2e dag	3e en 4e dag	5e dag	6e dag	7e dag	gemiddelde snelheid	
aanwezig aantal grensvlakken	1	2	3	3	4	4	over 1/2 week	over 1 week
1e grensvlak	{ 4,5	2,4	3,0	5,4	4,3*	4,0	3,3—4,6	3,8
2e "	{ 4,5	{ 6,4	(5,3)	(7,2)	—	—	(5,4)—	—
3e "	{ 4,5	{ 6,4	7,3	11,4	7,8	10,0	6,1—9,7	7,8

In de eerste dag na het neerzetten der cilindrs was slechts één grensvlak waar te nemen, vandaar de overeenstemmende waarden van de valsnelheid der drie nog ongescheiden lagen.

Pas op de tweede dag werd een splitsing in 2 verschillende scheidingslijnen waarneembaar, die zich met zeer uiteenlopende snelheid verplaatsten.

Verdere begrenzungen traden op na de derde en zesde dag, hoewel veel minder duidelijk dan de voorafgaande. Wij bleven alleen de twee scherpste grensvlakken volgen tot de zevende dag, terwijl de metingen aan de tweede scheidingslijn niet werden voortgezet, omdat deze zich slechts in één cylinder voldoende duidelijk aftekende (waarden tussen haakjes).

19) Gribnau, Krom en Kruyt: Rec. Trav. Chim. 56, 569 (1937).

Op deze wijze vonden wij voor de deeltjes van de bovenste troebele laag — onmiddellijk volgend op de lichtrose, helder doorzichtige laag — gedurende de eerste week na het inzetten van de proef een gemiddelde valsnelheid van 3,8 mm/dag, hetgeen volgens de afgeleide eindformule (IV, pag. 41) op een minimum diameter der deeltjes wijst van 71 $m\mu$. Dezelfde grootheden bedragen voor de derde troebele laag: 7,8 mm/dag en 101 $m\mu$. Tot deze deeltjesgrootten moeten de oorspronkelijk vrijwel amicronische solen minstens vergrofd zijn, voordat een duidelijke laagvorming bij het bezinken optreedt.

De kleinste diameter van 71 $m\mu$ wijkt sterk af van de 30 $m\mu$, die Zsigmondy opgeeft als deeltjesgrootte waarboven de sedimentatie — hoewel uiterst langzaam — toch duidelijk merkbaar wordt ²⁰⁾.

Beschouwen wij de valsnelheid van eenzelfde laag in de opeenvolgende dagen (tabel, pag. 43), dan blijkt deze aan vrij grote wisselingen onderhevig, welke 40—50 % van de gemiddelde snelheid over een week kunnen bedragen. De formule van Stokes (III, pag. 41) blijkt niet in staat deze afwijkingen te verklaren. Zelfs een ondenkbaar grote temperatuurvariatie van 5° C. kan slechts een viscositeitsverandering van 14% ²¹⁾ en een wijziging van 0,1 % in het soort. gewicht van het milieu teweegbrengen. Terwijl een geleidelijk zich wijzigende bouw der deeltjes misschien een rol speelt, doch de valsnelheid alleen in toenemende zin kan beïnvloeden ²²⁾.

Wij denken daarom veeleer aan het direct waarneembare „krullen” der scheidingsvlakken dat door Gribnau, Krom en Kruyt nader onderzocht werd, en te wijten is aan geringe plaatselijke vloeistofstromingen, vermoedelijk tengevolge van een sterk overwegende absorptie der warmtestralen aan de zijde van het invallende licht ²³⁾. Ook dit effect zal echter niet overheersend geweest zijn, omdat van de 6e op de 7e dag aan dezelfde cylinderzijde de valsnelheid van het bovenste grensvlak afnam, en die van de derde scheidingslijn juist vermeerderde (zie tabel).

Vloeistofstromingen zouden bovendien kunnen optreden tengevolge van de orthokinetische vlokking, welke tijdens het sedimenteren plaatsvindt. Tuorila en Pauli hebben er terecht op gewezen, dat het uitzeven der kleine deeltjes door

20) Zsigmondy-Thiessen: „Das kolloide Gold”, 118.

21) Landolt-Börnstein: „Phys. Chem. Tabellen”, Erg. Band. I (1927) 83.

22) Bij het eerste grensvlak is bv. de gemiddelde valsnelheid van 3,3 mm/dag in de eerste helft van de week gestegen tot 4,6 mm/dag gedurende de 2e helft. Deze vermeerdering kan volgens berekening zeer goed door een meer compacte bouw veroorzaakt worden, d.w.z. door een afnemende straal bij gelijkblijvend deeltjesgewicht (formule II, pag. 41). Uitwendige aangroei van deeltjes daarentegen blijkt niet mogelijk bij gebrek aan voldoende fijndispers sol, terwijl grof-disperse samenkitting het grensvlak zou vervagen.

23) Gribnau, Krom en Kruyt: Rec. Trav. Chim. 56, 572 (1937).

de sneller bezinkende grote onderin een bepaalde laag langer duurt dan bovenin²⁴). Dientengevolge neemt het soortelijk gewicht in elke laag naar beneden toe af, zodat iedere laag op zichzelf neiging vertoont tot „kantelen“. Daar dit laatste ondenkbaar is zonder algehele vervaging der grensvlakken, kan deze soort van stromingen bij onze proeven niet voorgekomen zijn.

De belangrijkste storing bij onze sedimenteerproeven achten wij evenwel een zeker „k l e e f f e c t“. Dit is een nog onverklaarde wijze van beïnvloeding der verschillende deeltjesgrootten onderling, die aan den dag komt bij elke splitsing van een grensvlak in twee andere. Terwijl nl. de snelheden der nieuwgevormde scheidingslijnen aanmerkelijk verschillen van die van het oorspronkelijke grensvlak, stemt hun gemiddelde waarde merkwaardig goed met de snelheid vóór de splitsing overeen. (Men vergelijkte in de tabel de 2 bovenste vlakken op de eerste en de tweede dag; alsook de 2 onderste op de tweede en de derde dag).

De indruk wordt gewekt, alsof deeltjes van verschillende afmeting elkaars valsnelheid dermate beïnvloeden, dat de scheidingsvlakken dagenlang aaneenkleven alvorens definitief uiteen te gaan. Ook zou men hier kunnen denken aan een optisch bedrog, hetwelk echter onbegrijpelijk grote afmetingen aanneemt: twee lagen die volgens hun snelheid na de splitsing reeds 2 mm en meer uit elkaar moeten liggen, blijven op de eerste en tweede dag nog steeds als éénzelfde grenslijn zichtbaar.

Wat ook de oorzaak zij, op overeenkomstige wijze kunnen ook de snelheidsveranderingen op de zesde en zevende dag met het ontstaan van nieuwe lagen in verband gebracht worden²⁵).

B. Röntgen-analyse.

Inleiding.

Bij de bepaling der deeltjesgrootten uit de sedimenteesnelheid van verschillende lagen bleef een open vraag, of de vergroefde ultramicronen massief dan wel sponsachtig opgebouwd waren. Hierdoor konden wij alleen de benedengrens van de afmetingen der bezinkende deeltjes aangeven. De enig afdoende wijze om de structuur van het vergrofsel nader vast te stellen was de röntgen-analyse. Bovendien zouden wij door vergelijking der röntgenopnamen van eenzelfde sol voor en na de vergroving kunnen uitmaken: in hoe-

24) Tuorila, Pauli: Kolloidchem. Beih. 24, 106 (1927). Zij tonen op pag. 89 e.v. theoretisch zowel als experimenteel aan, dat orthokinetische vlokking tijdens snelle coagulatie van 0,01 % goudsolen onder gewone omstandigheden niet optreedt. Bij narekenen blijkt dit vlokkingstype echter wel degelijk van invloed bij elke 1 a n g z a m e coagulatie, die langer duurt dan 1 dag.

25) Het is van belang op te merken, dat ook bij zich vergroevende, aanvanke-lijk isodisperse seleensolen en goudsolen dergelijke kleeffecten door Krom en Gribnau geconstateerd werden, als zij de bezinkingsproeven uitvoerden in een thermostaat onder zorgvuldige uitsluiting van de warmtestraling tijdens de hoogteaflezingen (particuliere gegevens van Krom).

verre dit verschijnsel toegeschreven mocht worden aan rekristallisatie van kleinere tot grotere homogene bouwstenen (kristallieten).

Scherrer ²⁶⁾ paste voor het eerst de röntgen-methode toe, om de deeltjesgrootten van amiconische goudsolen en van goudneerslagen te bepalen.

De praeparaten werden door gelatine beschermd, ingedampt en in poedervorm aan een röntgenbundel blootgesteld. Uit de breedte van de interferentie-lijnen op de fotografische film, berekende hij de kristalafmeting, welke zeer behoorlijk bleek overeen te stemmen met de deeltjesgrootte, die door Zsigmondy uit de osmotische druk bepaald was ²⁷⁾.

De door hem hierbij gebruikte formule luidt:

$$B = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \cdot \frac{1}{\cos \delta/2} + b \quad (I)$$

waarin

B = de „halfwaardebreedte” in radialen, d.w.z. de onderlinge afstand der 2 stroken ter weerszijden van een lichtmaximum, waar de intensiteit de helft is van die in het maximum;

Λ = de ribbelengte in cm der kubisch veronderstelde kristallieten;

λ = de golflengte van de röntgenstralen;

δ = de afwijkingshoek der stralen uit de oorspronkelijke richting;

b = een constante, afhankelijk van de diameter van het praeparaatstaafje, van de divergentie van de gebruikte röntgenbundel en van de absorptie van de onderzochte stof.

Uit de formule blijkt, dat bij gelijkblijvende δ en b een toename van Λ een vermindering van B teweegbrengt, m.a.w. hoe smaller de interferentie-lijnen, hoe groter de kristallen in het praeparaat geweest moeten zijn. Dit gaat echter niet meer volledig op, zodra de b van praeparaat tot praeparaat vrij sterk verschilt (pag. 50 e.v.).

Tevens volgt uit de formule, dat bij onbeperkt aangroeiende Λ de B nadert tot b; d.w.z. dat bij voldoende grote deeltjesafmeting tenslotte een constante minimum-lijnbreedte bereikt wordt, die alleen afhangt van de grootheid b. Vandaar dat röntgen-ana-

26) Zsigmondy: „Kolloidchemie” (Leipzig 1920), 387 e.v.

27) Rinde vond echter, dat de waarden berekend uit de sedimentatiesnelheid in de ultracentrifuge, tot bijna 3 maal zo groot kunnen zijn als de röntgen-analytische deeltjesgrootte. Zie Randall: „Diffraction of X-Rays” (Londen 1934), 45.

lytisch geen deeltjesgrootten meer vastgesteld kunnen worden boven $\sim 20 \text{ m}\mu$.

De formule van Scherrer bezit slechts een zeer beperkte geldigheid. Verondersteld zijn:

- a. kristallieten van kubische vorm en gelijke afmeting, die
- b. een volkomen toevallige stand in de ruimte innemen;
- c. een enkelvoudig kubisch kristalrooster, dat niet verwrongen is;
- d. een zuiver parallele X-stralenbundel, en
- e. een te verwaarlozen licht-absorptie door de deeltjes.

Randall²⁸⁾ wijdt een uitvoerige beschouwing aan de vraag, in hoeverre de verschillende voorwaarden te verwezenlijken zijn. Uit bedoelde bespreking blijkt, dat eigenlijk geen enkele röntgenmeting aan de gestelde eisen kan voldoen.

Er bestaan dan ook verscheidene andere formules, die het verband tussen Δ en B beter aan de werkelijke omstandigheden trachten aan te passen. Een vergelijkend onderzoek heeft echter uitgewezen, dat alle nieuwe berekeningen tenslotte leiden tot uitkomsten welke weinig verschillen van die, verkregen met Scherrers formule²⁹⁾. Hiermee verliest verdere discussie over de keuze van de te gebruiken formule veel van zijn betekenis en mogen wij voorlopig, bij gebrek aan beter, de klassieke rekenwijze van Scherrer blijven volgen.

Wel verdient het voor ons geval speciale aandacht, dat wij van solen uitgingen, die — hoewel gecentrifugeerd — niet homodispers waren, en zeker na de vergroving de meest uiteenlopende deeltjesgrootten bevatten. Hierdoor kunnen wij een röntgen-analytische „middelwaarde” voor de deeltjesafmeting vinden, die nog vrij sterk van de juiste gemiddelde grootte afwijkt³⁰⁾.

Het is een bewezen feit, dat de röntgenmethode in staat is, zo al niet de absolute waarde, dan toch de juiste volgorde der deeltjesgrootten bij verschillende homodisperse praeparaten vast te stellen. Hierop baseerden zich ook de metingen van Haley, Söllner en Terrey, die de vergroting der kristallieten volgden gedurende het vlokingsproces van een goudsol³¹⁾.

Wij nemen echter aan, dat de röntgen-analyse bovendien bruikbaar is voor het bepalen van de opeenvolging der gemiddelde deeltjesafmetingen bij heterodisperse solen, mits men zich beperkt tot veranderingen in grootte bij een-

28) Randall: „Diffraction of X-Rays” (Londen 1934), 31 e.v.

29) Randall: *ibid.*, 45. Al deze röntgen-analytisch verkregen waarden blijven steeds belangrijk afwijken van de ultracentrifuge-uitkomsten, die 2 tot 3 maal zo groot kunnen zijn (n.l. 4,7—8,1 $\text{m}\mu$ volgens Scherrer tegenover 10,0—22,5 $\text{m}\mu$ bij Rinde).

30) Randall: *ibid.* 47.

31) Haley, Söllner, Terrey: *Trans. Far. Soc.* 32, 1310 (1936).

zelfde sol. Hierbij is stilzwijgend verondersteld, dat de gemiddelde deeltjesgrootte bij een sol in dezelfde zin opschuift, als het gemeten „caricatuur-gemiddelde” (bovengenoemde middelwaarde). Vanuit dit gezichtspunt is het experimenteel uit te maken, in hoeverre zich de afmetingen der kristallieten wijzigen bij de vergroving van een heterodispers sol.

Een toenemen van de middelwaarde kan in dit geval slechts beschouwd worden als bewijs dat een belangrijk aandeel kristallieten zich omgezet heeft in een geringer aantal grotere.

Wij stelden ons dus voor:

a. uit te gaan van een afgecentrifugeerd, vrijwel amiconisch verstuuvingssol, dat een röntgenfoto met brede lijnen gaf. Dit sol dachten wij kunstmatig te vergroven (pag. 57), om het daarna nogmaals aan röntgen-analyse te onderwerpen.

b. Omdat de vorming van geel gekleurd goudvloksel (in tegenstelling met het gewone zwarte vloksel) onder praktisch dezelfde omstandigheden bleek plaats te vinden als de solvergroving (pag. 81), besloten wij verder van eenzelfde uitgangssol beide vlokseltypen te bereiden. Door een röntgenonderzoek zou dan komen vast te staan, of het uiterlijke verschil met een onderscheid in grootte der kristallieten samenging.

Bereiding der röntgenpraeparaten.

a. Praeparaten van solen.

Een gedeelte (g) van het gecentrifugeerde sol 53³²⁾ werd direct na de bereiding geneutraliseerd met overmaat KOH en beschermd met gelatine. Aan de rest (h) van hetzelfde sol werd HCl toegevoegd tot een eindconcentratie 4 m mol/l, waarbij versnelde vergroving optrad. Na een maand werd de bovenstaande vloeistof gedeeltelijk afgeschonken van de grote hoeveelheid geel sediment op de bodem en het aldus 2½ maal geconcentreerde sol op dezelfde wijze als boven behandeld met overmaat KOH en 0,005 % beschermende gelatine. Beide zo beschermde solen werden daarna gedialyseerd in de sterddialysator van Zsigmondy tot een voldoende laag geleidingsvermogen van ongeveer $10 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Daarna werden zij ingedampt op het waterbad en voorzichtig met een mes van de kristalliseerschalen afgekrabd.

32) Verstoven in HCl 0,7 m mol/l bij 6 amp. en 30° C gedurende 1½ uur; goudgehalte 0,13 %.

Verder poederen bleek niet mogelijk, want bij wrijven plakten de losse stukjes weer aaneen tot grotere klompjes, terwijl het zwarte schrapstel gele, goudglanzende plekken ging vertonen. Omdat deze kleursverandering misschien vergroving zou kunnen betekenen, wat de gevolgen van een al of niet voorafgaande deeltjesvergroting zou verduisteren, wierpen wij het „mishandelde” deel van het praeparaat weg en zagen verder van alle middelen tot verfijning van de poeders af.

Op overeenkomstige wijze werden beide gedeelten (g en h) van het gedecanteerde sol 70 verkregen. Het voornaamste verschil met de voorafgaande praeparaten was, dat hier reeds dadelijk in een geschikte hogere HCl-concentratie verstoven was³³⁾. Het onge-neutraliseerde, onbeschermdde deel h vergroefde daardoor reeds zonder verdere HCl-toevoeging en werd na een week staan in zijn geheel behandeld met overmaat KOH en gelatine.

De aldus verkregen 4 praeparaten werden in een vacuüm-exsiccator boven sterk zwavelzuur bewaard.

Om te controleren of de soldeeltjes in de poeders zich bij de bereiding werkelijk niet verder aaneengekit hadden (uitgevlokt waren), werd de oplosbaarheid in heet water nagegaan.

Met een onveranderd rode kleur en niet toegenomen Tyndall-effect gingen 3 der praeparaten vrijwel geheel in oplossing. Alleen bij het fijndisperse deel g van sol 63 bleven meerdere rode onverdeelde stukjes in het water zweven. Na enig zoeken bleek uit P_{90} -bepalingen, dat laatstgenoemd praeparaat nog zuur reageerde. Wij herstelden de fout door bij een beschermd, nog niet ingedampt solgedeelte, KOH te voegen tot een eindconcentratie van 1 m mol/l en opnieuw te dialyseren. Werkelijk scheen een **o v e r m a a t v a n a l k a l i n o o d z a k e l i j k**, want het nieuwe praeparaat 63g was na indampen praktisch volkomen oplosbaar in warm water, hoewel met iets blauwer kleur dan 70g³⁴⁾.

b. Praeparaten van vloksels.

Ter verkrijging van zo zuiver mogelijk zwart en geel vloksel, gebruikten wij de electrolyten, welke bij ervaring de beste resultaten opleverden (pag. 81).

Aan twee gedeelten g en h van sol 66³⁵⁾ voegden wij respectievelijk 30 m mol/l KOH en 100 m mol/l HCl toe. Deel 66g, waarvan het zwarte vloksel na doorschudden onmiddellijk bezonk,

33) Gebruikt werd HCl 4 m mol/l bij 6 ampère gedurende 1 uur; goudgehalte 0,05 %.

34) Desondanks vertoonde 63g geen afwijkende röntgenresultaten (pag. 52), vandaar dat wij de bereiding van twee nieuwe vergelijkbare praeparaten overbodig achtten.

35) Verstoven in HCl 0,7 m mol/l met 6 amp. gedurende 1½ uur; goudgehalte 0,09 %.

beschermden wij na 5 minuten met gelatine tot de eindconcentratie 0,005 %. Bij deel 66h sedimenteerde de ontstane bruine troebeling uiterst langzaam; na 1 dag staan lag het sol echter geheel als een fijn verdeeld vlokkel op de bodem³⁶⁾. Door decanteren werd de bovenstaande vloeistof vervangen door KOH 30 m mol/l, waarna wij 0,005 % beschermende gelatine toevoegden.

Beide vlokkelns werden gereinigd door 3 maal herhaald sedimenteren, waarbij wij de bovenstaande vloeistof telkens voor dubbelgedestilleerd water verwisselden (pag. 29). Bij het fijne HCl-vlokkel duurde het bezinken telkens 1 dag. Na het laatste afschenken werden de praeparaten ingedampt en gedroogd op het waterbad, afgekrabd van de schalen en bewaard in de vacuüm-exsiccator.

Evenals de schrapsels der solen werden zij in fijn uitgetrokken glazen buisjes van 0,6 mm diameter aan de röntgenbundel blootgesteld.

Resultaten.

a. De sol-paeparaten.

Door de zeer gewaardeerde medewerking van Dr. N. H. Kolkmejer, Dr. J. Ch. L. Favejee e.a. verkregen wij van de solpraeparaten tenslotte goede röntgenopnamen³⁷⁾, die geschikt waren voor het fotometren. Mej. T. Kruyt nam hiervan de fotogrammen op³⁸⁾, waarop de karakteristieke verschillen der filmen versterkt tot uitdrukking kwamen.

Een in het oog lopend onderscheid vertoonden al dadelijk de fotometerkurven van de praeparaten 63g en 63h. Bij het eerste, oorspronkelijke solgedeelte vonden wij veel bredere maxima dan bij het vergroefde deel 63h. Hieruit was reeds met voldoende zekerheid te constateren, dat de afmeting der kristallieten bij de vergroving toegenomen moest zijn.

Minder opvallend was de verandering in de lijnbreedten bij de solgedeelten 70g en 70h, hoewel hij bij nameten inderdaad aanwezig bleek. In dergelijke gevallen moet men met gevolgtrekkingen voorzichtig zijn, omdat Λ feitelijk omgekeerd evenredig is met $B - b$ (formule van Scherrer, pag. 46) en de constante b bij twee verschil-

36) De vlokking met HCl vertoont dikwijls deze geleidelijke overgang naar versnelde vergroving; het enige onderscheid blijft, dat het bezinksel in het eerste geval tot microscopische stukjes aaneenkit (pag. 58).

37) De belichtingstijd bedroeg telkens 2 uur.

38) Voor haar grote bereidvaardigheid en prettige samenwerking zeggen wij haar hier nogmaals hartelijk dank.

lende opnamen vrij sterk uiteenlopen kan (tabel II, pag. 52).

Een sprekend voorbeeld waarbij het onderscheid in de „halfwaarde-breedte” B geheel gecompenseerd wordt door een gewijzigde b, zullen wij later bij de vlokselpreparaten tegenkomen (pag. 53). Alleen een exacte berekening der deeltjesgrootten kan bij weinig duidelijke fotogrammen zekerheid verschaffen.

Wij herleiden de formule van Scherrer (pag. 46) daartoe eerst tot:

$$B_c = 0,940 \frac{r\lambda}{\Lambda} \sec \theta + b_c \quad (II)$$

waarbij

B_c en b_c uitgedrukt zijn in cm afstanden op de film, terwijl:

θ (de zg. glanshoek) = $\delta/2$

$\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} = 0,940$ gesubstitueerd zijn.

Houden wij verder rekening met de vergroting V, die de afstanden bij de fotometring ondergaan, dan wordt de formule:

$$B_f = 0,145 \frac{Vr}{\Lambda'} \sec \theta + b_f \quad (III)$$

waarin

B_f en b_f gemeten zijn in cm's op het fotogram.

Λ' = de „deeltjesgrootte” in $m\mu$, terwijl

$\lambda = 1,54 \cdot 10^{-8}$ cm (van de gebruikte koper-K-straling) in de constante 0,145 opgenomen is.

De vergroting V is te bepalen als de verhouding van twee corresponderende afstanden A en a op fotogram en film tussen dezelfde röntgenlijnen I en II. Door gebruikmaking van de bekende glanshoeken θ_I en θ_{II} dezer maxima (zie tabel I, pag. 52), vermijden wij de onnauwkeurige afstandsmeting op de film a.v.:

$$V = \frac{A_{II,I}}{a_{II,I}} = \frac{A_{II,I}}{\frac{2(\theta_{II} - \theta_I)}{360} \cdot 2\pi r} = \frac{2,87 A_{II,I}}{\theta_{II} - \theta_I} \cdot \frac{1}{r}$$

Door meting van 2 afstanden op elk der 4 fotogrammen vonden wij als gemiddelde der 8 waarden:

$$V = \frac{18,5}{r} (= 6,8^{39})$$

hetgeen ingevuld in de formule voor B_f tenslotte de eindformule geeft:

$$B_f = \frac{2,68}{\Lambda'} \sec \theta + b_f \quad (IV)$$

Hiermee hebben wij de lineaire functie B_f van $\sec \theta$ geheel pasklaar gemaakt voor onze metingen. Gebruikmakend van de methode der kleinste quadraten kan men nu de beide constanten $\frac{2,68}{\Lambda'}$ en b_f voor ieder der 4 fotogrammen berekenen uit de bijeenbehorende waarden-stellen voor $\sec \theta$ en B_f in tabel I.

39) Substitutie van de camera-straal $r = 2,74$ cm is overbodig, daar deze wegvalt bij het omrekenen van formule III tot IV.

Tabel I:

Metingen aan de fotogrammen.

Lijn-indices	Bekende glanshoeken		Gemeten halfwaarde-breedten B_f in cm			
	θ in graden ^{*)}	sec θ	63g	63h	70g	70h
111	19,20	1,057	0,61	0,39	0,41	0,39
200	22,20	1,080	0,80	0,29	0,50	0,33
220	32,32	1,183	0,63	0,27	0,44	0,33
311	38,84	1,282	0,68	0,33	0,50	0,39
222	40,92	1,324	0,60	0,23	0,60	0,39
400	49,18	1,531	—	0,40	—	0,30(?)
331	55,48	1,768	1,06	0,47	0,80	0,44
420	57,71	1,873	1,02	0,48	0,85	0,70
422	67,84	2,650	—	0,72	—	0,70

^{*)} θ -waarden volgens Barth en Lunde: Z. physik. Chem. 121, 97 (1926).

Op deze wijze vindt men de uitkomsten, vervat in tabel II^{39a)}:

Tabel II:

Berekende deeltjesgrootten enz.

Constanten	63g	63h	70g	70h
$2,68/\Delta'$	0,511	0,267	0,521	0,247
Δ'	5,2	10,0	5,1	10,8
b_f	+ 0,074	- 0,010	- 0,126	+ 0,064

Bij beide solen 63 en 70 blijkt tijdens de vergroving een duidelijke groei der kristallieten plaats gevonden te hebben vanaf $\Delta' = 5 \text{ m}\mu$ tot ongeveer de dubbele ribbelengte.

Het valt hierbij op, dat praeparaten 70g en h met het weinig overtuigende onderscheid tussen de fotogrammen (pag. 50), juist de sterkste verandering van deeltjesgrootte ondergaan hebben. De uiteenlopende waarden van de constante b_f zijn hier dan ook van overwegende invloed geweest. (Vergelijk hun grootte tenopzichte van de „halfwaarde-breedte” in tabel I).

Van grote betekenis is het verder op te merken, dat de „gemiddelde grootte” $\sim 10 \text{ m}\mu$ der vergrofdde kristallieten in de verste verte niet overeenstemt met de vroeger gevonden 7—10 maal grotere afmeting van bezinkende ultramicronen, die op dezelfde wijze vergrofd zijn (pag. 44). Nu bepaalt men uit de valsnelheid de (minimum)-diameter van een zeer bepaalde fractie der sedimenterende deeltjes, terwijl de middelwaarde van de röntgen-analyse mede beïnvloed wordt door misschien 25 % achtergebleven fijndispers sol (tabel pag. 38). Daartegenover staat, dat in het laatste

^{39a)} Overbodig achten wij de metingen en beide berekende constanten (als parameters van de meest waarschijnlijke rechte) in een B_f -sec θ -grafiek onder te brengen; zie Zsigmondy: „Kolloidchemie” (1920), 404.

geval ook het grofste sediment in de praeparaten aanwezig blijft. De enige aannemelijke verklaring is o.i., dat de vergroefde soldeeltjes niet massief van bouw zijn, een mogelijkheid, die na de bezinkingsproeven steeds openbleef.

De röntgen-analytisch geconstateerde groei der kristallieten kan dus niet het gehele vergroevingsproces uitmaken, doch moet slechts een begeleidend verschijnsel zijn.

b. De vlokkel-paepaaten.

De röntgen-opnamen van de vlokkel-paepaaten 66g en h⁴⁰) gaven uitsluitend smalle lijnen te zien, hetgeen erop wees, dat zowel zwart als geel vlokkel uit kristallieten van minstens 10 m μ opgebouwd waren. In de fotogrammen vertoonde het gele vlokkel de de kleinste halfwaarde-breedte. Doch vooral hier bleek het nodig, de resultaten volledig door te rekenen: in werkelijkheid hadden wij te doen met vrijwel volkomen gelijke „gemiddelde” kristalgrootten, nl. 12,7 m μ en 12,6 m μ voor het zwarte resp. het gele vlokkel. Het onderscheid in lijnbreedte werd uitsluitend teweggebracht door de uiteenlopend waarden van de constante b_f (pag. 50 e.v.). Het kleursverschil tussen beide vlokkeltypen kan dus niet veroorzaakt zijn door een verschil in afmeting der primaire deeltjes.

In verband met de vooraangaande resultaten blijkt het een algemeen voorkomend verschijnsel, dat er bij aaneenlegging van primaire deeltjes tevens grotere kristallen ontstaan. Bij de solvergrowing waren de afmetingen (~ 10 m μ na 1 week tot 1 maand) echter telkens geringer dan bij de vlokking ($\sim 12,5$ m μ na 5 minuten tot 1 dag).

De groei der kristallieten schijnt dus toch enig parallelisme te vertonen met de uiteindelijke grootte der gevormde sponsachtige agglomeraten.

Onze uitkomsten bij KOH-vlokkel na 5 minuten en HCl-vlokkel na 1 dag stemmen bevredigend overeen met die van Haley, Söllner en Terrey⁴¹), die bij AlCl₃-vlokkel van een fosfor-goudsol de kristalafmetingen bepaalden met verloop van tijd. Zij vonden bij een oorspronkelijke deeltjesgrootte van 3,5 m μ , waarden van 10 en 12,5 m μ , 1 minuut resp. 1 dag na de AlCl₃-toevoeging.

40) De belichtingstijd bedroeg in beide gevallen weer 2 uur.

41) Haley, Söllner en Terrey: Trans. Far. Soc. 32, 1310 (1936).

IV. CHEMISCHE BEINVLOEDING VAN DE SOLVERGROVING.

Om de invloed van verschillende electrolyten tijdens en na de goudverstuiving nauwkeurig te kunnen beoordelen, is het nodig de uitslag van enige blanco-proeven te laten voorafgaan.

A. Het verstuiven in dubbelgedestilleerd water

werd herhaaldelijk uitgevoerd bij 20° en eenmaal bij 80° C. Het water werd vooraf door uitkoken koolzuur-vrij gemaakt, doch gedurende de verstuiving, die $\frac{1}{2}$ —1 uur duurde, loste weer enig CO₂ op. De verkregen instabiele solen waren in de koude zwart, in de de warmte bruin. Na een uur staan in afgesloten Jena-flessen, of na 10 minuten centrifugeren, lag het grootste deel gevlokt op de bodem, terwijl het bovenstaande sol lichtviolet getint was. Na $\frac{1}{2}$ week had zich dit gepeptiseerde gedeelte tegen de wand van de flessen afgezet en was de vloeistof practisch kleurloos geworden.

B. De zure Cl-houdende goudsolen.

Alvorens deze solen nader te onderzoeken, achtten wij het noodzakelijk te controleren, of zij zich tegenover het koolzuur uit de lucht volkomen indifferent gedroegen.

De invloed van CO₂.

werd nagegaan door dit gas bij 3 stabiele solen enige uren door te leiden en ze daarna geruime tijd te bewaren: Zo vertoonde sol 10b (verstoven in HCl 0,7 m mol/l tot 0,1 % goudgehalte, gecentrifugeerd en 10 × verdund) na 4 uur inleiden van koolzuurgas niet de minste kleursverandering en was ook na een week nog zonder merkbare toename van de vergroving. Daar de stabiliteit van de andere solen evenmin veranderd bleek, mochten wij bij ons onderzoek het CO₂-gehalte van de lucht verder verwaarlozen⁴²⁾.

De electrolyt-concentratie.

Daar het — zelfs na de uitgebreide onderzoekingen van Pauli en medewerkers — o.i. nog niet met zekerheid vaststaat, welke electrolyt bij de HCl-verstuivings-solen als peptisator (potentiaal-

42) Eirich en Pauli; Kolloidchem. Beih. 30, 151 (1930), vonden een overeenkomstig resultaat.

bepalende electrolyt) beschouwd moet worden, bespreken wij in het hiernavolgende zowel de invloed van HCl als van HAuCl_4 en Cl_2 , bij het verstuiven, het toevoegen achteraf en bij het reinigen der solen.

Het onderzoek van eenwaardige goudverbindingen heeft weinig zin, omdat deze onoplosbaar zijn, in aanraking met water zich omzetten in metallisch goud en de driewaardige verbinding⁴³⁾.

a₁) Verstuiven in lage HCl-concentraties.

Wij onderzochten de stabiliteit der solen, verstoven in HCl 0,005—0,05 m mol/l bij 3,5 amp. en 20° C gedurende 5—30 minuten. In de eerste week na de bereiding namen we — in tegenstelling met Eirich en Pauli — bij de gecentrifugeerde solgedeelten nergens duidelijke vergroving waar, evenmin als de ermee samenhangende vorming van ettelijke bezinkende lagen⁴⁴⁾. Wij laten een tabellarisch overzicht van de resultaten achterwege, omdat de proeven overigens weinig nieuws leerden. In hoofdzaak bevestigden zij enige andere ervaringen van genoemde onderzoekers: de kleur van de meeste dezer peptisator-arme solen regeneerde bij staan van blauw naar rood, terwijl de solen met de laagste concentraties van 0,005—0,01 m mol/l HCl door langer verstuiven steeds instabieler werden of geheel te gronde gingen, waarvan de vermoedelijke oorzaak een peptisator-tekort was.

Een corresponderend afnemen van het geleidingsvermogen tijdens het verstuiven bleek alleen bij hogere electrolyt-concentraties (tabel pag. 30). Bij HCl 0,02 m mol/l bleef het geleid. verm. na 1½ uur verstuiven practisch gelijk aan $9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ van de oorspronkelijke oplossing.

a₂) Verstuiven in hoge HCl-concentraties.

Dit is een terrein, waarop de onderzoekingen van Pauli en medewerkers zich nooit hebben bewogen, waarschijnlijk tengevolge van het feit, dat zij de sol-vergroving zonder meer opgevat hebben als een gewone vlokking⁴⁵⁾.

Wij ondernamen de volgende proevenserie:

43) Remy: „Lehrb. Anorg. Chem.“ II (Leipzig 1932), 307 e.v.

44) Deze laagvorming, die op de vergroving duidt, werd door Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 119 (1930) wel aangetroffen.

45) Zo geven Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 152 (1930) voor in zoutzuur verstoven solen een vlokkingconcentratie van HCl 0,9 m mol/l, terwijl wij instabiele, d.w.z. versneld vergroevende solen vonden bij HCl 2 m mol/l of hoger. Vergelijk pag. 56.

Verstuivingsproeven in hogere HCl-concentraties.

solen 25		verstuiving bij 3,5 amp. en beneden 40° C. *)		stabiliteit na 1/2 week	
letter	HCl in m mol/l	tijd in min.	kleur na afloop	kleur	vergroving
A	1	30	rood	rood	stabiel
B 1	2	15	carmijn	—	stabiel
2	2	30	violet	violet	versn. vergr: 2 lagen
C 1	5	15	lila	—	stabiel
2	5	60	violet (Tyndall)	carmijn	versn. vergrov. meerlagen
D 1	10	{ 5	gele oplossing	—	—
2	10	{ 30	blauw (Tyndall)	—	bruin gevlokt
		{ 30	blauw	carmijn	versn. vergr: 2 lagen
E 1	20	{ 5	rosa	—	—
2	20	{ 15	gele oplossing	—	—
		{ 60	blauw	carmijn	versn. vergr: 2 lagen

*) Alle solen worden na afloop van de verstuivng $\sim 1/2$ uur gecentrifugeerd. (De concentratie is gemakkelijk vast te stellen, als bekend is dat per 10 minuten ongeveer 0,01 % fijndispers gevormd wordt. Vanaf HCl 5 m mol/l wordt het goudgehalte echter geringer, daar de solen dan reeds tijdens het verstuiven sterk vergroven).

Uit de tabel zien wij, dat bij verstuiving in hogere HCl-concentraties van 2 m mol/l instabiele solen ontstonden, waarbij 2—4 dagen later versnelde vergroving optrad, welke meestal onder het vormen van 2 tot 10 verschillende lagen langzaam sedimenteerde. Tot 5 m mol/l toe ontstonden evenwel ook solen, waarbij de vergroving uitbleef. (Waarschijnlijk hing dit o.m. met de verstuivingsduur samen: sol C1 en C2).

Vanaf HCl 10 m mol/l deed zich een nevenverschijnsel voor: soms vormde zich een gele oplossing, die sterk naar chloor rook (D1). Dit Cl₂ kon slechts door electrolyse van HCl gevormd zijn, en loste het verstoven goud dus volkomen op tot AuCl₃, dat zich in de overmaat HCl tot geel HAuCl₄ omzette.

De ontleding van het verdunde zoutzuur vond voornamelijk tijdens de boogonderbrekingen plaats, omdat het spanningsverschil tussen de elektroden dan van 40 tot 200 volt opliep. Zodat — afgezien van andere factoren — de solbereiding in HCl-concentraties boven de 10 m mol/l alleen mogelijk is bij een zeer regelmatig verloop van de verstuiving. Een en ander toonden wij aan, door in HCl 20 m mol/l met 6 amp. gedurende 5 min. te verstuiven, waardoor een rose gekleurd sol E₁ ontstond. Werd daarna onder overigens gelijkblijvende omstandigheden de boog opzettelijk geblost gehouden, zodat sterke electrolyse optrad, dan loste het sol binnen enkele minuten op, waarna de vloeistof zich steeds dieper geel kleurde.

Omgekeerd was door zeer gelijkmatig verstuiven in een dergelijke HAuCl_4 -oplossing het instabiele sol D_1 terug te krijgen, dat spoedig bruin vlokke.

Over de betekenis van een en ander voor de peptisatie der goudsolen zullen wij beter een oordeel kunnen vellen, nadat de uitslag van de verstuiwingsproeven in chloorwater en HAuCl_4 bekend is.

Evenals in het gebied van de electrolyt-arme solen (pag. 55), bleek ook hier het sterke regenereren van de solkleur in de eerste 2 dagen na de bereiding, in het bijzonder bij de hogere HCl -concentraties vanaf 5 m mol/l (solen C_2 , D_2 en E_2 ⁴⁶). Over het algemeen viel een zeker parallelisme op tussen regeneratie en vergroving: bijna volledig tot rood geregenereerde solen leverden meestal het snelst grote hoeveelheden sediment.

a₃) Het achteraf verhogen van de HCl -concentratie bij HCl -verstuiwingsolen.

Vergroevende invloed van HCl op sol 76a, verstoven in HCl 0,5 m mol/l ($\sim 0,01\%$ Au, 1 uur oud).

eindconc. HCl in m mol/l	Stabiliteit				
	na 5 min.	na 1 uur	na 1 dag	na 1 week	na 1 maand
0,5 (blanco)	rood	rood	rood	rood	rood
2	"	"	"	langz. vergr.	versn.vergr.
5	"	"	"	" "	geel gevlokt
20	"	carmijn	ged.zwart gev.	geel gevlokt	" "
50	violet	geel gevlokt	geel gevlokt	" "	" "
200	zwart	bruin "	geel "	" "	" "
500	"	zwart "	bruin "	" "	" "

Uit de waarnemingen blijkt, dat de vergroving — als hij plaatsvindt — weer optreedt in het gebied tussen de stabiele en de vlokkenende solen in. Aanvankelijk schijnen de solen, die na achteraf verhoogde zoutzuur-concentratie geen kleuromslag vertonen, volkomen stabiel. Op den duur echter komt hun instabiliteit aan den dag als een troebeling, welke zich pas na 1—4 weken duidelijk vertoont.

Vrijwel dezelfde invloed van 2—10 m mol/l extra HCl vertoonde zich ook bij een vijftal andere solen. Slechts bij één van hen, waar het zoutzuur direct

46) Regeneratie treedt ook reeds op t i j d e n s iedere verstuiwing, die langer duurt dan 5—15 minuten o n v e r s c h i l l i g met welke electrolyt-concentratie men werkt. De spoedig optredende violet-grauwe tint verbetert aanmerkelijk gedurende langer verstuiven, een proces dat men ongestoord kan volgen bij uitschakelen van de stroom en een kwartier lang doorroeren.

na de bereiding toegevoegd werd, bleef de vergroving 1 maand later nog achterwege. (Misschien, dat verstuiven bij een iets hogere spanning van 40—50 volt hier grotere stabiliteit verleende.)

Als wij deze proeven vergelijken met het voorafgaande verstuiven in hogere HCl-concentratie, vinden wij in beide gevallen een vergrovingstraject vanaf 2 m mol/l, dat echter bij toevoeging achteraf niet tot 20 m mol/l doorloopt. Naarmate de solen verouderen geraakt het verschijnsel meer op de achtergrond en wordt de overgang tussen stabiele solen en normaal vlokkende solen scherper (zie verder pag. 70). Vandaar dat de beste bereidingsmethode voor vergroevende solen het direct verstuiven in HCl 5 m mol/l is.

Niet alleen bij de bovengrens van de vergroving, doch soms nog bij aanmerkelijk hogere HCl-concentraties, vertoont de vlokking een duidelijke overgang naar de versnelde vergroving. Inplaats van zich dadelijk vormende bezinkende agglomeraten, ontstaat een troebele vloeistof, die na 1 dag bewaren helder wordt. Het gele sediment blijkt (bij omschudden) nog weinig aaneengekit, pas op den duur neemt de hoeveelheid grove vlokken toe.

Tenslotte moet nog de aandacht gevestigd worden op een kleursverschil van het vlokkel, dat vrij willekeurig nu eens zwarter dan weer geler uitvalt. Onmiddellijk na de vlokking overweegt meest de zwarte tint, vooral bij HCl-concentraties boven 500 m mol/l. Bij langer staan in het zoutzure milieu zetten ook de zwarte agglomeraten zich grotendeels om in bruin- of zelfs geel vlokkel (vergelijk in de tabel op pag. 57 de kleur na 1 uur en na 1 week; zie verder pag. 81).

b₁) Het verstuiven in HAuCl₄.

Deze bereidingswijze⁴⁷⁾ is belangwekkend, omdat hij het meest de chemische reductie-methoden van goudchloride-oplossingen benadert, waarbij het ontstane fijndisperse goud naar alle waarschijnlijkheid gepeptiseerd wordt door een niet — of onvolledig — gereduceerd deel der AuCl₄-ionen.

Verstoven werd in HAuCl₄ 0,001—1,0 m mol/l (met 3,5 amp. beneden 40° C gedurende 5—30 minuten). Bij de laagste concentratie kregen wij in 5 min. een zwart, vlokkend sol, dat in een week tot violet regenereerde. Met HAuCl₄ 1 m mol/l was het gebied van de versnelde vergroving bereikt, terwijl bij 0,01 en 0,1 m mol/l rode, stabiele solen ontstonden, die na een maand nog geen vergroving vertoonden.

b₂) Het achteraf verhogen van de HAuCl₄-concentratie bij HAuCl₄-verstuivingssolen.

Beschouwen wij de tabel:

47) Door Pauli c.s. nog niet toegepast.

Vergroevende invloed van HAuCl_4 op sol 45 C, verstoven in HAuCl_4 0,1 m mol/l (1 uur oud).

eindconc. HAuCl_4 in m mol/l	Stabiliteit			
	na 5 min.	na 1 dag	na 1/2 week	na 1 maand
0.1 (blanco)	rood	rood	rood	rood
0,3	"	"	versn. vergr.	versn. vergr.
1	"	"	" "	" "
3	"	Tyndall	" "	geel gevlokt
10	bruin*)	geel gevlokt	geel gevlokt	" "
30	groen*)	" "	" "	" "

*) De normale vlokkingkleuren worden gestoord door de gele HAuCl_4 -oplossing.

Het traject van de versnelde vergroving blijkt reeds bij HAuCl_4 0,3 m mol/l te beginnen, en zich uit te strekken tot 3 m mol/l, bij welke concentratie het bezonken vergrofsel na een maand voor een deel tot gele vlokken samengekit is.

Veel duidelijker dan bij HCl , vertonen beide proevenseries met HAuCl_4 een bijna volledige onderlinge overeenstemming; de invloed van een bepaalde HAuCl_4 -concentratie blijft onveranderlijk dezelfde, onverschillig of men dadelijk erin verstuift, dan wel hem bereikt door toevoegen achteraf.

Ook bij de hogere HAuCl_4 -concentraties ziet men herhaaldelijk versnelde vergroving als tussenfase optreden naar de vorming van geel vlokkel (in de tabel bij 3 m mol/l), terwijl aanvankelijk zwarte vlokfels in aanraking met de geconcentreerde goudchloride-oplossingen zeer spoedig bruine tot gele kleuren aannemen (pag. 58).

b₃) Het toevoegen van HAuCl_4 aan HCl -verstuivingsolen,

dat zich in geen enkel opzicht van de laatstbesproken experimenten onderscheidde, komt op pag. 68 ter sprake in ander verband.

c) Het verstuiven in chloorwater en het achteraf toevoegen van Cl_2 aan HCl -verstuivingsolen

geven wij niet in bijzonderheden weer, omdat hierbij geen duidelijke vergroving optreedt.

De resultaten dienen echter toch genoemd te worden, omdat zij niet zonder meer te herleiden zijn tot die met een aequivalente hoeveelheid HAuCl_4 (HAuCl_3OH).

De invloed van het chloor is in beide proevenseries vrijwel gelijk; hij blijkt dus weinig afhankelijk van de aanwezigheid van HCl (0.5 m mol/l) en van de tijd van toevoeging. Bij Cl₂-concentraties tussen 0,02 en 0,2 m mol/l treden sterk naar rood regenererende solen op met geringe langzame vergroving, vooral als in chloorwater verstoven is. Tussen 0,2 en 2 m mol/l vormen zich violette solen met praktisch geen troebeling en daarboven ontstaan de bekende gele HAuCl₃OH⁻ (of HAuCl₄⁻)oplossingen.

Bij vergelijking van deze uitkomsten met bovenbesproken werking van HAuCl₄ komen wij tot de conclusie, dat het eindproduct van de inwerking van Cl₂ op de verstoven gouddeeltjes zich anders gedraagt dan een HAuCl₄⁻ (HAuCl₃OH⁻)oplossing. Dit zou wijzen op:

of het ontstaan van een auro-verbinding bij de reactie van het verdunde chloorwater met het goudoppervlak;

of het sterker geadsorbeerd zijn van een driewaardig complex, dat ter plaatse gevormd wordt.

In elk geval blijkt, dat de peptisatie van het goud niet zo eenvoudig verloopt, als na de verstuiwingsproeven in hogere HCl-concentraties aanvankelijk toescheen (pag. 56).

Het reinigen der solen.

Nadat door het voorafgaande de vergroevende invloed van bepaalde HCl-concentraties en betrekkelijk kleine HAuCl₄-concentraties aangetoond was, leek het van belang na te gaan, wat het gevolg zou zijn als deze electrolyten door reiniging zo volledig mogelijk verwijderd werden. Uit de bovenbesproken reinigingsproeven waren wij tot de conclusie gekomen, dat herhaalde ultrafiltratie met de dompeltrechter de enige zuiveringsmethode was, waarbij fijndisperse solen niet blauw werden.

Wij volgden daarom het gedrag der solen 4a en 5e (tabel, pag. 30), die na resp. 10 en 8 maal ultrafiltreren nog volkomen rood waren. Na 4 dagen staan traden bij het eerste de bekende verschijnselen van de versnelde vergroving op, en was de concentratie reeds op 2/3 gedaald; terwijl ook 5e op den duur vrij sterke vermeerdering van het Tyndall-licht vertoonde, waarbij het echter bij langzame vergroving bleef. Waarschijnlijk waren wij onvoldoende ver gegaan met de reiniging van dit sol, hetwelk 2 × minder afgezogen was en tenslotte een dubbel zo groot geleidingsvermogen behouden had als 4a.

Wij achten het van gewicht, hiermee aangetoond te hebben, dat versnelde vergroving ook bij vermindering van de electrolyt-concentratie kan optreden in een gebied, waar zich nog geen vlokking voordoet.

De blauw geworden solen, verkregen door herhaald electrodecantieren (pag. 29), vertoonden ook meermalen een bruinachtige afzetting op de bodem, welke wij in verband met de gedeeltelijke samenkitting echter tot geel vlokkel moeten rekenen.

De sol-concentratie.

Een invloed van de concentratie der HCl-verstuivings-solen op de vergroving was niet merkbaar bij goudgehalten tot 0,3 %, die met het verstuifapparaat bereikt konden worden. In deze lagere concentraties trad het verschijnsel alleen op bij aanwezigheid van bepaalde electrolyten als HCl, HAuCl_4 e.a.

Toen wij echter dezelfde solen concentreerden bij gelijkblijvende electrolyt-concentratie (dus door ultrafiltreren met de dompeltrechter, pag. 26 e.v.), vonden wij vanaf 0,8 % goud een spontaan inzetende versnelde vergroving, die slechts aan de verhoogde sol-concentratie scheen toegeschreven te kunnen worden.

Versnelde vergroving bij twee geconcentreerde HCl-solen.

waarnemingstijd	goudconcentratie v.d. bovenst. vloeistof	
	sol 1b*)	sol 6b*)
direct na het concentreren	0,86 %	1,31 %
na 1 dag	0,39 %	
„ 3 dagen		0,78 %
„ 7 „	0,35 %	
„ 10 „		0,46 %

*) Bereid door verstuiven in HCl 0,7 m mol/l bij 6 amp. gedurende 6 uur; waarna $\frac{1}{2}$ uur gecentrifugeerd. Sol 1b daarna ingedikt door ultrafiltreren tot op $\frac{1}{4}$ volume, sol 6b tot op $\frac{1}{8}$ volume.

De solen 1b en 6b vertoonden reeds na zeer korte tijd een opvallende concentratievermindering, tengevolge van grote hoeveelheden grofdispers sediment. Bij een ander 1.0 % sol werd het afnemende goudgehalte niet nagemeten, de sterke toename van het Tyndall-effect duidde reeds op vergroving. Bij een minder geconcentreerd sol van 0,6 % bleef het verschijnsel achterwege. Dit laatste, evenals het feit dat de concentratie-achteruitgang der solen 1b en 6b met afnemende snelheid verliep, wees erop, dat hoge

goudgehalten hier de oorzaak van de vergroving moesten zijn. Hoge electrolyt-concentraties door stuwning vóór het afzuigmembraan waren overigens na de proeven op pag. 30 als aanleiding zeer onwaarschijnlijk.

Wij kwamen dus tot de gevolgtrekking, dat het onmogelijk was, voldoende stabiele HCl-solen met meer dan 0,8 % goud te bereiden.

Geconcentreerde goudsolen in een ander milieu zijn misschien beter houdbaar, mits de vergroving mede bepaald wordt door de aard van de dubbellaag.

De invloed van hogere temperatuur, op de vergroving van HCl-solen gingen wij na a.v. Bij alle proeven werd telkens 5—10 cc sol in Jena-uitvlokglasjes op 95° C gebracht met behulp van een heetwaterstoof, waarin de solen enige uren bleven staan. De vlokglasjes waren hierbij afgedekt met bladtin, teneinde de verdamping tegen te gaan.

De vergroving bij hogere temperatuur en verschillende HCl-concentraties (sol 23, verstoven in HCl 0,5 m mol/l, 2 weken oud).

toegevoegd HCl eindconc. in m mol/l	Stabiliteit bij 95°		
	na 2 uur	na 6 uur	na 12 uur
0,5 (blanco)	rood	rood	rood
1	"	"	"
2	"	versn. vergr.	versn. vergr.
5	versn. vergr.	geel gevlokt	geel gevlokt
10	" "	" "	" "
20	geel gevlokt	" "	" "

In onderscheid met de vroegere experimenten (pag. 57) valt dadelijk op, dat bij hogere temperatuur en gelijke electrolyt-concentraties versnelde vergroving of gele vlokking sneller bereikt wordt. Overigens wordt de vergroving als overgang naar gele vlokking en als eindtoestand nogmaals duidelijk door deze proeven geïllustreerd.

C. Solen, verstoven in andere electrolyten.

Belangwekkend schenen ons vooral de verstuivingsolen in verdunde loog. Terwijl nl. bij de tot nu toe onderzochte voorbeelden zich steeds een of ander Cl-houdend complex in de dubbellaag bevond, moest de peptisatie bij de KOH-solen uiteraard anders tot stand komen. Het was dus leerzaam, na te gaan, welke invloed een

totaal verschillende dubbellaag op het vergrotingsverschijnsel zou hebben. Dat de KOH-solen — in tegenstelling met de HCl-solen — gevoelig zijn voor CO_2 en dus een bereiding met ons verstuif-toestel vrij aan de lucht, niet onder de meest gunstige omstandigheden verliep, deed voor het onderzoek weinig ter zake ⁴⁸). Dit veranderde niets aan het feit, dat de dubbellaag chloorvrij, en dus anders, opgebouwd was, dan bij HCl-, HAuCl_4 - en Cl_2 -solen.

De invloed van CO_2 op KOH-solen.

geven wij hier volledigheidshalve. Sol 49 (verstoven in KOH 3 m mol/l, helder-rood, 0,04% Au) vertoonde bij doorleiden van koolzuurgas na 1 minuut kleur-omslag naar blauw, terwijl zich na 2 minuten zwarte vlokken in een kleurloze vloeistof vormden. Uit dit enkele voorbeeld blijkt de algemeen geconstateerde CO_2 -gevoeligheid der KOH-solen ⁴⁹).

a₁) Verstuiven in KOH en verhogen van de KOH-concentratie.

Onverschillig of er direct in verschillende concentraties verstoven werd, dan wel of wij achteraf extra KOH aan KOH-solen toevoegden, konden wij tussen de concentraties 0,5—20 m mol/l nergens een vergrotingszone aantonen, zoals deze bij de Cl-houdende solen bestaat.

Wij komen dus tot het belangrijke resultaat, dat het vergrotingsverschijnsel of afhangt van een bepaalde chemische samenstelling van de dubbellaag of samengaat met zekere omstandigheden in deze dubbellaag, welke slechts door zeer speciale chemische stoffen te voorschijn geroepen kunnen worden. In elk geval constateren wij hier een duidelijk verschil tussen vergroving en vlokking, welke laatste wel door iedere willekeurige electrolyt teweeggebracht wordt.

Uit de verstuivingsproeven was voorts op te maken, dat de KOH-solen in de eerste 2 dagen na de bereiding dezelfde regeneratie der kleuren vertoonden als de HCl-solen (pag. 57). Bij zeer langdurige verstuivingen en hogere temperatuur vond deze kleursverbetering echter reeds gedurende de bereiding plaats.

Verstuivingen bij een hogere temperatuur van $\sim 80^\circ\text{C}$ leverde de meest stabiele solen, een nadeel waren echter de grotere goudverliezen tijdens

⁴⁸) Er werd voor de bereiding uitgekookt, dubbelgedest. water gebruikt, terwijl na afloop verdere inwerking van CO_2 onmogelijk was, door het bewaren in afgesloten stopflessen. Hierin kunnen de KOH-solen maandenlang rood blijven.

⁴⁹) Zie ook Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 159 (1930) en Pauli en Russer: Kolloid Z. 58, 24 (1932).

de bereiding, d.w.z. een kleinere verstuifsnelheid en zeer lage grensconcentraties, die door het toestel niet overschreden konden worden (bv. van 0,04 % goud bij KOH 4 m mol/l en 3 amp., vergelijk pag 23).

Het zwarte vlokkel der solen, welke uitsluitend KOH bevatten, kreeg dikwijls op den duur dezelfde bruine „aanloopkleur“, die bijna alle zwarte goudvlokkel na korter of langer tijd vertonen (pag. 58). Dit bewijst, dat voor de omzetting van zwart vlokkel in geel de aanwezigheid van het Cl-ion geen noodzakelijke voorwaarde is.

a₂) Verstuiven in KCl, HBr, KJ, HJ, KNO₃ en HNO₃ (en toevoegen van dezelfde electrolyt achteraf).

Het uitblijven van versnelde vergroving bij KOH-solen, deed de gedachte rijzen, of dit verschijnsel misschien aan de aanwezigheid van een Cl-houdend (of algemener: een halogeën-bevattend) complex gebonden zou zijn. Daarom werd de invloed onderzocht van KCl, HBr, KJ, HJ, KNO₃ en HNO₃.

De invloed van KCl.

Het bleek, dat noch verstuivingen in hogere KCl-concentraties, noch toevoeging van extra kaliumchloride achteraf, in staat waren het vergroavingsverschijnsel uit te lokken.

Regeneratie van de solkleur was weer tijdens en na afloop van het verstuivingsproces waar te nemen.

De invloed van HBr.

De HBr-solen herinneren in hun gedrag sterk aan die in HCl (reden waarom wij van tabellarische weergave afzien). Zowel uit de verstuivingsproeven in verschillende HBr-concentraties, als bij toevoeging van broomwaterstof achteraf, blijkt tussen de stabiele en de oplossende (resp. vlokkende) solen een klein gebied te liggen, waar vergroving optreedt.

Bij het verstuiven direct in hogere concentraties, valt een bijzonder smal vergrovingstraject op in de buurt van HBr 2 m mol/l, inplaats van het brede bij HCl 2—20 m mol/l. Daarentegen strekt zich datzelfde gebied tot HBr ~ 10 m mol/l uit, als na afloop van een bereiding in 0,1 m mol/l, de broomwaterstof-concentratie verhoogd wordt.

Blijkbaar werkt het Br₂, dat tijdens de verstuiving ontstaat, sterker oploskend op de gouddeeltjes dan Cl₂. Dit hangt misschien samen met het feit, dat Br₂ in tegenwoordigheid van het Br-ion gemakkelijker oplost dan Cl₂ bij aanwezigheid van het Cl-ion, zodat er meer chloor aan de lucht ontwijkt.

Ook de HBr-verstuivingsolen vertonen in de eerste dagen na de bereiding en sterke regeneratie van blauw naar rood.

De invloed van KJ en HJ.

In tegenstelling met KCl vertonen de verstuivingsolen in KJ een uitgesproken vergrovingstraject, hetwelk zich benedenwaarts zelfs uitstrekt tot de geringe concentratie van 0,05 m mol/l. Dit is bijna 2 machten van 10 lager dan bij HCl en HBr (2 m mol/l). Hiermee hangt ongetwijfeld samen, dat het gebied der stabiele KJ-solen aanmerkelijk verkort is en zich bepaalt tot de zeer lage concentraties beneden 0,05 m mol/l. Op de duur is de stabiliteit hier eveneens onvoldoende: na enige maanden staan vergroven ook de solen in KJ 0,01—0,03 m mol/l.

Verstuivingsproeven in verschillende KJ-concentraties (solen 86A—G)

Verstuiving (bij 3.5 amp. beneden 40°C.)		Stabiliteit (van 1/2 uur gecentrifug. sol)			
KJ in m mol/l	tijd in min.	na 5 min.	na 1 dag	na 1/2-2 weken	na 4 maanden
0,003	15	zwart	—	—	—
0,01	15	blauw	violet	violet	versn. vergr.
0,03	30	"	"	carmijn	langz. vergr.
0,1	30	"	carmijn	versn. vergr.	versn. vergr.
0,3	30	lila, Tyndall	versn. vergr.	" "	geheel vergr.
1,0	15	rosa, Tyndall	" "	" "	—
10	5	gele opl. met vlokken	—	—	—

De bovengrens van het vergrovingstraject is uit deze verstuifproeven niet met zekerheid op te maken, evenmin als vroeger bij de HCl- en HBr-solen. Het door electrolyse ontstane halogeen lost vanaf HJ 10 m mol/l het goud op tot een gele vloeistof. (Bedoelde grens wordt gevonden uit hiernavolgende proeven, waarbij KJ toegevoegd is aan HCl- en KOH-solen; pag. 66).

Tenslotte werden nog een drietal verstuivingen in HJ 0,01—0,1 m mol/l uitgevoerd, waaruit bleek, dat de uitwerking van deze electrolyt weinig verschilde van KJ. Het sol in joodwaterstof 0,03 m mol/l was nog na 3 maanden stabiel; bij 0,01 en 0,1 m mol/l traden na een week langzame resp. versnelde vergroving op.

De invloed van KNO_3 en HNO_3 .

waarin volgens Beans en Eastlack geen stabiele solen te bereiden zijn⁵⁰⁾, werd slechts voor een enkele concentratie gecontroleerd. Er werd verstoven in KNO_3

50) Beans en Eastlack: Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2667 (1915).

resp. HNO_3 0,5 mol/l bij 5 amp. gedurende 15 minuten. In het eerste geval klonterden er reeds onder het roeren gedurende de bereiding zwarte vlokken samen. Na afloop was het resterende „sol” zeer verdund en volkomen zwart in doorzicht, terwijl het een uur later practisch geheel gevlokt op de bodem lag.

Met HNO_3 vormde zich een iets stabielere violezwarte sol, dat tijdens de verstuiving nog niet vlokte, en waarvan na $\frac{1}{2}$ uur centrifugeren een violette vloeistof overbleef. Deze bleek echter een week later toch volledig bruinzwart uitgevlokt te zijn. De houdbaarheid in HNO_3 is dus niet groter dan die der solen in dubbelgedest. water (pag. 54).

Omdat met geen van beide electrolyten een duurzaam sol ontstaat, is een eventuele vergroevende werking alleen na te gaan door toevoeging van KNO_3 of HNO_3 aan andere stabiele solen (pag. 68).

D. De invloed van het milieu op de vergroving.

Uit de voorafgaande proeven trokken wij de voorlopige conclusie, dat de vergroving zich alleen voordeed bij aanwezigheid van halogeën(houdende)-ionen. Deze voorwaarde moest echter wel noodzakelijk doch niet voldoende zijn, daar bij de KCl -verstuivings-solen het verschijnsel uitbleef. Het was dus zaak verder na te gaan, in hoeverre de uitwerking van een electrolyt afhankelijk was van de aanwezigheid van andere electrolyten, en in het bijzonder van de zuurgraad van het milieu.

Het toevoegen van KJ aan HCl - en KOH -verstuivings-solen.

Zowel bij een HCl -sol (verstoven in 0,5 m mol/l, 2 weken oud) als bij een KOH -sol 1 m mol/l, 1 uur oud, veroorzaakte KJ versnelde vergroving over het zeer ruime traject van 0,05—20 m mol/l. Dit gebied is bijna 2 machten van 10 breder dan bij HCl : 2—20 m mol/l en bij HAuCl_4 : 0,3—3 m mol/l⁵¹). In overeenstemming met de voorafgaande verstuivingen in KJ en HJ blijkt de vergroving dus onafhankelijk van de H -ionenconcentratie van het milieu. De bovengrens van het vergrovingstraject, die bij de verstuivingsproeven niet kon bepaald worden door de oplossende werking van het gevormde jodium, is hiermee vastgesteld op KJ 20 m mol/l. Bij nog hogere concentratie treedt vlokking op⁵²).

51) Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 134 e.v. (1930) hebben bij hun KJ -proeven dus juist het sterkste voorbeeld van het vergroevingsproces in handen gehad.

52) Daarentegen bleek ons niets van het „volledig oplossen” van het goudsol in KJ 20 m mol/l, hetwelk Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 137

Vanaf KJ 10 m mol/l vertoonden de vergrofsels en vloksele der KOH-solen een grijsgele tot witgele tint, die zich ook voordoet bij het vlokken van weinig geconcentreerde volledig vergrofte solen (pag. 80).

Vergroevende invloed van KJ op sol 13B, verstoven in KOH 1 m mol/l (1 uur oud).

toegevoegd KJ eindconc. in m mol/l	Stabiliteit			aantasting van bladtin
	na 1 uur	na 1 dag	na 1 maand	
0 (+H ₂ O)	carmijn	carmijn	carmijn	geen
0,01	"	"	"	"
0,03	"	"	rood	"
0,1	"	Tyndall	versn. vergr.	na 1 dag
1	Tyndall	versn. vergr.	geheel vergr.	" " "
10	"	" "	" "	" " "
20	"	" "	geel gevlokt	" " "

Wij geven alleen de KJ-invloed op het KOH-sol tabellarisch weer; de vergroving bij het HJ-sol kwam practisch op hetzelfde schema neer.

Opmerkelijk was verder bij de proeven met het KOH-sol een groengrijs aangetast worden van de binnenzijde van de bladtin-bedekking, waarmee de vlogkglasjes werden afgesloten. Bij nader onderzoek bleek deze aanslag op te treden bij alle solen met J₂-concentraties vanaf 0,1 m mol/l, alsmede boven J₂-oplossingen in KJ; hij bleef daarentegen achterwege boven KJ-oplossingen en solen gepeptiseerd met uitsluitend chloorhoudende electrolyten. Het groengrijs aanlopen van het bladtin kon dus alleen aan ontwijkende jodiumdamp toegeschreven worden; zodat wij tot de conclusie kwamen, dat zich tijdens de vergroving door het J-ion steeds vrije jodium afscheidde⁵³).

Het toevoegen van H₂AuCl₄ aan HCl-, KCl- en KOH-verstuivingsolen.

Terwijl de uitwerking van KJ (en HJ) volkomen onafhankelijk

(1930) — in overeenstemming met Engelhardt: Kolloid Z. 45, 43 (1928) — constateerden. Zelfs na een week staan in halfverzadigde KJ-oplossing loste ons goudvloksele nog niet op. Dit verdween pas na opzettelijke toevoeging van voldoende J₂, d.w.z. zodra de vloeistof een duidelijk bruine tint aangenomen had.

53) Langs een andere weg kwamen Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 135 (1930) tot een overeenkomstige gevolgtrekking. Zij vlokten door KJ vergrofte solen met KCl, verwijderden het sediment door centrifugeren en voegden stijfseeloplossing aan de vloeistof toe, welke zich blauw kleurde.

is van de aard van het sol, waaraan het wordt toegevoegd, blijkt dit bij het tweede sterke vergroevingsmiddel HAuCl_4 geenszins het geval.

Vergroevende invloed van HAuCl_4 op een zuur-, een neutraal- en een basisch sol.

toegevoegd HAuCl_4 eindconc. in m mol/l	sol 76, verstoven in HCl 0,5 m mol/l		sol 98, verstoven in KCl 0,5 m mol/l		sol 96, verstoven in KOH 2 m mol/l	
	na $\frac{1}{2}$ week	na 2 weken	na $\frac{1}{2}$ week	na 2 weken	na $\frac{1}{2}$ week	na 2 weken
0 (+ H_2O)	rood carmijn	rood carmijn	rood	rood	rood	rood
0,1			"	"	"	"
0,3	versn. vergr.	versn. vergr.	carmijn	carmijn	N — " —	— " — N
1	" "	" "	"	"	"	"
3	" "	geel gevlokt	"	langz. vergr.	carmijn	carmijn
10	bruin gevlokt	" "	versn. vergr.	versn. vergr.	langz. vergr.	versn. vergr.

Uit de tabel zien wij hoe de vergroeving steeds sterker naar de hogere HAuCl_4 -concentraties gedrongen wordt, naarmate het milieu van het uitgangssol meer aan de basische kant ligt (de horizontale scheidingslijn NN geeft het neutrale punt bij sol 96 aan, na de electrolyt-toevoeging).

Van het gewone vergroevingstraject tussen 0,3 en 3 m mol/l goudchloride bij de HCl -solen is bij het neutrale en het basische sol niets meer overgebleven. Wij kunnen op grond hiervan besluiten dat een voldoende zure omgeving voor de vergroeving door HAuCl_4 noodzakelijk is.

Het toevoegen van HCl , HNO_3 en H_2SO_4 aan KOH -verstuivingsolen.

De uitwerking van HAuCl_4 is boven reeds voldoende nagegaan. In de volgende tabel vergelijken wij nog de invloed van de 3 sterke zuren HCl , HNO_3 en H_2SO_4 op twee KOH -solen, die in verschillende hoeveelheden peptisator verstoven zijn. Hierbij moet erop gelet worden, dat sol 13 B na toevoeging van de electrolyt steeds zuur reageert, terwijl dit bij sol 85 pas vanaf 5 millinormal het geval is (de horizontale lijnen NN geven het neutrale punt aan).

De stabiliteit van twee KOH-solen tegenover de sterke zuren.

toegevoegde electrolyt	eindconc. in m mol/l	sol 13B, verstoven in KOH 1 m mol/l (1 uur oud)		sol 85, verstoven in KOH 5 m mol/l (1 uur oud)	
		na 1-3 dagen		na 1-3 weken	
		versn. vergr.	versn. vergr.	rood versn. vergr.	rood ged. bruin gevl
HCl	1				
	2	" "	" "		
	5	" "	ged. bruin gevl	^N — — — bruin gevlokt	^N — — — bruin gevlokt
	10-20	geel gevlokt	geel gevlokt	" "	" "
HNO ₃	1	zwart gevlokt	zwart gevlokt	carmijn	violet
	2	" "	" "	zwart gevlokt	zwart gevlokt
	5	" "	" "	^N — — — bruin gevlokt	^N — — — bruin gevlokt
	10-20	" "	" "	" "	" "
H ₂ SO ₄	0,5	zwart gevlokt	zwart gevlokt	carmijn	violet
	1	" "	" "	bruin gevlokt	bruin gevlokt
	2,5	" "	" "	^N — — — bruin gevlokt	^N — — — bruin gevlokt
	5-10	" "	" "	" "	" "

Direct springt de vergroevende werking van HCl in het oog, die bij de andere zuren in het geheel niet voorkomt. Dat alleen het eerstgenoemde in staat is verstuivingsolen te stabiliseren, doet een zekere samenhang tussen peptisatie en vergroving vermoeden.

In verband met andere experimenten, waarbij zoutzuur aan KCl-solen en aan HCl-solen (pag. 70) toegevoegd werd, blijkt verder de vergroevende werking van HCl tot op zekere hoogte onafhankelijk van de electrolyt, waarin verstoven is. Wel is, als bij H₂AuCl₄, de uiteindelijke H-ionenconcentratie der solen van grote invloed: versnelde vergroving treedt slechts blijvend op bij het voldoende aangezuurde sol 13 B, terwijl dit verschijnsel bij de basisch reagerende proeven van sol 85 alleen voorkomt in de buurt van het neutrale punt, en wel als kort overgangsstadium naar definitieve vlokking. Wij moeten hieruit besluiten, dat een zure omgeving eveneens bevorderend werkt op de vergroving door het Cl-ion. Op andere gronden zullen wij beneden nogmaals tot dezelfde conclusie komen (pag. 71).

De proeven met HNO₃ en H₂SO₄ stemmen vrijwel volledig met elkaar overeen. De uiteenlopende resultaten bij solen 13 B en 85 zijn weer geheel aan de aard van het milieu toe te schrijven: in

overmaat zuur of bij gedeeltelijke neutralisatie van sol 85 vindt men steeds vlokking; terwijl een kleine hoeveelheid zuur hier zijn instabilerende werking reeds verradt door een uiterst langzame kleur-omslag na 1 week.

De invloed van de ouderdom op de vergroving (bij HCl-solen).

Voorlopige proeven, waarbij hogere zoutzuur-concentraties tijdens de verstuiving aanwezig waren, dan wel na afloop werden aangebracht, hadden enige verschillen opgeleverd (pag. 58).

Teneinde de invloed van het verouderingsproces uitvoeriger na

De stabiliteit van twee HCl-solen tegenover verschillende halogeen-ionen en zuren.

toegevoegde electrolyt	eindconc. in m mol/l	sol 83, verstoven in HCl 0,5 m mol/l 1 uur oud			sol 76c, verstoven in HCl 0,5 m mol/l 3 maanden oud		
		na 1 uur	na 1 dag	na 2 weken	na 1 uur	na 1 dag	na 2 weken
KCl	2 5 20	rood " carmijn	rood " lila	rood Tyndall ged. geel gev.	rood " zwart	rood " versn. vergr.	rood versn. vergr. geel gevlokt
HCl	2 5 20	rood " "	rood " lila	rood versn. vergr. ged. zwart gev.	rood " lila	rood " versn. vergr.	rood Tyndall geel gevlokt
KBr	2 5 20	rood " "	rood " lila	Tyndall langz. vergr. Tyndall	rood " carmijn	rood " violet	langz. vergr. versn. vergr. geel gevlokt
HBr	2 5 20	rood " "	rood " lila	langz. vergr. " ged. zwart gev.	rood " lila	rood " versn. vergr.	Tyndall versn. vergr. geel gevlokt
KJ	2 5 20	Tyndall " "	versn. vergr. " "	versn. vergr. " zwart gevlokt	Tyndall " "	versn. vergr. " "	versn. vergr. " ged. geel gev.
HNO ₃	2 5 20	rood " blauw	rood " geel gevlokt	rood carmijn geel gevlokt	rood " zwart	rood " bruin gevlokt	rood langz. vergr. geel gevlokt
H ₂ SO ₄	2 5 20	rood " "	rood " "	rood " "	rood " carmijn	rood " lila	rood ged. zwart g. geel gevlokt

te gaan, werd de uitwerking van verschillende electrolyten gevolgd bij twee HCl-solen, die zo nauwkeurig mogelijk op dezelfde wijze bereid waren, doch waarvan het ene 1 uur en het andere 3 maanden oud was. Wij namen geen zelfde sol op verschillende tijden, omdat de beide proevenseriën dan niet op ieder ogenblik onderling vergelijkbaar waren. Aan beide solen werden telkens drie verschillende electrolytconcentraties toegevoegd, welke tezamen het vergroevingsgebied van HCl omspanden, zoals dit zich indertijd had voorgedaan. Over het algemeen bleek de invloed van de veroudering op het vergroevingsproces niet bijzonder groot (vergelijk sol 83 en 76c in tabel).

Meestal trad vergroving duidelijker op bij het verouderde sol, hetwelk in alle opzichten sneller en vollediger reageerde. Men vergelijkte bv. onderling de toestanden na 1 uur of die na 2 weken. Slechts bij HCl overwoog een blijvende vergroving bij het onverouderde sol, hetgeen overeenstemde met vroegere resultaten (pag. 58). Bij het uiterst fel werkende KJ deed de ouderdom er weinig toe, (evenmin als indertijd bij het sterk vergroevende HAuCl_4 , (pag. 59).

Opmerkelijk was verder de buitengewone stabiliteit, welke alleen het versbereide HCl-sol tegenover vrij aanzienlijke H_2SO_4 -concentraties vertoonde.

Vergelijking van de vergroevende werking der halogeënen.

In dit opzicht levert de voorafgaande proevenserie nog enige nuttige gegevens. Zo valt het op, dat KCl hier vergroevend kan werken, terwijl het indertijd bij achteraf toevoegen aan KCl-solen (en bij directe verstuiving in KCl) in dezelfde concentraties geen invloed vertoonde (pag. 64). Dit resultaat stemt overeen met de HCl-toevoegsels aan KOH-solen (pag. 69), welke ook alleen duurzame vergroving teweeg brachten, als het intermicellaire milieu zuur reageerde. Blijkbaar hebben wij hier met een geheel ander chemie te doen, dan bij de J-houdende solen, welke het vergroevingsverschijnsel evengoed in neutrale en basische omgeving vertonen (pag. 66).

Tenslotte bevestigt dit vergelijkende onderzoek nogmaals, dat de vergroevende werking door het J-ion van verschillende orde is als die, welke door de andere halogeënen-ionen veroorzaakt wordt. Vroeger constateerden wij het optreden bij veel kleinere electrolytconcentraties; hier treft het veel sneller doorzetten dan bij overeen-

komstige Cl- en Br-hoeveelheden. De versterking van het Tyndall-licht is reeds na 1 uur merkbaar ⁵⁴).

Slechts in zoverre bestaat er een geringe overgang van Cl naar J, dat de KBr- en HBr-toevoegsels reeds bij 2 m mol/l een duidelijk toegenomen langzame vergroving vertonen, een concentratie waarbij KCl en HCl hier nog niet werken.

E. Is de vergroving tegen te gaan?

Deze vraag is van grote betekenis in verband met de houdbaarheid van sterk geconcentreerde of verregaand gereinigde solen. (pag. 61 en 60). Teneinde de stabiliteit te vermeerderen kan men zoeken in 2 richtingen.

a. In het voorafgaande is gebleken, dat vergroving tengevolge van een chloorhoudend ion overwegend in zuur milieu optreedt. Men zal dus het vergroavingsverschijnsel kunnen tegengaan bij solen in HCl 2—10 m mol/l, door het zuur te neutraliseeren met KOH, mits men beneden de vlokingsconcentratie ~ 20 m mol/l van de base blijft.

Verder leerden wij de vergrovende invloed kennen van HAuCl_4 0,3—3 m mol/l, zodat bv. reductiemiddelen als H_2O_2 of $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ het verschijnsel misschien zouden kunnen verhinderen.

Het spreekt vanzelf, dat men bij een dergelijke chemische stabilisering der solen alleen stoffen gebruiken kan, die niet sterk vlokend werken (zoals NH_4OH en $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2$ reeds bij $\sim 0,1$ m mol/l doen).

b. Anderzijds trad reeds meermalen een onmiskenbare overeenkomst van solvergroving met vlokking aan den dag (zie verder pag. 76 e.v.), hetgeen ons aanleiding was, na te gaan in hoeverre een hydrophiel kolloid als gelatine of arabische gom een beschermende werking tegenover het vergroavingsverschijnsel zou kunnen uitoefenen (zg. kolloidchemische stabilisering).

a. Chemische invloeden.

1. Het achteraf toevoegen van KOH aan HCl-solen leverde de volgende resultaten op (zie volgende tabel).

⁵⁴) Het is daarom niet verwonderlijk dat Eirich en Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 134 en 138 (1930) alleen van KJ een afwijkende invloed op goudsolen vermelden.

Stabiliserende invloed van KOH op sol 93, verstoven in HCl 4 m mol/l (2 uur oud).

eindconcentraties in m mol/l		Stabiliteit			
toegevoegd KOH	berekende overmaat	na 5 min.	na 6 uur	na 1 week	na 1 maand
0(+H ₂ O)	2 } HCl	carmijn	carmijn	versn. vergr.	versn. vergr.
1	1 } HCl	"	"	langz. vergr.	ged. bruin gev.
2	~0,3 } KOH	N	violet	ged. zwart gev.	ged. zwart gev.
3	1 } KOH	"	carmijn	lila	lila
5	3 } KOH	"	violet	violet	violet
7	5 } KOH	violet	zwart	zwart gevlokt	zwart gevlokt
10	8 } KOH	blauw	"	" "	" "

Het sol was direct verstoven in een HCl-concentratie, welke — zelfs na verdunnen op de helft — binnen 1 week versnelde vergroving teweegbracht. Het verwachte stabiliteitstraject, waar de vergroving na 3 weken nog uitbleef, lag bij een kleine overmaat KOH van 1—3 m mol/l. Opvallend was verder de vlokking in de buurt van het neutrale punt (aangegeven door de horizontale scheidelijnslijn NN), terwijl toch 2 m mol/l aan KCl ter peptisering aanwezig bleef; aan de zure kant vonden wij een vertraagde vergroving, die op den duur overging in bruine vlokking, aan de basische zijde vertoonde zich de gewone zwarte vlokking.

De „bovenste“ vlokkingconcentratie van KOH bleek bij dit vergroevende HCl-sol lager te liggen dan de normale 20 m mol/l bij stabiele solen, verstoven in HCl 0.7 m mol/l.

2. Het achteraf toevoegen van H₂O₂ (en N₂H₄·HCl) aan HCl-solen en aan HBr-solen.

Met de reductiemiddelen was een mogelijkheid gegeven, om een teveel aan complexe goudverbindingen te verwijderen, welke laatste in bepaalde concentraties de oorzaak van instabiliteit kunnen zijn (pag. 58 e.v.). De uitwerking van H₂O₂ op HCl-verstuivingsolen was slechts na te gaan in zuur milieu. Reeds door alleen KOH toe te voegen tot basische reactie kon de vergroving achterwege blijven (zie boven), zodat de invloed van het H₂O₂ dan twijfelachtig werd (zie volgende tabel, proeven c en d).

Stabiliserende invloed van H_2O_2 en KOH op sol 71, verstoven in
HCl 4 m mol/l (10 min. oud).

Proefletter	toevoegsels	Stabiliteit (na 20 minuten centrifugeren)		
		na 6 uur	na 1-4 weken	na 1 jaar
a	H_2O	Tyndall	versn. vergr.	geheel vergr.
b	$H_2O + H_2O_2 1\%$	rood	Tyndall	versn. vergr.
c	KOH 5 m mol/l	zwart	zwart gevlokt	zwart gevlokt
d	KOH 5 m mol/l + $H_2O_2 1\%$	Tyndall	Tyndall	blauw

Bij onderlinge vergelijking van proeven a en b bleek een duidelijk remmende invloed van H_2O_2 uit te gaan, welke echter onvoldoende was om het vergrotingsproces voorgoed tot staan te brengen. Na 1 jaar was het HCl-sol met toegevoegd H_2O_2 toch grotendeels vergrofd. Evenmin bleef een H_2O_2 -proef van een HBr-sol na 3 maanden voldoende stabiel.

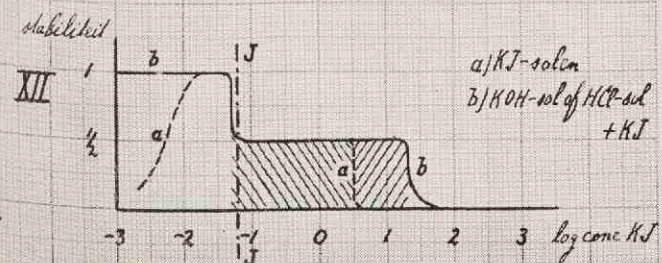
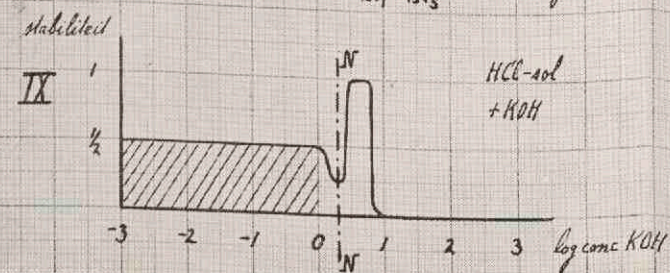
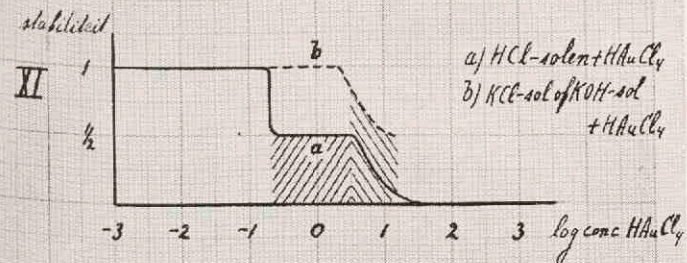
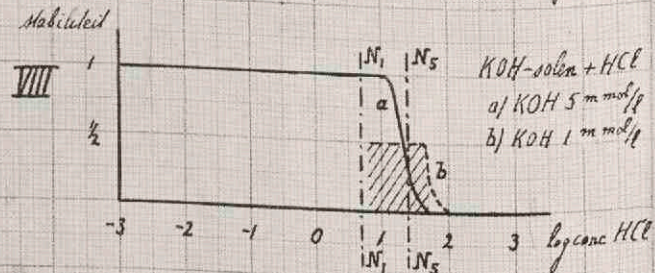
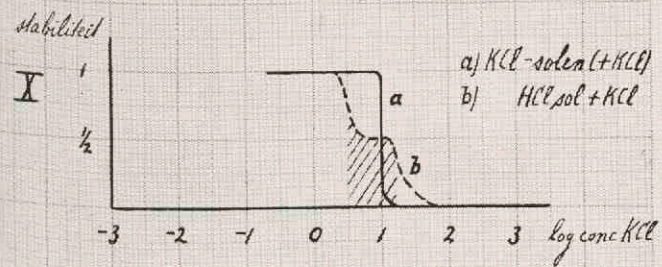
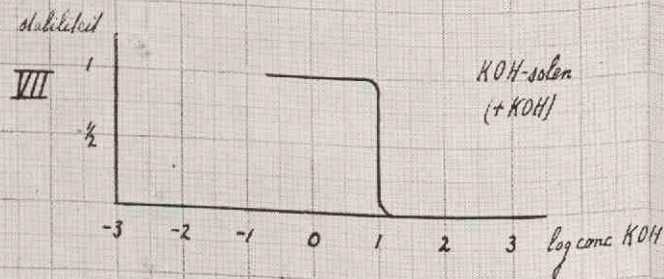
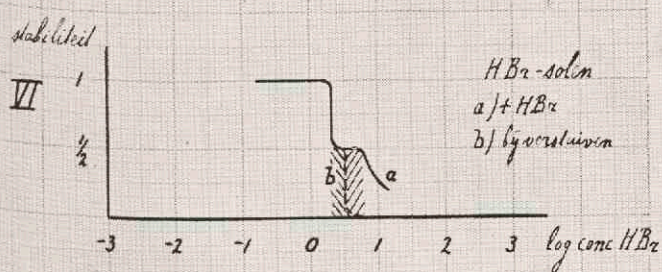
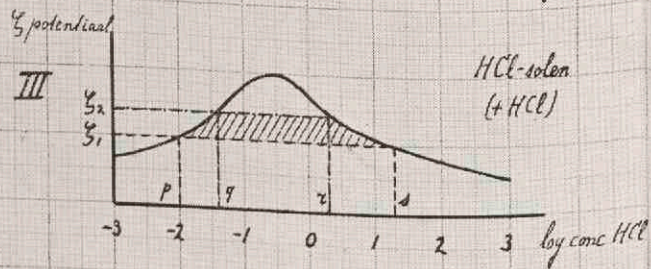
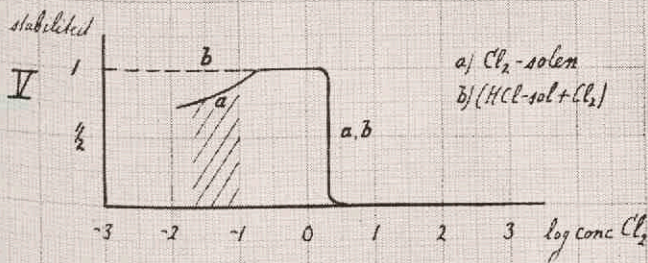
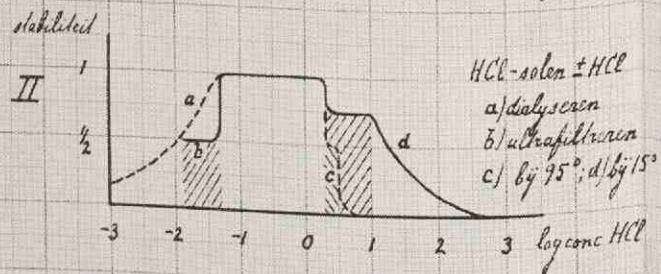
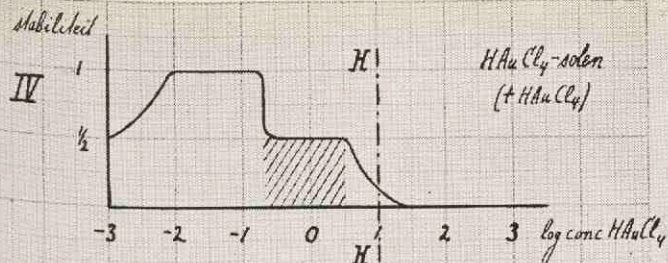
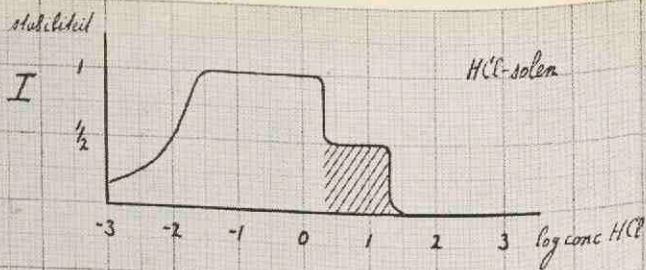
Het toevoegen van $N_2H_4.HCl$ aan HCl-solen had minder resultaat dan H_2O_2 : de versnelde vergroving zette zich vrijwel ongewijzigd door.

b. Kolloidchemische invloeden.

Gelatine heeft in zuur milieu het nadeel, dat het positief geladen is; bij toevoeging in voldoende hoeveelheid aan HCl-solen moet dientengevolge een instabilisatietraject doorlopen worden, alvorens de gouddeeltjes omgeladen en definitief beschermd zijn. Voor alle zekerheid is het beter dergelijke stabiliteit-ondermijnende omstandigheden geheel te vermijden, zodat deze als oorzaak van de steeds doorzettende vergroving uitgesloten zijn. Door het sol van te voren met KOH te neutraliseren vervalt men echter in dezelfde moeilijkheid als boven bij H_2O_2 : de vergroving blijft in basische omgeving reeds vanzelf uit, waardoor de uitwerking van de gelatine op dit verschijnsel niet meer is na te gaan. Twee mogelijkheden blijven hier over:

1. men gebruikt een ander hydrophiel kolloid zoals arabische gom, dat ook in zuur milieu negatief geladen is;
2. men onderzoekt de invloed van beschermende kolloïden op de vergroving door KJ, die zich evengoed in basische omgeving doorzet, (pag. 66).

1. De eerste werkwijze volgden wij slechts bij een voorlopige proef.



Een stabiel HCl-sol⁵⁵⁾, dat 2 maanden oud was, werd gesplitst in 2 gedeelten, waarvan wij het ene beschermden met 0,05 % arabische gom. Daarna werd extra zoutzuur toegevoegd tot 10 mmol/l, hetgeen bij het onbeschermd deel na 2 weken versnelde vergroving te voorschijn riep. Dit verschijnsel bleef bij de gomhoudende proef achterwege, waaruit een sterk remmende werking van het lyophiele kolloïd bleek. Hierbij werd onvoldoende uitgemaakt in hoeverre arabische gom ook de langzame vergroving tegenhield. Dit kwam vast te staan door

2. de tweede methode met KJ-solen.

Uit verschillende onderzoeken geven wij slechts een enkel voorbeeld.

Stabiliserende invloed van lyophiele kolloïden op sol 95, verstoven in KJ 0,1 m mol/l (1 uur oud).

toevoegsel (na 1/2 uur centrifugeren)	Stabiliteit		
	na 1 week	na 1 maand	na 1/2 jaar
blanco	langz. vergrov.	versn. vergrov.	versn. vergrov.
arabische gom 0,05 %	weinig Tyndall	langz. vergrov.	" "
basische gelatine *) 0,05 %	rood	weinig langz. vergrov.	langz. vergrov.

*) geneutraliseerd met KOH tot roodkleuring van fenolftaleïne.

Sol 95 was direct verstoven in een KJ-concentratie 0,1 m mol/l, waarbij vergroving optrad. Na het centrifugeren werden drie parallelproeven ingezet: een blanco-, een andere met arabische gom 0,05 % en een derde met alkalisch reagerende gelatine 0,05 %. De remmende werking der beide hydrophiele kolloïden was na een week duidelijk merkbaar, terwijl het verder opviel, hoe de arabische gom veel gebrekiger beschermd dan de gelatine. Na een maand bleek bij de laatste proef evenmin de vergroving achterwege te blijven; ook deze bevatte méér sediment en was bij omschudden troebeler dan een normaal stabiel sol (pag. 36).

Wij mogen hieruit besluiten, dat lyophiele kolloïden de solvergroving wel aanzienlijk kunnen remmen, doch geenszins in staat zijn dit proces volledig tot stilstand te brengen. Op dit belangrijke onderscheid met de gewone vlokking zal bij de theoretische verklaring gelet moeten worden.

De stabilisatie-pogingen samenvattend kun-

55) Verstoven in HCl 0,7 m mol/l bij 3,5 amp. gedurende 7 uur; 3 maal gedecanteerd van het bezinksel; goudgehalte 0,1 %.

nen wij dus zeggen, dat noch beschermende kolloïden, noch reductiemiddelen de vergroving geheel kunnen tegenhouden, hoewel sommige (gelatine, H_2O_2) het verloop wel sterk vertragen.

Door toevoeging van een sterke base aan een vergrovend HCl-sol is een kort stabiel traject te bereiken.

F. Samenvatting der resultaten van de chemische beïnvloeding.

De resultaten der voorafgaande proeven kunnen wij overzichtelijk ordenen a.v. (zie grafiek bij pag. 75).

Als abscis is gekozen de logarithme van de electrolyt-concentratie, uitgedrukt in m mol/l ⁵⁶) als ordinaat moest de stabiliteit der solen op de een of andere wijze aangegeven worden. Wij namen hiervoor een vrij willekeurige maatstaf, nl. de toestand 1 week na de electrolyttoevoeging, waarbij:

stabiel sol	= stabiliteit 1	} De bijbehorende gebieden zijn in de gra-	
langzaam vergrovend sol	= stabiliteit $\frac{3}{4}$		} fiekien duidelijkheidshalve gearceerd.
versneld vergrovend sol	= stabiliteit $\frac{1}{2}$		
zwarte vlokking	ligt tussen 1 en 0		
gele vlokking	ligt tussen $\frac{1}{2}$ en 0		

(Exacter ware ongetwijfeld, de stabiliteit uit te drukken als het percentage nog aanwezig onvergrofd sol, doch dit zou tijdrovende bepalingen van het goudgehalte vereist hebben, pag. 24).

Fig. I geeft de stabiliteit weer der solen, verstoven in verschillende HCl-concentraties: boven 2 m mol/l treedt een breed traject van versnelde vergroving op, tot bij ~ 20 m mol/l de solen in het electrolytisch gevormde Cl_2 oplossen. Aan de benedenzijde van het stabiele gebied krijgt vanaf 0,02 m mol/l de vlokking geleidelijk de overhand.

Fig. II stelt het geval voor, waarbij de electrolytconcentratie der HCl-solen achteraf gewijzigd wordt. Bij de lage concentraties zien wij het verschil tussen een duidelijk waarneembare vergroving na herhaald ultrafiltreren (b), en het schuilgaan van dit verschijnsel achter gewone vlokking bij reiniging door electro-decanteren (a). Aan de andere zijde van het stabiliteitsoptimum is de langzame vergroving aangegeven bij verhoging van de HCl-concentratie van een onverouderd sol (d), alsmede het sterk versmalde vergrovingstraject bij hogere temperatuur (c).

Het min of meer symmetrische verloop van de HCl-kurven, speciaal in fig. II,

⁵⁶) Waardoor 1 m mol/l als centrum der meeste proevenreeksen aangeduid wordt met 0.

suggereert het volgende verband tussen ζ -potentiaal en vergroving (zie fig. III).

Hierin stellen voor:

p en s de onderste en bovenste vlokingsconcentratie (waarbij het sol na 1 week gevlokt op de bodem ligt met kleurloze bovenstaande vloeistof);

q en r de onderste en bovenste „vergrovingsconcentratie” (waarbij zich na 1 week nog geen versnelde vergroving heeft voorgedaan);

ζ_1 en ζ_2 de kritische potentiaal voor vlokking resp. versnelde vergroving.

Deze ζ -concentratiegrafiek zou betekenen, dat de vergroving op overeenkomstige wijze van de ζ -potentiaal afhangt, als de gewone vlokking. Hiervan zou de logische consequentie zijn, dat de vergroving dan ook een verschijnsel van langzame coagulatie is.

In dat geval zou bij goudgehalten boven de 0,8 % deze ζ_2 dermate toenemen, dat bij de HCl-solen de hele top van de potentiaalkurve in het vergrovinggebied komt te liggen (pag. 62).

Bij HAuCl_4 is het mogelijk de uitkomsten van verstuiving en concentratieverhoging achteraf in één figuur IV te verenigen: de invloed van deze electrolyt blijkt nl. onafhankelijk van de tijd, waarop hij toegevoegd wordt. De gebieden van grootste stabiliteit en van versnelde vergroving bevinden zich geheel onder de 10 m mol/l, waarbeneden het HAuCl_4 grotendeels gehydrolyseerd is volgens $\text{HAuCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAuCl}_3\text{OH} + \text{HCl}$ (lijn HH in de grafiek ⁵⁷).

In figuur V zien wij de vrijwel gelijkblijvende invloed van chloor zonder en mét aanwezig HCl. Versnelde vergroving blijft achterwege, hoewel de solen bij verstuiven in lagere Cl_2 -concentraties op den duur iets troebeler worden (a).

Fig. VI vertoont het vergrovingstraject bij HBr-solen, dat tengevolge van de oplossende werking van Br_2 , bij het verstuiven aanmerkelijk smaller is (b) dan bij verhoging van de broomwaterstofconcentratie achteraf (a).

Fig. VII stelt voor de stabiliteit der KOH-solen, die zonder vergrovingstraject bij ~ 10 m mol/l dadelijk tot vlokking overgaan.

Fig. VIII geeft weer het toevoegen van HCl aan twee KOH-solen van verschillende electrolytconcentratie. Het sol in KOH 5 m mol/l gaat even vóór het neutrale punt N_5 tot vlokking over, bij het andere in KOH 1 m mol/l vindt men een vergrovinggebied aan de zure kant van het neutrale punt N_1 bij HCl 1—5 m mol/l.

In fig. IX ziet men de uitwerking van toegevoegde loog aan een vergrovend HCl-sol: na bereiken van het neutrale punt N treedt tussen 2 en 7 m mol/l KOH een smal stabiliteitstraject op.

Bij fig. X constateren wij ten derden male, dat de vergrovende

⁵⁷) Abegg: „Handbuch der Anorg. Chem.” II 1 (Leipzig 1908), 813 (gegevens van Kohlrausch).

werking door het Cl-ion afhankelijk is van de zuurgraad van het milieu: toegevoegd KCl veroorzaakt alleen vergroving bij een HCl-sol (b), niet bij een neutraal KCl-sol (a).

In fig. XI bemerken wij bij HAuCl_4 eveneens een duidelijke invloed van de H-ionenconcentratie. Toegevoegd aan een KOH- of KCl-sol treedt de vergroving pas bij $10 \times$ hogere goudchlorideconcentratie op (b), dan bij een HCl- of HAuCl_4 -sol (a resp. fig. IV).

Fig. XII verenigt tenslotte de werking van het J-ion in neutraal (a), zowel als in zuur en basisch milieu (b). Vergeleken met alle voorafgaande solen valt dadelijk het bijzonder brede vergrovingstraject op, dat alleen bij directe verstuiving in KJ aan de bovenzijde ingekort is door het oplossende J_2 . Vanaf KJ 0,1 m mol/l (d.i. over praktisch het geheele gebied der versnelde vergroving rechts van de lijn JJ in de grafiek) wordt steeds de aantasting van de bladtin-bedecking der vlogklaasjes geconstateerd. Dit betekent, dat het vergroavingsproces door het J-ion steeds gepaard gaat met jodiumafscheiding; in elk geval staat dit vast voor de KOH- en HCl-verstuivingssolen, waar geen J_2 tijdens de bereiding gevormd kan zijn.

Uit dit overzicht blijkt duidelijk de juistheid van onze vroegere veronderstelling (pag. 66), dat de vergroving zich uitsluitend voordoet in tegenwoordigheid van halogeenhoudende electrolyten. De vergrovende invloed der chloor- (en waarschijnlijk ook der broom-) verbindingen vertoont een onmiskenbare samenhang met de H-ionenconcentratie: terwijl het verschijnsel in zuur milieu altijd tot uiting komt, wordt het in neutrale en basische omgeving merkbaar geremd, om blijft dikwijls geheel achterwege. De uitwerking der jodiumverbindingen is daarentegen onafhankelijk van de zuurgraad.

V. DE STABILITEIT VAN VERGROFDE SOLEN.

werd op twee wijzen nagegaan in verband met de electrolytconcentratie:

- A. door verwijderen der electrolyten, d.w.z. reinigen van het vergrofsel;
- B. door toevoegen van electrolyten en bepalen van de vlokkingwaarden.

A. De reiniging der vergroefde solen.

kan zeer gemakkelijk geschieden door herhaald sedimenteren, waarna telkens de bovenstaande vloeistof door dubbelgedest. water vervangen wordt (pag. 29).

I. Reiniging door herhaald sedimenteren van een vergroefd KJ-sol 86E ($\frac{1}{2}$ jaar oud).

waargenomen object	tijd na 1e verdunning	geleidingsvermogen in $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	theoretische verdunning van de electrolyt
KJ-opl. vóór verstuiven		~ 140	(1 m mol/l)
vergroefd sol na 1 X verdunnen	0 3 uur 7 dagen 14 "	140 2,9 6 10	1 10^{-3} " "
na 2 X verdunnen	14 " 1 maand	1,4 1,6	10^{-6} "
na 3 X verdunnen	1 " 2 maanden	1,6 1,5	10^{-9} "
dubbelgedest. water		1,4-1,6	

Na 2 of 3 maal verdunnen wordt zo het geleidingsvermogen $\sim 1,5 \cdot 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ van het water bereikt, waarbij het vergroefsel een merkwaardig grote stabiliteit vertoont: maandenlang is het houdbaar zonder samen te kitten (te vlokken). Dit bewijst dat het adsorptie-evenwicht van de halogeenhoudende peptisator der vergroefde solen reeds bereikt moet zijn bij minimale electrolytsporen in de intermicellaire vloeistof. Voorts volgt hieruit een toegenomen stabiliteit van het vergroefsel tegenover die der uitgangssolen: de laatste zouden een dergelijke verdunning van de peptiserende electrolyt niet verdragen zonder te vergroven of te vlokken (pag. 30 en 29).

De stabiliteit van vergroefde solen bij hogere temperatuur hangt geheel af van de electrolytconcentratie. Wij kunnen dit eveneens aantonen door reiniging.

II. Invloed van de electrolytconcentratie bij hogere temperatuur op een vergroefd HCl-sol 72a*).

theoretische verdunning van de electrolyt	Stabiliteit	
	na 1 uur op 95°	na 5 minuten koken
1 (=HCl 5 m mol/l) $\frac{1}{10}$ $\frac{1}{100}$	geel gevlokt stabiel "	geel gevlokt stabiel "

*) Verstoven in HCl 0,5 m mol/l bij 4,5 amp. gedurende $\frac{1}{2}$ uur; $\frac{1}{2}$ uur gecentrifugeerd, vergroefd in HCl 5 m mol/l, 2 jaar oud.

Bij een in de koude vergrofd HCl-sol werd de zoutzuurconcentratie sterk verminderd door herhaald sedimenteren en vervangen van de bovenstaande vloeistof door aqua bidest.

Bij verwarmen op 95° C of korte tijd koken, kitte het sol alleen bij de oorspronkelijke electrolytconcentratie samen tot geel vlokkel.

B. Vlokkingsproeven.

Het beste bewijs, dat het gezuiverde vergrofsel, waarbij de intermicellaire electrolyt en fijndisperse fractie practisch volkomen verwijderd zijn, nog soleigenschappen bezit, wordt geleverd door de normaal verloopende vlokkingsproeven.

Aan HCl-vergrofsel 91 en KJ-vergrofsel 95⁵⁸⁾ voegden wij na omschudden achtereenvolgens de electrolyten KOH, KCl, KNO₃ en HNO₃ toe, alle tot de eindconcentratie 50 m mol/l. Vergeleken met blanco-proeven (aangevuld met een overeenkomstig volume water) was steeds een momentane kleuromslag te constateren. Daar de grofdisperse solen bij doorvallend licht reeds violet waren, trad echter alleen de overgang via blauw naar zwart op. Het goudgele, teruggekaatste licht werd tegelijkertijd bruiner tot tenslotte vuilgrijs toe. Na 1/2—2 uur tekende zich een waterheldere bovenstaande laag af, terwijl het vlokkel na een dag als een min of meer aaneengekitte laag op de bodem lag, die bij KOH zwartbruin, bij de andere electrolyten meer bruingeel gekleurd was.

Hoe geconcentreerder het opgewervelde vergrofsel was, hoe duidelijker men het voorafgaande waarnemen kon. Bij een verdun d uitgangssol bleek een blanco-proef onontbeerlijk. Hier werd soms de indruk gewekt alsof het vergrofsel in de toegevoegde electrolyt oploste, doordat de ontstane bruine en zwarte tinten veel minder in het oog sprongen, dan de felgele begin kleur.

De vlokkingswaarden werden bepaald bij een HCl-sol en een HJ-sol, welke beide binnen een week versnelde vergroving vertoonden. Het verschil met bovenstaande vlokproeven was, dat deze maal de fijndisperse solfractie en intermicellaire electrolyt niet verwijderd werden, teneinde de omstandigheden vóór en tijdens de vergroving volkomen gelijk te houden. Als vlokkende electrolyten werden KNO₃ en HNO₃ gekozen, welke zelf het vergroavingsver-

58) sol 91 verstoven in HCl 3 m mol/l bij 3,5 amp. gedurende 1/2 uur; 1/2 uur gecentrifugeerd; 4 maanden vergrofd; sol 95 bereid in KJ 0,1 m mol/l, verder als het HCl-sol.

schijnsel niet konden opwekken (pag. 65) en dit dus waarschijnlijk weinig zouden beïnvloeden.

III. Wijziging van de vlokkingswaarden tijdens de vergroving.

Vlokkende elektrolyt	Vlokkingsconcentraties in m mol/l (violetkleuring binnen 5 min.)			
	sol 91, verstoven in HCl 3 m mol/l		sol 92, verstoven in HJ 0,1 m mol/l	
	1 uur oud	1 week oud	1 uur oud	1 week oud
KNO ₃	3	5	2	5
HNO ₃	10	20	1	15

Bij sol 91 was een kleine toename van de stabiliteit tegenover vlokking met KNO₃ en met HNO₃ te bespeuren; bij sol 92 eveneens tegenover KNO₃. De sterk verhoogde vlokkingsconcentratie van HNO₃ bij het HJ-sol na 1 week moet misschien aan een bijkomstige oxydatie van de joodwaterstof toegeschreven worden.

In het algemeen mag uit de vlokkingswaarden dus besloten worden tot een geringe stabiliteitsvermeerdering tengevolge van het vergroavingsproces.

VI. HET KLEURVERSCHIL DER GOUDVLOKSELS IN VERBAND MET DE VERGROVING.

Vergrofte, zowel als fijndisperse solen kunnen vloksels opleveren in alle mogelijke overgangstinten tussen zwart, bruin en geel (pag. 80 en 57). Wij vroegen ons af, wat de oorzaak van dit kleuronderscheid kon zijn.

a. De overgang van zwart in geel vloksel, die Zsigmondy reeds bij het drogen van uitgewassen vloksel constateerde⁵⁹⁾, blijkt veelvuldig voor te komen. Hij is oorzaak van het op den duur bruin aanlopen van de meeste oorspronkelijk zwarte goudvloksels (pag. 58). Het valt op, dat deze bruinkleuring vooral sterk aan den dag treedt bij aanwezigheid van dezelfde elektrolyten, die ook in staat zijn solvergroving teweeg te brengen: HAuCl₄, HCl, HBr, HJ, KJ. In tegenwoordigheid van KCl en HNO₃ vertonen de vloksels meestal slechts een aantal kleine, geelachtige plekken. Nog minder verkleurend werkt de aanwezigheid van H₂SO₄, azijnzuur, NH₄OH en N₂H₄.H₂O, terwijl meestal geen bruine tint optreedt in tegenwoordigheid van uitsluitend KOH. Het in de koude gitzwarte KOH-vloksel van de fijndisperse fractie der KOH-solen kan dikwijls jarenlang onveranderd blijven. De in geleidingsvermogen-water verstoven, instabiele, violette solen leverden weer een veel bruiner vloksel dan die in KOH-milieu.

Bij al de hier genoemde experimenten wordt het ontstaan van bruin vloksel

59) Zsigmondy: „Kolloidchemie“ (1927) II, 32.

sterk bevorderd door enige uren te verhitten op 95° C. Bij KOH-vloksels treedt in dat geval hoogstens oppervlakkige plaatselijke geelkleuring op.

Lit het voorafgaande volgt een algemene tendens van het zwarte vloksel om zich in geel om te zetten. Omgekeerd hebben wij geen enkele maal een terugvorming van zwart uit geel vloksel kunnen constateren. Ook de temperatuursinvloed en de irreversibiliteit van de omzetting herinneren dus aan de solvergroving. Alles tezamen genomen scheen dit op een nauwer verband tussen het geel aanlopen van zwart vloksel en het vergrotingsproces te wijzen.

b. Microscopisch valt er echter weinig onderscheid tussen de twee vlokseltypen te bespeuren; in beide gevallen ziet men volkomen ordeloze agglomeraten, waarvan het kleursverschil geheel op de achtergrond treedt. Plaatselijk vertoont ook het zwarte vloksel dikwijls lichtere plekken.

c. Röntgen-analytisch konden wij evenmin een verschil in afmeting der primaire deeltjes aantonen, welke in beide vloksel $\sim 12,5 \mu$ groot bleken (pag. 53).

Omtrent de veronderstelde samenhang tussen de omzetting van zwart in geel vloksel en het vergrotingsverschijnsel kregen wij dus geen nadere aanwijzing, terwijl dit onderzoek evenmin andere gegevens over de aard van de solvergroving opleverde.

VII. BESTAAT DE VERGROVING OOK BIJ ANDERE SOLEN?

A. Chemisch bereide goudsolen
bleken dikwijls het vergrotingsverschijnsel in meer of minder sterke mate te vertonen.

Meestal kan men deze instabiliteit bij langer bewaren direct aan het veranderde uiterlijk waarnemen. Een zuur goudsol met deeltjes $< 20 \mu$, dat met hydrazine uit HAuCl_4 op een fosforkiemsol gegroeid was, vertoonde na 2 maanden staan een belangrijke hoeveelheid geel sediment, die zich door omschudden gelijkmatig over de vloeistof liet verdelen. Een ander met H_2O_2 op een fosforkiemsol bereid fijndispers sol was binnen 2 maanden volledig vergrofd met een zeer lichtrose getinte bovenstaande vloeistof.

Wij noemen verder de waarnemingen van Krom en Gribnau bij een neutraal goudsol, dat uit een kiemsol met HAuCl_4 en $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ tot 48μ gegroeid was. Na kortere en langere tijd bezinken, verrichtten zij tellingen onder het ultramicroscop en constateerden hierbij een 25 % achteruitgang van het deeltjesaantal in 11 dagen^{59a)}. Dit betekent solvergroving, hoewel het niet uitgemaakt werd of het daarbij bleef. De eindtoestand zou hier ook het geheel of gedeeltelijk gevlokte sol kunnen zijn.

Uit de aangehaalde voorbeelden blijkt voldoende, dat de vergroving niet een gevolg is van de bereiding

^{59a)} Particuliere gegevens van Krom.

door verstuiven, doch algemeen bij goudsolen voorkomt.

Onder de verouderingsverschijnselen, die op den duur vele der onbeschermde goudsolen te gronde richten, neemt het vergroevingsproces, zo niet de enige, dan toch een zeer voorname plaats in.

B. Andere, geen goud bevattende solen.

Om een nadere aanwijzing te krijgen over de vraag, of andere solen het vergroevingsverschijnsel in dezelfde mate vertonen als de goudsolen, zal men in het algemeen verplicht zijn op verschillende tijden na afloop van de bereiding:

1. deeltjestelling onder het ultramicroscop te verrichten;
2. bij zorgvuldig afgecentrifugeerde solen de hoeveelheid van het sediment te meten, dat zich door omschudden gelijkmatig verdelen laat.

Ontstaande en toenemende hoeveelheden bezinksel zijn alleen duidelijk waar te nemen, als sediment en sol van kleur verschillen zoals bij goudsolen. Een dergelijk kleuronderscheid is het eerst te verwachten bij de andere edelmetaal-solen, waar het bezinksel de kleur van het fijnverdeelde metaalpoeder kan hebben. Onderzoekingen buiten die aan het goudsol werden echter door ons niet uitgevoerd.

VIII. THEORETISCHE BESCHOUWINGEN.

A. Het mechanisme van de vergroeving.

a. De voornaamste vraag is hier: vergroeven de gouddeeltjes zich tengevolge van rekristallisatie of ten gevolge van aaneenlegging?

Bij vergelijking der deeltjesgrootten, bepaald uit de valsnelheid en uit de röntgenopnamen, blijken de afmetingen in het eerste geval 7 tot 10 maal groter (pag. 52). Hieruit kan slechts een sponsachtige bouw der vergroefde deeltjes volgen, zodat het vergroevingsverschijnsel in hoofdzaak op onderlinge aaneenlegging der deeltjes moet berusten, precies als bij een vlokingsproces, dat hier evenwel halverwege tot staan komt bij het stabiele, grofdisperse sol.

Tegelijkertijd moet echter ook een geringe rekristallisatie (vergroeving van de eerste soort ⁶⁰⁾ plaatsvinden, omdat de röntgenografisch vastgestelde deeltjesgrootte na het optreden van het verschijnsel verdubbeld is. Dit zal waarschijnlijk toe te schrijven zijn aan het oppervlakkig aaneengroeien van dat deel der amicronen, hetwelk bij de aaneenlegging toevallig met de kristalroosters in een gunstige corresponderende positie tegen elkaar komt te liggen. Wij zouden hier dus te maken hebben met een rekristallisatie louter tengevolge van aanraking, omdat het milieu practisch niet oplossend op de goudkernen werkt.

Hiermee is tevens verklaard, waarom deze vorm van rekristalli-

60) Verwey, diss. Utrecht 1934, 41.

satie, die ook bij de gewone vlokking sinds kort bekend is ⁶¹), zeer spoedig na de aaneenlegging ophoudt: vloksels van amicronische goudsolen vergroven in de eerste minuut tot 2 à 3 maal de aanvankelijke deeltjesgrootte, doch daarna practisch niet meer.

De röntgenopnamen bewijzen verder, dat de vergrofte deeltjes bij de onderzochte HCl-solen onveranderlijk uit goud bestaan. Hoogstwaarschijnlijk zal dit eveneens bij de HBr-solen, doch ook bij de jodiumhoudende solen het geval zijn, omdat het vergrotingsverschijnsel hier volkomen hetzelfde uiterlijke aspect vertoont als bij de HCl-solen.

b. Als de vergroving eigenlijk een vlokkingproces is, zal nog verklaard moeten worden, waarom het halverwege tot stilstand komt. Anders geformuleerd: waaraan ontleent het vergrofte sol zijn dikwijls jarenlange stabiliteit?

In dit verband herinneren wij aan een tweetal onderzoeken over de langzame coagulatie: van Kruyt en Van Arkel over de afnemende vlokkingssnelheid bij seleensolen ⁶²) en Kruyt en De Haan over toenemende kataforese-snelheid bij seleen- en AgJ-solen ⁶³), welke beide tenslotte hun volledige verklaring hebben gevonden in de theorie van Kruyt over de pleksgewijze ontlading der deeltjes bij de inzet van de langzame vlokking ⁶⁴).

Wij menen, dat dezelfde theorie van toepassing is op de vergroving der goudsolen, immers ook hier neemt de vlokkingssnelheid af, om in het vergrofte sol tot nul te naderen. De gang van zaken zou dan a.v. zijn: bepaalde electrolyt-concentraties veroorzaken op een of andere wijze de pleksgewijze ontlading. De deeltjes hechten zich met de onbeschutte plaatsen aan elkaar, waardoor op den duur de buitenzij der grofdisperse ultramicronen met voldoende beschermde oppervlakken afgedekt is. De langzame vlokking houdt op en een stabiel vergroft sol is ontstaan.

Deze theorie geeft afdoende rekenschap van de sterke overeenkomst tussen vergroving en vlokking, in het bijzonder van de volgende feiten:

1. dat het traject van de vergroving steeds ligt tussen de gebieden van snelle coagulatie en maximale solstabiliteit (pag. 77);
2. dat het vergrofsel nog de gewone soleigenschappen vertoont (pag. 36);

61) Haley, Söllner en Terrey: *Trans. Far. Soc.* **32**, 1310 (1936).

62) Kruyt en Van Arkel: *Rec. trav. chim.* **39**, 656 (1920) en **40**, 169 (1921).

63) Kruyt en De Haan: *Kolloid. Z.* **51**, 661 (1930).

64) Kruyt: *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **32**, 857 (1929).

3. dat de stabiliteit van het vergroefde sol iets toegenomen is ten opzichte van die van het uitgangssol (pag. 81) ⁶⁵).

Enige twijfel over de juistheid van voorafgaande beschouwingswijze zal desondanks oprijzen, als men bedenkt, dat de langzame coagulatie zich bij de vergroving blijkt te kunnen afspelen over het verrassend lange traject van 5 $m\mu$ (gemiddelde deeltjesgrootte der gecentrifugeerde verstuivings-solen volgens de röntgenmetingen) tot 250 à 500 $m\mu$ (de nog juist microscopisch waarneembare vergroefde deeltjes, pag. 33). Op welke wijze moet de pleks-gewijze ontlading en de aaneenkitting plaats vinden, om de verdere groei na het bereiken van een bijna 100 \times zo grote lineaire afmeting onmogelijk te maken?

Het is duidelijk, dat de oorspronkelijke schematische voorstelling van Kruyt hier aanvulling behoeft.

Bolvormige, slechts op het ene „halfmond” opgeladen, evengrote deeltjes zijn reeds vrijwel volledig afgeschermd, zodra zij in de pakketjes van 7 à 8 samengekit zitten. Daarentegen schijnt de aangroei onbeperkt te kunnen doorgaan, zodra er diametraal gelegen, ontladen zones op de amicronen voorkomen. Juist dit geval mogen wij niet verwaarlozen, omdat bij kristallijne stoffen zeer wel een voorkeur kan bestaan tot ontlading van òf de ribben, òf de vlakken (pag. 91).

Richten wij onze aandacht verder op de gevormde polyonen. Uit het feit, dat een vergroving pas tot staan komt, als de bovenstaande vloeistof lichtroze tot kleurloos is, dus vrijwel het gehele sol gesedimenteerd moet zijn, volgt dat de ultramicronen beneden 30 $m\mu$ nog niet tegen verder coaguleren beschermd zijn ⁶⁶). De stabiliteitsverhoging blijkt merkwaardigerwijze pas voldoende te worden, nadat de gouddeeltjes méér dan 6 maal de oorspronkelijke afmeting gekregen hebben, d.w.z. uit enige honderdtallen primaire bouwstenen samengesteld zijn.

Wij nemen nu aan, dat bij de grotere polyonen tengevolge van hun grillig gevormd oppervlak een onvoldoende aantal ontladen plekken met elkaar correspondeert, om blijvende kitting te veroorzaken. Gesteld, dat een paar botsende deeltjes elkaar toevallig met 2 ontladen zones aanraakt, dan kunnen hierbij vele andere onbeschermd stroken tegenover geladen plaatsen komen te liggen, waardoor de verkleving onvoldoende is en de polyonen weer uiteengaan. Alleen een toenemende onregelmatigheid van het deeltjesoppervlak (b.v. ontstaan door onderlinge aaneenhechting der ultramicronen van 10—30 $m\mu$), kan o.i. een relatief verminderde kleefkracht bij sterk groeiende afmetingen veroorzaken.

65) Bij een onderzoek over de eventuele toeneming van de kataforese-snelheid, zal er rekening gehouden moeten worden met de bezinkings-snelheid, die voor de verschillende ultramicronen uiteenloopt!

66) Volgens Zsigmondy-Thiessen: „Das kolloide Gold”, 118, wordt het bezinken der goudsolen pas merkbaar bij deeltjesgrootten boven 30 $m\mu$.

B. Het chemisme van de vergroving.

In het voorafgaande hebben wij ons onthouden van enige speculatie omtrent de chemische samenstelling van de dubbellaag der gouddeeltjes, omdat het verloop van het vergrotingsproces tot op zekere hoogte los hiervan staat. Het is echter van belang te onderzoeken, in hoeverre de omstandigheden, waaronder solvergroving plaats vindt, ook enig licht kunnen werpen op de scheikundige samenstelling van de dubbellaag der gouddeeltjes.

a. Als uitgangspunt kiezen wij daartoe de *kleurregeneratie*, een verschijnsel dat tijdens en na de verstuiwing van practisch alle onderzochte goudsolen optrad, en dikwijls nog voortduurde ondanks de inzet van de vergroving (pag. 57). Voor een juist begrip van het volgende is het noodzakelijk, dat wij ons een heldere voorstelling maken over de chemische achtergrond van deze kleursverbetering, die immers alleen *toenemende peptisatie* betekenen kan.

Omtrent de opbouw van de dubbellaag bij de basische verstuiwingsolen bestaat weinig twijfel. Hier kan de aanwezige electrolyt (bv. KOH) niet zonder meer op het goudoppervlak inwerken, zoals het aan de anode gevormde chloor bij de HCl- of KCl-houdende solen. Wij zijn verplicht aan te nemen, dat het *fijnverdeelde goud in de omgeving van de boog op een of andere wijze oppervlakkig geoxydeerd wordt*. Met de aldus gevormde goudoxyden of -hydroxyden kan de verdunde loog dan verder reageren onder vorming van een dissociërende dubbellaag van auriet of auraat (bv. KAuO of KAuO_2). Dit is het enig aannemelijke schema, dat peptisatie en kleurregeneratie der basische goudsolen kan verantwoorden.

Wat verder de solen in de halogeenvaterstof-zuren en in KJ betreft, hier bestaan 2 mogelijkheden: niet alleen kunnen deze electrolyten alle reageren met de hier evengoed ontstane goudoxyden (hydroxyden) doch het electrolytisch gevormde halogeenvaterstof kan ook inwerken op de ongeoxydeerde gedeelten van het goudoppervlak. Op beide manieren zal het halogenide ontstaan, dat doorreageert onder vorming van de een of andere complexe verbinding (bv. HAuCl_4 of HAuCl_3OH).

Beschouwen wij tenslotte de verstuiwing in neutrale chloriden en bromiden. Uit de anorganische chemie is de inwerking bekend

van NaCl- en KCl-oplossingen op aurihydroxyde bij kookhitte ⁶⁷). Vandaar dat ook bij de chloride- of bromide-houdende solen een omzetting van de oxyd-plekken der deeltjes denkbaar is, hoewel deze uiteraard minder vlot verlopen zal dan de aantasting van het zuivere goudoppervlak door het anodisch vrijgekomen halogeen.

Hiermee is voor alle gevallen van het regeneratie-verschijnsel der verstuivingsolen de meest waarschijnlijke chemische achtergrond aangegeven.

b. Wenden wij ons nu tot het gewichtige feit, dat slechts zeer bepaalde electrolyten in staat zijn het vergroavingsverschijnsel op te wekken, en wel uitsluitend halogeenhoudende verbindingen (pag. 78). Deze electrolyten vallen dus niet samen met alle voor de goudsolen geschikte peptisatoren ⁶⁸): immers stabiele solen laten zich evengoed in sterke basen bereiden, welke geen vergroving kunnen teweegbrengen.

Verder merkten wij op, dat de vergroevende electrolyten zich in twee groepen lieten verdelen:

1. de J-houdende, waarbij de werking afhankelijk is van het milieu, en
2. de Cl-houdende (waarmee waarschijnlijk ook de Br-houdende overeenstemmen), welke voornamelijk in zure omgeving hun invloed uitoefenen.

1. Beschouwen wij de eerste nader. Eirich en Pauli veronderstelden dat de instabiliteit van goudsolen bij aanwezigheid van KJ te wijten is aan de reducerende werking van het J-ion op de complexe aurichloorverbindingen in de dubbellaag ⁶⁹). Daar deze verklaring niet opgaat voor het geval, dat direct in KJ verstoven wordt, kiezen wij een uitgangspunt, dat gelijkelijk voor alle proefomstandigheden gelden kan. Wij schrijven de versnelde vergroving van J-houdende solen toe aan de dissociatie van de goud-jodiumcomplexen, waaruit de dubbellaag steeds opgebouwd moet zijn. Het is n.l. uit de anorg. scheikunde bekend, dat de driewaardige goud-jodiumverbindingen (AuJ_3 , $KAuJ_4$) bij gebrek aan overmaat vrij J_2 snel uiteenvallen in de éénwaardige (bv. $AuJ_3 \rightarrow AuJ + J_2$ ⁷⁰); terwijl

67) Mellor: „Inorg. and Theor. Chemistry” III (Londen 1923), 582; Abegg: „Handb. der Anorg. Chemie” II 1 (Leipzig 1908), 820.

68) Beans, Eastlack: Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2667 (1915).

69) Eirich, Pauli: Kolloidchem. Beih. 30, 161 (1930).

deze laatste — bij afwezigheid van voldoende J_2 — verder dissociëren tot metallisch goud en jodium (bv. $2AuJ \rightarrow 2Au + J_2$ ⁷⁰).

Hoe ook de dubbellaag van een goudsol oorspronkelijk opgebouwd mag zijn, steeds zullen er J-verbindingen gevormd worden, die bij gemis aan voldoende J_2 en ongeacht de goud-valentie geleidelijk uiteenvallen, zodat het sol zijn stabiliteit verliest en langzame coagulatie intreedt.

Tijdens het vergrotingsproces moet er dus jodium ontstaan, hetgeen ons dan ook opgevallen is in de vorm van een groengrijze aantasting van het bladtin, als hiermee solen afgedekt zijn, die joodionen bevatten (pag. 78). Hiermee is een uitleg van de vergroving tengevolge van aanwezige jodiumverbindingen gegeven, die onafhankelijk is van de waardigheid van het goudcomplex in de dubbellaag.

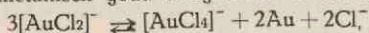
2. Wij zullen nu trachten een overeenkomstige verklaringwijze toe te passen op de solen, waarin Cl- of Br-houdende ionen voorkomen. Het is bekend, dat de driewaardige goudchlor- en goudbroom-verbindingen stabielere zijn dan de eenwaardige, in tegenstelling met bovenbesproken goudjodiumcomplexen. De karakteristieke eigenschap van deze a u r o chlor- (en broom-) verbindingen is, dat zij in aanraking met water op den duur niet houdbaar zijn en alle meer of minder snel overgaan in de a u r i verbindingen, onder afscheiding van metallisch goud (bv. $3AuCl \rightarrow AuCl_3 + 2Au$ ⁷¹). Deze z.g. d i s m u t a t i e schijnt ons aangewezen, om de bestudeerde verschijnselen bij de halogeenhoudende goudsolen onder één centraal gezichtspunt te verenigen. Hierdoor kan nl. de vergroving algemeen teruggebracht worden tot een ont-

70) Abegg: „Handb. der anorg. Chem.” II 1, 787 e.v.;

Mellor: „Inorg. and Theor. Chem.” II, 608 e.v.;

Remy: „Lehrbuch der anorg. Chemie” II (Leipzig 1932), 307 e.v.

71) Zie Abegg II 1, 788; Mellor II, 588 e.v.; Remy II, 307 e.v. Verder meent Grube: Z. Electrochem. 35, 703 (1929), een evenwicht tussen auro- en auricomplexionen en metallisch goud aangetoond te hebben:

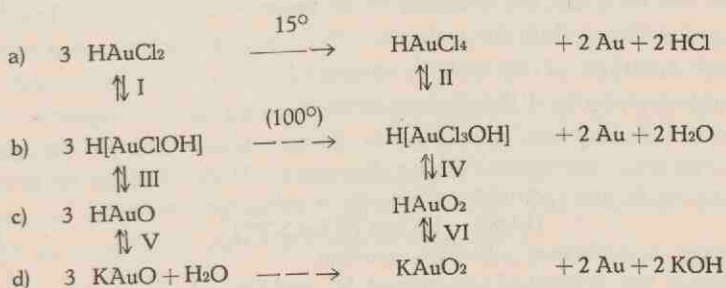


dat zich bij $60^\circ C$ en HCl-concentraties 0,2—1 n instelt. Wij kunnen echter uit zijn metingen geen ocnclusies trekken, omdat de berekende evenwichts-„constante” in de verschillende proeven tot 2 machten van 10 uiteenloopt. Zelfs ingeval zich hier werkelijk genoemd evenwicht instelde, zou dit bij onze $100 \times$ kleinere HCl-concentraties dermate door hydrolytische splitsingen overwoekerd worden, dat hierop geen schatting van de verhouding der aanwezige hoeveelheden één- en driewaardig goud te baseren zou zijn.

ledingsproces van de complexe auro-ionen uit het binnenbekleedsel van de dubbellaag, waarvan de dissociatie der joodverbindingen en de dismutatie der chloor- en broomcomplexen twee uiteenlopende aspecten zijn. Voor het laatste geval wordt dan tevens stilzwijgend verondersteld, dat de ontstane auri-verbindingen niet in staat zijn de gouddeeltjes voldoende te peptiseren. Er bestaat echter niet het minste bezwaar de peptisatie der goudsolen steeds aan auro-complexen toe te schrijven; integendeel eenwaardige verbindingen zullen door hun grotere verwantschap met het metallische goud zich gemakkelijker aan het kristalrooster kunnen hechten dan driewaardige ⁷²⁾).

Het is jammer, dat in de anorganische literatuur geen vergelijkende proeven over de dismuteersnelheid der verschillende goudverbindingen in zwak zure, neutrale en zwak basische omgeving voorkomen. Dientengevolge is niet na te gaan of enig parallelisme met de vergroving bestaat, welke bij de Cl- en Br-houdende solen overwegend in zuur milieu, en bij de solen in zuivere base niet plaatsvindt.

Een nadere uitwerking van onze dismutatie-hypothese is mogelijk door aan te nemen, dat de in zwak zuur voorkomende AuCl_2^- -ionen zich veel gemakkelijker omzetten dan de $[\text{AuClOH}]^-$ en AuO^- -ionen, die in neutrale, resp. zwak basische omgeving aanwezig zijn. Speciaal in de dubbellaag komt dit tot uiting, doordat eerstgenoemde complexen geheel of gedeeltelijk (pag. 91) overgaan in AuCl_4^- en Au, terwijl AuClOH^- en AuO^- in geadsorbeerde toestand praktisch niet dismuteren. De hieruit voortvloeiende verklaringsmogelijkheden blijken het duidelijkst aan de hand van het volgende schema:



72) Pauli e.a.: Kolloid Z. 58, 33 (1930); 72, 26 (1935) besloten op grond van weinig overtuigend bewijsmateriaal eveneens tot het voorkomen van auro-complexen in de dubbellaag, welke zij echter alléén na het vrijkomen in de intermicellaire vloeistof tot dismutatie in staat achtten.

Men vindt hier bijeen de dismutaties a in zuur, b in bijna neutraal en d in basisch milieu, waarvan de eerste dus verreweg het snelst verloopt. Over een dergelijke omzetting bij de in water onoplosbare hydroxyden (c) is niets bekend. I—VI zijn de vlot zich instellende evenwichten bij hydrolyse en bij toevoeging van HCl of KOH.

Nu is volgens Kohlrausch HAuCl_4 beneden de 10 mmol/l zeer sterk gehydrolyseerd⁷³⁾, waardoor maximaal een HCl-concentratie ontstaan kan gelijk aan die van het goudchloride:



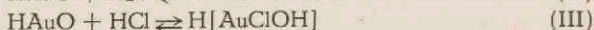
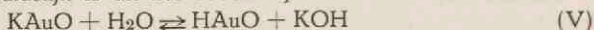
Zoutzuur-hoeveelheden van 1 m mol/l en lager, zullen dit evenwicht dan betrekkelijk weinig naar links terugdringen, zodat deze hydrolyse reeds in verdund zure omgeving plaats vindt.

Ongetwijfeld bestaat een dergelijk evenwicht eveneens bij het hypothetische HAuCl_2 en $\text{H}[\text{AuClOH}]$ in de dubbellaag:



Ook hier reageert het tijdens de regeneratie (peptisatie) gevormde hydroxy-complex pas met HCl-concentraties boven 1 m mol/l terug tot HAuCl_2 , dat snel dismuteert volgens a. Dientengevolge treedt vanaf HCl 2 m mol/l opvallend sterke vergroving op, terwijl dit verschijnsel in verdund zuur tot matig basisch milieu door de traag verloopende reacties b en d praktisch niet merkbaar is. Vandaar ook dat het proces uitblijft bij de verstuivingsolen in KCl en KOH.

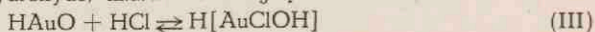
Nog verschillende andere experimentele bijzonderheden zijn aan de hand van de voorafgaande theorie te verklaren. Zo is bv. de vergroevende invloed van een bepaalde electrolyt globaal genomen onafhankelijk van de voorgeschiedenis van het sol (direct verstuiven in de electrolyt of achteraf toevoegen; pag. 76 e.v.), een feit, dat direct duidelijk is uit het bovenbesproken evenwicht I en uit



C. Verklaringsmoeilijkheden.

1. In verband met de eenheid in de gegeven theoretische beschouwingen is het weinig bevredigend, dat het optreden van vergroving bij het reinigen of het sterk concentreren van HCl-solen niet met behulp van een snel dismuterende verbinding uit te leggen is.

Bij de reiniging zou men desnoods kunnen denken aan een doorgaande hydrolyse (HCl-verwijdering) van het dissociërende $\text{H}[\text{AuClOH}]$ tot het praktisch ongeïoniseerde aurohydroxyde; m.a.w. de teruglopende reactie:



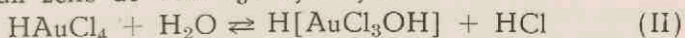
waardoor de dubbellaag geleidelijk verdwijnt.

In geval van verregaand concentreren bij gelijkblijvend intermicellair milieu is de vergroving slechts aan een ontoereikende stabiliteit voor deze hoge solconcentratie toe te schrijven.

73) Abegg II 1, 813.

74) Het bestaan van een dergelijk evenwicht is door Pauli, Russer en Brunner: Kolloid Z. 72, 29. (1935) bij een HCl-verstuivingszol aangetoond.

2. Een ernstig bezwaar is verder: het bijzonder gedrag van het AuCl_4 -ion dat evenals het Cl -ion voornamelijk in zuur milieu vergroving veroorzaakt. Vergeleken met HCl werkt HAuCl_4 echter in alle opzichten krachtiger: bij de zure verstuivingsolen liggen de gebieden van maximale stabiliteit en van vergroving bij een ~ 10 maal lagere concentratie (grafisch overzicht bij pag. 76). Daarom kan zelfs de volledige hydrolyse:



waardoor de HCl -concentratie hoogstens gelijk kan worden aan die van het oorspronkelijke complexe zuur, nooit een sterker vergroven-de invloed verklaren.

Omdat de hydrolyse van HAuCl_4 vaststaat (pag. 90), zou allereerst aan een bijzondere invloed van het $[\text{AuCl}_3\text{OH}]$ -ion gedacht moeten worden⁷⁵⁾. Doch hierbij is weer de dismutatie-hypothese niet van toepassing.

3. Een andere vraag is, in hoeverre de vroegere theorie van de pleksgewijze ontlading met de chemische achtergrond in verband kan worden gebracht. Dit schijnt mogelijk door de volgende onderstelling: de ontleding (dismutatie of dissociatie) der goudcomplexen verloopt op de ribben en op de zijvlakken der deeltjes met zeer verschillende snelheid, waardoor de dubbellaag overwegend bij één van beide te gronde gaat. Zo zou bv. het uiteenvallen langs de randen vlugger kunnen plaats vinden, omdat hier de omstandigheden het meest gelijken op die in het vloeistofmidden, waar de AuCl_2 - of AuJ_2 -ionen zich snel omzetten.

In deze richting ligt o.i. ook de enige oplossing voor het probleem, waarom de vergroving zich niet voortzet tot de uiteindelijke vorming van geel vlokkel, terwijl toch de intermicellaire electrolyt-concentratie ondertussen niet noemenswaard verandert. Alleen doordat op bepaalde plekken van het deeltjesoppervlak de ontleding der complexe verbindingen bijzonder sterk vertraagd is, blijft volledige samenkitting achterwege en handhaaft zich het stabiele vergrofsel.

75) Misschien ligt een aanwijzing in de onderzoeken van Pauli, Russer, Brunner: *Kolloid Z.* 72, 30 (1935), welke erop wijzen, dat een hydroxycomplex veel sterker aan goudvloksels geadsorbeerd wordt dan HAuCl_4 .

DERDE DEEL:
HET KETENEFFECT.

I. VOORPROEVEN.

A. De storingen bij geleidingsvermogen-metingen.

Onder keteneffect is te verstaan een storing, optredend tijdens geleidingsvermogen-bepalingen van vele goudsolen en bestaande uit een onregelmatige, opvallend grote weerstandsvermindering gedurende de tijd dat de meetcel onder wisselstroom staat.

Nadere bijzonderheden blijken duidelijk uit het volgende overzicht:

Tabel I: Weerstandsmetingen aan een heterodispers sol 28C.

meting	tijd	weerstand	bijzonderheden
I	vóór verstuiven	142 Ω	verdund HCl 0,58 m mol/l ruw sol
II	na „	231	
a	1 dag later	250	gedecanteerd sol ($K = 139.10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) vanaf a blijvende stroomdoorgang id. „ „ „ „ „ na meting stroom afgezet
b	15 min. na a	245	
	20 id.	187	
c	30 „	102	
g	32 „	200	
h	35 „	75	
	40 „	53	
	50 „	43	
d	3 uur na a	24,2	
e	2 dagen na a	18,5	
f	3 dagen na a	17,9	vanaf f blijvende stroomdoorgang id. „ weerstand springt heen en weer over tussenliggende waarden
g'	1.15 uur na f	241	
	1.45 id.	241	
h'	1.46 „	17,3	
	5.— „	240 15,0 enz.	
j	3 weken na a	9,2	

Wij zien uit het voorbeeld van sol 28 C, hoe tijdens de stroomdoorgang de oorspronkelijke weerstand (a) begint te dalen, eerst langzaam (b), daarna sneller (c). Als men de stroom onderbreekt (d), blijft de afname meestal nog enige tijd aanhouden (e), doch schijnt op den duur tot staan te komen (f). Men kan echter ook het proces onder stroominvloed voortzetten tot minder dan 1/25 van de beginweerstand toe (j). Veelal bereikt men van te voren een gebied, waar de weerstand onverwacht naar een hogere waarde terugspringt (g), om opnieuw langzaam of sprongsgewijs te dalen (h).

Bij beschouwing van de solen 28 D en 17 C met een andere voor geschiedenis merkt men overeenkomstige verschijnselen op, die met dezelfde letters gemarkeerd zijn als boven (ev. voorzien van een '-teken; Tabel II en III).

Tabel II: Weerstandsmetingen aan een fijndispers sol 28D.

meting	tijd	weerstand	bijzonderheden
I	vóór verstuiiven	142Ω	verdund HCl 0,58 m mol/l ruw sol
II	na „	231	
a	1 maand later	207	na 1½ uur centrifug. ($K=169.10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) vanaf a blijvende stroom, zonder shunt na meting stroom afgezet
b	30 min. na a	203	
c, d	45 id.	139	
e	2 uur na a	107	
f	1 dag na a	68	id.
f'	30 min. na f	68	id.
a2	1.15 uur na f	206	cel geleegd; gevuld met zelfde sol f'
a2'	4.— id.	206	vanaf a2' stroom: 1 accu; shunt 20 Ω id. ; id. ; zonder shunt " ; 2 accu's, id. " ; id. ; „
p	4.45 „	206	
q	5.30 „	205	
r	5.50 „	186	
	6.— „	178	
e2	6.10 „	176	stroom alleen gedurende meting
a3	6.30 „	206	cel geleegd; gevuld met eerste sol a
a3'	2 dagen na a	206	vanaf a3' blijvende stroom, zonder shunt id.
b3	5 min. na a3'	204	
e3	30 id.	148 enz.	

Tabel III: Weerstandsmetingen aan gereinigd sol 17C.

meting	tijd	weerstand	bijzonderheden
I	vóór verstuiven	128Ω	verdund HCl 0.64 m mol/l ruw sol
II	na ..	~ 300	
a	1 week later	2080	na 7 uur electrodiol. ($K=16,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
a'	5 min. na a	2090	vanaf hier blijvende stroom, shunt 100 Ω na meting stroom afgezet
p	10 id.	2070	
	15 ..	2080	
			stroom alleen gedurende meting
a ₂	25 ..	2090	vanaf hier blijvende stroom zonder shunt na meting stroom afgezet
c, d	35 ..	1000	
f	1.20 uur na a	1000	vanaf hier blijvende stroom, zonder shunt
c	1.25 id.	810	

Het is duidelijk dat geleidingsvermogen-bepalingen bij solen, die zich aldus gedragen, als meting zonder betekenis zijn. Wil men bruikbare uitkomsten verkrijgen, dan zal — liefst met behulp van een verklaring — naar middelen gezocht moeten worden, waardoor dergelijke instabiliteitsverschijnselen achterwege blijven.

Vooraf de bijna momentane terugval van de weerstand (Tabel I: g en h; g' en h') wekt de indruk alsof er in goudsolen gebieden voorkomen van een groter geleidingsvermogen, die plotseling verdwijnen, of wel zich als een stroming door de cel heen verplaatsen. Wij schenen hier met eenzelfde storing te maken te hebben, als die waarvan Pauli en Russer terloops gewagen en welke door hen verondersteld werd, op een soort ketenvorming der kolloide deeltjes te berusten ¹⁾.

Ter nadere bestudering van het verschijnsel stelden wij ons het volgende werkprogramma voor:

1. na te gaan, of de onderstelling van een „ketenvorming“ werkelijk noodzakelijk is;
2. een nauwkeurige analyse van het effect onder het ultramicroscop;
3. uitbreiding van het onderzoek op andere solen en vergelijking met de door Muth ontdekte parelsnoervorming bij melk ²⁾;
4. opsporing van middelen ter verhinderend van de storing bij geleidingsvermogen-bepalingen.

Aangezien wij in het laatste opzicht op zeer eenvoudige wijze slaagden, behandelen wij dit vooraf.

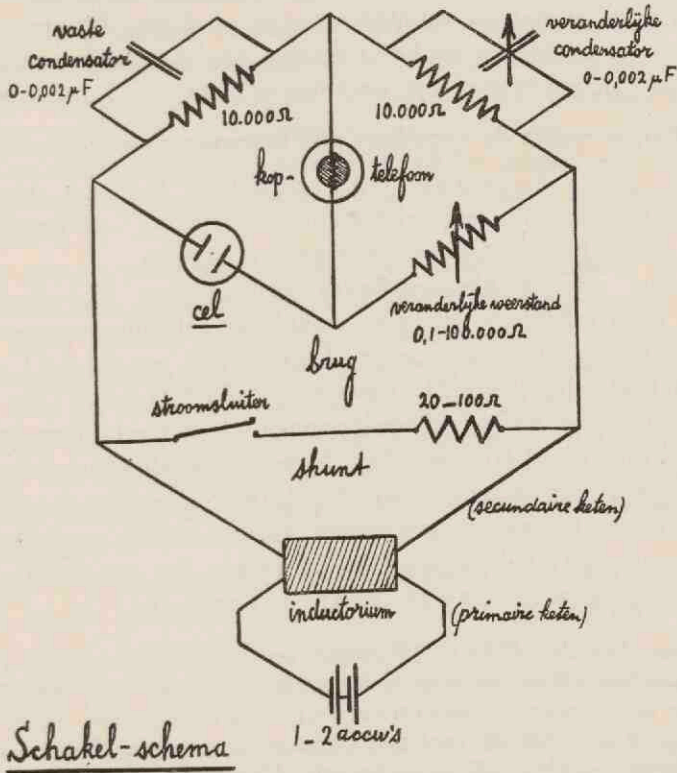
1) Pauli en Russer: Kolloid Z. 58, 25 (1932); Pauli, Russer en Brunner: Kolloid Z. 72, 27 (1934).

2) Muth: Kolloid Z. 41, 97 (1927).

B. Het tegengaan van het verschijnsel

bleek te bewerkstelligen door verzwakking van de wisselspanning, die op de geleidingsvermogen-cel stond.

Bij gebruik van een inductorium als stroombron, was het b.v. voldoende de secundaire windingen kort te sluiten door een weerstand van 100 of 20 Ω , waardoor de stroom door beide takken van de brug van Wheatstone sterk verminderd werd. Volgens berekening moest de aan de cel aangelegde wisselspanning zodoende gereduceerd zijn tot op 1/10 à 1/4000 van de oorspronkelijke waarde, naar gelang van het onderzochte sol. De gebruikte schakeling, waarmee het mogelijk was naar willekeur het effect op te wekken of te doen achterwege blijven, is aangegeven in de figuur ³⁾:



3) De brug is in de tekening slechts schematisch weergegeven; feitelijk gebruikten wij niet de oude opstelling van Wheatstone, doch de brug van Giebe, die „driedimensionaal” volgens drie onderling loodrechte assen opgesteld is, zodat de wisselstromen in de verschillende onderdelen elkaar niet kunnen beïnvloeden. (Zie Janssen: diss. Utrecht 1933, 63).

Op deze wijze werden ook de voorafgaande solen 28 D en 17 C onderzocht. Bij uitschakeling van de shunt, die het inductorium kort sloot, deden zich weer volkomen dezelfde verschijnselen a—f voor, als bij sol 28 C (vergelijk de tabellen I—III, pag. 92 e.v.). Omgekeerd bleven bij inschakeling de waarden van de weerstand (Tabel II: a_2' en Tabel III: a') practisch onveranderd (zie p), en wel des te vollediger naarmate de shuntweerstand kleiner was (Tabel II: p), d.w.z. de spanning van het inductorium lager ⁴).

Een ander middel ter vermindering van storingen bij geleidingsvermogen-bepalingen bleek het gebruik van een meetcel met grotere electrode-afstand, b.v. die van Arrhenius met verstelbare elektroden ⁵). In deze cel trad bij hetzelfde sol 28 D practisch geen geleidingsvermogensdaling op bij een plaatafstand van 12 mm., echter wel als wij de afstand verminderden tot op 2 mm. Bij onze meeste bepalingen gebruikten wij liever de gemakkelijker hanteerbare meetcel van Janssen ⁶) met een electrode-afstand van 2 tot 3 mm.

C. Feiten, welke de hypothese van ketenvorming rechtvaardigen.

a. De meetmethode was zonder fouten, want bij verwisseling van alle instrumenten uit de opstelling (cel, weerstandsbank, enz.) bleef het effect onveranderd bestaan.

Voorts werden blanco-proeven gedaan met KCl 1 mol/l $K = 150 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (d.i. het gemiddelde geleidingsvermogen der gebruikte ongedialyseerde solen, Tabel I en II, pag. 92 e.v.); alsook met dubbelgedestilleerd H_2O van $K = 1,3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, (d.w.z. ongeveer 1/10 van het geleidingsvermogen van het verstoven gedialyseerde sol, Tabel III, pag. 94). In beide gevallen bemerkten wij geen spoor van inconstantheid bij de weerstandsbepalingen. Het effect moest dus wel toegeschreven worden aan de goudsolen zelf.

b. Peptisator-desorptie tijdens de weerstandsmetingen verklaart het effect niet.

4) Soms bleef het effect uit bij normale secundaire spanning van het inductorium, gedreven door één accu in de primaire keten (Sol 28 D, bij q), maar het was dan omgekeerd kunstmatig op te wekken door de secundaire spanning op te voeren met twee accu's in de primaire keten. (Zie r).

5) Ostwald—Luther: „Physiko-Chemische Messungen“, Leipzig 1925 (IV), 509.

6) Janssen, diss. Utrecht 1933, 66. Deze cel hadden wij aan de bovenzijde voorzien van een kraan, terwijl aan de onderzijde een niet te nauwe Jena-capillair aangesmolten was, die als hevel werkte. Zo kon de cel zonder de thermostaat te verlaten geleegd, en door aanzuigen gespoeld en gevuld worden.

Gezien de vroeger geconstateerde grote veranderlijkheid van het adsorptie-evenwicht der goudsolen (pag. 31), zou men geneigd zijn, de weerstandsafname aan een gedeeltelijke afgifte der aan de deeltjes geadsorbeerde electrolyt-hoeveelheden toe te schrijven. Bij narekenen bleek deze verklaring evenwel niet houdbaar: b.v. bij sol 28 C was na afloop van de proef de weerstand gedaald tot op $1/25$ van het bedrag aan het begin van de meting (vergelijk j en a in tabel I, pag. 92); eindwaarde j is echter tevens $1/15$ van de weerstand a, die de HCl-oplossing bezat, vóórdat het goud erin verstoven werd. Dit zou dus betekenen, dat er tijdens de geleidingsvermogenbepaling $14 \times$ zoveel electrolyt vrijgekomen was, als de hoeveelheid, waarin verstoven werd.

Een dergelijke toeneming van ioniseerbare electrolyt, die tijdens de verstuiwing ontstaan en geadsorbeerd zou zijn, is door geen enkel stel chemische reacties aannemelijk te maken. De waarschijnlijk gevormde verbindingen AuCl_3 en HAuCl_4 kunnen maximaal slechts $1/3$ resp. $1/4$ van de oorspronkelijke molaire HCl-concentratie bereiken en zijn daarbij nog aanmerkelijk minder geïoniseerd. Hiermee komt duidelijk de ontoereikendheid van de desorptie-hypothese aan het licht.

Ook een experimenteel feit wees in dezelfde richting. Als wij n.l. sol 28 D met gedaalde weerstand (Tabel II: f), tijdelijk uit de cel lieten lopen en onmiddellijk daarna weer opzogen⁷⁾, sprong de weerstand eensklaps terug op de hoge beginwaarde (vergelijk f_1 , a_2 en a. Dat het oorspronkelijke sol buiten de cel ondertussen zijn weerstand niet gewijzigd had, bleek uit e_2 , a_3 en a⁸⁾). Een verklaring, waarbij plotselinge adsorptie van alle eerst geleidelijk afgestane electrolyt aangenomen worden moest, leek hier wel zeer gedwongen.

Omgekeerd maakten zowel de aanzienlijke gel.verm.-vergroting als de laatste proef, de hypothese van ketenvorming zeer waarschijnlijk. Metallische geleiding van ketens der gouddeeltjes zou de weerstand van een sol gemakkelijk op

7) De solen passeerden hierbij geen kraan en kwamen vanuit de Jena-stopflessen alleen met Jena-glas en de platina-electroden in aanraking, welke laatste ter vermijding van electrolytafgifte niet geplatineerd waren.

8) Hetzelfde verschijnsel was ruwweg te bereiken door in de cel van Arrhenius (zie pag. 96) de bovenste verstelbare elektrode in het sol even op en neer te bewegen, en weer terug te brengen op de oorspronkelijke, gemerkte afstand.

1/25 kunnen doen verminderen. Terwijl het nauwkeurig herstel van de uitgangsweerstand na de uitstroomproeven eenvoudig betekent, dat al deze ketens daarbij radicaal vernield worden.

In andere opzichten kwamen wij evenwel tot min of meer van Pauli en Russer afwijkende conclusies. Deze onderzoekers menen n.l. dat het keteneffect zich slechts voordoet bij solen van hoge concentratie of waarin grovere vlokken zweven⁹⁾. Het verschijnsel treedt echter volgens onze experimenten evengoed op bij zorgvuldig afgecentrifugeerde solen met deeltjes kleiner dan 20 μ (b.v. het 1½ uur gecentrifugeerde sol 28 D, pag. 93), solen die bij verdunning volkomen helderrood waren en geen polyonen of vlokken konden bevatten!

En de opvatting, als zou het effect alleen bij hogere solconcentraties bestaan, houdt onvoldoende rekening met het potentiaalverval als medebepalende factor. Men herinnere zich de proeven met een aangelegde hogere wisselspanning en verminderde electrode-afstand (pag. 96). In de cel van Janssen met een gemiddelde plaatafstand van 2,5 mm en de (niet gemeten) secundaire inductorium-spanning teweeggebracht door 2 accu's, deed zich het keteneffect steeds voor bij solconcentraties boven 0,07 % goud, terwijl Pauli, Russer en Brunner veel hoger geconcentreerde solen vanaf 0,25 % noemen¹⁰⁾.

II. ULTRAMICROSCOPISCHE WAARNEMING VAN HET KETENEFFECT.

A. Analogie met de parelsnoervorming.

In 1927 beschreef Muth¹¹⁾ hoe de vetbolletjes van (met water 10 × verdunde) melk, zich onder invloed van hoogfrequente wisselvelden tot parelsnoerachtige ketens aaneenleggen, welke volgens de krachtlijnen gericht zijn.

Het verschijnsel, dat wij kortweg parelsnoervorming zullen noemen, blijkt volkomen reversibel: onmiddellijk na het ophouden van de wisselspanning vallen de ketens ten gevolge van de Brownse beweging weer geleidelijk uiteen, en na verloop van korte tijd is het ordeloos dooreenbewegen van de losse vetbolletjes der verdunde melk geheel hersteld.

9) Pauli en Russer: *Kolloid Z.* 58, 25 (1932).

10) Pauli, Russer en Brunner: *Kolloid Z.* 72, 27 (1934).

11) Muth: *Kolloid Z.* 41, 97 (1927).

Dit gedrag, dat Muth ook constateerde bij kunstmatig bereide emulsies (b.v. van petroleum in water) verklaarde tot op zekere hoogte de karakteristieke eigenschappen van het keteneffect, zoals deze zich bij de geleidingsvermogen-metingen voordeden. Het scheen ons daarom mogelijk dat het keteneffect, zo al niet microscopisch, dan toch ultramicroscopisch waarneembaar zou zijn, terwijl er visueel misschien een grote overeenkomst met het verschijnsel van Muth zou blijken te bestaan.

B. Inrichting der proeven.

Wij bestudeerden het gedrag der solen met behulp van de ultramicroscopische uitrusting van Zeiss, met cardioïd-condensor en kwartskamer¹²⁾. Hierbij gebruikten wij meestal de Zeiss-objectieven A of C samen met oculair 15, die vergrotingen van 120 resp. 300 maal leverden. Een enkele maal namen wij ook een 1500-voudige vergroting, verkregen met het „Spezialobjektiv 3 mm” en het „Kompensationsokular 18”.

Voor de stroomtoevoer aan het solpraeparaat moest een bijzondere kamervatting geconstrueerd worden, veel gelijkend op die welke Blüh gebruikte voor zijn onderzoek van het verschijnsel van Cotton en Mouton¹³⁾. Om kortsluiting te vermijden was het n.l. nodig, de kamervatting en de aandrukking van het dekglas uit eboniet te vervaardigen, terwijl de messingen basisring onder tegen de ebonietvatting onmisbaar bleek¹⁴⁾.

Als elektroden gebruikten wij aanvankelijk Jena-dekglaasjes, die op de door Blüh aangegeven wijze verzilverd waren.

Nadelen van deze inrichting waren echter:

1. het tijdrovende verzilveren (ook al maakt men een voorraad van enige dekglaasjes tegelijk);
2. dat het bij stroomdoorgang uit HCl gevormde Cl_2 in de buurt van de elektroden AgCl doet neerslaan, waardoor het praeparaat bederft.

Ook het goudblad van $1\ \mu$ dikte, door de tandartsen veel gebruikt, voldeed op den duur niet als electrode-materiaal. Bezwaren hiervan zijn:

1. dat het bij de voorbehandeling (ontvetten e.d.) zeer gemakkelijk scheurt;

12) Carl Zeiss, Jena: „Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung”, Heft 7 (1911).

13) Blüh: Kolloid Z. 37, 267 (1925); Ann. Phys. (4) 78, 177 (1925).

14) De aanvankelijk gebruikte, ebonieten ondersteuningsrand voor de kamer bood bij de toelaatbare maximale dikte van 1 mm n.l. onvoldoende stevigheid. Hij boog door en brokkelde af bij het sterk aandrukken van het dekglas, wat tot breken van de kostbare kwartskamer aanleiding gaf.

2. dat het gevormde Cl_2 bij de electroden HAuCl_4 doet ontstaan, welke electrolyt sterk vlokkend werkt.

Tenslotte bevredigde als electrode-materiaal nog het beste: tot ongeveer 15 à 20 μ uitgewalst platinablad, omdat Pt door Cl_2 veel minder sterk aangegrepen bleek te worden dan Au. Wel werd hierdoor de kamerhoogte 3 maal vergroot (van 6 μ bij Blüh tot $\sim 20 \mu$ bij ons) waardoor iets meer vloeistof-stroming optrad, terwijl verder de Jena-dekglaasjes gemakkelijk braken als zij niet midden boven de electroden aangedrukt werden ¹⁵). Het vlugger verdampen van de vloeistof bij groter kamerhoogte werd echter verhinderd door het dichten van de rand met een vaseline-paraffine mengsel, dat van te voren enige malen met dubbelgedestilleerd water uitgekookt was ter verwijdering van eventuele sporen electrolyt. De electrode-afstand bedroeg bij onze proeven 0,5—2 mm; de electrode-breedte 2—5 mm.

Wisselstroom werd gebruikt van:

a. een klein Rhumkorff-inductorium (ingesteld op 500—700 Hertz). Dergelijke inductoria leveren een sterk asymmetrische potentiaal-tijdcurve ¹⁶). Proefondervindelijk heeft dit tengevolge, dat de onderzochte micellen zich eenzijdig naar de ene electrode gaan bewegen, precies alsof zij onder invloed stonden van een gelijkgerichte spanning. Beweging in tegengestelde richting vond n.l. plaats bij „com-

15) In verband met de voortdurende hoge breekkosten, zou het de bruikbaarheid van kwartscuvet en cardioid-condensator voor kolloidchemische onderzoeken belangrijk verhogen, indien de firma Zeiss trachtte het probleem van de toevoer van maximaal 5 mm. brede platinablad-electroden (alsook van bovengenoemde isolerende kamervatting) definitief op te lossen. Er bestaat wel een kwartsdekglas met 2 gaatjes, waardoorheen platinadraden geleid zouden kunnen worden, maar hiermee is het onmogelijk:

a. het praeparaat met het objectief voldoende dicht te naderen;

b. de afstand en de breedte der electroden te variëren.

Door het uitslijpen van 2 diametraal gelegen sleuven in de kwartskamerrand, of misschien beter: door het aanbrengen van 2 langwerpige openingen in het dekglas, lijkt ons zeer wel mogelijk, voldoende bewegingsvrijheid met geringe breekkans te combineren.

16) Wel moet theoretisch steeds de potentiaal in de ene richting, geïntegreerd over een periode, gelijk zijn aan die in tegengestelde richting, geïntegreerd over dezelfde periode (d.w.z. gelijke oppervlakken boven en onder de abcis in de potentiaal-tijdgrafiek). Doch de potentiaal-verdeling over een periode kan verder zeer willekeurig zijn, hoewel globaal neerkomend op een zeer hoge, kortdurende potentiaaltop in de ene richting, gevolgd door een kleine, langzaam afnemende potentiaal in tegengestelde zin.

mutteren" van de secundaire spanning.

b. het lichtnet (50 Hertz), omgetransformeerd op een wisselspanning van 3 of 10 volt;

c. een omvormer (500 Hertz).

De stromen geleverd door b en c mogen voor ons doel voldoende symmetrisch beschouwd worden.

d. Een radio-zender en versterker, in hoofdtrekken gelijk aan die, welke Janssen gebruikte bij zijn geleidingsvermogen bepalingen¹⁷⁾.

De meetbrug werd geëlimineerd en de zender werd direct verbonden met de versterker, welke voorzien was van 2 geschikte lampen en een schakeling, waardoor men naar believen 1- of 2-lampsversterking kon toepassen. Inplaats van de telefoon, die bij Janssen in de plaatstroomkring van de tweede lamp opgenomen was, moest bij ons een smoorspoelzeef volgen, bestaande uit smoorspoel en condensator. Hierdoor werd storende gelijkstroom van de laatste lamp afgezeefd en bleef uitsluitend de wisselspanning over. In de figuur (pag. 102) geeft het gedeelte links van de lijn AB de zeer eenvoudige opzet weer.

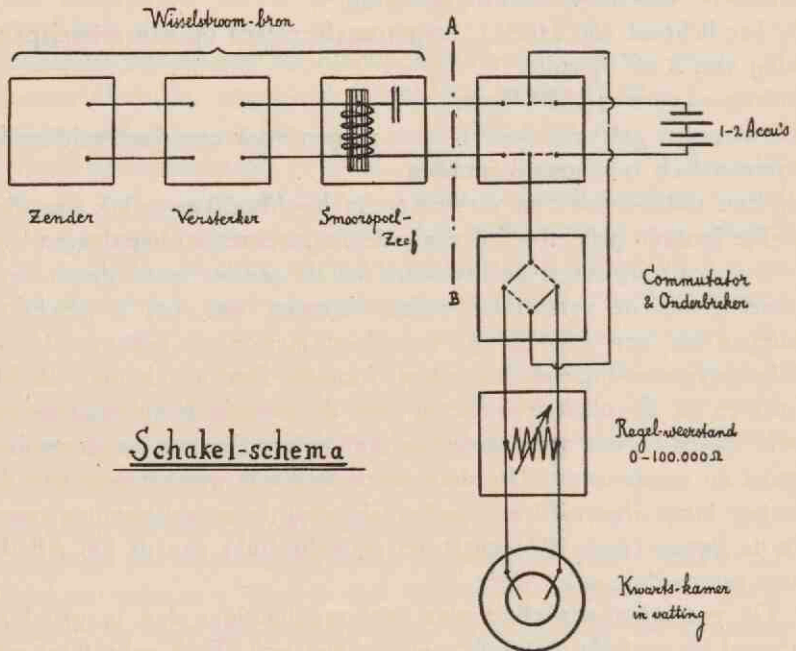
De potentiaal-verdeling was veel regelmatigere dan in geval a, hoewel bij contrôle niet volkomen symmetrisch. Toch gebruikten wij deze radiozender voor de meeste onzer proeven, omdat hij het voordeel bood, dat practisch iedere frequentie (vanaf ongeveer 20 Hertz tot hoogfrequentie toe) ermee op te wekken was, zodat de invloed van de frequentie op keteneffect en parelsnoervorming over een wijd traject nagegaan kon worden.

Wij beschouwden de wisselstroom voldoende symmetrisch, zodra de negatieve roosterspanning van de lampen zo ingesteld was, dat de eenzijdige voortbeweging van de ultramicronen naar een van de elektroden ophield en de deeltjes na het inschakelen op hun plaats bleven.

Voltage van de wisselspanning. Door inschakeling van weerstanden van 1—100.000 Ω in de shunt werd het aan de elektroden aangelegde voltage bij iedere proef geleidelijk opgevoerd van 0 tot maximaal ongeveer 250 volt.

De schakeling tussen wisselstroombron en kwartscuvet was als aangegeven in de figuur. Inplaats van de getekende zender, versterker en zeef, kon links van de lijn AB ook elk der andere genoemde stroombronnen aangesloten worden.

17) Janssen: diss. Utrecht 1933, 60, 65.



Contrôle met gelijkstroom. Voor de aanvang van iedere waarneming werd de aanwezigheid van goed contact gecontroleerd door aanleggen van de gelijkstroomspanning van 4 volt gedurende enkele seconden, waardoor de ultramicroscopen een eenzijdige beweging kregen. Doordat deze beweging bij commutatie dadelijk omkeert, is verwarring met vloeistofstromingen uitgesloten.

De verlichting vond plaats met een zelfregelende booglamp voorzien van lens, welke een evenwijdige bundel teweegbracht.

De warmte-stralen werden geëlimineerd door tussenplaatsing van een cuvet met water.

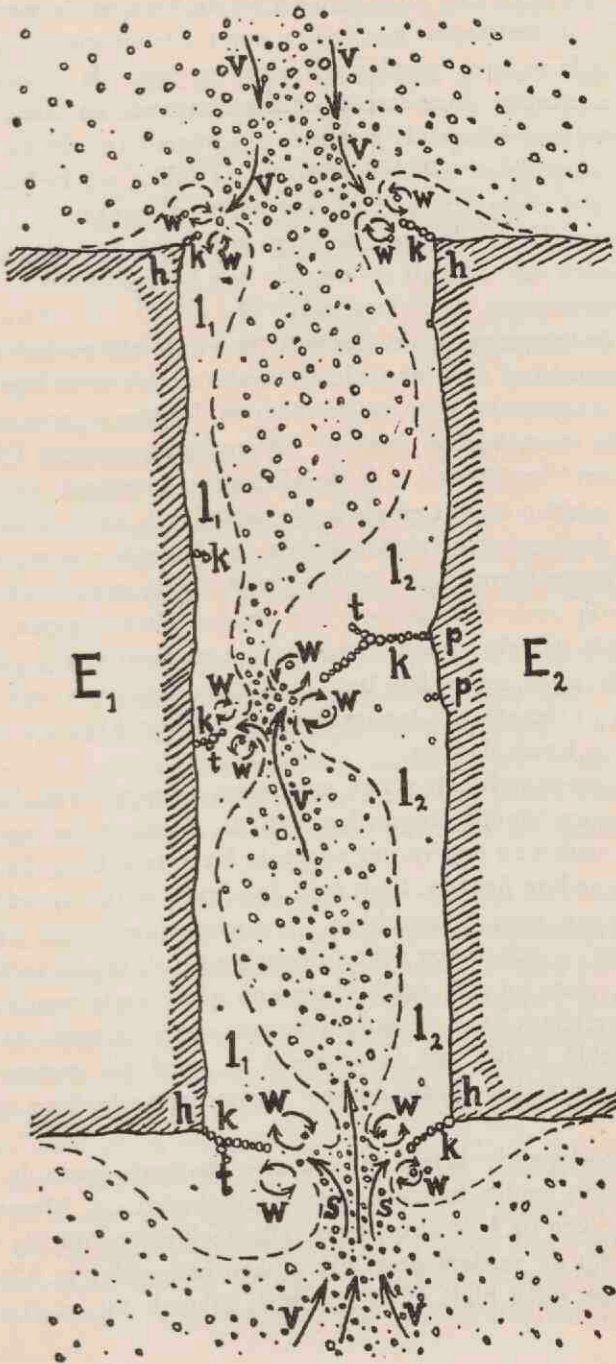
C. Beschrijving van het ultramicroscopische beeld.

a. De verschijnselen bij ultramicroscopische solen.

Wij onderscheiden hier duidelijk 2 stadia:

1. boomvormige afzetting aan de electroden,
2. brugsluiting.

1e stadium (zie figuur, pag. 103): Op plaatsen van grotere stroomdichtheid (electrode-hoeken h, puntige oneffenheden p aan de electroderand) zetten de ultramicroscopen zich af als een keten k, die na het bereiken van enige lengte zich spoedig boomvormig vertakt (t).



Ketenvorming bij grofdispers goudsol

De vloeistofstromingen welke blijkens de wervelingen w , die de ultramicronen meemaken, eerst uitsluitend optraden aan de electrode-punten, verplaatsen zich nu naar de uiteinden der ketens en worden daar steeds sterker naarmate de takken verder naar de tegenoverliggende electrode toegroeien (s). Naar analogie van een verschijnsel uit de electrostatica zullen wij in het vervolg kortweg van „zuigwerking” der ketenspitsen spreken.

Rondwervelende deeltjes hechten zich vast aan de uiteinden, maar worden ook dikwijls — evenals hele ketenstukken — door de vloeistofstromingen weer losgerukt.

Door de beroering in de vloeistof tussen de electroden, ontstaan er langzamerhand vlak langs de electrode-randen twee lege stroken l_1 en l_2 , waarbinnen geen vrijbewegende deeltjes meer voorkomen. Slechts de vastgehechte „bomen” blijven hier aanwezig. Dit „deeltjes-vacuüm” breidt zich, van de electroden uitgaand, steeds meer naar het midden toe uit en als beide gebieden l_1 en l_2 elkaar raken, zijn alle deeltjes uit de ruimte tussen de electroden weggeslingerd. Enkele vloeistofstromingen, scherp gericht op de uiteinde der ketens, zorgen nog voor de aanvoer van nieuwe ultramicronen komend van terzijde der electroden. Op den duur ontstaat er een evenwicht tussen de twee invloeden der stromingen: aanvoer van nieuwe deeltjes en ketenafbraak tengevolge van het losrukken van stukken; het groeien houdt dan op.

Bij stroomonderbreking ziet men soms langere ketendelen losraken, waarschijnlijk tengevolge van de Brownse beweging. Op den duur vallen zij nog verder uiteen in kleinere ketens, die een vrij lange levensduur hebben. Sluit men de stroom echter spoedig weer, dan bewegen deze brokstukken — voortgestuwd door vloeistofstromingen — zich in hun geheel dikwijls naar de tegenoverliggende electrode, waar zij zich vasthechten aan uitstekende oneffenheden, of aan de uiteinden van de aangroeiingen, welke vastgehecht bleven. Herhaaldelijk is ook het verschijnsel zo goed als irreversibel en blijven eenmaal gevormde „bomen” na stroomverbreking urenlang intact.

Een doorlopende keten van de ene electrode naar de andere treedt slechts onder bijzondere omstandigheden op. Meestal zijn, tengevolge van de felle stromingen, alle deeltjes zo volledig weggeslingerd, dat de verdere groei der takken onmogelijk is. Vooral bij grofdisperse solen blijft de brugsluiting dikwijls uit; waarschijnlijk

omdat grotere deeltjes in de vloeistofkolken het snelst „weggecentrifugeerd” worden.

Een voorbeeld van uitsluitend het 1e stadium was sol 41, $\frac{1}{2}$ uur verstoven in HCl 4 m mol/l; gedekanteerd; tijdens de eerste week na de bereiding vergrofd en bijna volledig op de bodem gezonken. Ter reiniging 3 maal gedecanteerd, telkens gevolgd door 100-voudig verdunnen en sedimenteren. Door verdunning van het „sediment” met dubbel gedestilleerd water waren grofdisperse solen van iedere gewenste concentratie te verkrijgen. Deeltjesgrootten tot 500 m μ toe. (Het keteneffect werd $1\frac{1}{2}$ jaar na de verstuuving onderzocht).

2e stadium: de brugsluiting.

Door samenwerking van de volgende begunstigende factoren:
fijner disperse solen,

groter spanningsverval,

grotere deeltjesconcentraties,

hogere frequenties (boven 500 Hertz),

kleinere intermicellaire electrolyt-concentraties,

kan de toename van de boomvormige aanwassen zo ver doorgaan, dat zij zich aaneensluiten tot ketens, die van de ene electrode naar de andere lopen.

Dit sluiten gebeurt meestal schoksgewijs door naar elkaar toe-draaien van twee scheef tegenoverliggende takken, of door plotseling uitrekken van een hoekig uitgegroeide boom tot een enkele lange keten (voordeliger deeltjes-ordening, waardoor een grotere lengte bereikt wordt). Tenslotte kan ketensluiting ook plaats vinden door het dichten van een nog opengebleven hiaat met los rondrijvende ketenstukken.

Aan het „sluiten” gaan dikwijls enige „katastrofes” vooraf: De om de ketenuiteinden fel rondkolkende vloeistofstromingen, alsook de terzelfder plaatse herhaaldelijk ontstaande gasbellen slingeren de bijna gesloten ketens weer uit elkaar. Hierbij breken gemakkelijk stukken af, die met de vloeistofstromingen meegesleept worden of aan de gasbelranden „geadsorbeerd” worden. Ook midden in een eenmaal gevormde brug kunnen zich gasbellen ontwikkelen, die de brug dan weer uiteenwringen.

Zolang de gasbellen klein zijn, condenseren zij betrekkelijk vlug als men de aangelegde spanning vermindert of geheel uitschakelt. Neemt men de laatste voorzorg niet, dan kunnen zij het praeparaat in een oogwenk vernielen, doordat zij bij het groter worden en zijwaarts ontsnappen, alle boomvormige aangroeisels van de elektroden meerukken.

De hierbeschreven verschijnsels namen wij bij vele praeparaten waar; het duidelijkst bij sol 34, $\frac{1}{4}$ uur verstoven in HCl 6 mmol/l; gecentrifugeerd. Tijdens enige maanden staan vergrofd. Reiniging en concentratie als sol 41 boven. De deeltjes-grootte was na de vergroving blijkens de valsnelheid groter dan 100 m μ .

b. De verschijnselen bij amicronische solen wijken van de voorafgaande beschrijving slechts in één opzicht af:

De amicronische bouwstenen van de nu veel fijnere boomvormige uitwassen aan de elektroden zijn zelf niet zichtbaar. Wel constateert men een verschil in helderheid tussen de, van de elektroden zich uitbreidende deeltjes-arme stroken en de naar de electrode- of ketenpunten toestromende geconcentreerde solgedeelten. Voor het overige verlopen de verschijnselen in een wisselveld overeenkomstig de bovenbeschreven twee stadia bij ultramicronische solen.

Onderzocht werd o.m. sol 21 verstoven in HCl 0,6 mmol/l; gecentrifugeerd; electrolyt niet verwijderd; goudconcentratie 0,2%; deeltjes kleiner dan 20 m μ ; wisselveldfrequentie 700 Hertz. (Het keteneffect werd 2 jaar na de bereiding bestudeerd).

Ketenvorming bij een amicronische goudsol (120 \times vergroot).

Links en rechts bevinden zich de elektroden, waarvan alleen de linker zichtbaar.



De microfoto geeft de eindtoestand weer na uitschakeling van de wisselspanning. Vrijwel de gehele concentratie van het fijndisperse sol tussen de elektroden is voor de vele brugsluitingen gebruikt.

Het betrekkelijk stabiele (lees: irreversibele) karakter van deze eindtoestand maakte een microfoto mogelijk, die ongeveer een half uur belichten vereiste. Door reflexie tegen de platina-elektroden ontstond veel vals licht in het praeparaat, wat de opname bemoeilijkte.

Als men de wisselspanning ingeschakeld houdt, is het beeld niet constant; de enkele ketens verenigen zich dan herhaaldelijk sprongsgewijs tot meervoudige bundels, die als eigenaardige verdubbelingen in de foto op verschillende plaatsen duidelijk te zien zijn.

D. Verklaring van de karakteristieke geleidingsvermogenveranderingen.

Om te beginnen moet vastgesteld worden, dat de waargenomen aaneenrijging van de kolloide gouddeeltjes tot ketens en de vroeger geconstateerde wijziging van het geleidingsvermogen elkaar volledig dekken: de elektrische geleiding zal nl. toenemen gelijk op met de groei der ketens. Dit betekent, dat het geleidingsvermogen van de ketens groter moet zijn dan van de omringende vloeistof, waarbij wij voorlopig in het midden laten, of dit te danken is aan metallische geleiding langs de ketens, dan wel op een of andere wijze door de resterende dubbellaag der deeltjes teweeggebracht wordt. In het eerste geval zou het keteneffect alleen bij metaalsolen kunnen optreden, in het laatste geval bij ieder willekeurig sol.

Verder zijn de typische sprongsgewijze af- en toenamen van het geleidingsvermogen na langere stroomdoorgang (pag. 94) afdoende verantwoord door het bovenvermelde afbreken en weer aanhechten van grote ketenstukken (pag. 105); terwijl het verdwijnen van het effect bij het bewegen van een electrode, of wel na het legen en opnieuw vullen van de meetcel (pag. 97), natuurlijk te wijten is aan de algehele vernieling der ketens.

Op deze wijze verklaren de onder het ultramicroscop waargenomen verschijnselen voldoende de karakteristieke storingen bij de geleidingsvermogen-bepalingen. Door de hiernavolgende proeven zullen wij nu nog nadere gegevens trachten te verzamelen omtrent:

1. de aard van de elektrische geleiding langs de ketens en
2. het mechanisme van de ketengroei.

III. UITBREIDING VAN HET ONDERZOEK.

A. Beïnvloeding van het keteneffect.

Wijziging van de omstandigheden, waaronder een verschijnsel plaatsvindt, kan dikwijls tot beter begrip ervan voeren. Daarom gingen wij na:

a. Invloed van gedeeltelijke uitvlokking.

Hiermee is niet bedoeld de adsorptie der ultramicronen aan de glaswanden (waardoor hun Brownse beweging ophoudt), die altijd bij langere aanwezigheid van het sol in de kamer optreedt. Om een juist beeld van het keteneffect te krijgen, moet men daarom de praeparaten nooit te lange tijd na vulling der kamer waarnemen.

Wel echter is gemeend het andere aspect dat de ketenvorming krijgt, wanneer reeds vóór het aanleggen van het wisselveld het sol gedeeltelijk gevlokt blijkt te zijn¹⁸). In dat geval vertoont het praeparaat — ook bij amicronische solen — plekken vol geknikte of gekromde, soms vertakte sliertjes. Zodra men het veld aanlegt, richten deze zich volgens de krachtlijnen; door de vloeistofstromingen van het glas losgeraakt, hechten de gestrekte ketentjes zich — evenals nog losse ongevlokte deeltjes — aan andere ketenstukken, of bewegen zich naar de electroden.

Bij verhoging van de spanning beginnen vanaf de electroden ook „bomen” te groeien, die de gevlokte ketenstukken uit het vloeistofmidden in zich opnemen. Steeds sneller verlengt de brug zich met hele stukken tegelijk, totdat hij tenslotte gesloten raakt.

Deze verschijnselen werden o.m. geconstateerd bij beide boven reeds genoemde solen 21 en 34 (pag. 106).

b. Invloed van verschillende frequenties.

Van een laagste frequentie van ongeveer 20 Hertz tot 500 à 1000 Hertz toe (afhankelijk van de deeltjesgrootte) namen wij het verschijnsel van Cotton en Mouton waar¹⁹). De deeltjes bewegen zich mee in het wisselveld, waardoor hun beeld uitrekt tot streepjes met aan de uiteinden — waar hun snelheid tot nul daalt en zij dus relatief langer vertoeven — sterker geaccentueerde punten. Hun beeld wekt zo de indruk van een haltertje.

18) Waarschijnlijk tengevolge van onvoldoende uitkoken der kamerwanden in dubbel gedestilleerd water, waardoor electrolytresten van de chroomzuur-reiniging achterbleven; of door onvoldoende uitgloeien van de platina-electroden.

19) Cotton en Mouton: *Compt. rend.* **133**, 1584, 1692 (1904); *J. Chim. Phys.* **4**, 365 (1906).

Naarmate men het potentiaalverschil tussen de elektroden opvoert, rekken deze haltertjes zich uit tot steeds langere strepen, waardoor het gezichtsveld — aanvankelijk bezaaid met ultramicronen in Brownse beweging — geheel met evenwijdige „regensluiers” overdekt wordt. Toch komen er tussen de tot strepen vervormde deeltjes tegelijkertijd nog andere voor, die gewoon puntvormig zijn. Bij nauwkeuriger waarnemingen, en nagaan van het beeld van één enkel deeltje met verloop van tijd, blijkt de amplitude (streeplengte) bv.: eerst groot te zijn, af te nemen tot 0 en daarna weer te groeien tot een maximum, waarna zich hetzelfde proces opnieuw herhaalt.

Verklaring hiervoor kan slechts zijn, dat ook het intermicellaire milieu met zekere amplitude heen en weer trilt (electro-endosmose in een wisselveld), doch dat deze amplitude afhankelijk van de afstand tot de glaswand varieert. Op de hoogte in de kamer waar de amplitude precies gelijk en tegengesteld is aan die van de ultramicronen, blijven de deeltjes schijnbaar in rust.

Er zijn dus twee zones (bij de boven- en bij de benedenwand), waar de amplitude der ultramicronen nul schijnt. Worden deze deeltjes tengevolge van de Brownse beweging hoger of lager gestoten, dan geraken zij dadelijk weer in trilling.

Hoewel de heftig schuddende beweging — waarbij men de deeltjes inplaats van zich aan de elektrode te hechten, dikwijls door deze ziet teruggekaatst worden („dansen” op de electroderand) — de ketenvorming onmogelijk gunstig kon beïnvloeden, namen wij bij lagere wisselspanning en dientengevolge geringe amplitude, toch enige malen boomvormige groei vanaf beide elektroden waar: n.l.

1. bij de omlaaggetransformeerde lichtnetspanning (50 Hertz), en
2. bij de wisselspanning van een omvormer (500 Hertz²⁰).

Om geen hinder van het effect van Cotton en Mouton te onder vinden, voerden wij onze proeven — waar niet anders vermeld — steeds bij een frequentie van 1000 Hertz uit.

Als men met de radiozender de frequentie nog verder opvoerde tot in het niet meer hoorbare gebied (frequenties van 1.000.000 Hertz), bleef het keteneffect bestaan met dit verschil, dat dikwijls aanvankelijk gewone, ongeordende vlokking aan de elektroden optrad, waarin zich op den duur enige boomvorming aftekende. Bij

20) Van gewicht voor onze experimenten is, dat in deze beide gevallen een vrijwel zuiver sinusvormig wisselveld aangelegd werd, waarbij althans het eerste stadium van de ketenvorming onmiskenbaar optrad. Dit verschijnsel is dus werkelijk het gevolg van de wisselstroom zelf, niet van een sterke asymmetrie in de stromen, geleverd door inductorium of radiozender. Dat deze asymmetrie dikwijls het ontstaan der ketens bevordert, moet aan de gelijktijdig optredende hoge potentiaal toppen toegeschreven worden (zie onder c).

hogere spanning schoten plotseling de ketens te voorschijn en namen de vroeger beschreven bijzonderheden waar (o.m. een sterke „zuigwerking“ der ketenuiteinden (pag. 104).

In het hoogfrequente veld werd b.v. sol 41 onderzocht (bijzonderheden over bereiding zie pag. 105). Bij de gefractioneerde sedimentatie werd het tweede bezinksel genomen, met een deeltjesgrootte van ongeveer 100 μ .

c. Invloed van het potentiaal-verval in de vloeistof.

Bij verschillende experimenten werd reeds de invloed van de spanning genoemd. Hoe hoger voltage, hoe sterker vloeistofstromingen, die zowel nieuwe deeltjes aanvoeren als wegslingeren en tenslotte ook de ketens vernielen.

Van belang is natuurlijk niet de absolute spanning maar het potentiaal verval, want hoe kleiner de electrode-afstand is, met hoe kleiner spanning wij toe kunnen, om het keteneffect te voorschijn te roepen. Des te sneller ontstaat er echter ook een deeltjes-vacuüm tussen beide elektroden. Samenvattend is dus voor iedere proef — afhankelijk van electrode-afstand, sol-concentratie, enz. — een bepaald spanningstraject het gunstigst; daarom bleek het gewenst, steeds de potentiaal geleidelijk op te voeren vanaf 0 tot aan de spanning, waarbij nog net geen gasontwikkeling optreedt. Dit werd bereikt door de cuvet te shunten met een regelweerstand (zie schema, pag. 102).

d. De invloed van de electrolyt-concentratie in de solen op het keteneffect is weinig uitgesproken: het verschijnsel treedt zowel op bij electrolytrijke-, als bij door decantatie gereinigde solen (sol 21, pag. 106; resp. solen 41 en 34, pag. 105 en 106). Eveneens bij de instabiele solen, verstoven in uitsluitend dubbel-gedestilleerd water (pag. 114 e.v.).

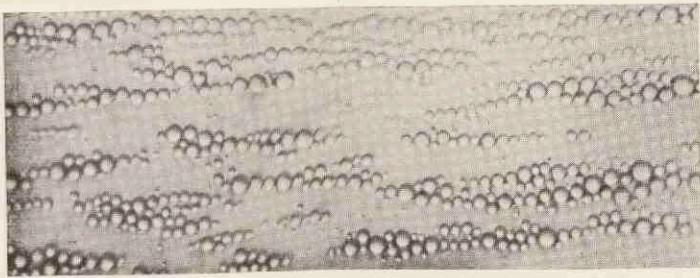
B. Vergelijking van het effect met aanverwante verschijnselen.

Als vergelijkbare verschijnselen komen in aanmerking: de door Muth²¹⁾ beschreven parelsnoervorming bij emulsiedeeltjes, en de electrolyse van edelmetaalverbindingen met wisselstroom.

a. De parelsnoervorming van de vetbolletjes der melk

(10 \times verdund met dubbelgedestilleerd water) werd door Muth alleen in hoogfrequente velden van 2.10^4 — 2.10^6 Hertz bestudeerd. Wij volgden hetzelfde verschijnsel bij lagere frequenties tot aan 20 Hertz.

21) Muth: Kolloid Z. 41, 97 (1927).



Parelsnoervorming bij melk ($10 \times$ verdund; $120 \times$ vergroot).
De elektroden bevinden zich links en rechts op enige afstand.
(Naar een foto van prof. ir. B. van der Burg, Wageningen 1924).

Tussen 20 en 50 Hertz constateerden wij het optreden van hetzelfde nevenverschijnsel als bij het keteneffect: nl. de haltervormig uitgerekte beelden van Cotton en Mouton, die zich zowel bij losse deeltjes als bij kortere parelsnoerkentjes voordeden.

Keteneffect en parelsnoervorming vertonen dus in zoverre overeenkomst, dat zij beide optreden over het gehele frequentiegebied tot en met hoogfrequentie toe.

Daarnaast bestaan er echter een groot aantal belangrijke verschillen tussen beide verschijnsels:

1. De parelsnoeren vormen zich gelijktijdig door de gehele vloeistof heen, met meestal een groot, aan het glas vastzittend vetbolletje als centrum.

Ketens groeien uitsluitend van de elektroden uit, tenzij er van te voren reeds uitgevlokte stukken midden in de vloeistof aanwezig waren (pag. 105 en 108).

2. In de parelsnoeren kunnen — als er kleine vetbolletjes onmiddellijk op veel grotere volgen — verschillende kleinere bolletjes dwars op het veld vlak naast elkaar voorkomen (zie foto). Vertakte parelsnoeren ziet men echter alleen als overgangverschijnsel bij het samensmelten van twee dicht bijeengelegen snoeren. Spoedig richten beide takken zich in de veldrichting, waardoor zij naast elkaar komen te liggen en tot één dikker parelsnoer samensmelten.

De ketens der gouddeeltjes vertakken zich gemakkelijk meermalen tot blijvende boomvormige aanwassen.

3. Met het voorafgaande hangt samen, dat de parelsnoeren zich

zeer nauwkeurig schikken volgens het elektrische veld tussen de elektroden. De totaalindruk van een gezichtsveld vol parelsnoeren tussen twee elektroden is die van het krachtlijnenveld tussen twee evenwijdige condensator-platen; ter weerszijden, waar de elektroden ophouden, wordt de uitbuiging der krachtlijnen zeer nauwkeurig door de parelsnoeren gevolgd.

De boomvormige aanwassen der gouddeeltjes volgen de krachtlijnen niet meer vanaf het moment, dat zij zich voor het eerst vertakken. Beter uitgedrukt: bij het keteneffect wordt het elektrische veld blijkens de optredende zijtakken geheel gewijzigd bij het parelsnoerverschijnsel blijft het oorspronkelijke veld vrijwel intact.

4. Bij de parelsnoeren blijkt niet de minste neiging te bestaan tot brugvorming van electrode tot electrode. De parelsnoeren kunnen wel een flinke lengte bereiken, doch strekken zich practisch nooit van de ene electrode tot de andere uit.

5. Vloeistofstromingen (zuigwerking) en gasbellen ziet men bij de parelsnoer-uiteinden nooit optreden. Ook dit duidt op het uitblijven der ingrijpende krachtveldwijzigingen van het keteneffect.

6. Kleinere (of zelfs grotere) luchtbellen laten zich zonder enig bezwaar in een parelsnoer inrijen, en gedragen zich hierbij geheel alsof zij vetbolletjes waren.

7. Hoewel parelsnoervorming en keteneffect beide alleen tot uiting komen boven een zeker minimaal potentiaalverval, is voor het eerste verschijnsel gemiddeld een veel geringer verval nodig dan voor het keteneffect. Muth²³) vond 3—10 volt/cm, wat overeenstemde met onze ervaringen, terwijl voor keteneffect 50—250 volt/cm nodig zijn.

8. De parelsnoervorming is een volkomen reversibel verschijnsel; zodra men het wisselveld doet ophouden, ziet men de snoeren (tengevolge van de Brownse beweging) uiteenvallen en na enige tijd heeft het sol weer volkomen hetzelfde aspect verkregen, als het vóór de elektrische behandeling had.

Het keteneffect is daarentegen slechts gedeeltelijk reversibel (pag. 104, 107). Natuurlijk was het uiteenvallen der ketens in brokstukken alleen overtuigend waar te nemen bij ultramicronische solen, waar de buigingsbeelden der afzonderlijke deeltjes zichtbaar zijn.

b. Electrolyse van Au- en Pt-verbindingen.

Toen de overeenkomst van het keteneffect met de parelsnoervorming vrij gering bleek te zijn, leek het nuttig na te gaan: of er

23) Muth: Kolloid Z. 41, 101 (1927).

misschien meer analogie bestond met gewone electrolyse, in het bijzonder met die van opgeloste edelmetaalverbindingen.

Voorproeven met gelijkstroom.

Eerst werd het gedrag van HAuCl_4 2 mmol/l en H_2PtCl_6 3% ²⁴⁾ nagegaan bij electrolyse met de gelijkstroom, geleverd door een accu. Hierbij schakelden wij zoveel weerstand voor, dat er geen gasontwikkeling in het praeparaat optrad (bv. 1000—5000 Ω). Onder het cardioid-microscop namen wij in beide gevallen „boomvorming” aan de negatieve electrode waar. Bij commuteren van de stroom loste de afzetting van Au gedeeltelijk weer op, terwijl de Pt-boom niet merkbaar slonk, hetgeen ongetwijfeld samenhangt met de grotere resistentie van metallisch platina tegenover electrolytisch afgescheiden chloor (pag. 100).

Bij de goudoplossing trad bovendien een hinderlijke storing op: na langere ultramicroscopische waarnemingen zetten zich fijne Au-deeltjes tegen het glas af. Ook zonder dat er nog stroom was doorgedaan vond dit verschijnsel plaats, en wel overwegend in sommige der sterkst belichte gebieden van het praeparaat, terwijl het uitbleef toen wij de met HAuCl_4 -oplossing gevulde kamer een nacht lang onbelicht lieten staan ²⁵⁾. Hetzelfde verschijnsel constateerden wij ook bij AgNO_3 2% ²⁶⁾, echter niet bij H_2PtCl_6 3%.

Hoofdproef met wisselstroom.

In verband met de reversibele electrolyse en de storende ontleding van HAuCl_4 , onderzochten wij alleen de platina-oplossing. Bij het aanleggen van wisselspanning van de radio-zender aan een H_2PtCl_6 -praeparaat, ontstonden bij beide electroden boomvormige afzettingen van Pt.

Het blijkt dus mogelijk, dat bij doorgang van wisselstroom door bepaalde edelmetaaloplossingen dit metaal irreversibel aan beide electroden afgezet wordt.

In dit opzicht vertoont het keteneffect der goud- en andere edelmetaaalsolen (pag. 114 e.v.) zeker enige gelijkenis met een electrolyse door wisselstroom.

24) d.i. 70 mmol/l, dus een aanmerkelijk hogere concentratie dan de goudoplossing.

25) De oorzaak van de storing gingen wij niet verder na; hij kan gezocht worden in een lichtgevoeligheid van HAuCl_4 , of nog waarschijnlijker een gemakkelijke reduceerbaarheid bij temperatuurstijging en aanwezigheid van amicronische goudkernen, of ook in een samengaan dezer factoren.

26) d.i. 110 mmol/l.

C. Bij welke solen komen keteneffect en parelsnoervorming voor?

Bedoeling van dit onderzoek was alleen het opsporen van solen, die een bijzonder gedrag in een wisselveld vertonen. Geen speciale voorzorgen werden genomen, om de verschijnselen zo volledig mogelijk te voorschijn te roepen.

Daarom werd de eenvoudigste bereidingswijze der solen gekozen en meestal het centrifugeren nagelaten.

Onderzocht werden:

1. Een *platinasol*, verstoven in dubbelgedestilleerd water zonder electrolyt. Het sol werd ongecentrifugeerd gebruikt en was niet vrij van gevlokte sliertjes.

Bij lagere spanning ontstaan aan de elektroden vormloze klompen vlokkel, die geen zuigwerking vertonen (pag. 104). Bij hogere spanning, waarbij zich reeds gasbellen gaan ontwikkelen en heftige vloeistofwervelingen om de elektroden optreden, strekt een gedeelte van de vormloze vlokkel zich plotseling uit tot lange ketentjes van electrode tot electrode. De zuigwerking treedt nu op bij de ketens, die met een der elektroden verbonden zijn, minder overtuigend echter bij de los in de vloeistof zwevende stukken. Op den duur ontstaat tussen de elektroden een soort „spinneweb” van ragfijne draden, waarvan er zich steeds meerdere verenigen tot dikkere, los samenhangende bundels²⁷⁾.

Hetzelfde *Pt-sol*, waaraan direct na de bereiding *KOH* of *HCl* werd toegevoegd, vertoonde overeenkomstige verschijnselen, welke zeer veel gelijken op het gedrag van goudsolen in een hoogfrequent veld (pag. 109 e.v.).

2. Een *zilver-sol*, verstoven in dubbelgedestilleerd water zonder electrolyt, niet gecentrifugeerd, niet vrij van gevlokte aggregaten.

Het verloop van de ketenvorming was veel minder duidelijk dan bij *Pt*. Eerst ziet men weer de afzetting van amorfe vlokkel bij de electrodepunten; bij hogere potentiaal ook het schoksgewijs zich strekken tot ketens, en het zich richten van gevlokte stukken in het vloeistofmidden.

Zuigwerking is bij de — aan de electrode bevestigde — ketens niet waarneembaar in de vorm van vloeistofwervelingen. Toch hechten zich aan de uiteinden dezer ketens de nog rondrijvende stukken en dubbele deeltjes, nooit echter de enkelvoudige ultramicronen.

27) Vergelijk het amiconische goudsol, foto op pag. 106.

Brugsluiting van electrode tot electrode trad niet op²⁸).

3. Een koper-(koperoxyd-)sol, bereid door Cu in dubbelgedestilleerd water zonder electrolyt te verstuiven; decanteren na 1 dag staan leverde een weinig geconcentreerd sol.

a. Bij symmetrische wisselspanning zagen wij afzetting van vlokken aan de electroden, echter geen ketens en geen zuigwerking.

b. In het asymmetrische veld van het inductorium (750 Hertz) namen wij enkele malen het uitschieten van ketenstukken waar bij het vlokkel dat tegen de electrode lag.

4. Een vanadiumpentoxyd-sol, een geconcentreerd, jarenoud praeparaat, vertoonde noch in het laag-, noch in het hoog-frequente veld een spoor van boomvorming of parelsnoeren, ondanks dat de langgestrekte vorm der amicronen dezer solen de polarisatie der deeltjes en de snelle opbouw van ketens zou kunnen bevorderen!

5. Een zilverjodide-sol, bereid door het schenken van AgNO_3 -oplossing in KJ, bij kleine overmaat van het laatste; gedialyseerd en geconcentreerd.

Bij 700 Hertz constateerden wij uitvlokking, die vooral bij de electroden optrad, van waaruit echter geen ketengroei begon. Wel ontstonden er korte ketentjes van gevlokte ultramicronen midden in de wervelingen bij de electrodepunten; zij richtten zich min of meer naar het elektrische veld (misschien alleen tengevolge van de vloeistofstromingen) en vielen bij het uitschakelen niet uiteen. Evenmin als brugvorming was er een begin van parelsnoervorming te bespeuren: twee ongevlokte deeltjes vertoonden niet de minste neiging elkaar polair aan te trekken²⁹).

6. Een tetraline-emulsie, bereid volgens Van der Minne³⁰); na 2 dagen waren de vloeistoffen voor een groot deel ontmengd; een gedeelte van de onderste, geconcentreerde emulsie-laag werd genomen. Bij lage spanning trad direct parelsnoervorming op, vooral beginnend bij de aan glas of electroden gehechte deeltjes. Er viel geen zuigwerking of grotere aantrekkingskracht op

28) Het verschijnsel van Cotton en Mouton (pag. 108) deed zich hier nog voor tot aan 1000 Hertz toe.

29) Een ongedialyseerd AgJ-sol vertoonde het verschijnsel van Cotton en Mouton nog tot 1500 Hertz toe.

30) Van der Minne: diss. Utrecht 1928, pag. 42 en 43 (5 cc tetraline met 0,05 g. palmitinezuur en 95 cc. water intermitterend geschud en gekoeld in ijs).

losse deeltjes te constateren uitgaande van de parelsnoeren tegen de electroden ³¹⁾).

7. Een paraffine-sol, bereid door 133 g paraffine met 1 g palmitinezuur en 100 g H₂O intermitterend te schudden, onder verwarmen in kokend water. De emulsie ontmengde zich spoedig voor het grootste deel. Onderzocht werd een proef uit de waterlaag, die slechts weinig gestolde paraffinebolletjes bevatte.

Geen boomvorming, doch een duidelijk begin van parelsnoeraanlegging was waar te nemen, die echter niet verder voortging bij gebrek aan voldoende losse deeltjes in de omgeving. Bij stroomonderbreking vielen de snoeren van 2 of 3 deeltjes dadelijk weer uiteen.

IV. THEORETISCHE BESCHOUWINGEN.

Door de ultramicroscopisch waargenomen verschijnselen in verband te brengen met de storingen bij de geleidingsvermogen-metingen (pag. 107), is komen vast te staan, dat de boomvormige aanwassen aan de electroden betekenen:

de aanleg van ketens van een groter geleidingsvermogen dan dat van de omringende vloeistof.

Maar ook de „zuigwerking" (pag. 104), en — bij hoger spanningsverval — de gasontwikkeling (pag. 105) aan de uiteinden der onvoltooide bruggen, wijzen op zichzelf reeds in de richting van een aanzienlijk geleidingsvermogen der ketens. Terwijl nl. bij het begin van elke proef deze beide verschijnselen alleen bij de hoeken en oneffenheden der electroden, dus op de plaatsen van de grootste stroomdichtheid, kunnen optreden, doen zij zich later vrijwel uitsluitend aan de einden der lange ketens voor, m.a.w. hierheen heeft zich de grootste stroomdichtheid verplaatst. En dit laatste is weer alleen mogelijk, indien de ketens werkelijk beter geleiden dan de omringende vloeistof.

Tenslotte kan ook de boomvormige groei der electrode-aanwassen alleen verklaard worden uit een aanzienlijk geleidingsverm. der ketens, waardoor het oorspronkelijk bestaande elektrische veld tus-

31) Tot 500 Hertz treedt het verschijnsel van Cotton en Mouton op bij kleinere losse, of bij dubbele deeltjes.

Muth, Kolloid Z. 41, 98 (1927), vermeldt parelsnoervorming bij de op tetraline veel gelijkende petroleum-emulsies.

sen de elektroden totaal gewijzigd wordt. Behalve aan de ketenpunten moeten er nl. ook krachtlijnen loodrecht ter weerszijden van elke keten ontspringen, wil het mogelijk zijn, dat toestromende deeltjes tegen de ketenzijkanten aangetrokken worden, om daar het begin van een nieuwe tak te vormen.

Een bijkomstige vraag is, of genoemde gasontwikkeling aan sterke electrolyse, dan wel in de eerste plaats aan grote warmteontwikkeling toe te schrijven is. Wij nemen het laatste aan, en wel op de volgende gronden:

- a. het snelle verdwijnen van de gasbellen bij het verminderen of uitschakelen van de stroom maakt condensatie waarschijnlijker dan oplossen;
- b. midden in de grote gasbellen condenseeren op den duur fijne vloeistofdruppeltjes tegen het glas;
- c. de gasontwikkeling kan ook plaatselijk tussen de deeltjes van een gesloten brug, zowel als bij uitzondering in het vloeistofmidden optreden.

Met behulp van de voorafgaande, meer uitgebreide onderzoeken zullen wij nu trachten te komen tot een oplossing van beide door ons gestelde vragen:

1. Op welke wijze geleiden de ketens de elektrische stroom?
2. Hoe is het mechanisme van de ketengroei?

Alvorens ons hierover uit te spreken is het nodig de theoretische consequenties van de bestaande mogelijkheden na te gaan, om daarna te beslissen welke voorstelling het beste aan het ketenverschijnsel beantwoordt.

A. Bespreking der mogelijkheden.

Wat de aard van de elektrische geleiding betreft, heeft men de keuze tussen:

- a. gewone metallische geleiding, een verklaring, lokkend door zijn eenvoud;
- b. een verhoogd geleidingsvermogen, ontstaan doordat de soldeeltjes in elkaars onmiddellijke nabijheid komen en de dubbellagen gedeeltelijk versmelten.

Het wezenlijke verschil tusschen beide is: dat in het eerste geval de metaalkernen elkaar raken, waaraan een — desnoods onvolledige, pleksgewijze — ontlading der deeltjes voorafgegaan moet zijn³²⁾. Voor (a) is dus een zekere uitvloeking noodzakelijk; bij (b) kan volstaan worden met onderlinge nadering der deeltjes, tot-

32) Het ligt voor de hand een slechts pleksgewijze ontlading van het deeltjesoppervlak aan te nemen, in verband met de neiging tot reversibiliteit van het keteneffect, die bij grofdisperse solen dan ook duidelijker uitgesproken is dan bij fijndisperse (pag. 104 en 107).

dat de afstotende werking van de vastzittende binnenbelegsels der dubbellagen begint te overwegen.

Vooraf in dit laatste geval kan een scherper omlind beeld over het mechanisme van de aaneenrijging der deeltjes moeilijk gemist worden.

De aantrekkende kracht, die in staat is de kolloïde deeltjes zover naar elkaar toe te trekken, dat de losse buitenbekleedsels der dubbellagen gedeeltelijk met elkaar versmelten, dankt zijn ontstaan aan het aanwezige elektrische veld. Zodra er een potentiaalverval in de vloeistof heerst, zullen de tegenionen zich in tegengestelde richting gaan bewegen als de kern. Het gevolg is dat aan de ene zijde de ionenatmosfeer afgebroken wordt, daar er tegenionen buiten het veld van het centrale deeltje geraken, terwijl dezelfde atmosfeer aan de andere zijde weer nieuw gevormd wordt uit de aankomende ionen. Omdat het herstel van het diffuse buitenbekleedsel van de dubbellaag een zekere tijd vereist, blijft deze wederopbouw voortdurend naslepen bij de kataforetische beweging van kern en tegenionen ten opzichte van elkaar. Hoe sterker het electr. veld, hoe „eenzijdiger” de verdeling der tegenionen om de kern heen wordt. Door het ionentekort aan de ene kant en het teveel aan de tegenovergestelde zijde, veranderen de micellen in dipolen, waarvan het moment toeneemt met het pot. verval. Op deze wijze is door uitbreiding van de electrolyt-theorie van Debye-Falkenhagen tot de kolloïden, de onderlinge aantrekking van twee micellen in een electrisch veld te verklaren³³).

Deze voorstelling moet echter nog nader gepreciseerd worden.

1. Bij gelijkblijvende afstand tussen twee deeltjes is de aantrekkingskracht maximaal, als de verbindingslijn der middelpunten in de veldrichting ligt; terwijl de aantrekking zelfs in afstoting overgaat, als diezelfde as loodrecht op het veld staat. Immers in deze stand liggen de gelijknamige ladingen het dichtst bij elkaar.
2. Hoewel de dipoolvorming zich reeds vanaf het geringste pot. verval moet voordoen, verhindert de Brownse beweging, dat al dadelijk aaneenhechting der deeltjes optreedt. Pas als de onderlinge aantrekking van twee micellen het wint van de splitsende invloed van de moleculaire beweging, zal zich blijvende kitting voordoen. De aaneenrijging der kolloïde deeltjes is dus pas mogelijk vanaf een bepaald minimaal pot. verval, dat met stijgende temperatuur hoger ligt in verband met de toenemende warmtebeweging.
3. In een wisselveld blijven de voorafgaande overwegingen volledig gelden: bij iedere omkeer van het veld wijzigen kern en tegenionen hun bewegingsrichting. De positieve en negatieve zijde van alle micellen veranderen gelijktijdig van teken, zodat de onderlinge aantrekking blijft bestaan.
4. Als men de frequentie van de wisselstroom hoger opvoert, moeten zich achtereenvolgens twee verschijnselen voordoen. Zodra het veld zo snel omkeert, dat de zware micel-kernen niet langer kunnen volgen, komen de deeltjes tot rust. Alleen de ionenatmosfeer verschuift nog, vandaar dat onderlinge verkleving zich zal blijven vertonen. Bij zeer veel hogere frequentie daarentegen keert de bewegingsrichting der ionen zo vlug achtereen om, dat de laatste de tijd missen om die grootste afstand van de kern te bereiken, welke in verband

33) Falkenhagen: „Electrolyte” (Leipzig 1932), 163 e.v.

met het naslepend herstel van het buitenbekleedsel mogelijk is. Tegelijk met de afnemende amplitude der tegenionen vermindert ook de onderlinge aantrekking der micellen als dipolen, totdat bij nog verder verhoogde frequentie de splitsende invloed van de Brownse beweging tenslotte de overhand krijgt en de aaneenhechting der deeltjes ophoudt.

Proefondervindelijk is ons gebleken, dat bij gemiddeld 1000 Hertz de eigen trilling der kernen in verschillende solen ophoudt (verschijnsel van Cotton en Mouton, pag. 109), terwijl wij in overeenstemming met Muth beneden 2.10^6 Hertz geen frequentiegrens vonden voor de parelsnoervorming, evenmin als voor het keteneffect³⁴).

In de laatste tijd is echter door onderzoekingen van Schmid e.a. over de dispersie van het geleidingsvermogen bij verschillende kolloïden in ultra-hoogfrequente velden komen vast te staan, dat boven $\sim 3.10^6$ Hertz de maximale asymmetrie van de ionenwolk zich niet meer volledig ontwikkelt³⁵). Hier is dus het gebied bereikt, waar wij mogen verwachten, dat de aaneenrijging der deeltjes weer zal uitblijven.

Na de hiergegeven voorstelling van het hechtingsproces der deeltjes is gemakkelijk in te zien, waarom het geleidingsvermogen van een keten — ook zonder onderlinge aanraking der kernen — groter kan zijn dan van de omringende vloeistof. Tussen de aaneengerijde deeltjes is het losse buitenbekleedsel van de dubbellaag grotendeels weggedrongen; de tegenionenatmosfeer van een keten of parelsnoer in zijn geheel, zal dus gaan naderen tot een cylindervormige mantel. Binnen dit „buisvormige” omhulsel kunnen de tegenionen zich gemakkelijk in de lengterichting van de deeltjesrij verplaatsen, omdat deze beweging overal loodrecht op de aantrekkende velden der afzonderlijke kernen plaatsvindt. Wij hebben hier dus te doen met een bijzonder geval van oppervlakte-geleiding, waarbij het doorgeven van tegenionen aanmerkelijk vlotter verloopt dan dwars door de intermicellaire vloeistof met zijn veel geringere electrolytconcentraties.

Voor het mechanisme der parelsnoervorming is na de minder juiste verklaring van Muth³⁴) door Krasny-

34) Het voorkomen van beide verschijnsels boven 1000 Hertz tot in hoogfrequente velden toe bewijst, dat de trilling der deeltjes zelf nooit een verklaring kan zijn, wèl de relatieve beweging van kern en ionenhuls ten opzichte van elkaar. Hiervan heeft Muth: *Kolloid Z.* 41, 99 (1927) zich onvoldoende reken-schap gegeven, toen hij de parelsnoervorming aan de beweging der kernen toeschreef.

35) Schmid en Erkkila: *Z. Elektrochem.* 42, 737, 781 (1936); Schmid en Aalto: *Z. Elektrochem.* 43, 907 (1937).

Ergen³⁸⁾ een wiskundig uitgewerkte theorie gegeven, welke van een aanzienlijke oppervlakte-geleiding der kolloïde deeltjes uitgaat en met behulp hiervan het ontstaan van dipolen en de daardoor optredende aaneenrijging der micellen voldoende verantwoordt.

Laatstgenoemde beschouwingswijze is een benadering van het boven door ons uitgewerkte beeld, waarbij Krasny-Ergen heeft afgezien van het diffuse karakter van de tegenionen-laag en deze vervangen denkt door een — zeg metalen — bolschil van zeer groot geleidingsvermogen. Hieruit vloeit voort dat de micelkern niet meer tot de geleiding kan bijdragen, omdat deze — als in een „kooi van Faraday” — volledig afgeschermd is tegen het uitwendige electr. veld. Hiermee zijn verder alle traagheidseffecten van de ionenatmosfeer verwaarloosd, zodat de parelsnoervorming niet meer afhankelijk kan blijken van de frequentie van het wisselveld. Wel zal tijdens dit verschijnsel een toeneming van het geleidingsvermogen moeten optreden, omdat de elkaar aanrakende bolschillen (buitenbekleedsels der dubbellen) de lading (tegenionen) gemakkelijk aan elkaar doorgeven.

De voorstelling van Krasny-Ergen zal een vrij juiste benadering geven voor de onderlinge aantrekking van twee deeltjes op grotere afstand, doch mag als niet meer dan een ruwe schatting beschouwd worden, zodra hij toegepast wordt op de hechtingskrachten, waarmee de micellen elkaar in een parelsnoer vasthouden. Op zo korte afstand zal immers de werkelijke bouw van de gedeeltelijk samengevloeiende tegenionenatmosferen en de onderlinge afstoting der deeltjeskernen van merkbare invloed worden.

De vraag is nu, of dezelfde benaderingstheorie eveneens als verklaring van het keteneffect der edelmetaalsolen dienen kan.

Dit blijkt niet het geval, en wel om de volgende reden. Krasny-Ergen leidt een formule af voor de energie, nodig om twee electrisch gekitte deeltjes van elkaar te scheiden, waaruit door berekening de gewichtige conclusie te trekken is dat onder de omstandigheden, heersend bij onze ultramicroscopische waarnemingen, alleen de deeltjes groter dan $\sim 60 \text{ m}\mu$ aanrijging vertonen kunnen. Voor kleinere gekitte deeltjes wordt nl. de voor splitsing benodigde energie (tegen de electrische aantrekking in) minder dan de bij kamertemperatuur bestaande energie van de Brownse beweging, zodat ieder toevallig gevormd deeltjespaar door de moleculaire botsingen weer uiteengeslagen wordt en blijvende hechting onmogelijk is. Uit onze proefnemingen is evenwel gebleken dat het keteneffect zelfs bij amicronische solen kan optreden (pag. 106), waarmee de theorie van Krasny-Ergen als verklaring voor dit laatste verschijnsel vervalft.

38) Krasny—Ergen: Hochfrequenztechnik u. Elektroakustik 48, 126 (1936).

B. De aard van de electriche geleiding der ketens.

Overzien wij na de voorafgaande theoretische overwegingen nu de feiten:

1. Het keteneffect komt alleen voor bij metaalsolen.

Het neemt af in ongeveer dezelfde mate als het metaal door metaaloxyd verontreinigd wordt. Bij Ag-solen was n.l. het keteneffect veel minder duidelijk dan bij Au en Pt (o.m. ontbrak de zuigwerking der ketenspitsen bijna geheel); bij het Cu-(CuO-)sol ontdekten wij slechts een laatste spoor van ketenvorming (pag. 115³⁹).

2. Het buitengewoon grote geleidingsvermogen der ketens, dat zich uit:

a. in een soms tot het 25-voudige toenemen van de geleiding van een sol tijdens stroomdoorgang (pag. 97),

b. in een sterke „zuigwerking” der ketenpunten, die toeneemt met de lengte der ketens en in gasbellen, die bij de verreikende ketens het eerst optreden (pag. 116). Het geheel ontbreken van het laatste verschijnsel bij parelsnoeren wijst er voorts op, dat het geleidingsvermogen der metaalketens van geheel andere orde is dan de theoretisch toegenomen geleiding bij de parelsnoeren (pag. 119).

3. De ketengroei wordt door vlokking bevorderd inplaats van geremd.

Van te voren aanwezige, normaal gevlokte ketenstukken, als ook aanvankelijk zich bij de electroden afzettende amorfe vloksels, dienen grif als bouw materiaal der ketens (pag. 108, 109, 114 e.v.). Als de dipooltheorie gold, zou de ketenvorming bemoeilijkt worden en het geleidingsvermogen afnemen bij vlokking, omdat daarbij het grootste deel van de atmosfeer der beweeglijke tegenionen opgeofferd wordt.

4. De typische overeenstemming van het keteneffect met de electrolyse van een edelmetaal-

³⁹) De parelsnoervorming blijkt daartegenover juist karakteristiek voor solen van typisch slechte geleiders (boterzure ester in de melk, tetraline, paraffine, petroleum), terwijl de halfgeleiders AgI en V₂O₅ geen van beide effecten vertonen. Deze feiten worden niet opgehelderd door de theorie van Krasny-Ergen, welke een algemeen optreden van parelsnoeren bij ieder sol met voldoende grote deeltjes zou eisen (pag. 126).

oplossing als H_2PtCl_6 in wisselstroom (pag. 113), naar voren komend in:

- a. het zich afzetten van metaal aan beide elektroden,
- b. het boomvormig vertakte uiterlijk der aanwassen, dat op een radicale verandering van het oorspronkelijke electr. veld wijst. Dit laatste is alleen mogelijk bij een aanzienlijk gel. verm. der — nog onvertakte — ketens (pag. 116 e.v.).

Het blijkt dus, dat alle waargenomen bijzonderheden eenduidig in de richting van metallische geleiding bij het keteneffect wijzen.

C. Het mechanisme van de ketengroei

schijnt door het voorafgaande grotendeels verklaard: het verschijnsel zou neerkomen op een onvolledige ontlading der kolloïde deeltjes aan de elektroden of electrode-aanwassen, gevolgd door een vrijwel irreversibele uitvlokking terzelfder plaatse. In deze opzichten vertoont het keteneffect een opvallende overeenstemming met de ontleding van een H_2PtCl_6 -oplossing door wisselstroom, waarbij zich ook edelmetaal aan beide elektroden afzet. Volgens de tevens onderzochte electrolyse met gelijkstroom slaat dit metaal neer gedurende de tijd, dat de electrode als kathode fungeert. In de halve periode waarbij dezelfde electrode anode is, moet zich noodzakelijk chloor vormen, hetwelk zelfs bij betrekkelijk hoge electrolytconcentraties weinig oplossend op het platina blijkt te werken (commutatatie-proef, pag. 113).

Indien wij de ketengroei bij goudsolen als een electrolytische ontlading opvatten, moeten echter de volgende verschillen in het oog gehouden worden:

- a. dat de kolloïde deeltjes — in tegenstelling met de edelmetaal-ionen — negatief geladen zijn en dus tegen de tijdelijke anode neerslaan,
- b. dat er geen oplossende invloed van de ontladen tegenionen (H^+) kan uitgaan, welke hoogstens als waterstof in statu nascendi de goudverbindingen uit de dubbellaag reduceren. (Wel zou er door electrolyse van de intermicellaire electrolyten Cl_2 kunnen ontstaan),
- c. dat de afzetting der kolloïden min of meer reversibel kan zijn, tengevolge van een slechts gedeeltelijke ontlading, terwijl de metaalionen als atomen definitief tegen de electrode neerslaan.

Op de keper beschouwd blijven evenwel door deze oppervlakkige vergelijking nog verschillende vragen over de ketenvorming onbeantwoord, b.v. deze:

1. Onder welke invloed verplaatsen in een wisselveld de deeltjes uit het vloeistofmidden zich naar de elektroden?
2. Door welke krachten hechten zij zich vast?
3. Waardoor blijven zij vastgehouden?

Het zou onbevredigend zijn het keteneffect zonder verder commentaar naar de electrolyse te verwijzen; immers bij het laatste verschijnsel zijn juist de processen, die zich afspeelen in de onmiddellijke nabijheid van de elektroden, met de minste zekerheid bekend.

Voorts zullen wij zien, dat de grotere afmeting der kolloïde deeltjes en de daaruit voortvloeiende mogelijkheid tot slechts onvolledige ontlading en hechting oorzaak zijn van een veel ingewikkelder verklaring.

1. De waarnemingen van het keteneffect tonen aan, dat vrijwel onmiddellijk na sluiting van de stroom, vloeistofkolken optreden bij de plaatsen van de grootste ladingsdichtheid (electrodehoeken en -oneffenheden). Dit is a.v. uit te leggen:

Hoe groot de frequentie van het wisselveld ook is, steeds zullen enkele ionen en geladen kernen de elektroden bereiken, om zich hieraan te ontladen. Het aldus verminderde geleidingsvermogen heeft een groter spanningsverval daar ter plaatse tengevolge, zodat in iedere volgende periode nieuwe deeltjes — min of meer beroofd van hun tegenionen — met steeds groter wordende snelheid naar de electrode schieten. De toenemende deeltjessnelheid veroorzaakt de vloeistofwervelingen, welke laatste zich proefondervindelijk vanaf de electrodepunten steeds verder naar het vloeistofmidden blijken uit te breiden.

Ultramicroscopisch constateert men de volgende uitwerking der kolken: enerzijds worden grote gebieden in de nabijheid der elektroden eenvoudig „deeltjesvrij” gecentrifugeerd; anderzijds ontstaan er plaatselijke stromingen met hoge deeltjesconcentraties, die uit het onverstoorde vloeistofmidden komen en zich scherp richten op de voortdurend groeiende electrode-aanwassen.

Het zijn deze vloeistofstromingen, die voor de voortdurende aanvoer van nieuwe deeltjes zorgen, zodra de kataforetische snelheid ontoereikend wordt, om

van grotere afstanden in een halve wisselperiode de electroden te bereiken.

2. Bij het vastkitten der deeltjes aan de electroden of ketenpunten moeten aanzienlijke krachten werkzaam zijn, in elk geval veel groter dan bij de parelsnoervorming. De aanhechting der ultramicronen vindt nl. plaats tegen de vernielende werking der vloeistofkolken in, die bij de spitsen zo heftig zijn, dat herhaaldelijk grotere of kleinere ketenstukken afbreken en weggeslingerd worden, om dikwijls na enige tijd rondwervelen met versnelde vaart tegen een punt „vast" te schieten.

De aantrekkende krachten door een uitstekende spits op een deeltje uitgeoefend, zijn ongetwijfeld van elektrische aard. Hoe dichter een ultramicroon de electrode nadert, hoe sterker het gepolariseerd zal worden, tengevolge van een toenemende verschuiving van de diffuse ionenmantel in gebieden van groter pot. verval. Deze polarisatie — uitwendig te noemen in tegenstelling met een zo dadelijk volgend ander type, — zal in de onmiddellijke nabijheid der electroden waarschijnlijk overgaan in een gedeeltelijk verlies van de ionenhuls; zodat het deeltje dank zij de overwegende kernlading tegen de electrode aangetrokken wordt in de daartoe gunstige halve periode.

Waar vlak bij de electroden de ionenatmosfeer der ultramicronen gedeeltelijk opgeofferd is, en anderdeels meer in het vloeistofmidden geen spoor van onderlinge aantrekking der losse metaaldeeltjes uit het ultramicroscopisch beeld blijkt, mogen wij echter aannemen dat de uitwendige polarisatie geen overwegende rol bij de ketengroei speelt. In dit verband spreekt ook sterk het feit, dat bij solen met parelsnoervorming — dus krachtige dipolen — het keteneffect juist ontbreekt.

Om de sterke aantrekkingskracht te verklaren, die vrije ultramicronen reeds op grotere afstand van een uitstekende punt onder vinden, is er bij metaalsolen nog een laatste mogelijkheid, nl. polarisatie van de geleidende kern. Deze inwendige polarisatie kan echter alleen optreden bij deeltjes, waarbij de elektrische geleiding langs het oppervlak te wensen overlaat, b.v. tengevolge van een grotendeels „afgepelde" tegenionenschaal of nog slechts pleksgewijs aanwezige ladingscentra op het deeltjesoppervlak. In deze gevallen is de metallische kern niet langer door een goede geleidende ionenmantel tegen het uitwendige wisselveld afgeschermd, en zal in een dipool veranderen, welke

tegen de electrode aangetrokken wordt.

Alleen op deze wijze is ook het ontstaan van ketens uit ongeordend vlokkel begripelijk, waarbij zowel het grootste deel van de oppervlaktelading als de hiermee samenhangende uitwendige polarisatie en de elektrische aantrekking verdwenen moet zijn,

3. De blijvende hechting van de losse deeltjes aan de electroden of ketens kan men tenslotte aan dezelfde adhesie-krachten toeschrijven, die het gewone vlokkel bijeenhouden. Daarbij zal ongetwijfeld ook een rekristallisatieverschijnsel („veroudering van de eerste soort”) een belangrijke rol spelen (pag. 53), hetwelk onmiddellijk na de onderlinge aanraking inzet en de adhesie der deeltjes spoedig in een cohesie doet overgaan. Blijkens het niet volledig reversibel uiteenvallen der ketens na uitschakeling van de stroom, zijn dergelijke krachten inderdaad aanwezig, hoewel zij ons toch vrij onvoldoende toeschijnen, om een nieuw gevormde ketenaanleg in stand te houden. Het ultra-microscopische beeld wijst nl. op nog een tweede, sterk afbrekende invloed tijdens de stroomdoorgang: niet alleen bovengenoemde vloeistofkolken, doch daarnaast ook een krachtige aantrekking van het ketenuiteinde door de tegenovergestelde electrode, waardoor alle ketens strak gespannen komen te staan⁴⁰⁾. Ongetwijfeld moet er een aanzienlijke tegenkracht bestaan, die de ketens desondanks bijeenhoudt. Uitwendige polarisatie komt hiervoor weer niet in aanmerking, omdat het elektrische veld overal loodrecht van de geleidende ketens uitgaat, en dientengevolge geen invloed op de eventuele dubbellaagresten der aaneengehechte deeltjes uitoefenen kan.

Een aannemelijke verklaring ligt o.i. weer in de polarisatie der deeltjeskernen, alhoewel deze niet bestaat zolang er onderlinge metallische aanraking is. Doch zodra dit contact maar even verbroken wordt, kunnen er dipolen van dusdanige sterkte optreden, dat de ketenstukken onmiddellijk weer tegen elkaar aangetrokken worden. Slechts op deze wijze is het ultramicroscopische beeld duidelijk, dat op een aanvankelijk vrij losse samenhang der ketens wijst. De takken kunnen nl. op iedere willekeurige plaats doorbreken, om met de vloeistofstromingen mee te bewegen en zich elders aan uitstekende spitsen te hechten, waar zij een ogenblik later weer op een andere plek uiteengerukt worden.

40) De sterke spanning der ketens maakt de karakteristieke schoksgewijze overgang van gewone, ongeordende vlokkel in rechte ketenstukken zo duidelijk waarneembaar (pag. 110 en 114 e.v.).

D. Waarom komt bij de meeste onderzochte solen geen parelsnoervorming voor?

Na de uitvoerige uiteenzetting, die wij boven van het keteneffect gaven, vraagt nog een enkel punt bij de *parelsnoervorming* onze aandacht, nl. waarom het laatste verschijnsel slechts in enkele gevallen aangetoond werd, terwijl toch in ieder sol uitwendig polariseerbare deeltjes voorkomen?

Nu gaven wij reeds aan, dat de theorie van Krasny-Ergen alleen het optreden van parelsnoeren bij onze proeven eist, indien de ultramicronen van groter afmeting zijn dan $60 \text{ m}\mu$ (pag. 120). Dit was evenwel bij het merendeel onzer solen niet het geval, zodat het uitblijven van het verschijnsel — achteraf beschouwd — niet anders te verwachten was.

Een uitzondering hierop maakten slechts de vergroefde goudsolen 41 en 34, waarmee wij herhaaldelijk werkten (pag. 105 en 106), zonder dat bij de deeltjes van minstens $100 \text{ m}\mu$ enige parelsnoervorming opviel⁴¹⁾.

Men zou hier kunnen aannemen, dat de vroeger gebleken „sponzige” bouw der gouddeeltjes (pag. 53) zelfs na $1\frac{1}{2}$ jaar staan nog niet opgeheven is door rekristallisatie (veroudering van de eerste soort). Het poreuze, zeer onregelmatige deeltjesoppervlak dezer goudsolen veroorzaakt in dit geval, dat de tegenionenverschuiving langs het dichtbezette binnenkleedsel van de dubbellaag⁴²⁾ het wisselveld onvoldoende volgen kan, waardoor de uitwendige polarisatie der ultramicronen uitblijft wegens gebrekkige oppervlaktegeleiding. Dit is evenwel geen voldoende verklaring, want zodra de tegenionenhuls zich niet meer als aequipotentiaalvlak gedraagt, dringt het wisselveld tot de poreuze kern door, die tengevolge van de metallische geleiding ongetwijfeld in een dipool verandert (electronen missen immers de traagheid van een ionenwolk). Op deze wijze schijnt dus toch onderlinge aantrekking der vergroefde gouddeeltjes te moeten voorkomen, omdat de inwendige polarisatie bij ieder metaalsol een typisch aanvullende rol speelt (waarvan wij ook bij de verklaring van het hechtingsproces der losse deeltjes aan de ketens reeds gebruik maakten pag. 124 e.v.).

41) Het V_2O_5 -sol laten wij buiten beschouwing, omdat het uitblijven van parelsnoeren bij hydrophiele kolloïden ook nog tot andere oorzaken teruggevoerd kan worden b.v. de oriëntatie van de watermantel.

42) voor de „mono-ionaire” bezetting van het deeltjesoppervlak bij gouden zilverzolen zie Verwey, diss. Utrecht, 1934, 46 e.v.; waar ook gereleveerd wordt, dat de ladingsdichtheid nog niet met zekerheid vaststaat, zolang nog onverklaard is, waarom de gemiddelde vrije lading per deeltje volgens geleidingsvermogen-metingen bij de meeste solen $1000 \times$ zo grote waarden oplevert als de lading volgend uit kataforese-bepalingen.

Hier doet zich de gewichtige vraag voor, of wij dan niet bij alle metaaldeeltjes — homogeen of niet homogeen — op grond van hun polariseerbare kern parel-snoervorming moeten verwachten, die in het keteneffect overgaat, zodra de micellen elkaar raken?

Inderdaad komt ketenvorming in het vloeistofmidden in verschillende gevallen voor: bij amorf gevlokte agglomeraten en al of niet reversibel gevlokte ketens onderling, zowel als van ketens samen met ongevlokte ultramicronen. Echter zagen wij nooit een onderlinge aantrekking van twee enkelvoudige, ongevlokte gouddeeltjes, wat een duidelijke aanwijzing voor hun gepolariseerd karakter geweest ware.

De verklaring van de uitzonderingspositie der losse deeltjes moet o.i. gezocht worden in de sterkte en in de onderlinge afstand der beschouwde kern-dipolen. Dat langere ketens steeds aantrekkend werken, is te danken aan hun sterkere polarisatie; dat gevlokte deeltjesmassa's en ketenstukken zich direct ordenen in langere ketens ligt aan hun onmiddellijk contact. Dat evenwel twee stabiele vrijbewegende micellen elkaar, ondanks hun gepolariseerde metaalkern niet aantrekken, moet geweten worden aan het feit, dat de „inwendige polarisatie” pas op veel kortere afstand van het deeltje merkbare invloed heeft, dan de „uitwendige” bij het parel-snoerverschijnsel van voldoende grote deeltjes⁴³⁾.

43) Na de voorafgaande verklaring voor de afwezigheid van parel-snoervorming bij een vergrofd goudaol, is het van belang te onderzoeken, of het verschijnsel wél optreedt bij massieve gouddeeltjes van 100 μ .

SAMENVATTING.

Uitgangspunt van ons onderzoek was de bereiding van geconcentreerde, electrolytarme goudsolen, in het bijzonder van die, verstoven in verdunde HCl-oplossing volgens Bredig. Het voor dit doel gebouwde verstufapparaat is in staat binnen 3—6 uur een goudgehalte van 0,3 % te bereiken, doch het sol kan niet boven deze concentratie komen, aangezien een evenwichtstoestand intreedt (pag. 22).

De doelmatigheid der tendienste staande methoden voor het verder concentreren en het reinigen der solen wordt grotendeels experimenteel nagegaan. Solconcentraties tot $\sim 1,5$ % zijn te bereiken, doch in een zoutzuur-milieu van $\sim 0,5$ m mol/l blijken de solen met meer dan 0,8 % goud op den duur niet houdbaar, terwijl bij HCl $\sim 0,03$ m mol/l (geleidingsvermogen $13 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) een 0,2 % sol reeds zeer snelle concentratie-achteruitgang en goudafzetting op de bodem vertoont (pag. 61 en 30).

Dezelfde instabiliteit treedt ook aan den dag bij lagere solconcentraties 0,01—0,03 % onder invloed van bepaalde electrolyten. De door Eirich en Pauli gevonden onbestendigheid van goudsolen die KJ bevatten, blijkt een algemeen voorkomend verschijnsel bij aanwezigheid van halogeen-ionen of hun goud-complexen, hoewel bij Cl- en Br-houdende ionen bijna uitsluitend in zure omgeving (pag. 78).

Uit de sterke toeneming van het verstrooide licht en de tegelijkertijd optredende sedimentatie bij oorspronkelijk vrijwel amicronische solen, wordt besloten tot een vergroving der soldeeltjes, die in verschillende opzichten afwijkt van de gewone vlokking (pag. 35).

Het voornaamste onderscheid is wel, dat de eindtoestand van de vergroving een onbeperkt houdbaar sol kan zijn, hetwelk zich door willekeurige electrolyten normaal vlokken laat (pag. 80).

Uit röntgenfoto's van vergroefde HCl-solen blijkt, dat wij onveranderlijk te doen hebben met g o u d deeltjes, waarbij de grootte

der kristallieten verdubbeld is van 5 tot $\sim 10 \mu$. Daar de bezinkingsnelheid ondertussen op afmetingen van minstens 70 en 100 μ wijst, moeten de vergroefde deeltjes sponsachtig gebouwd zijn evenals gewoon vlokkel. Een en ander voert ons tot Kruyt's theorie van de pleksgewijze ontlading, als meest bevredigende verklaring van de tot nul afnemende coagulatiesnelheid tijdens de vergroving (pag. 94 e.v.).

Dat slechts zeer bepaalde electrolyten deze pleksgewijze ontlading uitlokken, wordt toegeschreven aan een dissociatie der J-houdende en een dismutatie der Cl- en Br-bevattende complexen in de dubbellaag. De dissociatie van de jood-goudverbindingen tijdens de vergroving laat weinig twijfel over, aangezien de J-ontwikkeling duidelijk aan te tonen is (pag. 67). De dismutatie van bepaalde eenwaardige chloor- en broomcomplexen (in de dubbellaag) is daarentegen aannemelijk door een zeker parallelisme met het anorganisch-chemisch bekende verschijnsel. Omdat zich hierbij geen halogeen ontwikkelt, ontbreekt nog een overtuigende bevestiging van de dismutatie-hypothese. Ook blijkt het niet gemakkelijk alle bekende feiten vanuit dit ene centrale gezichtspunt te overzien (pag. 90). De chemische achtergrond van de vergroving der Cl- en Br-houdende goudsolen blijft daarom verdere onderzoekingen vereisen voor een definitieve opheldering.

Wel zijn wij erin geslaagd de door Pauli en Russer aangenomen ketenvorming bij goudsolen in een wisselveld ultramicroscopisch zichtbaar te maken, waarbij het mogelijk bleek, uit de waargenomen verschijnselen de karakteristieke storingen van de geleidingsvermogen-bepalingen volledig te verklaren (pag. 107). De mogelijkheid om dit zogenaamde keteneffect practisch geheel te vermijden door een lagere wisselspanning, of een meetcel met een grotere electrode-afstand, hangt samen met het feit, dat de brugvorming bij een kleiner potentiaalverval aanmerkelijk langzamer verloopt (pag 110).

Meer uitgebreide ultramicroscopische onderzoekingen wezen erop, dat de elektrische geleiding langs de ketens van metallische aard moet zijn (pag. 121 e.v.), oorzaak waardoor de polen bij voortgezette ketengroei kortgesloten raken en het geleidingsvermogen tot $25 \times$ de uitgangswaarde oplopen kan (pag. 97). Uitgaande van de metallieke geleiding werd daarna een bevredigende uitleg gegeven voor het waargenomen mechanisme van de ketengroei

(pag. 122), alsmede voor het uitblijven van de parelsnoervorming bij de meeste hydrophobe solen (pag. 126).

Uit onze onderzoeken volgt, dat wij het keteneffect tenslotte mogen omschrijven als: een verschijnsel van onvolledige ontlading der kolloïde deeltjes van metaalsolen in de buurt der electroden onder invloed van een electricch wisselveld, waardoor de soldeeltjes — meestal weinig reversibel — uitvlokken in boomvormig vertakte ketens, die van beide electroden naar de tegenoverliggende uitgroeien.

STELLINGEN

I

Voor de karakteristieke wijziging der eigenschappen van oplossingen der „paraffineketen-zouten” (zepen e.d.) bij toenemende concentratie geeft Hartley een betere verklaring dan Mc Bain.

Mc Bain, *J. Am. Chem. Soc.* 50, 1636 (1928).

J. Am. Chem. Soc. 57, 1905 (1935).

Hartley, *Trans. Far. Soc.* 31, 120 (1935).

Adam, *Annual Reports* 33, 103 (1936).

II

De centrifugeermethode van Wintgen en Hacker is de enige betrouwbare werkwijze, om het micellaire aandeel in het geleidingsvermogen van edelmetaalsolen vast te stellen.

Wintgen, Hacker, *Kolloid Z.* 61, 339 (1932).

III

Het bestaan van het peptiserende complex $\text{HAuCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ bij goudsolen is door de onderzoeken van Pauli c.s. niet komen vast te staan.

Pauli, Russer, *Kolloid Z.* 58, 22 (1932).

Pauli, Russer, Brunner, *Kolloid Z.* 72, 26 (1935).

IV

De uitleg, die Van Nouhuys geeft voor de omzetting van zilversolen in zilverhalogenide-solen, kan niet als model dienen ter verklaring van het vergroevingsverschijnsel bij goudsolen.

Van Nouhuys, *diss. Utrecht 1938*, 53 e.v.

V

De verklaringen voor de actieve overgangstoestanden, ontstaan tijdens de onderlinge inwerking van twee metaaloxiden bij hogere temperaturen, zijn zeer onzeker.

Hüttig, *Z. anorg. Chem.* 223, 244 (1935).

Z. Electrochem. 41, 527 (1935).

Jander Bunde, *Z. anorg. Chem.* 231, 345 (1937).

VI

Aldehyd-oxydase (Schardinger-enzym) en aldehyd-mutase zijn verschillende enzymen.

Wieland, Macrae, *Ann.* 483, 217 (1930).

Dixon, Lutwak-Mann, *Biochem. J.* 31, 1347 (1937).

VII

De structuurformule van Fernholz voor α -Tocopherol (actief bestanddeel van Vitamine-E) verdient de voorkeur boven die van Karrer c.s.

Fernholz, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 700 (1938).

Karrer, Fritzsche, Ringler, Salomon, *Helv.* 31, 520 (1938).

John, Dietzel, Günther, Emte, *Naturw.* 21/22, 366 (27 Mei 1938).

VIII

Langdurige proefnemingen op enige Montessori-Lyceea hebben bewezen, dat het vervroegde begin van de Natuur- en Scheikunde in de tweede resp. derde klasse van de Middelbare School (Kon. Besluit 27 Mei 1937) alleen vruchtdragend zal zijn, indien methodiek en didactiek zich gedurende de eerste ronde beider vakken vóór alles richten naar de psychische behoeften van de puber, in plaats van naar de geijkte leerstof en de zg. vakeisen. De in het laatste jaar verschenen leerboeken en de op enkele scholen gebruikelijke Natuurkunde-Practica houden hiermee onvoldoende rekening.

U