



Solconcentratie en uitvlokking bij het AgJ-sol

<https://hdl.handle.net/1874/358364>

A. g. v. 192, 1941

SOLCONCENTRATIE
EN UITVLOKKING BIJ
HET AgJ-SOL

M. A. M. KLOMPÉ

VERGELIJKING VAN DE UITVLOKKING
VAN HET AgJ-SOL

SOLCONCENTRATIE EN UITVLOKKING BIJ HET AgJ-SOL

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



1082 1241

Diss Utrecht 1941

SOLCONCENTRATIE EN UITVLOKKING BIJ HET AgI -SOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR MAGNIFICUS DR. H. R. KRUYT, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP MAANDAG 21 APRIL 1941, DES
NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

MARGARETHA ALBERTINA MARIA KLOMPÉ

GEBOREN TE ARNHEM

1941

Drukkerij Fa. Schotanus & Jens — Utrecht

The text on this page is extremely faint and illegible. It appears to be a long letter or a page of prose, but the characters are too light to be transcribed accurately. The text is arranged in several paragraphs, filling most of the page area.

Aan mijn Ouders

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij de aangename gelegenheid allen te danken, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Allereerst wil ik U hier noemen, V a d e r en M o e d e r. De vrijheid die Gij mij, ook in moeilijke tijden, hebt gelaten, om mijn eigen weg te gaan, kan ik niet genoeg waardeeren, het heeft U soms offers gekost. Uw nimmer verflauwende belangstelling en begrip voor mijn werk zijn mij een groote steun geweest.

U, Hoogleraren, oud-Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde ben ik zeer veel dank verschuldigd voor het vele, dat ik door colleges en practica van U mocht leeren.

In het bijzonder gaat daarbij mijn dank uit naar U, Hooggeleerde K r u y t, Hooggeachte Promotor. Uw heldere, boeiende colleges wekten het eerst mijn belangstelling in de Kolloïdchemie. Uw scherp inzicht in de „grootte lijn" van een onderzoek, Uw voortdurende belangstelling en objectieve kritiek en de steun, die Gij gaf, door naast geleerde altijd mensch te blijven, hebben de tijd, in Uw laboratorium doorgebracht, tot de aangenaamste in mijn studie gemaakt. Voor alles wat ik van U mocht leeren en voor Uw persoonlijke belangstelling zal ik U altijd zeer dankbaar blijven.

Zeergeleerde S t r e n g e r s, de gastvrijheid die ik in Uw laboratorium mocht genieten voor het analytisch deel van mijn onderzoek en de vriendelijke belangstelling en steun, die ik in mijn studietijd van U mocht ondervinden, zal ik steeds dankbaar blijven gedenken. Ik heb het zeer op prijs gesteld, dat eenige van mijn preparaten in Uw laboratorium mochten vervaardigd worden.

Een aangename herinnering bewaar ik ook aan de medewerking die ik mocht ondervinden van Drs J. Th. G. O v e r b e e k en Drs S. A. T r o e l s t r a. De discussies die ik met jullie mocht hebben alsook de opbouwende kritiek waren mij dikwijls tot groote steun. Ik ben daar zeer dankbaar voor.

U, rectrice en directrices van de diverse scholen, waaraan ik het genoegen heb les te mogen geven, en speciaal U Mère L. R o c h e dank ik tenzeerste voor de wijze waarop Gij mij steeds terwille zijt geweest met een gunstige schikking van de lesroosters. Uw steun in deze heeft voor mij de studie zeer vergemakkelijkt.

Tenslotte dank ik het personeel van het van 't Hoff-laboratorium voor de medewerking die ik steeds van hen mocht ondervinden.

INHOUD.

	Bladz.
HOOFDSTUK I. INLEIDING	1
§ 1. De stabiliteit van een sol	1
§ 2. Literatuur	12
§ 3. Keuze van het sol	21
HOOFDSTUK II. EXPERIMENTEELE METHODIEK	23
§ 1. Het beoordeelingscriterium	23
§ 2. Bepaling van de p_j van de solen. Titratie van J-ionen	28
§ 3. Het repeptisatiesol	30
§ 4. Het maken van de solverdunningen	35
§ 5. De chemicaliën	35
HOOFDSTUK III. VLOKPROEVEN AAN GEWOON- EN REPEPTI- SATIESOL. LYOTROPE REEKSEN	37
HOOFDSTUK IV. INVLOED VAN DE SOLCONCENTRATIE	46
HOOFDSTUK V. VERANDERING VAN DE p_j VAN HET SOL TIJDENS DE VLOKKING	51
§ 1. Het verloop van de p_j met de tijd	53
§ 2. De invloed van de aard van het ion op de p_j -stijging	55
§ 3. Het verband tusschen de p_j -stijging van het sol en de concentratie van de toegevoegde indifferente electrolyt	57
HOOFDSTUK VI. GECOMBINEERDE INVLOED VAN SOLCON- CENTRATIE EN J-IONENACTIVITEIT OP DE VLOKKING	63
HOOFDSTUK VII. EEN TWEETAL VOORLOOPIG NIET OPGE- LOSTE PROBLEMEN	75
§ 1. Het verband tusschen de ξ -potentiaal en de ζ -potentiaal	75
§ 2. Iets over de deeltjeslading	81
HOOFDSTUK VIII. SLOTBESCHOUWING	84
SUMMARY	90

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

§ 1. DE STABILITEIT VAN EEN SOL.

Doel van dit onderzoek was na te gaan, hoe de stabiliteit van een kolloïde oplossing verandert met:

I. de concentratie van het sol.

II. de concentratie van de peptiseerende electrolyt.

Daartoe is het wenschelijk eerst, in het kort, te resumeeren welke voorstelling men momenteel heeft van de totstandkoming van een kolloïde oplossing (primaire stabiliteit) en zijn gedrag ten opzichte van electrolyten (secundaire stabiliteit).

Wij beperken ons hier tot de lyophobe solen.

I. Primaire stabiliteit.

Tegenwoordig neemt men algemeen aan, dat de stabiliteit van een lyophoob sol te danken is aan de vorming van een elektrische dubbellaag op het deeltje. Laten wij eens nagaan hoe deze tot stand komt.

Gesteld dat wij twee fasen hebben, die een gemeenschappelijk ion bezitten, dan zal de chemische potentiaal van dat ion in deze fasen verschillend zijn. Brengen wij de twee fasen met elkander in contact, dan zal er geen evenwicht kunnen zijn, m.a.w. er zullen ionen getransporteerd worden van de eene fase naar de andere. Het hiermede gepaard gaande ladingstransport zal tengevolge hebben dat de fasen ten opzichte van elkaar geladen worden; er ontstaat dus een elektrische potentiaalsprong $\Delta\psi$. Deze potentiaalsprong zal vervolgens het ionentransport tegengaan, totdat er een evenwicht bereikt is, waarbij de elektrische potentiaal

het verschil der chemische potentialen compenseert. Nemen wij als voorbeeld een vaste phase (s) in contact met een electrolytoplossing (l) en laat de chemische potentiaal hierin resp. $(\mu_i)_s$ en $(\mu_i)_l$ zijn, dan geldt dus:

$$\psi^s - \psi^l = \Delta \psi = \frac{(\mu_i)_l - (\mu_i)_s}{z_i F} \quad (1)$$

De chemische potentiaal in de vaste phase $(\mu_i)_s$ zal een constante zijn, de $(\mu_i)_l$ in de electrolytoplossing daarentegen zal afhangen van de ionenactiviteit in die phase.

We mogen dus schrijven:

$$\Delta \psi = \frac{-(\mu_i)_s}{z_i F} + R T \ln a_i, \quad (2)$$

waarin z_i de waardigheid van het gemeenschappelijk ion voorstelt en a_i diens activiteit.

In het algemeen kunnen wij dus zeggen, dat er een elektrische dubbellaag zal ontstaan, wanneer een ion over de twee fasen ongelijk verdeeld kan worden.

In de kolloïdchemie zijn wij gewend vergelijking (2) te schrijven als:

$$\varepsilon = E_0 + \frac{R T}{z_i F} \ln a_i, \quad (3)$$

waarin ε een potentiaalsprong voorstelt. De potentiaalsprong is dus lineair afhankelijk van de activiteit van het „opladende” ion. L a n g e¹ wees er echter op, dat er nog andere oorzaken zijn voor het optreden van een potentiaalsprong in de phasengrens. Door orientering van vloeistofmoleculen of deformatie van het kristalrooster kan een dipoolorientering optreden, met diengevolge een potentiaalsprong (χ).

Deze χ -potentialen, volgens L a n g e alleen constant in verdunde electrolytoplossingen, hebben V e r w e y² en D e B r u y n³ nader

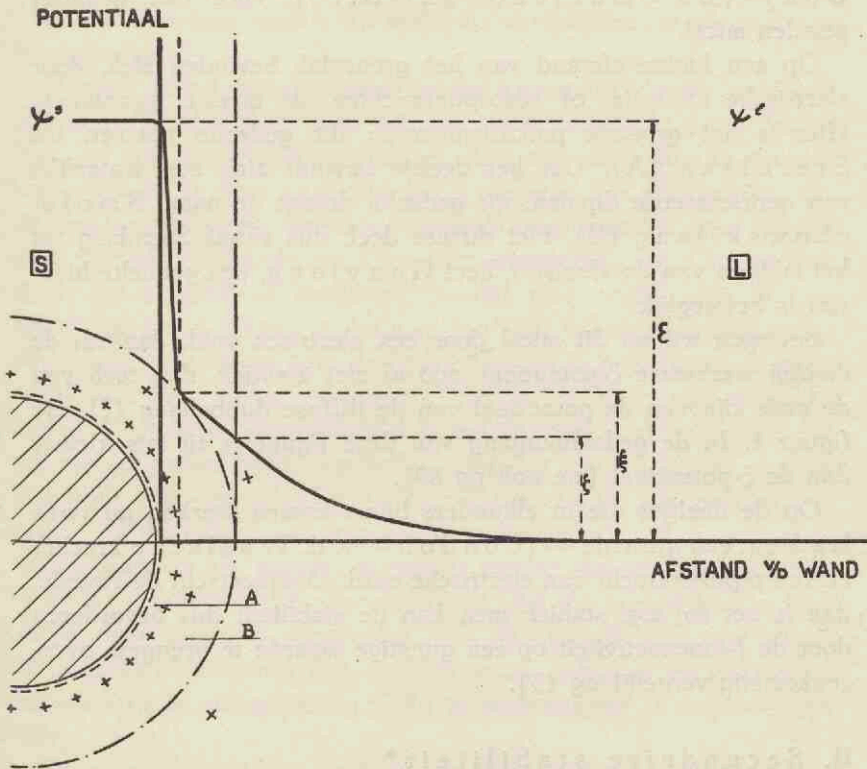
¹ E. L a n g e. Handb. Exp. Physik XII 2, 265—294—(1933).

² Dissertatie Utrecht 1934. Chem. Weekblad 35—70—(1938).

³ Dissertatie Utrecht 1938.

geanalyseerd; wij zullen ze hier verder buiten beschouwing laten.

De ionen, die in staat zijn zich ongelijkmatig over de verschillende fasen te verdeelen, noemt men potentiaalbepalende ionen. Onderzoekingen van Kruyt en Van der Willigen⁴, Cysouw⁵ e.a. brachten aan het licht, dat slechts deze ionen



Figuur 1.

(die dus in het kristalrooster passen) in staat zijn te peptiseeren. Volgens ervaringen en experimenten van Verwey² heeft de adsorptie van ionen aan het kristalrooster slechts plaats op bepaalde plaatsen, speciaal oneffenheden, ribben en kanten.

De elektrische dubbellaag wordt nu gevormd, eenerzijds door de

⁴ Z. physik. Chem. 139—59—(1928).

⁵ Dissertatie Utrecht 1934.

ionen, die aan het kristalrooster zijn geadsorbeerd, anderzijds door een equivalent aantal tegenionen, die zich tegenover het deeltje in de vloeistof hebben opgesteld volgens een Boltzmann-verdeeling⁶. Het geheel gedraagt zich als een condensator.

Figuur 1 geeft een schets van de situatie volgens de theorie van Gouy-von Smoluchowski-Stern voor een negatief geladen micel.

Op een kleine afstand van het grensvlak bevinden zich, door elektrische attractie- of adsorptiekrachten, de meeste tegenionen. Hier is het grootste potentiaalverval; dit gedeelte noemen we Sternlaag (A). Om het deeltje bevindt zich een waterfilm van georiënteerde dipolen; dit gedeelte draagt de naam Smoluchowski-laag (B). Het diffuse deel, dus vanaf Sternlaag tot het midden van de vloeistof, heet Gouy-laag, een gedeelte hiervan is beweeglijk.

Bewegen wij nu dit micel door een elektrisch veld, dan zal de daarbij werkzame ζ -potentiaal, zoo al niet identiek, dan toch van de orde zijn van de potentiaal van de diffuse dubbellaag (ξ), zie figuur 1. In de gedachtengang van deze figuur is zij iets kleiner dan de ξ -potentiaal (zie ook pg 89).

Op de deeltjes die in elkanders buurt komen werken nu twee krachten: een attractie — (London — v. d. Waalsche kracht) en een repulsiekracht van elektrische aard. Overheerscht de tweede, dan is het sol z.g. stabiel; men kan de stabiliteit dus bevorderen door de J-ionenactiviteit op een gunstige waarde te brengen, overeenkomstig vergelijking (3).

II. Secundaire stabiliteit.*

Hierbij moeten wij ons afvragen wat er gaat gebeuren wanneer wij aan een kolloïde oplossing electrolyt toevoegen.

⁶ Helmholtz-Gouy.

* Juister ware het, bij een discussie over de invloed van electrolyten, het begrip (secundaire) stabiliteit te vervangen door „on gevoeligheid” of eventueel „resistentie”. Immers, wanneer wij in dit verband zeggen dat een sol een hooge (secundaire) stabiliteit bezit, willen wij daarmee aangeven, dat het sol ongevoelig is voor electrolyten en dus moeilijk uitvlakt. Om verwarring te voorkomen, houden wij ons echter in het volgende aan de gebruikelijke nomenclatuur.

Wij moeten dan allereerst een onderscheid maken tusschen electrolyten die de concentratie van de potentiaalbepalende ionen beïnvloeden, en andere die dit niet doen, de z.g. indifferente electrolyten. Bij het negatieve AgJ-sol bv. zal een zilverzout de concentratie van de potentiaalbepalende J-ionen sterk verminderen; diengevolge zal de ϵ -potentiaal dalen.

Wij willen hier slechts de invloed van indifferente electrolyten bestudeeren.

Vroeger stond men algemeen op het standpunt, dat de stabiliteit van een sol beheerscht werd door de electrokinetische ζ -potentiaal. Een sol zou pas vlokken, wanneer deze tot een critische waarde was gedaald. In deze gedachtengang zou men dus verwachten, dat de waarde van deze critische potentiaal onafhankelijk was van de aard van het vlokkende ion. Deze veronderstelling werd echter niet door het experiment bevestigd, zoodat men zocht naar andere wegen om de stabiliteit te definieeren. Wat wij moeten kennen, is de energie, noodig om twee deeltjes bij elkaar te brengen en te laten verklevan. Een exacte berekening hiervan stuit op veel moeilijkheden. Aan deze omstandigheid is het dan ook wel te wijten, dat wij tot op heden geen exacte formulering kunnen geven van de stabiliteit van een sol. Hamaker⁷, Levine⁸ e.a. hebben ons echter op dit gebied wel iets verder gebracht.

Hamaker o.a. toonde, uitgaande van de theorie van Debye-Hückel, met vele benaderingen aan, dat de repulsiekracht tusschen twee deeltjes, tengevolge van de ionensferen, niet alleen afhangt van de lading der deeltjes, maar ook van de electrolyt-concentratie in de oplossing. Zijn gedachtengang is ongeveer als volgt.

Wanneer twee deeltjes elkaar zoo dicht naderen, dat de ionensferen elkaar raken, resp. elkaar gaan doordringen, dan treedt repulsie op, daar de ladingen nu niet langer volledig worden afgeschermd door de sfeer. Hoe dichter echter de deeltjes elkaar naderen, des te grooter worden de attractiekrachten. De sferdikte

⁷ H. C. Hamaker. Rec. trav. chim. 55—1015—(1936), 56—3 en 727—(1937). Zie ook Chem. Weekblad 35—47—(1938).

⁸ Proc. Roy. Soc. (London) A 170—145—165—(1939).
Levine en Dube. Trans. Faraday Soc. 35—1125—(1939), 36—215—(1940).

($1/\kappa$) wordt nu beheerscht door de electrolytconcentratie in de oplossing en wel op de volgende wijze:
voor de potentiaal ξ in de diffuse dubbellaag geldt volgens Poisson:

$$\Delta \xi = -\frac{4\pi}{D} \rho = -\frac{4\pi}{D} \sum N_z \cdot z \cdot \epsilon \cdot e^{-\frac{z e \xi}{kT}} \quad (4)$$

waarin: D = Dielectriciteitsconstante van de vloeistof.
 N_z = Aantal ionen per cm^3 van de waardigheid z .
 ϵ = Elementairlading.
 k = Constante van Boltzmann.
 T = Absolute temperatuur.
 ρ = de ladingsdichtheid.

Verhooging van de concentratie (N_z) geeft dus verlaging van de ξ -pot. resp. een indrukken van het diffuse gedeelte, immers de $\Delta \xi$ is een maat voor de kromming van de potentiaalcurve. Verhoogen wij N_z dan zal de kromming grooter worden, d.w.z. de potentiaal valt dichter bij de wand af, m.a.w. de tegenionen zijn naar de wand gedrongen; de diffuse dubbellaag is dus ingedrukt. Dientengevolge kunnen de deeltjes elkaar zeer dicht naderen, de afstand wordt nu zóó gering, dat de London-v. d. Waalsche attractiekrachten de repulsiekracht gaan overheerschen, met als gevolg vlokking.

Een exacte uitdrukking van de stabiliteit vond Hamaker echter niet, daar hij bv. buiten beschouwing liet dat de elektrische velden van de beide deeltjes elkaar beïnvloeden. Iets verder in zijn conclusie ging Levine, die vaststelde, dat de stabiliteit gegeven wordt door $\zeta^2 a f(\kappa a)$, waarin a de straal van het soldeeltje voorstelt.

In tegenstelling hiermede stelden Eilers en Korff⁹ de stabiliteit afhankelijk van $\frac{\zeta^2}{\kappa}$, dit echter niet op grond van berekeningen, maar uitgaande van dimensiebeschouwingen.

Al deze conclusies werden echter getrokken met gebruikmaking

⁹ Chem. Weekblad 33—358—(1936), Trans. Faraday Soc. 36—229—(1940).

van vele benaderingen. Het probleem is mathematisch zeer gecompliceerd en moet nog steeds als onopgelost beschouwd worden.

Op een geheel andere grondslag staat de stabiliteitstheorie van *W o O s t w a l d*¹⁰, die uitgaat van het standpunt dat in eerste instantie niet de eigenschappen van de micellen, maar die van de intermicellaire vloeistof bepalend zijn voor de stabiliteit. Hij meent, dat de vlokking optreedt, wanneer de activiteitscoëfficiënt van de vlokkende electrolyt een bepaalde critische waarde heeft bereikt.

Afgezien van het feit dat het verwarrend is dat *O s t w a l d* zijn grootheid „activiteitscoëfficiënt” noemt, daar zijn uitdrukking hiervoor niet overeenkomt met die van *D e b i j e - H ü c k e l*, zijn er vooral twee bezwaren tegen deze theorie aan te voeren.

1. De theorie laat ons niets doorzien van het mechanisme van de vlokking en van de krachten die daarbij optreden.

2. Zijn „activiteitscoëfficiënten” hebben betrekking op de bruto-electrolytconcentratie, maar deze zegt ons niets. Door adsorptie en uitwisseling zal een gedeelte van de toegevoegde electrolyt niet meedoen aan het indrukken van de dubbellaag; dus niet de bruto-, maar de evenwichtsconcentratie zal de stabiliteit beïnvloeden.

Bovendien is in deze theorie het criterium te ongevoelig; immers een groote verandering in de electrolytconcentratie geeft maar weinig verschil in de „activiteitscoëfficiënten”.

De secundaire stabiliteit was voorwerp van ons onderzoek.

Hoewel de theorie ons dus voorloopig in de steek laat, is het toch wel wenschelijk ons een denkbeeld te vormen van wat zich gaat afspelen aan het deeltje, wanneer wij een indifferente electrolyt toevoegen. Uit vergelijking (4) zien wij de invloed van de waardigheid van het vlokkende ion. De waardigheid z bevindt zich hier in het exponent. Hieruit is te verklaren, dat de vlokkende werking van een ion zeer snel toeneemt met zijn waardigheid (*Schulze-Hardyregel*); immers, het vlokkende ion heeft een lading tegengesteld aan die van het deeltje, de e -macht wordt dus positief, waaruit volgt, dat juist de waardigheid van het tegengesteld geladen ion hier de groote rol speelt. *H a m a k e r*¹¹

¹⁰ Vele artikelen in het *Kolloid-Zeitschrift* tusschen 1935 en 1940.

¹¹ *Chem. Weekblad* 35—47—(1938).

en Verwey² berekenden, op grond van deze theorie, de vlokende werking voor ionen van verschillende valentie en vonden waarden die goed klopten met het experiment.

Nemen wij verder als voorbeeld het negatieve gedialyseerde AgJ-sol van de samenstelling $[\text{AgJ}] \text{J}^- \text{H}^+$.

Wat kan er nu gebeuren bij toevoeging van een 1 — 1 waardige indifferente electrolyt?

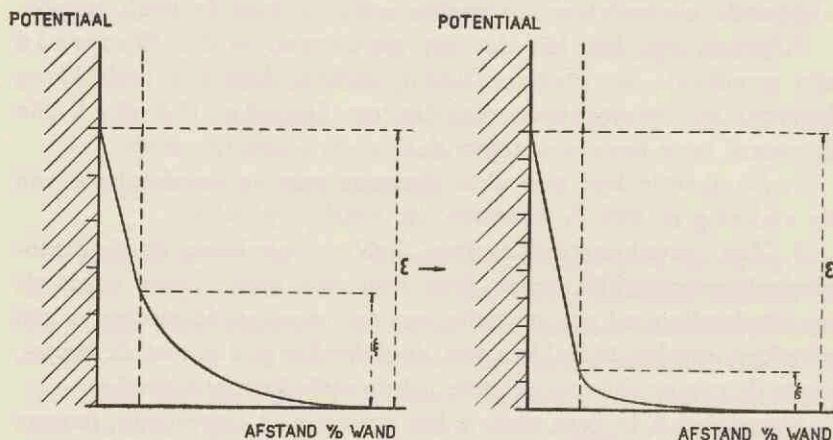


Fig. 2.

Wij volgen hier de gedachtengang van Verwey².

1. Stijging van de electrolytconcentratie veroorzaakt indrukken van de diffuse dubbellaag. De capaciteit (C) hiervan, dus ook van de geheele dubbellaag, neemt toe.

($C \sim 1/d$ wanneer d de dikte van de dubbellaag voorstelt).

Daar de potentiaalsprong ϵ constant moet blijven (de J-ionenactiviteit wordt door de electrolyt niet beïnvloed) moet dus de lading toenemen ($C = \frac{\text{lading}}{\text{potentiaal}}$); er verhuizen J-ionen van de oplossing naar het AgJ-oppervlak.

2. Het indrukken van het diffuse gedeelte heeft tot gevolg, dat er tegenionen zullen verhuizen van de Gouy- naar de Sternlaag. De lading in de Gouy-laag zal dus een geringer percentage worden van de totale lading.

Deze twee processen zijn voorgesteld in figuur 2.

In deze figuur, evenals in alle potentiaalfiguren, stelt de stippellijn de grens voor tusschen Stern- en Gouylaag.

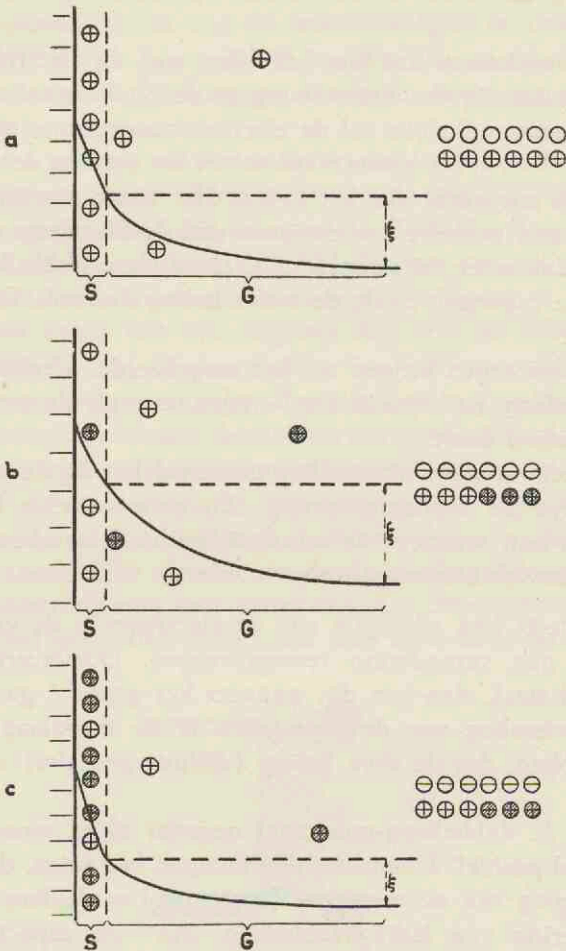


Fig. 3.

3. De tegenionen zullen uitgewisseld worden. Deze uitwisseling zal eveneens een invloed kunnen hebben op de ladingsdistributie in Gouy- en Sternlaag en dus op de wandlading.

Hoe deze verandering zal zijn, hangt af van de chemische eigenschappen van het vlokkende ion (grootte polariseerbaarheid, hydratatie enz.).

Een en ander is schematisch weergegeven in figuur 3.

a stelt voor het oorspronkelijk sol; b het sol met een electrolyt die moeilijk uitwisselt; c het sol met een electrolyt die goed uitwisselt.

Om te voorkomen dat hier het effect van de electrolytconcentratie als zoodanig een verandering in de ξ -potential zou geven, is bij het oorspronkelijke sol de electrolytconcentratie gelijk genomen als bij b en c; als kation werd echter het ion van de dubbellaag gekozen, in ons geval dus het H-ion. Het zwak uitwisselende ion zal slechts een gedeelte van de ionen van de Sternlaag vervangen; er zullen dus meer vrije ionen zijn. De diffuse dubbellaag wordt breder, de capaciteit daalt, de totale lading dus ook. De ξ -potential stijgt.

Bij c daarentegen krijgen wij het omgekeerde. Veel ionen gaan in de Sternlaag, de capaciteit zal stijgen, evenals de totale lading. De ξ -potential daalt.

Het effect van deze uitwisseling is, vergeleken bij de invloed van de electrolyt als zoodanig, gering. Zij neemt slechts belangrijke afmetingen aan wanneer de adsorptiekrachten tusschen vlokkend ion en oppervlak abnormaal groot worden.

4. Tenslotte kan adsorptie van de electrolyt in de vastzittende waterlaag nog verandering teweegbrengen. Domineert hier het kation heel sterk, dan kan dit, wanneer het gepaard gaat met een sterke uitwisseling van de tegenionen in de Sternlaag, zelfs als gevolg hebben, dat de vrije lading (diffuus gedeelte) van teeken verandert.

Hoewel de dubbellaag-potential negatief blijft, wordt toch de ξ -potential positief. Domineert daarentegen het anion, dan kan dit tot verhooging van de negatieve ξ -potential aanleiding geven.

Verandering van ladingsverdeling, dus van capaciteit, heeft evenals in de vorige gevallen weer het gevolg, dat J-ionen van de oplossing naar het deeltje of in omgekeerde richting verplaatst worden.

5. Wij moeten echter bedenken dat bij deze verhuizing van J-ionen de activiteit hiervan in de intermicellaire vloeistof daalt. Daar de totale potentialsprong s door deze activiteit bepaald wordt, zal er dus bovendien in al deze gevallen een verandering van

de ϵ -potential optreden. Of deze verandering groot of klein is hangt o.a. af van de concentratie van het sol. (zie hoofdstuk V).

In dit verband dienen nog de onderzoekingen en overwegingen van H. de Bruyn³ vermeld te worden die, op grond van zijn experimenten aan AgJ suspensies, een ander beeld van de dubbel-laag voorstelt.

De Bruyn vindt nl. dat nòch de chemische natuur, nòch de straal der ionen, maar alleen hun valentie invloed heeft op het adsorptievermogen voor J-ionen van het AgJ: De Bruyn denkt zich op het deeltje een laag van AgJ-dipolen; hieraan worden de potentiaalbepalende ionen geadsorbeerd. Zie figuur 4.

Dit is het beeld van een negatief AgJ sol; de J-ionen en de Ag-ionen van de AgJ-dipolen worden hierin voorgesteld als groote open, resp. kleine open cirkels, terwijl de groote gevulde cirkels de J-ionen voorstellen, die aan de dipolen zijn geadsorbeerd. De tegenionen kunnen zich nu opstellen tusschen de ladingen op het deeltje (in a), of daarbuiten (in b); zij kunnen zich over deze beide ruimten verdeelen. Een ion in de tussenruimte (a) bevindt zich nu op een aanzienlijke afstand van de wandladings-ionen; zij zullen dus electrometrisch nog zeer actief zijn. De chemische aard en de straal van het ion zullen slechts een zeer secundaire rol spelen.

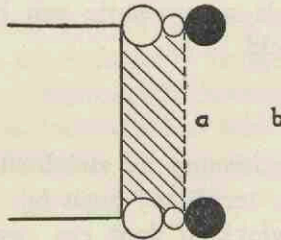


Fig. 4.

Bij deze voorstelling spreekt men dus niet over verhuizen van de ionen van Gouy- naar Sternlaag, maar van verhuizen naar de tussenruimten.

De verdeling over Gouy-„Stern”laag wordt hier uitsluitend bepaald door de valentie van het tegenion; in deze gedachtengang heeft dus ons punt 3 uit de voorgaande discussie geen beteekenis.

Uit het bovenstaande blijkt wel duidelijk hoe gecompliceerd het probleem van stabiliteit en vlokking is.

Daar wij de stabiliteit wilden toetsen door bepaling van de grenswaarden voor verschillende electrolyten, zal het dus van belang zijn als werkobject een sol te kiezen, dat zeer eenvoudig en zeer goed gedefinieerd is.

§ 2. LITERATUUR.

De invloed van de solconcentratie op de secundaire stabiliteit van een sol heeft reeds sinds lang een levendige belangstelling bij vele onderzoekers gevonden. Ongelukkigerwijze echter steeg met deze belangstelling ook de chaos. Niet alleen vond men verschillende wetmatigheden, maar bovendien had iedere onderzoeker zijn eigen beoordeelingsmethode, bereidde zijn solen verschillend, verdunde op een andere wijze en gaf dan een hem passende verklaring.

Onderlinge vergelijking is hierdoor zeer moeilijk geworden.

Wij willen in het kort een schematisch overzicht geven en nagaan, welke wetmatigheden gevonden werden en welke verklaringen men hieraan gaf. Hieruit zullen wij dan de richtlijnen voor ons eigen werk kunnen opstellen.

In grove trekken kan men drie richtingen onderscheiden, die schematisch weergegeven worden door de figuren 5, 6 en 7.

In deze figuren is de grenswaarde van het meeste geconcentreerde sol 100 % gesteld.

Type I:

Hier stijgt bij solverduunning de stabiliteit tegenover een eenwaardig vlokkend ion, terwijl zij daalt bij de vlokking met een driewaardig ion. De vlokking door een tweewaardig ion neemt een tusschenpositie in.

Dit gedrag is algemeen bekend als de regel van Burton en Bishop. De meeste hydrophobe solen, zoowel de positieve als de negatieve, vertoonen dit type.

Het eerste grondige onderzoek over de solconcentratie-invloed werd verricht door Kruyt en Van der Spek¹². Zij onder-

¹² Kolloid-Z. 25—1—(1919).

zochten het As_2S_3 -sol en het $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sol. Slechts het As_2S_3 gaf type I te zien, daarom poneerden deze auteurs dit gedrag dan ook niet als algemeene regel.

Burton en Bishop¹³ gaven in 1920 hun resultaten, gevonden aan As_2S_3 , mastix en positief CuO -sol, welke alle het type I bleken te vertoonen.

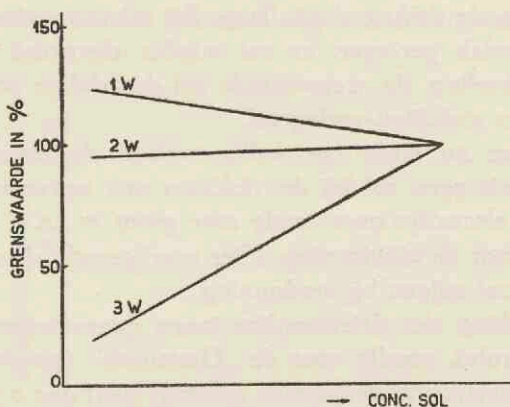


Fig. 5.

Type I. Invloed van de solconcentratie op de grenswaarde.

Mukherjee¹⁴, Burton en MacInnes¹⁵, Boutaric en Perreau¹⁶ e.a. bevestigden allen deze bevindingen aan het As_2S_3 -sol, terwijl ook het zilverzol¹⁷ (volgens Carey Lea) en het zwavelzol¹⁸ zich overeenkomstig gedroegen.

Al deze onderzoekers verdunnen hun solen gewoonlijk met water.

Verskillende verklaringen werden er gegeven; Kruyt en Van der Spek¹⁹ zagen voornamelijk twee invloeden.

¹³ J. Phys. Chem. 24—701—(1920).

¹⁴ Mukherjee en Sen. J. Chem. Soc. 115—461—(1919).

Mukherjee. J. Am. Chem. Soc. 37—2024—(1915).

¹⁵ J. Phys. Chem. 25—517—(1921).

¹⁶ J. chim. phys. 24—496—(1927).

¹⁷ H. Freundlich en E. Loening, Kolloidchem. Beihefte 16—1—(1922).

¹⁸ H. Freundlich en P. Scholz, Kolloidchem. Beihefte 16—241—(1922).

A. Fodor en R. Riwlin, Kolloid-Z. 44—69—(1927).

¹⁹ Kolloid-Z. 25—1—(1919).

I. Bij verdunning daalt het aantal soldeeltjes per volume-eenheid, de botsingskans wordt dus geringer, daarom moet men de kleefkans voor de lagere solconcentraties laten toenemen, m.a.w. hier zal een hogere electrolytconcentratie noodig zijn om te vlokken; bij verdunning wordt het sol dus stabiel.

II. Een gedeelte van de vlokkende electrolyt wordt gebruikt voor de uitwisseling van tegenionen en doet dus niet mee aan het indrukken van de diffuse dubbellaag. Bij solverdunning wordt het actieve oppervlak geringer, er zal minder electrolyt noodig zijn voor de uitwisseling, de grenswaarde zal dus dalen; solverdunning werkt hier dus stabiliteit-verlagend.

Het gaat er nu maar om welke invloed de overhand heeft. Effect II speelt geen rol bij de vlokking met eenwaardige ionen, daar hier de electrolytconcentratie zeer groot is t.o.v. de hoeveelheid noodig voor de uitwisseling. Hier overheerscht dus effect I, de grenswaarde zal stijgen bij verdunning.

Bij de vlokking met driewaardige ionen daarentegen is de hoeveelheid electrolyt, noodig voor de „Umtausch” van dezelfde orde als de bruto-electrolytconcentratie; effect II gaat dus overheerschen en de grenswaarde daalt bij verdunning. De vlokking met tweewaardige ionen bevindt zich dan in een tusschenpositie. K r u y t en V a n d e r S p e k staaften deze verklaring door proeven te doen met sterk vergroofde solen (koken). Vergroofde solen bevatten minder deeltjes, de botsingskans wordt kleiner, er is dus een hogere grenswaarde te verwachten. Voor de vlokking met een- en tweewaardige ionen kwam dit inderdaad uit; bij de vlokking met driewaardige ionen overheerschte echter weer het tweede effect, daar er bij het grove sol minder uit te wisselen was.

W e i s e r²⁰ trachtte deze verklaring te ontzenuwen door een viermaal verdund As_2S_3 -sol bij de kaliumvlokking na een viermaal zoo lange tijd te beoordeelen. Volgens K r u y t's verklaring zou dan de grenswaarde niet mogen stijgen, daar de botsingskans nu gelijk was. De grenswaarde bleek echter toch te stijgen. Ons inziens zegt dit proefje als zoodanig, nog niets. Gesteld dat W e i s e r een snelle vlokking bestudeerde, dan zijn nóg volgens v o n S m o l u c h o w s k i de halveringstijden omgekeerd evenredig met

²⁰ H. B. Weiser en H. Nicholas. J. Phys. Chem. 25—742—(1921).

de solconcentratie. Men mag dan ook niet twee verschillende solverduunningen naar dezelfde eindtoestand (volkomen helderheid) brengen, men meet dan geen halveeringstijd.

Bij het vormen van hun conclusies vergaten echter alle onderzoekers dat zij geen gelijkwaardige solen vergeleken. Men mag een sol maar niet ongestraft met water verdunnen, er kunnen zich dan vergaande veranderingen aan het deeltje voordoen. Nemen wij slechts als voorbeeld het positieve AgJ-sol, dat bij verdunning zelfs negatief wordt.

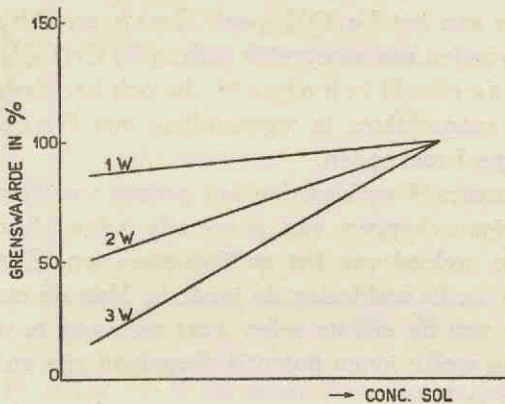


Fig. 6.

Type II. Invloed van de solconcentratie op de grenswaarde.

Hierop wezen dan ook Gosh en Dhar²¹, Usher²² e.a. Bij het As_2S_3 -sol zal hydrolyse bevorderd worden; waar H_2S peptiseerende electrolyt is, zullen bij verdunning de deeltjes dus opgeladen worden.

Laatstgenoemde auteurs lieten sterk de invloed gelden van het gelijk geladen ion, dit wordt geadsorbeerd en werkt stabiliseerend. Gosh en Dhar redeneerden als volgt:

De adsorptie van het gelijk geladen ion neemt toe met de concentratie van de toegevoegde electrolyt. Bij Kalium, waar deze laatste zeer groot is, zal zij bij lage solconcentraties zelfs de ad-

²¹ S. Gosh en N. R. Dhar. Kolloid-Z. 36—129—(1925).

²² Usher Trans. Faraday Soc. 21—406—(1925).

sorptie van het tegengesteld geladen ion overtreffen, daarom stijgt de lijn voor de vlokking met eenwaardige ionen. Dit was een verklaring ad hoc, die niet gesteund werd door ééinig experimenteel bewijs.

Type II:

Dit gedrag, waarbij de stabiliteit van het sol altijd daalt bij solverduunning, werd gevonden aan hydroxyde-solen en aan het Berlijnsch blauw-sol. Dit type namen Kruyt en Vander Spek het eerst waar aan het $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sol. Gosh en Dhar²³ bevestigden dit en vonden een soortgelijk gedrag bij $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en MnO_2 , evenals Weiser en Nicholas²⁴, die ook het Berlijnsch-blauw onder type II rangschikten in tegenstelling met Gosh en Dhar, die hieraan type I toekenden.

Sommige auteurs²⁵ verklaarden het gedrag van type II door de hydrophiele eigenschappen van genoemde solen. Anderen zagen hierin weer de invloed van het gelijkgeladen ion. Zonder meer is niet te zeggen welke verklaring de juiste is. Van de constitutie van de dubbellaag van de meeste solen weet men nog te weinig om te kunnen nagaan welke ionen potentiaalbepalend zijn en dus in staat de deeltjes op te laden.

Type III:

Dit werd gevonden door Bhatnagar²⁶ aan aniline-water-emulsies, door Mukherjee²⁷ aan het CuS -sol, en door Gosh en Dhar²⁸ aan olie-emulsies. Deze onderzoekers lieten uitsluitend

²³ P. Ganguly en N. R. Dhar. *J. Phys. Chem.* **26**—701—(1922).

K. Sen en N. R. Dhar. *Kolloid-Z.* **34**—262—(1924).

K. Sen en N. R. Dhar. *J. Phys. Chem.* **28**—313—(1924).

S. Gosh en N. R. Dhar. *J. Phys. Chem.* **29**—435—(1925).

S. Gosh en N. R. Dhar. *J. Phys. Chem.* **29**—659—(1925).

S. Gosh en N. R. Dhar. *J. Phys. Chem.* **31**—187—(1927).

²⁴ *J. Phys. Chem.* **25**—742—(1921).

²⁵ o.a. Kruyt en Vander Spek.

²⁶ *J. Phys. Chem.* **25**—735—(1921).

²⁷ Mukherjee en Sen. *J. Chem. Soc.* **115**—461—(1919).

²⁸ *J. Phys. Chem.* **30**—294—(1926).

de botsingskans gelden en veronderstelden de andere invloeden van geringe beteekenis te zijn.

W o O s t w a l d ²⁹ gaf in een overzicht, voorafgaande aan een poging om deze verschijnselen quantitatief te beschrijven in het kader van zijn „A-K” theorie, de volgende karakteriseering van deze 3 typen:

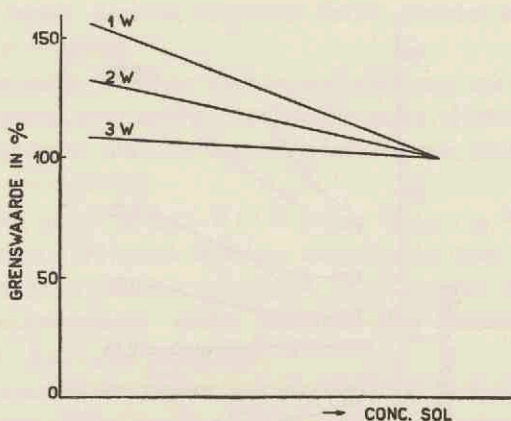


Fig. 7.

Type III. Invloed van de solconcentratie op de grenswaarde.

Type II is zeer concentratievariabel, d.w.z. verdunning zal groote invloed hebben op de electriche toestand van de soldeeltjes; deeltjeslading heeft hier het grootste effect, dus de stabiliteit daalt altijd bij verdunning.

Type III daarentegen is zeer weinig concentratievariabel, hier treedt de botsingskans op de voorgrond, de stabiliteit zal bij verdunning altijd stijgen.

Type I neemt een tusschenpositie in.

Omstreeks 1930 heerschte het inzicht, dat men niet verder kwam zonder een grondiger onderzoek van de invloed van de peptiseerende electrolyt op de grenswaarde en op de stabiliteitsverandering bij verdunning.

²⁹ W o O s t w a l d. Kolloid-Z. 75—39—(1936).

Chatterjee³⁰ publiceerde een onderzoek aan het Uraanferrocyanidesol en constateerde dat toevoeging van $K_4Fe(CN)_6$ (peptiseerende electrolyt) de stabiliteit bevorderde; de invloed van de solconcentratie bleek afhankelijk te zijn van de toegevoegde hoeveelheid $K_4Fe(CN)_6$. Bij groote concentratie hiervan steeg de stabiliteit bij solverduunning voor de vlokking met eenwaardige

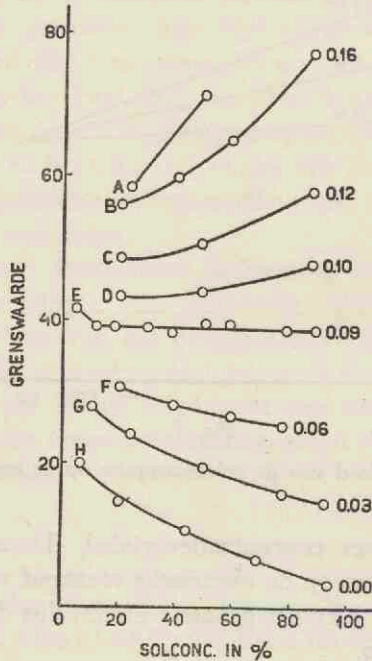


Fig. 8.

ionen, bij lage concentratie daarentegen daalde deze. Hiermede is dus reeds het verschil verklaard dat Weiser en Dhar bij het Berlijnsch blauw-sol constateerden. Weiser's sol was kennelijk electrolytarm vergeleken bij dat van Dhar.

Een nauwkeuriger onderzoek werd in dat verband gedaan door Fisher en Sorum³¹ aan het $Fe(OH)_3$ -sol. Zij onderzochten

³⁰ Kolloid-Z. 52—214—(1930).

³¹ Kolloid-Z. 58—314—(1932).

de invloed van de solconcentratie bij toevoeging van verschillende hoeveelheden FeCl_3 als peptiseerende electrolyt.

Figuur 8 geeft hiervan een beeld voor de vlokking met eenwaardige ionen. De getallen bij de lijnen geven aan, het aantal mMol FeCl_3 dat toegevoegd is aan 1 L sol. De bovenste lijn geeft de waarden gevonden door Kruyt en Van der Spek.

Wij zien, dat bij een zeer electrolytarm sol de stabiliteit stijgt bij verdunning, terwijl deze bij stijgende FeCl_3 -concentratie geleidelijk overgaat in een daling.

Daar in vroeger jaren de dialyse-techniek nog niet zoo ontwikkeld was, werkte men met electrolytrijke solen. Het is dus begrijpelijk dat men voor alle drie soorten vlokking een daling in stabiliteit vond bij verdunning.

Kortgeleden publiceerden Fisher en Sorum³² een onderzoek aan het $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -sol, ook hier voegden zij weer verschillende hoeveelheden peptiseerende electrolyt (CrCl_3) toe; voor de vlokking met eenwaardige ionen werden hun proeven aan het $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -sol hiermede bevestigd.

Zij onderzochten nu echter ook de vlokking met twee- en driewaardige ionen ($\text{SO}_4^{''}$ en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{'''}$) en vonden dat de stabiliteit hier altijd daalt bij verdunning en dat voor eenzelfde solconcentratie de grenswaarde stijgt bij verhooging van de CrCl_3 -concentratie. Zij verdunden echter hun solen met water; een zuivere concentratieinvloed bestudeerden zij dus niet.

Eenige onderzoekingen van de laatste tijd uit de school van Wo Ostwald³³ dienen nog vermeld te worden.

Bij deze onderzoekingen werd de verandering van de lichtdoorlatendheid van het sol gemeten, na een bepaalde tijd, bij toevoeging van verschillende concentraties vlokkende electrolyt. Werd de „activiteitscoëfficiënt” van de electrolyt uitgezet tegen de relatieve doorlatendheid, dan ontstonden er S-curven; het buigpunt hiervan werd als grenswaarde genomen. Voor vele solen, o.a. As_2S_3 , positief CuO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ enz. werd de regel van Burton en Bishop bevestigd gevonden. Voor

³² J. Phys. Chem. 44—62—(1940).

³³ H. Wannow en K. Hoffmann. Kolloid-Z. 80—294—(1937).

H. Wannow. Kolloidchem. Beihefte 50—367—(1939).

H. Kaufmann. Kolloid-Z. 92—343—(1940), en 93—86—(1940).

zeer lage solconcentraties echter steeg, volgens W a n n o w, de stabiliteit van het sol tegenover alle vlokkende ionen. De zuivere invloed van de solconcentratie werd echter niet gemeten, daar de solen met water verdund werden. Bovendien werd overal gewerkt met de „activiteitscoëfficiënt” van de bruto-electrolytconcentratie, hetgeen bij de vlokking met polyvalente ionen niet verantwoord is en geen juist beeld geeft. Deze onderzoekingen werden trouwens uitgevoerd om een „A. K. Gesetz” van W o O s t w a l d te toetsen, volgens welke bij hydrophobe, zwak gehydrateerde solen de vlokking voor grootere solconcentraties altijd zou plaats hebben bij een zelfde „activiteitscoëfficiënt” van willekeurig welke vlokkende electrolyt. Voor sommige gevallen bleek dit inderdaad uit te komen. Na de bezwaren die wij in § 1 ten opzichte van O s t w a l d's theorie gaven, willen wij volstaan met deze mededeeling.

Gaan wij nu, ons toetsend aan bovenstaande ervaringen, eenige richtlijnen voor ons eigen onderzoek opstellen, dan vinden wij vooral vier punten, waaraan wij aandacht hebben te besteden, willen wij tenminste de zuivere invloed van de solconcentratie bestudeeren.

I. Wij zullen ervoor moeten zorg dragen, dat wij onze beoordeelingswijze zoo kiezen, dat rekening gehouden wordt met verschillende vloksnelheden van varieerende solconcentraties. Het is niet juist om solen, die in concentratie een factor 100 verschillen, een gelijke beoordeelingstijd van ongeveer drie uur te geven, zooals de meeste onderzoekers doen.

II. Al onze solverdunningen zullen eenzelfde begintoestand moeten hebben. Het gehalte peptiseerende electrolyt zal bij alle concentraties dus gelijk moeten zijn; verdunnen met water is uitgesloten.

III. Wij zullen bij onze grenswaardebepaling rekening moeten houden met het feit dat, voor de vlokking met polyvalente ionen, bruto- en evenwichtsconcentratie niet gelijk zijn. De evenwichtsconcentratie bewerkt in eerste instantie de vlokking, dus met deze waarde hebben wij te rekenen, als wij uitsluitend de invloed van het aantal deeltjes willen bestudeeren.

IV. Wij zullen onze electrolyten zoo moeten kiezen, dat het gelijkgeladen ion niet in staat is het deeltje op te laden, m.a.w. dat het geen potentiaalbepalend ion is.

Passen wij deze vier richtlijnen toe, dan elimineeren wij dus alle factoren als gevolgen van verschil in botsingskans, invloed van de verdunning als zoodanig op het sol, invloed van ionenuitwisseling enz.; de zuivere invloed van de solconcentratie blijft over.

§ 3. KEUZE VAN HET SOL.

Uit het voorafgaande blijkt, dat wij aan ons werkbobject de volgende eischen moeten stellen:

1. Het sol moet in hooge concentraties stabiel zijn.
2. De concentratie van de peptiseerende electrolyt moet te allen tijde vóór en tijdens de vlokking met groote nauwkeurigheid gemeten kunnen worden.
3. Men moet quantitative gegevens kunnen krijgen over de deeltjeslading tijdens de vlokking. Hieruit kan men dan berekenen hoeveel tegenionen er aanwezig zijn ter uitwisseling, teneinde de evenwichtsconcentratie nauwkeurig te kunnen vaststellen.

Onze keuze was hierdoor bepaald. Het AgJ-sol, door de school van K r u y t reeds van zoovele kanten bestudeerd, voldeed het best aan onze eischen. Wij gebruikten dan ook voor alle onderzoeken het negatieve AgJ-sol.

Zoals bekend heeft een gedialyseerd negatief AgJ-sol de volgende constitutie:



Peptiseerend zijn hier de J-ionen, wier concentratie gemakkelijk electrisch gemeten kan worden. Titratie met AgNO₃ geeft quantitief uitsluitsel over de hoeveelheid J-ionen die aan het oppervlak zijn geadsorbeerd; bovendien is dit sol zeer stabiel in hooge concentraties.

Er was echter één groot bezwaar. Onderzoekingen van H. de Bruyn³⁴ brachten aan het licht, dat bij gelijke J-ionen-activiteit de hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen per mMol AgJ (x/c_s) afhankelijk is van de solconcentratie. Dit gedrag werd door De Bruyn het „solconcentratie-effect” genoemd.

Het effect wordt veroorzaakt door amicronen en verdwijnt wanneer het sol veranderd wordt in een suspensie of wanneer een suspensie weer gerepeptiseerd wordt.

Deze complicatie uit zich bv. op de volgende wijze: vlokken wij een sol van bekende pJ met een willekeurige electrolyt, dan zal bij de vlokking de pJ van het sol snel oploopen om vervolgens weer even snel te dalen, zelfs beneden de beginwaarde, d.w.z. er komen J-ionen vrij doordat amicronen verdwijnen. Alleen dit gedrag zou ons al noodlottig kunnen zijn, want hierdoor zouden wij nooit een zuiver beeld kunnen verkrijgen van de elektrische toestand aan het deeltje tijdens de vlokking zelf.

Om deze moeilijkheid uit te schakelen werkten wij daarom met gerepeptiseerd negatief AgJ-sol, dat vrij was van amicronen.

In het experimenteele gedeelte zullen wij allereerst de eigenschappen van gewoon en gerepeptiseerd sol vergelijken, aan de hand van vlok- en verdunningsproeven. Wij zullen dan achtereenvolgens de diverse verbeteringen, genoemd in § 2, gaan invoeren om een beeld van de zuivere invloed van de solconcentratie te verkrijgen. Teneinde de invloed van de peptiseerende electrolyt te bestudeeren, zullen wij dan bovendien onze onderzoekingen uitstrekken over solen met verschillende pJ, d.w.z. met verschillende concentratie van de peptiseerende electrolyt.

³⁴ Dissertatie Utrecht 1938. Z. physik. Chem. A. 186—282—(1940).

HOOFDSTUK II.

EXPERIMENTEELE METHODIEK.

§ 1. HET BEOORDEELINGSCRITERIUM.

Waar wij de stabiliteit van solen willen nagaan door de vlokke werking van verschillende ionen te bestudeeren, staan wij allereerst voor de vraag, welk criterium wij moeten stellen om deze vlokking te volgen. In het vorige hoofdstuk zagen wij, dat in de beschreven onderzoekingen over het algemeen niet genoeg rekening was gehouden met het feit, dat verschillende solconcentraties ook een verschillende beoordeeling vereischen. Daarbij werd een factor over het hoofd gezien, die een zeer groote invloed kan hebben op het eindresultaat; onze proeven zullen dit aantoonen.

Wij hadden bij de bestudeering van de stabiliteit de keuze tusschen het bepalen van vloksnelheden en het bepalen van grenswaarden. Daar de meeste onderzoekers echter hun toevlucht namen tot bepaling van grenswaarden, leek het ons het beste óók deze methode toe te passen, om de vergelijking met vroegere resultaten te vergemakkelijken. Om deze reden kozen wij ook de subjectieve beoordeeling der grenswaarden, daar bij het begin van ons werk slechts één geval in de literatuur³⁵ bekend was, waar bij het onderzoek een objectieve optische methode was gebruikt³⁶.

Zooals bekend, is de werkwijze bij deze methode als volgt: gelijke volumina electrolyt van opklimmende concentraties worden gevoegd bij gelijke hoeveelheden sol, waarna bepaald wordt welke electrolytconcentratie na een afgesproken tijd een bepaalde ver-

³⁵ H. W a n n o w en K. H o f f m a n n. Kolloid-Z. 80—294—(1937).

³⁶ Voor een overzicht van de methoden ter bepaling van de grenswaarden, verwijzen wij naar de publicatie van H. W a n n o w in Kolloidchem. Beihefte 50—367—(1939).

andering teweegbrengt. Al naargelang de aard van de kolloide oplossing neemt men voor deze verandering: een bepaalde troebeling, het punt waarbij een eerste helder laagje boven het sol komt te staan, of het punt waar „volledige” vlokking heeft plaatsgehad. In dit laatste geval is het sol dus geheel op de bodem gezakt en de bovenstaande vloeistof is volkomen helder. De spreiding in de waarneming bedraagt $\pm 2\%$.

De vraag was nu, welke verandering van het sol nemen wij als maatstaf en na welke tijd beoordeelen wij deze verandering. Om hierop een antwoord te kunnen geven, moeten wij voor oogen houden, dat wij grenswaardeconcentraties gaan vergelijken van solconcentraties die onderling verschillen; een bepaalde troebeling is dus als maatstaf voor de verandering niet te gebruiken. De meest verdunde solen zijn al vrij goed doorzichtig wanneer zij nog stabiel zijn. Er blijft dus slechts over volkomen helderheid, m.a.w. „volledige” vlokking.

Tijds effect. Gaan wij vervolgens na, welke tijd wij vast moeten stellen voor ons criterium, dan stuiten wij op de moeilijkheid, dat verdunde solen veel langzamer vlokken dan geconcentreerde; bovendien vormen zich hier kleinere deeltjes waardoor de bezinkingssnelheid bij het verdunde sol dus geringer is. Een discussie over deze kwesties voert ons tot de theorie die Von Smoluchowski³⁷ ons gaf over de snelle en de langzame vlokking. Met welke van deze twee hebben wij bij onze proeven te maken? m.a.w. zijn onze electrolytconcentraties zoodanig, dat de kleefkans gelijk is aan 1 (snelle coagulatie) of kleiner dan 1 (langzame coagulatie). Wij bestudeerden in alle gevallen een langzame vlokking, want namen wij een electrolytconcentratie hooger dan de grenswaarde, dan was de vlokking zeker sneller.

Laten wij eerst eens aannemen dat de theorie van Von Smoluchowski ook voor deze vlokking nog mag worden toegepast, dan geldt:

$$N_t = \frac{N_0}{1 + a' N_0 \cdot t},$$

³⁷ Von Smoluchowski. Physik. Z. 17—557—(1916), en Z. physik. Chem. 92—129—(1917).

treerde sol echter ligt dit punt bij een concentratie die hooger is dan bij het verdunde sol. Wij mogen dus niet het geconcentreerde sol naar eenzelfde eindtoestand brengen als het verdunde sol, maar moeten onze beoordeeling hier grover maken. Gesteld, wij hebben drie solen met beginconcentratie resp. 100, 10 en 1 m.Mol/L die wij sol I, II en III zullen noemen, dan zal het „eindpunt” van sol I bij een concentratie liggen die 100 maal zoo groot is als die van sol III. Wij kunnen dit punt vinden door vóór de beoordeeling de bovenstaande vloeistof te verdunnen en wel bij sol I, 1 : 100, bij sol II, 1 : 10, terwijl de bovenstaande vloeistof van sol III onverdund blijft.

Als verdunningsvloeistof ligt het meest voor de hand een oplossing, die gelijke electrolytconcentratie en gelijke pJ heeft als de bovenstaande vloeistof. In de eerste plaats echter is het bereiden van deze vloeistof experimenteel een zeer omslachtig werk, alleen al omdat men maar niet zonder meer de evenwichtsconcentratie van de electrolyt heeft bepaald, maar bovendien hebben wij dit verdunningsmiddel bij ons criterium niet noodig. Verdunnen wij met zuiver water, dan zullen de aanwezige micellen J-ionen afstaan aan de intermicellaire vloeistof, die immers plotseling een veel hogere pJ krijgt; zij zullen daardoor wat minder stabiel worden. Daar staat echter tegenover, dat de electrolytconcentratie ook zeer veel daalt. Zouden de micellen al de lust gevoelen samen te gaan, dan kan dit onmogelijk tot uiting komen in de vijf minuten die noodig zijn om te verdunnen en te beoordeelen. Wij kunnen dus gerust verdunnen met water.

Voor alle zekerheid vergeleken wij nog een reeks verdund met water, met een verdund met evenwichtsvloeistof; er bleek geen verschil te bestaan. De proef werd gedaan voor een eenwaardige electrolyt, daar men daarbij gevoegelijk evenwichtsconcentratie gelijk mag stellen aan brutoconcentratie.

Nadrukkelijk zij er hier op gewezen, dat deze verbeterde beoordeeling door ons pas toegepast is bij de proeven, beschreven in hoofdstuk VI. Daar zullen wij er dus nog nader op terugkomen.

Belichting. Om niet afhankelijk te zijn van verschillende belichting, geschiedde de beoordeeling steeds in een donkere kamer, met als eenige lichtbron een buisvormige etalagelamp, die achter het buizenrekje stond opgesteld.

De temperatuur. Een quantitative uitdrukking voor het verband tusschen de coagulatesnelheid en de temperatuur bestaat er nog niet. De constante a' uit de vergelijking van Von Smoluchowski beïnvloedt de snelheid en is tevens afhankelijk van de temperatuur. Immers:

$$a' = 8 \pi D r' \varepsilon = \frac{4}{3} \frac{R T r' \varepsilon}{N \eta r}$$

Hierin is: D = de diffusieconstante.

r' = de straal van de attractiesfeer van de deeltjes.

ε = de kleefkans.

N = het getal van Avogadro.

R = de gasconstante.

r = de straal van het deeltje.

T = de absolute temperatuur.

η = de viscositeit.

In deze uitdrukking komt T voor, en bovendien zijn ε en η afhankelijk van de temperatuur; de temperatuurafhankelijkheid van de kleefkans ε is echter niet bekend. Lachs en Goldberg³⁹, Mukherjee en Papaconstantinou⁴⁰, Freundlich en Basu⁴¹ en anderen onderzochten de invloed proefondervindelijk. Hun uitkomsten gaven ons reeds de indruk, dat het kleine verschil in kamertemperatuur, dat in de loop van het jaar optreedt, geen meetbare invloed op onze proeven zou hebben.

Voor alle zekerheid bepaalden wij nog grenswaarden van verdunde zoowel als van geconcentreerde solen, bij 10°, 15°, 20° en 25° Celsius. Er was geen verschil aan te toonen; voor de temperatuur behoeven wij dus geen speciale maatregelen te nemen.

In den beginne geschiedde de bepaling dus als volgt:

In een rij ontvette en uitgestoomde buisjes* werden electrolyt-

³⁹ H. Lachs en St. Goldberg. Kolloid-Z. 31—116—(1922).

⁴⁰ J. Chem. Soc. 117—1563—(1920).

⁴¹ Z. physik. Chem. 115—203—(1925).

* Voor het glaswerk waarmede sol en electrolytoplossingen in aanraking moesten komen, werd uitsluitend Jenaglas gebruikt; dit werd ontvet met een heete chroomzuuroplossing (bereid uit een verzadigde oplossing van natriumbichromaat en een gelijk volume geconcentreerd zwavelzuur), daarna 20 minuten uitgestoomd en vervolgens in een droogstoof gedroogd.

verduunningen gemaakt met opklimmende concentraties. In een ander rekje werden een aantal vlokglasjes gevuld met ieder 2.5 cm^3 van het te onderzoeken sol. In ieder glaasje werd nu met een meetpipet 2.5 cm^3 electrolytoplossing gebracht, de inhoud werd vervolgens eenmaal omgeschud, het buisje gesloten met bladtin, waarop het rekje in de donkere kamer werd geplaatst. Na 18 uren werd de inhoud voorzichtig overgeschonken in een schoon vlokglasje, waarna het punt gezocht werd waar geen blauwe opalescentie meer optrad, resp. waar zich de grootste sprong vertoonde. De electrolytconcentratie van het eerste buisje na dit punt werd als grenswaarde genomen.

Het overschenken was noodig, daar zich bij alle soorten vlokkingen, zoowel door een- als meerwaardige ionen, een blauwe film tegen de glaswand afzette, zoodat scherpe beoordeeling zonder overschenken niet mogelijk bleek.

Voor het overgieten werd niet nogmaals omgeschud, daar dit bij de Kalium-vlokking anders tot een storend verschijnsel leidde. Bij de geconcentreerde solen, werd dan namelijk de inhoud weer diktroebel, met een grijs-gelige kleur. Het duurde dikwijls 6 tot 10 uren voor het AgJ dan weer bezonken was; dit verschijnsel was geprononceerder naarmate het vlokkende ion meer gehydrateerd was. De onaangename troebeling bij de vlokking met eenwaardige ionen, waarvan vele schrijvers gewag maken, vonden wij wèl na drie uren; bij onze veel langere beoordeelingstijd was dit verschijnsel echter geheel verdwenen. Wij vonden de beoordeeling bij de vlokking met tweewaardige ionen daarentegen veel lastiger; hier trad dikwijls een onaangename troebeling op.

§ 2. BEPALING VAN DE pJ VAN DE SOLEN. TITRATIE VAN J-IONEN.

De meting van de J-ionenactiviteit geschiedde met een concentratiecel, die tezamen met de verder gebruikte meetapparatuur uitvoerig beschreven is in de Dissertatie van H. de Bruyn⁴².

Hierbij meet men de potentiaal van een AgJ electrode, gedompeld in de te onderzoeken vloeistof, tegen een calomel-electrode (verzadigd aan KCl). Als tusschenvloeistof wordt gebruikt een oplossing, die 1.7 normaal aan KNO_3 is en

⁴² H. de Bruyn. Dissertatie Utrecht 1938.

0.3 normaal aan NaNO_3 . Bij deze verhouding zijn de loopsnelheden van kation en anion ongeveer gelijk. Eenig Ponceaurood in deze oplossing gebracht, zorgt voor een duidelijk zichtbaar scheidingsvlak sol — tusschenvloeistof.

Wij bepaalden de pJ niet grafisch met een ijkcurve, maar ijkten voor en na iedere serie metingen met een oplossing van bekende pJ , die een J-ionenactiviteit bezat van dezelfde orde als de onbekende vloeistof.

De berekening geschiedde dan volgens de vergelijking:

$$E_1 - E_2 = 0.0581 \frac{293}{T} \log \frac{a_b}{a_x}$$

waarin: E_1 = potentiaalverschil optredend bij de vloeistof met bekende pJ .

E_2 = potentiaalverschil optredend bij de vloeistof met onbekende pJ .

T = absolute temperatuur van de te meten vloeistof.

a_b = bekende J-ionenactiviteit.

a_x = onbekende J-ionenactiviteit.

Het viel ons op, dat men slechts goed reproduceerbare waarden verkrijgt, wanneer men de tusschenvloeistof tot bijna boven in de verwijding van de capillair laat stroomen.

Bij de potentiaalverschillen, gemeten aan solen waarin zich indifferente electrolyt bevond, werd bovendien een correctie aangebracht voor de potentiaalverlagende invloed van de electrolyt op de J-ionenactiviteit.

Onderstaande tabel geeft een indruk van de grootte van deze correcties. Wij zien daaruit, dat de invloed groter is, naarmate de electrolytconcentratie stijgt en de J-ionenactiviteit van de oplossing daalt, respectievelijk de pJ stijgt. De getallen in de tabel I geven het verschil in mVolt aan van de potentiaal van een KJ-oplossing 1 : 1 verdund met water, met die van dezelfde KJ-oplossing 1 : 1 verdund met electrolyt.

Alle pJ -waarden in het volgende opgegeven zijn gecorrigeerde waarden.

De titratie van het totaal aantal J-ionen van een sol met AgNO_3 geschiedde potentiometrisch met een combinatie van glaselectrode

en AgJ-electrode ⁴³. Hierbij werd de pH gefixeerd door toevoeging van 2 cm³ 1/100 normaal HNO₃.

Tabel 1.

Invloed van indifferente electrolyt op de J-ionenactiviteit.

Eind-conc. KNO ₃ in mMol/L	Pot. verlaging in mVolt pJ ± 5	Pot. verlaging in mVolt pJ ± 4	Eind-conc. Ba(NO ₃) ₂ in mMol/L	Pot. verlaging in mVolt pJ ± 5	Pot. verlaging in mVolt pJ ± 4	Eind-conc. La(NO ₃) ₃ in mMol/L	Pot. verlaging in mVolt pJ ± 5	Pot. verlaging in mVolt pJ ± 4
20	3.8	2.7	0.5	1.5	0.3	0.015	1.2	0
60	4.8	3.8	1	1.75	0.8	0.040	1.2	0
100	5.8	4.9	1.5	2	1.2	0.065	1.2	0
140	6.8	6	2	2.2	1.6	0.090	1.2	0
180	7.8	7.1	2.5	2.5	2.1	0.115	1.2	0

Bepaling van het aantal geadsorbeerde J-ionen door titratie met loog, waardoor men dus het aantal tegenionen (H) bepaalt, was in ons geval niet mogelijk, daar onze solen verdund werden met KJ-oplossingen, zoodat ook K-ionen als tegenionen aanwezig waren.

§ 3. HET REPEPTISATIESOL.

In Hoofdstuk I hebben wij uiteengezet, waarom wij een repeptisatiesol prefereerden boven een gewoon sol. De opgave was nu, een goed gerepeptiseerd sol te bereiden, dat aan de volgende eischen voldeed:

1. groote concentratie.
2. goede dispersiteitsgraad.
3. afwezigheid van amicronen.

1. Groote concentratie.

Om aan deze eisch te voldoen gingen wij aanvankelijk als volgt te werk:

Wij maakten AgJ-sol op de gebruikelijke wijze; 50 mMol. AgNO₃ opgelost in 300 cm³ water werden daartoe snel toegevoegd aan

⁴³ Uitvoerige beschrijving van de apparatuur: zie Dissertatie H. de Bruyn.

55 mMol.KJ opgelost in 350 cm³ water* en het mengsel eenige malen heen en weer gegoten. Dit stabiele sol werd zonder dialyse direct gevlokt met een zeer geringe overmaat AgNO₃. Het AgJ-neerslag werd vervolgens tien malen grondig met water gewasschen en gedecanteerd, (om KNO₃ en overmaat AgNO₃ te verwijderen), weer gesuspendeerd in 700 cm³ water, waarna onder snel roeren KJ werd toegevoegd tot een eindconcentratie 10 mMol/L.

Bij deze werkwijze bleek de reeptisatie echter onvoldoende te zijn. Wij herhaalden daarom de proef, maar voerden trapsgewijze de hoeveelheid KJ, noodig voor de reeptisatie, op. Bij 40 mMol.KJ eindconcentratie was de reeptisatie behoorlijk, n.l. 70—80 %. Dit sol werd nu aan een scherpe zuivering onderworpen door electro-dialyse⁴⁴.

2. Dispersiteitsgraad.

Dit sol bleek echter zeer grof te zijn. De vlokkende AgJ-deeltjes hadden dus te veel kans gehad hun actief oppervlak te verminderen door rekristallisatie. Het lag voor de hand deze kans te verkleinen door de proef bij een lage temperatuur uit te voeren; daarom wijzigden wij de bereiding nogmaals en wel in zooverre, dat als oplosmiddel en waschvloeistof water van 0° C gebruikt werd. Het reeptiseeren geschiedde dan onder koeling met ijs en zout. Inderdaad bleek de dispersiteitsgraad van het sol nu veel grooter te zijn. Bovendien werd de reeptisatie door deze werkwijze bevorderd, en bereikte een waarde van 90—95 %.

Behalve de temperatuur is er echter nog een tweede factor, die de dispersiteit beïnvloedt. Bij het begin van de dialyse is er namelijk een groote overmaat KJ aanwezig, die de veroudering van het sol bevordert⁴⁵. Om dit tegen te gaan lieten wij het spoelwater de eerste 24 uren met maximum snelheid door de dialysator stroomen. Hierdoor werd het KJ sneller verwijderd, hetgeen een gunstige invloed had.

* Al het water dat wij gebruikten voor sol, electrolytoplossingen enz. was dubbel gedestilleerd (zilveren koeler) en polarografisch onderzocht op zuiverheid.

⁴⁴ Beschrijving hiervan met volledige apparatuur: zie H. de Bruyn en S. A. Troelstra. *Kolloid-Z.* 84—192—(1938).

⁴⁵ Zie E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt. *Z. physik. Chem. A.* 167—137—(1934).

Uiteindelijk gebruikten wij het volgende voorschrift voor de bereiding van het rezeptisatiesol:

uit 100 mMol. AgNO₃ en 110 mMol. KJ, opgelost in water van 0°, werd een AgJ sol bereid, dat zonder dialyse direct werd gevlokt met een kleine overmaat AgNO₃. Het neerslag werd dan 10 malen gedecanteerd met ijswater (dubbel gedestilleerd), en gesuspenseerd in 1400 cm³ ijswater, waarna onder koeling met een koudmakend mengsel en snel roeren KJ werd toegevoegd tot 40 mMol/L eindconcentratie. Deze portie werd dan verdeeld over twee dialysatoren en onder krachtige spoeling snel gedialyseerd. Na twee dagen volgde de eerste electro-decantatie, waarna de decantaten van vier dialysatoren werden samengebracht in één dialysator. Bedroeg de pJ van het sol ongeveer 5, dan werd de dialyse gestaakt en het sol gefiltreerd door een porceleinen filter No. G III (Schott und Gen. Jena).

Solen van pJ = 5 bleven op de lange duur heel goed stabiel, hetgeen van solen van pJ = 4 en pJ = 6 niet gezegd kan worden.

Zowel de gewone als de gerepeptiseerde solen, die wij voor onze experimenten gebruikten, kregen de tijd te verouderen. Het verouderingsproces werd gevolgd aan de hand van pJ-metingen. Bij het gewone sol daalde de pJ, om na 4 tot 6 weken constant te blijven; bij het rezeptisatiesol daarentegen steeg de pJ, om na ongeveer eenzelfde tijd een eindwaarde te bereiken.

De pJ-daling van het gewone sol is begrijpelijk, daar bij veroudering respectievelijk rekristallisatie de onregelmatigheden van de kristallen verdwijnen, het oppervlak dus kleiner wordt en J-ionen afgeeft. Het tegenovergestelde gedrag van het rezeptisatiesol vindt misschien zijn verklaring in het feit, dat de micellen eigenlijk kleine vlokjes zijn met een zeer losse structuur. Deze vlokjes bevinden zich aanvankelijk in een milieu met groote J-ionenactiviteit; door dialyse is deze echter gedaald. De vlokjes gaan nu nog splitsen, worden kleiner, geven meer actief oppervlak vrij en kunnen dus nog J-ionen opnemen; de rezeptisatie gaat dus eigenlijk nog eenigen tijd verder.

Dat het rezeptisatiesol veel grover is dan het gewone sol bleek, behalve uit het ultramicroscopische beeld, ook uit de titratie met AgNO₃. Figuur 9 geeft hiervan een beeld.

Lijn G stelt voor de titratiecurve van het gewone sol, lijn R die van het repeptisatiesol. De abscis geeft aan, het aantal m.Aeq. AgNO_3 per liter sol, de ordinaat de EMK van de titratiecel. Beide solen hadden een gehalte van 100 mMol. AgJ/L en bezaten een $pJ \pm 4.7$; die van het gewone sol was echter iets lager, daarom is de begin-EMK iets geringer. Het pijltje geeft het punt aan waar volledige vlokking plaats heeft.

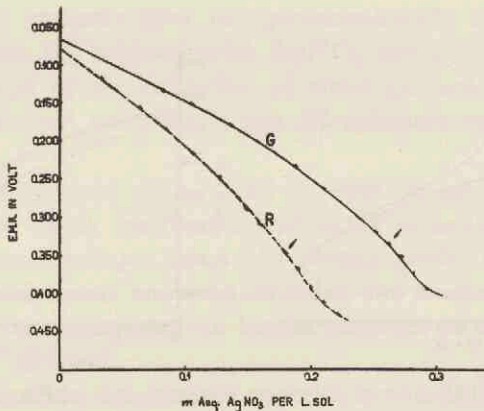


Fig. 9.

Titratie van gewoon sol (G) en repeptisatiesol (R) met AgNO_3 .

Wij zien hieruit, dat het actieve oppervlak van het gewone sol veel grooter is; het verbruikt veel meer AgNO_3 , daar er meer J-ionen geadsorbeerd zijn.

3. Amicronen:

De contrôle op afwezigheid van amicronen geschiedde door potentiometrische titratie met AgNO_3 en terugtitratie met KJ.

Wij zagen, dat volgens H. de Bruyn⁴² de aanwezigheid van amicronen zich manifesteert door optreden van het solconcentratie-effect. Zijn er amicronen, dan zullen deze bij de vlokking verdwijnen, en de nu gevormde suspensie zal een geringer adsorptievermogen voor J-ionen bezitten; er zullen er dus meer in de intermicellaire vloeistof blijven, de EMK van onze meetcel zal dus, bij eenzelfde totale hoeveelheid J-ionen, lager liggen dan bij het

gewone sol; de kromme van de terugtitratie (gestreept) moet dus boven de AgNO_3 kromme liggen. Een voorbeeld hiervan geeft figuur 10.

Is het sol daarentegen amicronenvrij, dan moeten heen- en terugweg samenvallen, want de solconcentratie beïnvloedt nu niet de adsorptie van J-ionen. Bij onze repeptisatiesolen lag de KJ-kromme eerder iets beneden de AgNO_3 tak, in ieder geval nooit er boven, zie figuur 11.

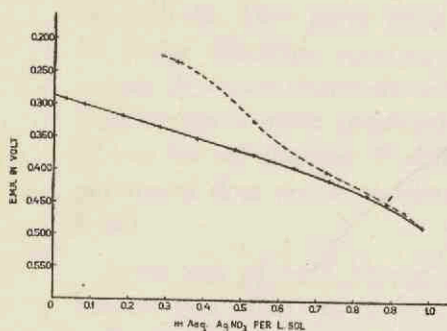


Fig. 10.

Gewoon sol.

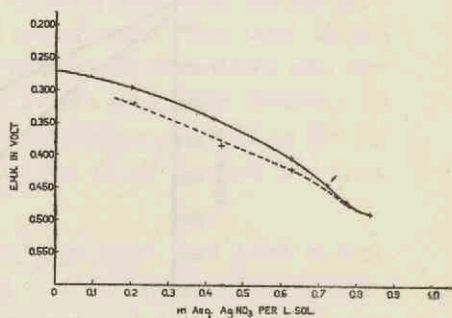


Fig. 11.

Repeptisatiesol.

Bij de volledige vlokking konden wij trouwens in alle gevallen reeds direct constateeren of het effect zou optreden of niet. In het eerste geval bleef de bovenstaande vloeistof blauw opalesceerend, in het tweede geval was hij volkomen kleurloos als water. Onze repeptisatiesolen gaven alle het beeld van figuur 11.

Ook vergeleken wij nog het gedrag van gewoon en gerepeptiseerd sol bij centrifugeeren. Na 1 kwartier centrifugeeren bij 3000 toeren per minuut * was het centrifugaat van het gewone sol blauw opalesceerend, dat van het repeptisatiesol kleurloos en helder als water.

Wij mogen uit het bovenstaande dus concludereen, dat ons gerepeptiseerd sol vrij was van amicronen.

Hoewel het sol, daar het grover is, sneller uitzakt, en dus tijdens

* Gebruikt werd een tafelcentrifuge der „Solaget Winkel Centrifuge”, Stockholm.

het bewaren meer opgeschud moet worden, bleek het op den duur even stabiel te blijven als onze gewone solen.

§ 4. HET MAKEN VAN DE SOLVERDUNNINGEN.

Bij onze proeven gebruikten wij vijf solconcentraties, namelijk 100, 31.6, 10, 3.16 en 1 mMol.AgJ/L, die wij zullen noemen Nos. I, II, III, IV en V.

Sol I werd gemaakt door het geconcentreerde stamsol te verdunnen met een KJ- respectievelijk AgNO_3 -oplossing, waardoor dit sol tegelijkertijd op de vereischte pJ werd gebracht. Als verdunningsvloeistof werd nu gebruikt een KJ-oplossing van dezelfde pJ als het sol I.

Sol II werd gemaakt uit sol I, sol III weer uit sol II enz.

Daar er een kleine meetfout schuilt in de pJ-meting, was de pJ van de vijf verdunningen soms niet precies gelijk. Dit kwam natuurlijk het meest naar voren bij de solen van hoge pJ. De spreiding was echter zeer gering en kwam nooit boven 6—8 eenheden in de tweede decimaal.

De solen waarvan het nummer voorzien is van de letter G stellen voor de gewone solen, terwijl wij de reeptisatiesolen met letter R aanduiden.

§ 5. DE CHEMICALIËN.

Wij gebruikten uitsluiten P.A.-preparaten van Analar, Kahlbaum of Merck. Om eventuele verschillende invloed van anionen uit te schakelen, werden overal slechts nitraten gebruikt. De chloriden, die over het algemeen ook goed oplosbaar zijn, kwamen niet in aanmerking, daar het Cl-ion potentiaalbepalend is. De meeste nitraten hebben echter de onaangename eigenschap kristalwater te bezitten, zij konden dus niet gedroogd worden.

Van de niet hydrolyseerende zouten werd daarom een standaardoplossing gemaakt, waarvan het gehalte kwantitatief bepaald werd.

Van de hydrolyseerende zouten, bijvoorbeeld $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ werd het watergehalte bepaald door kwantitatieve analyse. Van deze zouten bereidden wij iedere dag versche oplossingen.

De complexe zouten * werden vervaardigd in het Laboratorium van Dr. Th. Strengers. In tegenstelling met de ervaring van Freundlich en Zeh⁴⁶), die dezelfde complexen gebruikten voor vlokproeven, bleven de oplossingen van deze stoffen niet lang stabiel, maar moesten geregeld ververscht worden.

* Voor de bereidingsmethode zie o.a.:

Pascal, X pg 979—981.

Z. anorg. Chem. 16—153—(1898).

Pascal, X pg 1001, Ber. 10—1454—(1877), 15—1891—(1882), 40—2118—

Z. anorg. Chem. 16—184—(1898). (1907).

⁴⁶ Z. physik. Chem. 114—65—(1925).

HOOFDSTUK III.

VLOKPROEVEN AAN GEWOON- EN REPEPTISATIESOL. LYOTROPE REEKSEN.

Ons eerste werk was het gedrag van gewoon en gerepeptiseerd sol tegenover een vlokkende electrolyt te vergelijken; wij maakten van deze gelegenheid gebruik om tegelijkertijd een behoorlijke vlokreeks aan het AgJ-sol te meten. Bovendien hoopten wij, door een juiste keuze van vlokkende ionen, eenig inzicht te krijgen in de eigenschappen van het ion, dat zich in het binnenbelegsel van de dubbellaag bevindt.

Voor zoover ons bekend, is Basiński⁴⁷ de eenige geweest, die met een groot aantal ionen vlokproeven deed aan het AgJ-sol, hij gebruikte echter vooral chloriden. Daar de Cl-ionen potentiaalbepalend zijn voor het AgJ-deeltje, leek het ons zeer gewenscht zijn proeven over te doen met zouten van indifferente anionen.

Wij wilden gewoon- en repeptisatiesol met elkaar vergelijken, daar (zie het vorige hoofdstuk) deze solen niet volkomen gelijk zijn. Gaan wij nu na welke grootheden wij gelijk moeten stellen, dan zien wij diverse mogelijkheden:

- a. Gelijk gehalte aan AgJ/L, en zelfde pJ van het sol.
- b. Gelijk gehalte aan AgJ/L, en gelijke hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen per L sol.
- c. Gelijk aantal AgJ-deeltjes per L sol en gelijke pJ.
- d. Gelijk aantal AgJ-deeltjes en gelijke hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen per L sol.

⁴⁷ Roczniki Chemji 15—430—(1935).

b en d kunnen wij direct uitschakelen; immers het actieve oppervlak van het reeptisatiesol is veel geringer dan van het gewone sol. Om een gelijke hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen te verkrijgen zou dan de pJ van het reeptisatiesol aanmerkelijk lager gesteld moeten worden. Dit brengt met zich mede een verandering van de potentiaalsprong ϵ . daar deze evenredig is met de pJ . Daar de elektrische eigenschappen van het deeltje een primaire invloed hebben bij de vlokking, kunnen wij een dergelijk verschil niet toestaan. Deze twee mogelijkheden zijn dus uitgesloten.

Bij a en c is de ϵ -potentiaal wel gelijk, bij a is echter het aantal deeltjes per L sol verschillend, bij c het totaalgehalte. Daar in de practijk het gehalte met veel grooter nauwkeurigheid gelijkgesteld kan worden dan het aantal deeltjes, kozen wij de eerste mogelijkheid en werkten met solen van 5 mMol.AgJ/L eindconcentratie.

De tweede kwestie, n.l. de bestudeering van het op ladende ion, verdient een nadere toelichting. De vlokkende werking van ionen hangt, behalve van hun waardigheid, vooral af van twee factoren:

- a. De eigenschappen van het op ladende ion, dus het ion, dat zich in het binnenbelegsel van de dubbellaag bevindt.
- b. De eigenschappen van het vlokkende, tegenovergesteld geladen ion.

Deze eigenschappen worden beheerscht door allerlei factoren, o.a.:

1. polariseerend vermogen, resp. polariseerbaarheid.
2. hydratatie.
3. ionstraal.
4. beweeglijkheid van het vlokkende ion.

Deze factoren werken natuurlijk niet ieder op zichzelf, maar grijpen in elkaar. Zoo zal b.v. het ion met de kleinste straal het sterkst polariseerend werken en het meest gehydrateerd zijn; ook de beweeglijkheid hangt weer van deze factoren af.

Beschouwen wij nu eens ionen van eenzelfde waardigheidsklasse, wat kunnen wij dan verwachten, wanneer wij bedenken

dat het ion met de kleinste straal het grootste polariseerend vermogen bezit ⁴⁸. Er zijn theoretisch twee mogelijkheden:

1. Het opladende ion is beter polariseerbaar dan water. In dat geval zal het sterkst polariseerende ion het sterkst vlokkend werken; immers er werken voornamelijk twee effecten, de Coulombsche energie, waardoor tegengesteld geladen ionen elkaar aantrekken, en de polarisatie-energie. Hier werken die twee energieën samen, en zal dus het sterkst polariseerende ion bij de laagste concentratie vlokken. Bij de vlokking met eenwaardige ionen kunnen wij dus bv. verwachten, dat Li de laagste en Cs de hoogste grenswaarde zal geven.

2. Het opladende ion is minder polariseerbaar dan water. Nu werken Coulombsche energie en polarisatie-energie elkaar tegen; het sterkst polariseerende ion zal liever in het water blijven en dit polariseeren. Li zal nu de hoogste en Cs de laagste grenswaarde vertoonen.

Deze gedachtengang werd door P. H. Teunissen ⁴⁹ ook toegepast bij de verklaring van het verschillend vlokkend vermogen van ionen van één waardigheidsklasse uit hoofd- en neven-groepen van het periodiek systeem. Hij ging daarbij uit van de veronderstelling, dat de ionen uit de nevenreeksen een beter polariseerend vermogen bezitten dan de ionen van de hoofdreeksen. Zijn proeven aan biokolloïden met verschillende opladende groepen bevestigden deze gedachtengang, bv. bij fosfaat-kolloïden vlokten de neven-groepen bij een lagere concentratie dan de hoofdgroepen (het PO_4 -ion is beter polariseerbaar dan water), bij sulfaat-kolloïden daarentegen draaide de volgorde om (het SO_4 -ion is minder polariseerbaar dan water). Teunissen legde ook een verband tusschen de door hem gevonden resultaten en de oplosbaarheid van de betreffende zouten; dit klopte goed met de verwachtingen.

Toch is deze denkwijze voor de hoofd- en neven-groepen van het periodiek systeem niet meer steekhoudend, daar men tegen-

⁴⁸ Zie Van Arkel en De Boer. „Chemische binding als electrostatisch verschijnsel”.

⁴⁹ Dissertatie Leiden 1936.

woordig algemeen aanneemt, dat het polariseerend vermogen van de ionen uit de nevenreeks geringer is dan die van de ionen uit de hoofdreeks. Wij kunnen dit gedrag echter wel verklaren wanneer wij in aanmerking nemen, dat er op de ionen ook London-van de Waalsche krachten⁵⁰ werken.

De London-van de Waalsche energie wordt o.a. beheerscht door $\frac{\alpha_1 \times \alpha_2}{R^6}$, waarin α_1 en α_2 in ons geval de polariseerbaarheden van het opladende resp. het vlokkende ion voorstellen en R de afstand van hun middelpunten (bij zeer dichte nadering dus de som der ionenstralen). Wij weten nu, dat de polariseerbaarheid van de ionen uit de nevenreeks, bij een ionstraal van dezelfde orde, hooger is dan die van de ionen uit de hoofdreeks. Is het opladende ion dus beter polariseerbaar dan water, dan zullen London-van de Waalsche energie en Coulombsche energie samenwerken; de nevenreeksen zullen dus bij een lagere concentratie vlokken dan de hoofdreeksen. Is het opladende ion daarentegen minder goed polariseerbaar dan water dan is het omgekeerde het geval.

Bij de vlokking met eenwaardige ionen komen wij echter in een heel onaangename positie daar de ionen uit de nevgroep (thallium en zilver) beide met J een onoplosbare verbinding vormen; hier treden dus nog extra krachten op, terwijl het zilverion bovendien potentiaalbepalend is. Wij mogen dus uit onze uitkomsten bij de eenwaardige nevgroep geen conclusies trekken.

Het verschijnsel, dat ionen van eenzelfde homologe reeks onderlinge verschillen vertoonen, is reeds lang bekend onder het begrip ionenspreiding of lyotrope reeksen. Hofmeister was een van de eersten, die regelmatige verschillen bemerkte bij het uitzouten van lyophile kolloïden. Sindsdien zijn er zeer veel experimenten op dit gebied gedaan. Daarbij bleek o.a. dat de ionenspreiding sterk beïnvloed werd door de aard van het sol. In het algemeen is het verschijnsel meer uitgesproken bij lyophile kolloïden, doch ook bij lyophobe solen kan men soms een behoorlijke spreiding

⁵⁰ F. London. Z. Physik 63—245—(1930), en Z. physik. Chem. B. 11—246—(1931).

aantoonen; zooals b.v. bij het S-sol van Raffó-Odèn, waar de grenswaarde van Li 100 maal zoo groot is als van Cs. Verstuivingsolen en eenige metaalsolen geven meestal een zeer geringe spreiding te zien.

De verschillen in spreiding bij verschillende solen werden door de meeste schrijvers verklaard door hydratatie en lading van de deeltjes, hetgeen volgens onze bovenstaande beschouwingen wel begrijpelijk is. Het bleef echter bij kwalitatieve conclusies. Büchner⁵¹ probeerde langs empirische weg tot een quantitative uitdrukking te komen en gaf zijn „lyotrope getallen” bv. voor de reeks Li-Na-K-Rb-Cs: 115-100-75-69.5-60. Hij vond een lineair verband tusschen de grenswaarden en deze lyotrope getallen; verder waren zij op eenvoudige wijze van de hydratatie-warmten der ionen afhankelijk⁵².

Ostwald⁵³ gaf in het kader van zijn „A.K.-theorie” een vergelijking, waarin de ionstraal voorkomt. Deze vergelijking werd experimenteel getoetst door Wannow⁵⁴. Waar wij elders onze bezwaren tegen deze theorie reeds uiteenzetten, volstaan wij met deze mededeeling. Het effect: ionenspreiding, was geen hoofdoel van ons onderzoek.

Tabel 2 geeft de grenswaarden van de door ons onderzochte ionen voor gewoon sol no. GAIII en repeptisatiesol no. RAIII. De grenswaarde van het zeswaardig complex was moeilijk te vinden, daar er weer snel omlading optrad. Wij gingen dit daarom na met electroforetische metingen*. In de laatste kolom geven wij de waarden gevonden door Basiński; men bedenke echter, dat bij dit onderzoek chloriden gebruikt werden, terwijl wij met nitraten werkten.

Bezien wij eens de tabel, dan valt ons op:

1. De grenswaarden van de nevangroepen van het periodiek

⁵¹ E. H. Büchner. Kolloid-Z. 75-1-(1936).

⁵² Zie ook A. Voet. Chem. Weekblad 35-113-(1938).

⁵³ W. Ostwald. Kolloid-Z. 85-34-(1938).

⁵⁴ Kolloidchem. Beihefte 50-367-(1939).

* Drs S. A. Troelstra was zoo vriendelijk mij hierbij behulpzaam te zijn, voor welke hulp ik hem hartelijk dankzeg.

Tabel 2*.

Grenswaarden in mMol/L. voor verschillende ionen gemeten aan gewoon-
en repeptisatiesol.

Eindconcentratie sol 5mMol.ÄgJ/L. pJ van beide solen \pm 4.70.

Electrolyt	Sol GA III	Sol RA III	Waarden van Basiński**
Li NO ₃	165	135	186.3
Na NO ₃	140	130	129.4
K NO ₃	136	124	102.4
Rb NO ₃	126	108	—
Cs NO ₃	92	86	—
Tl NO ₃	7.50	9***	—
UO ₂ (NO ₃) ₂	3.15	3.30	—
Mg (NO ₃) ₂	2.53	2.60	3.25
Cd (NO ₃) ₂	2.50	2.60	3.55
Zn (NO ₃) ₂	2.50	2.55	2.81
Cu (NO ₃) ₂	2.45	2.55	2.37
Pb (NO ₃) ₂	2.43	2.40	1.10
Co (NO ₃) ₂	2.40	2.55	2.82
Ni (NO ₃) ₂	2.40	2.55	2.77
Ca (NO ₃) ₂	2.38	2.40	2.66
Mn (NO ₃) ₂	2.35	2.50	3.05
Sr (NO ₃) ₂	2.33	2.38	2.54
Ba (NO ₃) ₂	2.20	2.26	1.95
Ce (NO ₃) ₃	0.069	0.074	0.069 ³
La (NO ₃) ₃	0.069	0.070	0.075
Al (NO ₃) ₃	0.067	0.067	0.031
[Co(NH ₃) ₆] (NO ₃) ₃	0.053	0.058	—
Th (NO ₃) ₄	γ' 0.013	γ' 0.013	γ' 0.021
	γ'' 0.021	γ'' 0.017	γ'' 5.13
$\left[(\text{NH}_3)_4 - \text{Co} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_4$	0.012	0.010	—
$\left[\text{Co} \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]_3 (\text{NO}_3)_6$	0.005	0.005	—

* Bij de vierwaardige ionen wordt de eerste grenswaarde, dus de elektrolyt-concentratie waarbij het negatieve sol uitvlokt, aangegeven door γ' , terwijl γ'' de elektrolytconcentratie voorstelt, die juist in staat is een stabiel positief sol te vormen.

** De eindconcentratie van het sol bedroeg bij Basiński \pm 3 mMol/L. Zijn beoordeelingstijd was drie uur.

*** Wij gingen na, of deze lage Tl-waarden te wijten konden zijn aan aanwezigheid van Tl+++-ionen. Een reactie hierop was echter negatief, terwijl herhaald omkristalliseeren de grenswaarden niet veranderde. (Tl is niet potentiaalbepalend).

systeem liggen in het algemeen hoger dan die van de hoofdgroepen.

2. In overeenstemming hiermede loopen de grenswaarden in één homologe reeks op naar het sterkst polariseerende ion.

3. De ionenspreiding is veel meer uitgesproken bij de eenwaardige dan bij de meerwaardige kationen, een feit dat reeds door vele anderen is geconstateerd.

4. De complexe zouten vlokken in het algemeen gemakkelijker dan de gelijkwaardige gewone kationen; hier treedt dus een extra adsorptiekracht op.

5. De vlokking met monovalente ionen geeft voor het reeptisatiesol lagere grenswaarden dan voor het gewone sol. Bij de vlokking met polyvalente ionen daarentegen, liggen de grenswaarden van het reeptisatiesol hoger, of zijn gelijk.

6. De tweede grenswaarde (γ'') voor Thorium (electroforetisch gecontroleerd) ligt voor het reeptisatiesol lager dan voor het gewone sol.

7. Vergelijking met Basinski's waarden toont eenige verschillen; zijn spreiding is grooter, zijn omladingsconcentratie voor Thorium is veel hoger en zijn tweewaardige nevengevoegsel vlokt soms bij een lagere, soms bij een hogere concentratie dan de hoofdgroep. Daarentegen vindt hij wel hetzelfde gedrag van de homologe reeksen.

Uit punt 1 en 2 kunnen wij concludeeren, dat het ion in het binnenbelegsel van de dubbellaag minder polariseerbaar is dan water. Mogen wij hier de conclusie aan verbinden dat er zich dus geen J-ionen in de dubbellaag bevinden? Ons inziens niet.

De polariseerbaarheid (α) van water bedraagt 1.5×10^{-24} , voor J-ionen in een KJ-kristal 6.61×10^{-24} .⁵⁵ De polariseerbaarheid van het J-ion kan echter in een AgJ-kristal wel geheel verschillend zijn. Bovendien mogen wij niet vergeten, dat het J-ion aan het deeltje eenzijdig gebonden is aan het AgJ-rooster, terwijl

⁵⁵ Zie Van Arkel en De Boer: „Chemische binding als electrostatisch verschijnsel”.

het in een AgJ-kristal alzijdig omringd is. Dit aangehechte J-ion bevindt zich trouwens niet in gewoon water maar in een laagje van gerichte watermoleculen, waar dus zeker niet de dielectriciteitsconstante van water mag worden verondersteld.

Er zijn over deze kwestie nog veel te weinig gegevens bekend, om een verstandige conclusie te kunnen trekken. Het zou heel goed mogelijk zijn, dat al deze invloeden, als die van het AgJ-rooster, van de gerichte watermoleculen enz. de polariseerbaarheid van het opladende J-ion sterk verminderen.

Dat de ionenspreiding bij de vlokking met monovalente ionen het grootst is, is gemakkelijk in te zien. Wij zagen dat de vlokkende werking van een ion o.a. bepaald wordt door twee elkaar tegenwerkende energieën: de Coulombsche energie nu werkt over een langere afstand (evenredig met $\frac{1}{r^2}$), terwijl de polarisatie-energie evenredig is met $\frac{1}{r^4}$; de Coulombsche energie is dus de dominerende factor. De relatieve invloed van de polarisatie-energie zal dus afnemen naarmate de waardigheid van het vlokkende ion stijgt. Daarom vinden wij bij de vlokking met eenwaardige ionen een grotere spreiding.

Punt 5 is heel merkwaardig; hier komt een principieel verschil naar voren tusschen de vlokking met monovalente en polyvalente ionen. Wij waren in den beginne geneigd dit te wijten aan een tijdseffect in het beoordeelingscriterium. Het repeptisatiesol is grover, heeft dus een kleinere coagulatiesnelheid (minder deeltjes), resp. een langere coagulatietijd; daarentegen zijn de deeltjes groter, dus hebben een grotere bezinkingssnelheid. Zat de fout echter in het criterium, dan had het effect bij alle soorten vlokking naar dezelfde kant moeten liggen, hetgeen niet het geval is. Daar de proeven in de volgende hoofdstukken beschreven meer licht op deze zaak werpen, stellen wij de discussie van deze kwestie liever uit tot onze slotbeschouwing.

Dat de γ'' van Thorium, d.w.z. de electrolytconcentratie die juist in staat is een stabiel positief sol te vormen, voor het repeptisatiesol lager ligt dan voor het gewone sol, is begrijpelijk. Het repeptisatiesol heeft een veel geringer actief oppervlak en is dus eerder omgeladen.

De verschillen van onze waarden met die van B a s i n s k i zijn over het algemeen te verklaren door het feit, dat hij geen indifferente electrolyt gebruikte. Zoo b.v. de extreme waarde voor γ'' van Thorium. De negatieve Cl-ionen belemmeren hier de omlading.

De verklaring van de volgorde: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ zocht hij in de hydratatie van het vlokkende ion. Hij gaat uit van het standpunt, dat de stabiliteit van een sol verhoogd wordt door uitzetting van de diffuse dubbellaag. Hydratatie van het ion heeft nu twee gevolgen:

1. De „Umtausch” wordt verminderd.
2. De dikte van het diffuse gedeelte stijgt, dus de stabiliteit.

Waar het kleinste ion het sterkst gehydrateerd is, zal dit de grootste invloed hebben op de uitzetting van de dubbellaag; het zal dus de hoogste grenswaarde vertoonen. B a s i n s k i legt het zwaartepunt iets anders, maar zijn gedachtengang vormt geen principieel verschil met de onze.

De proeven, in dit hoofdstuk beschreven, toonen geen principieel verschil in gedrag tusschen gewoon en gerepeptiseerd sol. Wij mogen er dus de conclusie uit trekken, dat het repeptisatiesol een zeer geschikt werkobject is, beter zelfs dan het gewone sol, daar het geen solconcentratie-effect vertoont.

HOOFDSTUK IV.

INVLOED VAN DE SOLCONCENTRATIE.

Bij onze eerste proeven over de invloed van de solconcentratie op de grenswaarden, vergeleken wij nog het gewone en het reepitatisol. Daar vroegere onderzoekers met gewoon sol werkten, moesten wij toch weten of de solen in dit opzicht een verschillend gedrag vertoonden.

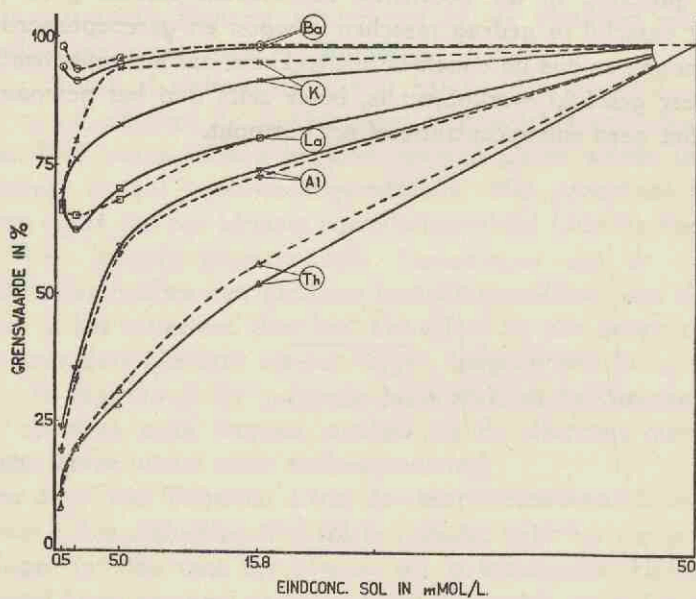


Fig. 12.

Tabel 3.

Grenswaarden in mMol/L. van de Solen no. GA en no. RA, en hun verdunningen. pJ van alle solen: 4,8.

Eindcon- centrate sol in m/Mol. AgJ/L.	KNO ₃		Ba(NO ₃) ₂		La(NO ₃) ₃		Al(NO ₃) ₃		Th(NO ₃) ₄											
	Sol GA	Sol RA	Sol GA	Sol RA	Sol GA	Sol RA	Sol GA	Sol RA	Sol GA	Sol RA										
	Gr. W. in mMol/L.	0/0	Gr. W. in mMol/L.	0/0	Gr. W. in mMol/L.	0/0	Gr. W. in mMol/L.	0/0	Gr. W. in mMol/L.	0/0	Gr. W. in mMol/L.	0/0								
50	163	100	132	100	2.32	100	2.35	100	0.098	100	0.103	100	0.113	100	0.115	100	0.045	100	0.041	100
15.8	147	90	126	96	2.28	98	2.32	99	0.079	81	0.083	81	0.084	74	0.084	73	0.023 ⁵	52	0.022 ⁵	55
5	135	83	124	94	2.20	95	2.26	96	0.069	70	0.070	68	0.067	59	0.067	58	0.012 ⁷	28	0.012 ⁷	31
1.58	124	76	105	80	2.12	91	2.20	94	0.061	62	0.067	65	0.040	35	0.038	33	0.008 ⁸	20	0.007 ⁹	19
0.5	110	68	92	70	2.18	94	2.30	98	0.066	67	0.068	66	0.027	24	0.022	19	0.004 ⁹	11	0.003 ²	8

De eindconcentraties van de solen bedroegen resp. 50, 15.8, 5, 1.58 en 0.5 mMol.AgJ/L. Alle solen hadden een $pJ=4.8^*$; de pH werd bij deze proeven niet constant gehouden. Wij bepaalden de invloed van de solconcentratie voor K-Ba-Al-La-en Th-ionen. Tabel 3 geeft de gevonden grenswaarden, deze zijn grafisch uitgezet in fig. 12. Ter onderlinge vergelijking zijn in de figuur de grenswaarden uitgedrukt in percentages van de grenswaarde van het meest geconcentreerde sol, welke op 100 % gesteld werd. De abscis geeft de solconcentratie in mMol.AgJ/L, de ordinaat de grenswaarden in procenten. De getrokken lijnen geven de invloed voor het gewone sol, de gestreepte lijnen die voor het reeptisatie-sol.

Deze figuur stelt ons niet in staat belangrijke conclusies te trekken. Wij constateeren in ieder geval geen stijging van de grenswaarden voor K, zooals de regel van Burton en Bishop dit wil.

Het verschil in gedrag van gewoon en gereeptiseerd sol is gering.

Het verschillend gedrag van de driewaardige ionen La en Al gaf ons aanleiding te veronderstellen, dat bij de Al- en Th-vlokkings wederzijdsche uitvlokkings plaatsvindt. $Al(NO_3)_3$ en $Th(NO_3)_4$ zijn immers beiden aan hydrolyse onderhevig, terwijl $La(NO_3)_3$ dit niet is.

Wij lieten tot nu toe de verandering van de pH buiten beschouwing. Gaan wij echter na wat met deze grootheid gebeurt, dan zien wij dat het honderdvoudig verdunde sol een pH bezit, die twee eenheden hooger ligt dan die van het uitgangssol. De hydrolyse van Al- en Th-zouten zal bij de groote verdunningen tenzeerste bevorderd worden. Hebben wij te maken met wederzijdsche uitvlokkings, dan zullen de grenswaarden voor deze zouten dus sterk dalen bij de verdunning.

Deze gedachtengang volgend gingen wij de invloed van de solconcentratie nog eens na voor Al, maar droegen er nu zorg voor, dat ook de pH van de solen van verschillende concentratie gelijk was⁵⁶. Voor alle zekerheid werd deze controleproef ook gedaan

* Voor vervaardiging van de solverdunningen, zie hoofdstuk II.

⁵⁶ Drs R. R. A b m a was zoo vriendelijk dit onderzoekje voor mij uit te voeren, waarvoor op deze plaats mijn hartelijke dank.

met $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. De grenswaarden werden bepaald aan het sol no. RA, van welk sol de verdunningen een $pJ=5.2$ bezaten.

De uitkomsten zijn weergegeven in tabel 4 en fig. 13.

Tabel 4.

Eindconcentratie in mMol AgJ/L.	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$				$\text{La}(\text{NO}_3)_3$			
	sol RA $pJ=5.2$ $pH=3.87$		sol RA $pJ=5.2$		sol RA $pJ=5.2$ $pH=3.87$		sol RA $pJ=5.2$	
	Gr.W in $\mu\text{Mol/L.}$	o/o	Gr.W. in $\mu\text{Mol/L.}$	o/o	Gr.W. in $\mu\text{Mol/L.}$	o/o	Gr.W. in $\mu\text{Mol/L.}$	o/o
50.	119	100	119	100	105	100	105	100
15.8	98	82	95	80	96	91	96	91
5.	80	67	68	57	84	80	84	80
1.58	56	47	44	37	75	71	72	69
0.5	44	37	29	24	81	77	78	74

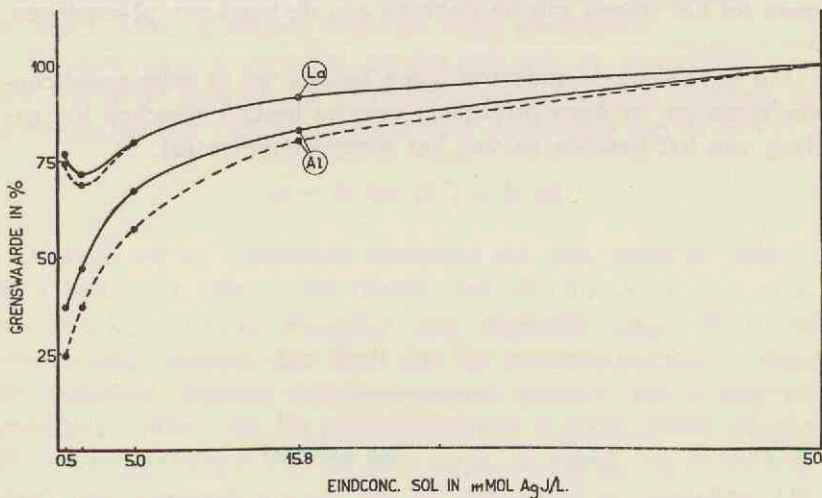


Fig. 13.

De getrokken lijnen geven de invloed van de solconcentratie voor solen van gelijke pJ en gelijke pH . De gestreepte lijnen die voor de solen van gelijke pJ .

Wij zien uit deze gegevens dat de grenswaarden bij de vlokking met Al -ionen beduidend stijgen, wanneer de pH van het sol constant gehouden wordt. De hydrolyse moet hier geringer zijn en de

wederzijdsche uitvlokking wordt tegengegaan. Bij La is de invloed van de pH practisch nihil. Onze veronderstelling dat wij bij de Al- en Th-vlokkings met wederzijdsche uitvlokking te maken hadden won door dit resultaat zeer aan waarschijnlijkheid. Onderzoekingen van S. A. Troelstra, tegelijkertijd in ons laboratorium uitgevoerd, wezen trouwens in dezelfde richting.

Willen wij een juist inzicht verkrijgen in de invloed van de solconcentratie op de grenswaarden, resp. de stabiliteit van solen, dan mogen wij dus Al- en Th-ionen niet meer als vlokkende ionen toepassen. In onze verdere experimenten werden dan ook uitsluitend K-, Ba- en La-ionen gebruikt.

Met dit al was aan deze figuur nog geen verklaring van de solconcentratie-invloed vast te knopen. Om een nader inzicht te verkrijgen in het mechanisme van de vlokkings en de invloed van indifferenten electrolyten op de deeltjeslading, besloten wij over te gaan tot het volgen van de vlokkings aan de hand van pJ-metingen.

Uit bovenstaande onderzoekingen kunnen wij in ieder geval concludeeren dat er geen principieel verschil bestaat tusschen het gedrag van het gewone en van het gerepeptiseerde sol.

HOOFDSTUK V.

VERANDERING VAN DE pJ VAN HET SOL TIJDENS DE VLOKKING.

In hoofdstuk I zagen wij, wat wij verwachten kunnen wanneer wij indifferente electrolyt toevoegen aan een sol. Wij resumeeren even het belangrijkste:

H. de Bruyn vond dat de pJ van een sol stijgt bij toevoeging van electrolyt, om vervolgens eerst snel, en daarna langzamer weer te dalen. Deze pJ -stijging werd als volgt verklaard⁵⁷.

Beschouwen wij eerst het zuivere sol; aan de oppervlakte van het AgJ -micel bevindt zich een elektrische dubbellaag, waarvan de potentiaalsprong ε gegeven wordt door de formule van Nernst:

$$\varepsilon = -k \log [J] = k \cdot pJ$$

Voegen wij nu indifferente electrolyt toe, dan wordt de dubbellaag ingedrukt volgens de theorie van Gouy-von Smoluchowski-Stern, waardoor zijn capaciteit stijgt. Blijft de wandlading constant, dan daalt dus het potentiaalverschil ε daar de capaciteit gegeven wordt door het quotient van lading en potentiaal (*proces 1*). De potentiaalsprong ε wordt echter volgens Nernst uitsluitend bepaald door de pJ ; de lading van de deeltjes moet dus verhoogd worden om het evenwicht te herstellen. Dit gaat ten koste van de J -ionen uit de intermicellaire vloeistof; er verhuizen dus J -ionen naar de wand (*proces 2*).

Nu zijn er theoretisch twee mogelijkheden:

1. De J -ionenactiviteit in de oplossing is zeer groot, vergeleken

⁵⁷ Zie H. de Bruyn, Dissertatie Utrecht 1938 en H. R. Kruyt en H. de Bruyn, Z. physik. Chem. A 186—282—(1940).

met de hoeveelheid J-ionen die naar de wand verhuizen, m.a.w. de pJ , dus ook de ε -potentiaal zullen nauwelijks veranderen bij toevoeging van electrolyt. Zie figuur 14.

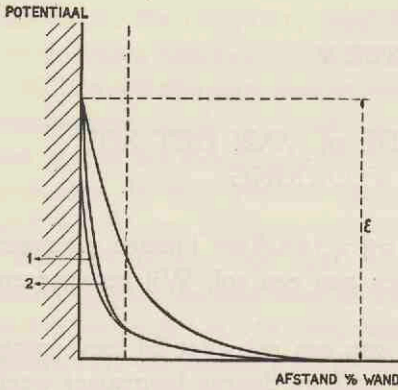


Fig. 14.

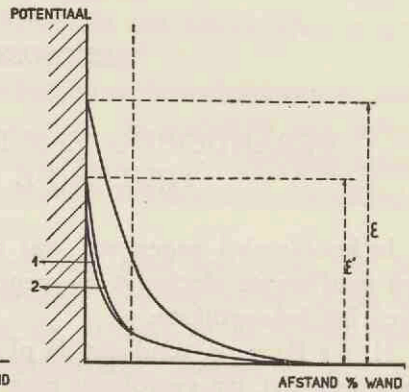


Fig. 15.

Dit geval zal worden bevorderd door lage pJ van het sol en door gering actief oppervlak, resp. lage solconcentratie.

2. Er zijn niet genoeg J-ionen in de oplossing, zoodat de verhuizing van J-ionen een aanmerkelijke stijging van de pJ veroorzaakt. Volgens de formule van Nernst zal nu ook de ε -potentiaal veranderen, zoodat zich een nieuw evenwicht instelt, zie figuur 15.

Bij onze geconcentreerde solen met een $pJ \pm 5$ hebben wij te maken met geval 2. Volgens het bovenstaande kunnen wij dus verwachten:

1. Groote stijging van de pJ van het sol bij toevoeging van indifferente electrolyt. Het effect zal echter geringer zijn naarmate de solconcentratie en de pJ afnemen.

2. De deeltjeslading zal na electrolyttoevoeging bij de verdunde solen grooter zijn dan bij de geconcentreerde solen; immers, hier is veel minder actief oppervlak, er zijn dus procentueel veel meer J-ionen beschikbaar om de wandlading bij te regelen.

Interessant is het na te gaan bij welke electrolytconcentratie deze verschijnselen duidelijk naar voren komen.

Bovenstaande overwegingen leiden ons tot de volgende vragen:

1. hoe is het verloop van de pJ met de tijd, wanneer wij aan onze vijf solverduunningen (zie § 4 hoofdstuk II) electrolyt toevoegen van de grenswaardeconcentratie?

2. hangt de stijging van de pJ af van de aard van de vlokkende electrolyt?

3. wat is het verband tusschen de pJ -stijging en de concentratie van de toegevoegde indifferente electrolyt?

Bij de beantwoording van deze vragen dienen wij te bedenken dat, volgens onze bovenstaande beschouwingen, de uitkomst beïnvloed zal worden door de begin- pJ van het sol. Om didactische redenen beschrijven wij in dit hoofdstuk slechts de metingen aan solen, die een pJ 4.5-5 bezaten; de vraag hoe het beeld verandert, wanneer wij de begin- pJ van het sol wijzigen, zal dan in hoofdstuk VII § 1 nader bestudeerd worden.

§ 1. HET VERLOOP VAN DE pJ MET DE TIJD.

Dit verband werd onderzocht aan gewoon sol no. GA en repeptisatiesol no. RA, met hun verdunningen. De concentratie van de electrolyt was overal gelijk aan de grenswaarde (zie tabel hoofdstuk IV).

De bepaling geschiedde als volgt:

In twee Jenakolfjes van 100 cm^3 werden resp. 15 cm^3 sol en 15 cm^3 electrolyt-oplossing gebracht; vervolgens werden deze gemengd door ze snel eenige malen heen en weer te gieten (eerste keer, electrolyt bij sol). De electrolytconcentratie was zoo gekozen, dat de eindconcentratie na menging met het sol gelijk was aan de grenswaarde. Na de vastgestelde tijd werd de pJ gemeten.

Bij deze proeven werd $Ba(NO_3)_2$ gebruikt. Tabellen 5 en 6 geven de gevonden waarden.

Wij zien hieruit, dat inderdaad het sol met het grootste actieve oppervlak de meeste J -ionen opneemt en dus de sterkste stijging in pJ vertoont. Bovendien gedragen het gewone en het repeptisatiesol zich geheel verschillend. De pJ van het gewone sol stijgt snel, is bij de eerste pJ -meting direct na toevoeging van electrolyt al

dalende (tenminste bij de grootere solconcentraties) en bereikt ten slotte bij de hoogste solconcentratie een eindwaarde, die beneden de pJ van het oorspronkelijke sol ligt. De manipulaties bij de pJ -meting vorderen eenige minuten, daarom kon de maximum- pJ hier niet gemeten worden.

Tabel 5*.

Sol GA.

Eindconcentratie in mMol AgJ/L.	Begin- pJ van het sol	pJ na 3'	pJ na 1 $\frac{1}{2}$ h	pJ na 18h
50	4.76	5.78 *	4.91 *	4.34
15.8	4.78	5.54 *	5.13 *	4.69
5	4.77	5.35 *	5.27	5.12
1.58	4.80	5.22	5.22	5.18
0.5	4.82	5.20	5.20	5.18

Tabel 6.

Sol RA.

Eindconcentratie in mMol AgJ/L.	Begin- pJ van het sol	pJ na 3'	pJ na 18h
50	4.77	6.73	6.36
15.8	4.81	6.21	5.85
5	4.79	5.54	5.49
1.58	4.75	5.28	5.28
0.5	4.79	5.23	5.26

Wij gingen, voor de grootste concentratie van het GA-sol, de pJ -verandering met het verloop van de tijd nog eens nauwkeuriger na. Zie tabel 7.

Dat de pJ zoo snel daalt, zelfs beneden de oorspronkelijke waarde, moeten wij wijten aan het vroeger reeds besproken solconcentratie-effect.

Het reptisatiesol gedroeg zich anders; hier zijn geen amicronen die het spel bederven, de maximum- pJ was goed te meten. Wij zien dat hier de pJ voor het sol twee eenheden stijgt. De pJ -daling,

* Het sterretje bij de verschillende pJ -waarden geeft aan, dat de pJ tijdens de meting snel dalende was.

die met verloop van de tijd optreedt, is naar verhouding gering en wordt waarschijnlijk veroorzaakt door rekristallisatie van de vlokke AgJ-deeltjes, waardoor J-ionen vrijkomen.

Tabel 7.

Verandering van de pJ met de tijd, gemeten aan sol GA
(eindconcentratie 50 mMol.AgJ/L).

Tijd waarna pJ -meting plaats had.	Gevonden pJ
1'	6.22
2'	6.00
5'	5.91
10'	5.78
18'	5.43
25'	5.31
1 ^h	5.09
2 ^h	4.81
5 ^h	4.55
18 ^h	4.34

Daar de metingen aan het reeptisatiesol veel beter te volgen waren en ons dus meer konden vertellen, werd *in het vervolg uitsluitend met reeptisatiesol gewerkt*.

§ 2. DE INVLOED VAN DE AARD VAN HET ION OP DE pJ -STIJGING.

Wij gingen deze invloed na, door de eind- pJ -waarden te bepalen van het sol no. RA en zijn verdunningen bij de vlokking met K-, Ba- en La-ionen. De begin- pJ van de solen was weer 4.8. De eindconcentratie van de electrolyt was gelijk aan die van de grenswaarde. *De pJ werd direct na toevoeging van de electrolyt bepaald.* Tabel 8 geeft de resultaten.

Wij mogen hieruit concludeeren, dat bij een normale vlokking de invloed van indifferente electrolyt voor alle ionen gelijk is. De verschillen in pJ liggen bij eenzelfde solconcentratie practisch binnen de proeffout. Dit feit is trouwens geheel in overeenstemming met de ervaringen van H. de Bruyn aan AgJ-suspensies.

Tabel 8.

Eind-pJ waarden van sol no. RA.

Eindconcentratie sol in mMol Ag/L	Eind-pJ bij vlokking met KNO_3	Eind-pJ bij vlokking met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Eind-pJ bij vlokking met $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
50	6.74	6.73	6.68
15.8	6.22	6.21	6.20
5	5.51	5.54	5.55
1.58	5.31	5.28	5.30
0.5	5.25	5.23	5.27

§ 3. HET VERBAND TUSSCHEN DE pJ -STIJGING VAN HET SOL EN DE CONCENTRATIE VAN DE TOEGEVOEGDE INDIFFERENTE ELECTROLYT.

Dit onderzoek werd gedaan aan sol no. RE met vijf verdunningen. De *begin- pJ* van alle solen bedroeg 4.5. De bepaling geschiedde op dezelfde wijze als in § 1 en 2, met dit verschil echter, dat nu een aantal verschillende electrolytconcentraties werden onderzocht. Tabellen 9, 10 en 11, en figuren 16, 17 en 18 geven de resultaten (zie pag. 58 en 59).

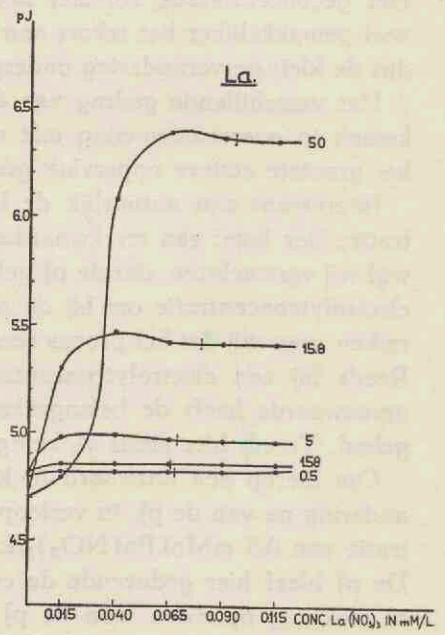
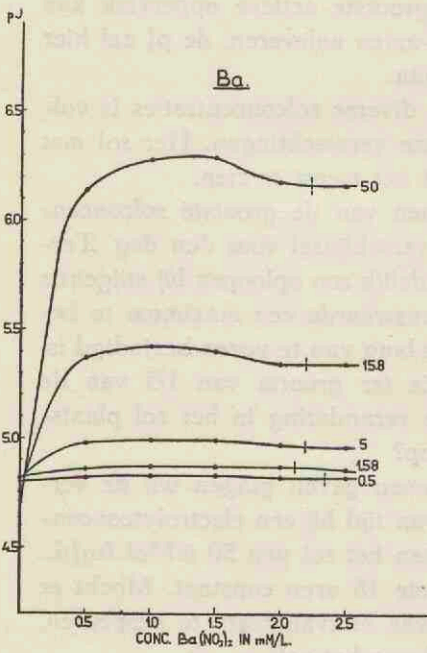
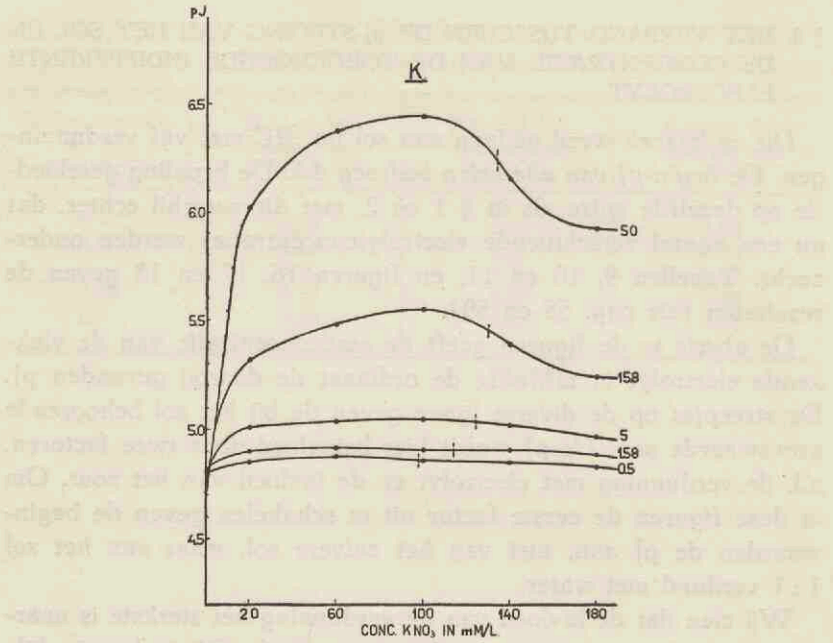
De abscis in de figuren geeft de eindconcentratie van de vlokken electrolyt in mMol/L; de ordinaat de daarbij gevonden pJ . De streepjes op de diverse lijnen geven de bij het sol behorende grenswaarde aan. De pJ wordt hier beïnvloed door twee factoren, n.l. de verdunning met electrolyt en de invloed van het zout. Om in deze figuren de eerste factor uit te schakelen geven de beginwaarden de pJ aan, niet van het zuivere sol, maar van het sol 1 : 1 verdund met water.

Wij zien dat de invloed van de verdunning het sterkste is naarmate het sol een geringere concentratie heeft. Dit is begrijpelijk. Het geconcentreerde sol met het grootste actieve oppervlak kan veel gemakkelijker het tekort aan J -ionen naleveren, de pJ zal hier dus de kleinste verandering ondergaan.

Het verschillende gedrag van de diverse solconcentraties is volkomen in overeenstemming met onze verwachtingen. Het sol met het grootste actieve oppervlak geeft het meest te zien.

Interessant zijn natuurlijk de lijnen van de grootste solconcentratie; hier komt een merkwaardig verschijnsel voor den dag. Terwijl wij verwachtten, dat de pJ geleidelijk zou oploopen bij stijgende electrolytconcentratie om bij de grenswaarde een maximum te bereiken, zien wij dat het proces reeds lang van te voren beëindigd is. Reeds bij een electrolytconcentratie ter grootte van $1/5$ van de grenswaarde heeft de belangrijkste verandering in het sol plaatsgehadt. Treedt hier reeds vlokking op?

Om hierop een antwoord te kunnen geven gingen wij de verandering na van de pJ , in verloop van tijd bij een electrolytconcentratie van $0.5 \text{ mMol. Ba(NO}_3)_2/\text{L}$ aan het sol van 50 mMol. AgJ/L . De pJ bleef hier gedurende de eerste 18 uren constant. Mocht er al vlokking optreden, aan de pJ was hiervan niets te bespeuren, evenmin als aan het uiterlijke beeld van het sol.



Tabel 9.

Eindconcentratie in mMol/L.	pJ: sol van 50 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 15.8 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 5 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 1.58 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 0.5 mMol AgJ/L.
sol + H ₂ O 1 : 1	4.71	4.75	4.81	4.82	4.80
20	6.02	5.32	5.01	4.90	4.85
60	6.37	5.48	5.04	4.92	4.88
100	6.44	5.55	5.05	4.91	4.86
140	6.15	5.39	5.02	4.91	4.85
180	5.92	5.24	4.97	4.89	4.83
Grenswaarde in mMol/L.	134	130	124	114	98

Tabel 10.

Eindconcentratie in mMol/L.	pJ: sol van 50 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 15.8 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 5 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 1.58 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 0.5 mMol AgJ/L.
sol + H ₂ O 1 : 1	4.71	4.75	4.81	4.82	4.80
0.5	6.14	5.37	4.98	4.86	4.82
1	6.28	5.42	4.99	4.87	4.83
1.5	6.29	5.40	4.99	4.87	4.83
2	6.18	5.34	4.97	4.87	4.82
2.5	6.16	5.34	4.96	4.86	4.82
Grenswaarde in mMol/L	2.24	2.20	2.19	2.11	2.34

Tabel 11.

Eindconcentratie in mMol/L.	pJ: sol van 50 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 15.8 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 5 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 1.58 mMol AgJ/L.	pJ: sol van 0.5 mMol AgJ/L.
sol + H ₂ O 1 : 1	4.71	4.75	4.81	4.82	4.80
0.015	4.80	5.30	4.98	4.86	4.82
0.040	6.08	5.47	4.99	4.86	4.82
0.065	6.39	5.42	4.97	4.86	4.82
0.090	6.36	5.41	4.96	4.86	4.82
0.115	6.35	5.41	4.96	4.86	4.83
Grenswaarde in mMol/L.	0.095	0.080	0.069	0.066	0.068

Wij deden de proef ook bij een concentratie van 3.5 mMol. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{L}$. Hier daalde de pJ na 18 uren van 6.16 naar 5.75. Rekristallisatie trad hier dus wèl op.

Wat moeten wij ons hier nu bij voorstellen? Beschouwen wij in fig. 19 de situatie aan de grenslaag van het deeltje.

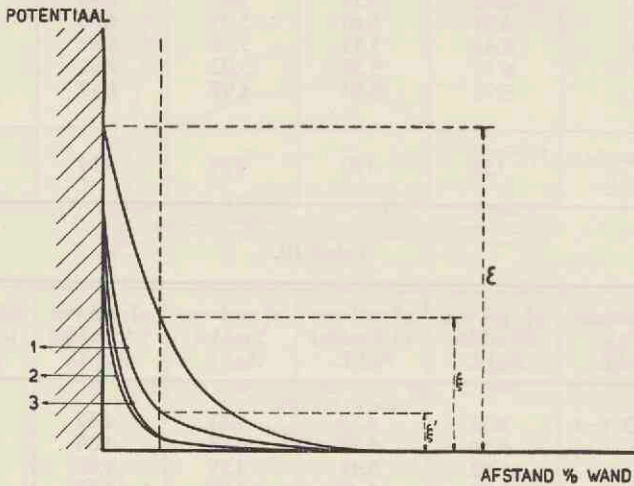


Fig. 19.

Wanneer een hoeveelheid electrolyt is toegevoegd ter grootte van ongeveer 30 % van de grenswaarde, dan is de Gouylaag reeds sterk ingedrukt, de pJ is ongeveer twee eenheden gestegen, de totale potentiaal is dus ± 120 mVolt gedaald. Dit wordt in onze figuur voorgesteld door lijn 1; er treedt echter nog geen vlokking op.

Voegen wij nu meer electrolyt toe, dan zal de ξ -potentiaal nog meer dalen. Dit kan nu theoretisch op twee manieren geschieden:

1. De totale potentiaal (ϵ) daalt (lijn 2). Dit moet echter te merken zijn aan de J -ionenactiviteit in de oplossing, daar ϵ evenredig is met de pJ .
2. De totale potentiaal blijft ongeveer gelijk doordat er J -ionen naar het deeltje verhuizen. De curve gaat dus steiler loopen (lijn 3). Dit is echter niet mogelijk, daar de J -ionenactiviteit in de oplossing

hierdoor zou verminderen, en dientengevolge de ε -potentialaal toch weer zou moeten dalen.

Wij moeten dus wel concludeeren, dat het hier zeer geringe veranderingen van de ξ -potentialaal betreft.

Verder zien wij een verschillend gedrag tusschen de drie vlokke ionen. Bij Kalium wordt de maximum- pJ dicht bij de grenswaarde bereikt, vervolgens daalt de pJ weer, wanneer wij naar hogere concentraties komen. Bij Barium en Lanthaan daarentegen wordt het maximum lang vóór de grenswaarde bereikt, waarna de pJ vrijwel constant blijft.

Bij Lanthaan treedt nog een merkwaardigheid aan het licht. De eerste hoeveelheid electrolyt geeft maar een geringe verandering in de pJ . Dit is heel wel te begrijpen, wanneer wij bedenken, dat de concentratie van de vlokke electrolyt hier veel geringer is dan bij Kalium en Barium. Haar grootte is van dezelfde orde als de hoeveelheid, benodigd voor de uitwisseling van de ionen in Gouy- en Sternlaag (zie hiervoor de berekeningen in het volgende hoofdstuk). De eerste hoeveelheid electrolyt zorgt dus hoofdzakelijk voor de uitwisseling en heeft slechts geringe invloed op het indrukken van de dubbellaag. Dit kan men ook wel begrijpen. De polyvalente ionen verdwijnen allereerst in de Sternlaag; zij verdrijven hieruit de monovalente tegenionen naar de Gouylaag, en deze drukken, als eenwaardige ionen in geringe concentratie, het diffuse gedeelte nauwelijks in. Hetzelfde verschijnsel zou natuurlijk ook bij Barium te voorschijn komen, wanneer wij ons eerste meetpunt maar naar een lagere concentratie hadden verlegd.

Er bleven ons dus twee vragen:

1. Waarom vlokt het sol niet, terwijl de verandering van de ξ -potentialaal aan het deeltje reeds voltooid is?
2. Waarom geven de AgJ -deeltjes bij de vlokking met eenwaardige ionen weer J -ionen af (dalende pJ), m.a.w. waarom treedt hier rekristallisatie op, terwijl dit bij de vlokking met polyvalente ionen practisch niet het geval is?

Teneinde deze vragen te kunnen beantwoorden moesten wij meer gegevens hebben over de invloed van de J -ionenactiviteit van het sol op de vlokking. Daarom besloten wij na te gaan, hoe de

grenswaarde van een sol verandert met de toegevoegde hoeveelheid peptiseerende electrolyt.

Bovendien was het van belang nog eens te controleeren of de ζ -potentiaal van de deeltjes inderdaad al bij $1/5$ van de grenswaarde zijn grootste daling had gehad.

Wij hadden dus verder twee stappen te doen:

1. Grenswaarden meten aan solen van verschillende pJ.
2. De verandering van de ζ -potentiaal nagaan bij toevoeging van verschillende hoeveelheden indifferente electrolyt; wij deden dit laatste aan de hand van elektroforetische metingen.

Wij kunnen dit hoofdstuk niet afsluiten zonder te wijzen op het feit, dat dus bij solen met lage J-ionenactiviteit (hooge pJ) en groot actief oppervlak (hooge solconcentratie), een indifferente electrolyt indirect óók de potentiaal beïnvloedt, dus in zekere zin ook potentiaalbepalend kan zijn.

HOOFDSTUK VI.

GECOMBINEERDE INVLOED VAN SOLCONCENTRATIE EN J-IONENACTIVITEIT OP DE VLOKKING.

In het vorige hoofdstuk zagen wij dat de lading der deeltjes, tijdens de vlokking, stijgt met de verdunning van het sol.

De J-ionenactiviteit in de intermicellaire vloeistof is bij onze solen onvoldoende om de wandlading volledig bij te regelen. Dit zal pregnanter zijn naarmate de solconcentratie stijgt. De verdunde solen met minder actief oppervlak zullen dus procentueel veel meer J-ionen op de wand krijgen. Grootere deeltjeslading nu kan beteekenen grootere ε -potentiaal, resp. hogere Gouy-potentiaal (ξ). Zou de solconcentratie als zoodanig geen invloed hebben, dan is te verwachten, dat de verdunde solen dus een hogere grenswaarde vertoonen dan de geconcentreerde. De bedoeling was echter de zuivere invloed van de solconcentratie als zoodanig te onderzoeken en dus is dit verschil in deeltjeslading een storende factor. Er is maar één middel om deze storing weg te werken, n.l. te zorgen dat de deeltjeslading bij de vlokking voor alle solen gelijk is, m.a.w. niet de begin-pJ, maar de eind-pJ van de solen moet gelijk zijn. Dit is alleen mogelijk, wanneer wij tijdens de vlokking J-ionen toevoegen.

Wij gingen voor onze onderzoeken uit van drie solen, alle gemaakt uit hetzelfde stamsol. Wij zullen ze noemen sol RF4 (begin-pJ = 3.97), RF5 (begin-pJ = 4.96) en RF6 (begin-pJ = 5.82). Alle verdunningen bezaten weer dezelfde begin-pJ als het uitgangsol. Voor deze 3×5 solen bepaalden wij de grenswaar-

den voor K, Ba en La-ionen. Daarnaast onderzochten wij dan nog een reeks verdunningen, uitgaande van het sol RF6, maar droegen zorg, door toevoeging van de vereischte hoeveelheid KJ aan de electrolytoplossing, dat de eind-pJ gelijk was. Deze bedroeg ± 5.9 . Wij duiden dit sol aan met no. RF'6.

Toevoegen van KJ aan de electrolytoplossing is de eenige manier om de benodigde J-ionen tegelijkertijd met het vlokkende ion aan de deeltjes aan te bieden. Door potentiometrische titratie gingen wij vooraf na, hoeveel KJ na de vlokking ongeveer moest worden toegevoegd om op de begin-pJ terug te komen. Daarna werd de vereischte hoeveelheid nauwkeuriger bepaald door de berekende hoeveelheid KJ bij de electrolyt-oplossing te voegen en de uiteindelijke pJ bij de vlokking te meten. Dit klopte natuurlijk niet precies. Wij namen daarom twee punten in de buurt van de berekende hoeveelheid KJ, en vonden door insluiting de juiste waarde. De proef ging dan als volgt:

5 cm³ electrolytoplossing van een concentratie, vier maal zoo groot als de eindconcentratie bij de vlokking, werden vermengd met 5 cm³ KJ-oplossing, die eveneens het viervoudige van de berekende eindconcentratie bezat. Van dit mengsel werd dan 2.5 cm³ aan het sol toegevoegd.

Voor vijf verschillend verdunde solen hadden wij aldus vijf KJ-oplossingen, het meest geconcentreerde sol moest immers de meeste KJ bijkrijgen. Merkwaardigerwijze vonden wij, dat de KJ-concentraties vereischt voor de Ba-vlokking iets geringer waren dan voor de K- en La-vlokking, tenminste wat betreft de hooge sol-concentraties. Voor alle zekerheid werd, nadat de grenswaarde gevonden was, de eind-pJ voor alle solen nog eens gecontroleerd; hij bleek binnen de proeffout gelijk te zijn, ± 5.9 . Wij namen deze hooge eind-pJ, omdat wij daarmee het beste resultaat verwachtten. Wij deden de proef ook aan een ander sol met eind-pJ 4.5, de gevonden waarden lagen echter te dicht bij de waarden van sol RF4. Dit is begrijpelijk; immers, waar een sol met begin-pJ = 4 een betrekkelijk groote J-ionenactiviteit in de intermicellaire vloeistof bezit, zal de spreiding in pJ voor de verschillende sol-concentraties niet zoo groot zijn. Tabel 12 en figuren 20, 21 en 22 op het uitslaande blad geven de gevonden resultaten.

Tabel 12.

Grenswaarden in mMol/L, gemeten aan de solen RF 4, RF 5, RF 6 en RF' 6.

Eindconcentratie sol, in mMol Ag/L	KNO ₃				Ba(NO ₃) ₂				La(NO ₃) ₃			
	RF 4	RF 5	RF 6	RF' 6	RF 4	RF 5	RF 6	RF' 6	RF 4	RF 5	RF 6	RF' 6
50	146	122	78	137	2.08	2.40	2.96	2.38	0.098	0.108	0.128	0.103
15.8	134	128	82	132	2.05	2.37	2.96	2.42	0.072	0.086	0.118	0.086
5	125	124	92	118	2.08	2.28	2.96	2.42	0.064	0.076	0.106	0.076
1.58	116	112	100	105	2.10	2.18	2.76	2.52	0.061	0.070	0.100	0.076
0,5	100	90	84	81	2.28	2.34	2.58	2.60	0.066	0.072	0.084	0.082

Wij constateeren:

1. Groot verschil in gedrag van monovalente en polyvalente ionen. Bij de K-vlokking liggen de grenswaarden van sol RF4 het hoogst, van sol RF6 het laagst; dit is de volgorde die wij volgens de klassieke opvatting van de vlokking kunnen begrijpen. Sol RF4 heeft de grootste J-ionenconcentratie in de intermicellaire vloeistof, dus de grootste deeltjeslading en de hoogste potentiaal. Er zal dienengevolge een hogere electrolytconcentratie noodig zijn om het diffuse gedeelte van de dubbellaag geheel in te drukken.

Bij Ba en La daarentegen draait de volgorde om. Sol RF4 met de hoogste potentiaal vlokt hier bij de laagste electrolytconcentratie. Dit is volgens de klassieke opvattingen over de vlokking geheel onbegrijpelijk.

2. Het sol met de eind-pJ = 6 gedraagt zich zooals wij verwachtten. De gevonden waarden loopen dwars door die van de andere solen heen. Het is begrijpelijk, dat het verloop van deze lijn gelijk is aan die van het sol RF4; immers de spreiding in de eind-pJ is bij dit sol en zijn verdunningen niet groot.

3. Bij de kleine solconcentraties krijgen alle lijnen heel merkwaardige bochten, die niet zonder meer te interpreteren zijn. Nu komen hier bij de kleine concentraties altijd complicaties, bv. een tijdseffect t.o.v. het criterium. Stappen wij even over die eigenaardigheid heen en beschouwen wij alleen het gedrag van de hogere solconcentraties, dan blijft toch de moeilijkheid een ver-

klaring te geven voor het feit, dat de meeste lijnen dalen naar de lage solconcentraties, m.a.w. dat de grenswaarde van het verdunde sol lager ligt dan die van het geconcentreerde sol, zelfs wanneer de lading der deeltjes tijdens de vlokking gelijk is. (Zie de K- en La-curve voor gelijke eind-pJ).

4. Sol RF5 en sol RF6 volgen de regel van Burton en Bishop, (stijgende K-lijn en dalende Ba- en La-lijn) en wel des te beter naarmate de concentratie van de peptiseerende electrolyt geringer is.

Tot nu toe hebben wij twee kwesties bewust verwaarloosd, n.l.

1. Het criterium, dat wij voor de grenswaarde-bepaling aanlegden, is niet gelijkwaardig voor de verschillende solconcentraties; wij hebben dit uiteengezet in hoofdstuk II.

2. De bruto-electrolytconcentratie die wij maten is, vooral bij de vlokking met polyvalente ionen, geen evenwichtsconcentratie.

Wij vonden bij deze stand van het onderzoek de tijd gekomen deze twee correcties nader te bekijken en zoo mogelijk in rekening te brengen.

1. Om het eerste punt op te lossen gingen wij als volgt te werk: wij bepaalden de grenswaarden van het sol RF5 met vijf verdunningen voor K, Ba en La, vóór de beoordeeling werd de bovenstaande vloeistof echter verdund. Bij het sol van 50 mMol.AgJ/L eindconcentratie bedroeg deze verdunning 1 : 100, voor het daarop volgende sol 1 : 31.6 enz.; alleen het sol van de geringste concentratie werd zonder verdunning beoordeeld.

Wij vergeleken deze waarden nu met die, gevonden volgens het oude criterium, en berekenden daaruit het percentage waarmee gecorrigeerd moest worden. De grenswaarden van de solen RF4, RF6 en RF'6 rekenden wij aan de hand van deze correcties om, nadat wij ons door een controleproef ervan overtuigd hadden, dat de correcties niet beïnvloed werden door de pJ van het sol. Tabel 13 geeft een idee van de grootte dezer correcties; zij bleken reproduceerbaar.

Wij zien hieruit, dat over het algemeen de procentueele daling bij K kleiner is dan bij de polyvalente ionen.

2. Daar een gedeelte van de toegevoegde hoeveelheid electrolyt noodig is voor de uitwisseling van de aanwezige tegenionen, is de evenwichtsconcentratie, verantwoordelijk voor het indrukken van de dubbellaag, geringer dan de brutoconcentratie. Hierbij nemen wij aan, dat de uitwisselende ionen zelve geen indrukking veroorzaken. Dit is verantwoord, immers de polyvalente ionen worden het sterkst in de Sternlaag getrokken (zie onze beschouwingen in hoofdstuk V).

Tabel 13.

Correctie voor de gewijzigde beoordeeling, in procenten.

Eindconcentratie sol in mMol/L	Percentage bij K-vlokking	Percentage bij Ba-vlokking	Percentage bij La-vlokking
50	20	26	25
15.8	17.5	23	24.5
5	13	19.5	19.5
1.58	12	11	12
0.5	0	0	0

Het verschil tusschen evenwichtsconcentratie en brutoconcentratie zal natuurlijk het sterkst naar voren treden, naarmate de brutoconcentratie geringer en het aantal tegenionen grooter is, dus bij de vlokking van geconcentreerde hoog-geladen solen door drie-waardige ionen.

Wij moeten dus weten hoeveel tegenionen zich om het deeltje bevonden, m.a.w. hoeveel J-ionen er *tijdens de vlokking* aan het AgJ-oppervlak waren geadsorbeerd.

Door potentiometrische titratie met AgNO_3 kan men de hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen van het zuivere sol berekenen, terwijl het verschil in begin- en eind-pJ ons uitsluitsel kan geven over de hoeveelheid J-ionen, die tijdens de vlokking zijn verhuisd naar de wand. Voor deze laatste berekening maakten wij gebruik van een wetmatigheid, die H. de Bruyn vond aan AgJ-suspensies⁵⁸.

De Bruyn nam een suspensie en laadde deze vanaf het ladingsnulpunt op met NaJ, tot de E_J ongeveer 230 mVolt bedroeg. Daarna

⁵⁸ Dissertatie Utrecht 1938 en H. R. Kruyt en H. de Bruyn, Z. physik. Chem. A. 186—282—(1940).

voegde hij indifferente electrolyt toe, tot de daling van de E_j , die hierbij ontstond, zijn maximum bereikt had. Vervolgens werd verder opgeladen door toevoeging van NaJ. Het resultaat is weer-gegeven in fig. 23.

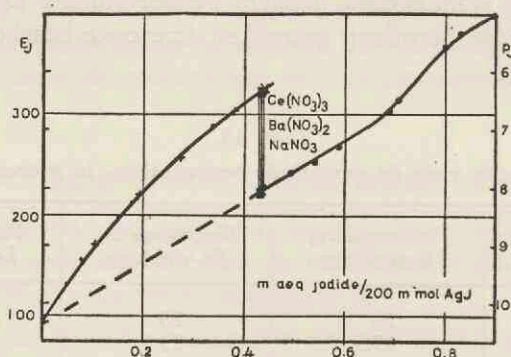


Fig. 23.

De figuur laat zien, dat voor solen met een p_j hooger dan 6.5 de hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen, na toevoeging van indifferente electrolyt, evenredig is met het verschil van de heerschende p_j en de p_j van het ladingsnulpunt.

Nu zullen de eind- p_j 's van onze solen niet alle boven p_j 6.5 liggen; wij moeten ons er dus wel van bewust zijn dat wij een benadering toepassen, wanneer wij deze evenredigheid ook laten gelden voor de solen met lagere p_j ; in hoofdstuk VII § 2 zullen wij hier nog nader op terugkomen.

Kennen wij de hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen van het meest geconcentreerde sol — en deze is te vinden uit het verschil van begin- en eind- p_j — dan kunnen wij dus voor de andere solen deze grootheid berekenen, mits wij hun eind- p_j kennen. De bepaling van de diverse eind- p_j 's was dus ons eerstvolgende werk; tabel 14 geeft de gevonden resultaten.

Vervolgens titreerden wij de solen RF4, RF5 en RF6 (concentratie 100 mMol/L) met $AgNO_3$. Kolom 3 van tabel 15 geeft de gevonden waarden per L sol.

Het verschil van de waarden in kolom 3 en kolom 2, geeft de

hoeveelheid J-ionen, die in het zuivere sol aan het AgJ-oppervlak zijn geadsorbeerd en die in kolom 4 zijn weergegeven.

Tabel 14.

pJ, gemeten aan de solen RF 4, RF 5, RF 6 en hun verdunningen, bij toevoeging van de grenswaarde-concentratie van indifferente electrolyten.

Eindconcentratie sol, in mMol AgJ/L	KNO ₃			Ba(NO ₃) ₂			La(NO ₃) ₃		
	RF 4	RF 5	RF 6	RF 4	RF 5	RF 6	RF 4	RF 5	RF 6
50	4.42	7.00	7.85	4.39	7.03	7.90	4.45	7.08	8.00
15.8	4.39	6.65	7.58	4.37	6.67	7.60	4.42	6.70	7.70
5	4.37	5.78	6.73	4.35	5.80	6.75	4.38	5.84	6.84
1.58	4.35	5.50	6.57	4.33	5.50	6.55	4.32	5.60	6.80
0.5	4.34	5.25	6.33	4.32	5.34	6.30	4.29	5.30	6.40

Tabel 15.

Sol-no.	Concentratie J-ionen in de intermicellaire vloeistof	Totale hoeveelheid J-ionen in gramaeq./L sol	Hoeveelheid J-ionen geadsorbeerd aan het AgJ, in gramaeq./L sol
RF 4	$10^{-3.97}$	32.24×10^{-5}	21.5×10^{-5}
RF 5	$10^{-4.96}$	17.40×10^{-5}	16.32×10^{-5}
RF 6	$10^{-5.82}$	11.44×10^{-5}	11.29×10^{-5}

Als voorbeeld zullen wij nu een volledige berekening geven, van de gecorrigeerde grenswaarden voor de La-vlokkings van twee sol-concentraties. Wij kiezen hiervoor sol RF4 (eindconcentratie 50 mMol.AgJ) en sol RF4 (eindconcentratie 5 mMol.AgJ/L).

Sol RF4. Eindconcentratie 50 mMol.AgJ/L.

Vlokkend ion: La.

Gegevens: Begin-pJ = 3.97.

Eind-pJ = 4.45 (zie tabel 14).

Grenswaarde = 0.294 mAeq./L (zie tabel 12).

Correctie voor de veranderde beoordeling: 25 % (zie tabel 13).

Hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen = 21.5×10^{-5} gramaeq./L

zuiver sol.

Berekenen wij alles per L sol:

1 L zuiver sol, met een concentratie van 100 mMol.AgJ/L, heeft aan het

oppervlak geadsorbeerd 21.5×10^{-5} gramaeq.J; wij voegen nu 1 L electrolyt toe, de pJ wordt 4.45.

Wij hebben dus eerst 1 L intermicellaire vloeistof met pJ 3.97, en na afloop 2 L met pJ 4.45; er zijn dus naar het AgJ-oppervlak verhuisd:

$$10^{-3.97} - 2 \times 10^{-4.45} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ gramaeq.J.}$$

Na de vlokking is dus de totale hoeveelheid geadsorbeerde J-ionen $(21.5 + 3.6) \times 10^{-5} = 25.1 \times 10^{-5}$ gramaeq.J. Deze bevindt zich in 2 L mengsel. Per L sol-electrolytmengsel van eindconcentratie 5 mMol.AgJ/L bevinden zich dus: $\frac{1}{2} \times 25.1 \times 10^{-5} = 12.55 \times 10^{-5}$ gramaeq. J, dit is 0.126 mAeq. J, aan het oppervlak.

Nemen wij nu aan, dat er volledige uitwisseling plaats heeft, dan zijn er dus 0.126 mAeq. La-ionen noodig voor dit proces.

De grenswaarde-concentratie wordt na correctie voor de veranderde beoordeeling: $0.294 - \frac{25}{100} \times 0.294 = 0.219$ mAeq. $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{L}$.

De evenwichtsconcentratie zal dus $0.219 - 0.126 = 0.093$ mAeq. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ per L bedragen, m.a.w. de **grenswaarde** wordt: **0.031 mMol. $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{L}$** .

Sol RF4. Eindconcentratie 5 mMol.AgJ/L.

Vlokkend ion: La.

Gegevens: Begin-pJ = 3.97.

Eind-pJ = 4.38.

Eind-pJ geconcentreerd sol = 4.45.

Grenswaarde = 0.192 mAeq. $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{L}$.

Correctie voor de veranderde beoordeeling: 19.5 %.

Bij een pJ = 4.45 bevonden zich per L electrolyt-solmengsel 12.55×10^{-5} gramaeq. J aan het AgJ-oppervlak (zie vorige berekening).

Bij eenzelfde solconcentratie met eind-pJ 4.38, zou dit dus, volgens De Bruyn zijn: $\frac{10^{-4.38}}{10^{-4.45}} \times 12.55 \times 10^{-5} = 12.73 \times 10^{-5}$ gramaeq. J.

Het sol is nu echter tienmaal verdund (eindconcentratie 5 mMol.AgJ/L).

Na de vlokking is er dus aan het oppervlak geadsorbeerd: 1.273×10^{-5} gramaeq. J per L mengsel. Er zullen dan 0.0127 mAeq. La-ionen noodig zijn voor de uitwisseling.

De grenswaarde-concentratie wordt na de correctie voor de veranderde beoordeeling: $0.192 - \frac{19.5}{100} \times 0.192 = 0.156$ mAeq. $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{L}$.

De evenwichtsconcentratie zal dus $0.156 - 0.0127 = 0.144$ mAeq. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ per L bedragen, m.a.w. de **grenswaarde** is **0.048 mMol. $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{L}$** .

Voor het omrekenen van de grenswaarden van het sol RF'6 brachten wij de toegevoegde hoeveelheid KJ in rekening. Daarbij bleek, dat de deeltjeslading voor alle solconcentraties binnen eenige procenten constant was.

Tabel 16 geeft een idee van de correcties, die ontstonden door het in rekening brengen van de uitwisseling.

Tabel 16*.

Correctie voor de uitwisseling, in procenten.

Eindconcentratie sol, in mMol AgJ/L	Ba(NO ₃) ₂			La(NO ₃) ₃		
	RF 4	RF 5	RF 6	RF 4	RF 5	RF 6
50	4	2	1.5	57.5	36	20
15.8	1	1	0.5	24	16	8
5	0.5	0	0	8	7	3.5
1.58	0	0	0	2	3	1
0.5	0	0	0	0.5	0	0

Wij mogen hieruit wel besluiten, dat het voor de vlokking met polyvalente ionen zeker niet verantwoord is bruto- en evenwichtsconcentratie aan elkaar gelijk te stellen, zooals dit o.a. gedaan wordt in de „A.K.-theorie” van W o O s t w a l d.

Tabel 17 geeft nu de geheel gecorrigeerde grenswaarden van onze vier solen, terwijl in de figuren 24, 25 en 26 (uitslaand blad) de resultaten grafisch zijn weergegeven.

Tabel 17.

Gecorrigeerde grenswaarden in mMol/L.

Eindconcentratie sol, in mMol AgJ/L	KNO ₃				Ba(NO ₃) ₂				La(NO ₃) ₃			
	RF 4	RF 5	RF 6	RF' 6	RF 4	RF 5	RF 6	RF' 6	RF 4	RF 5	RF 6	RF' 6
50	117	98	63	111	1.49	1.74	2.17	1.72	0.031	0.052	0.077	0.044
15.8	111	106	68	109	1.55	1.80	2.26	1.83	0.041	0.054	0.081	0.054
5.	109	108	80	103	1.66	1.84	2.38	1.95	0.048	0.055	0.082	0.058
1.58	102	98	88	92	1.87	1.94	2.46	2.24	0.052	0.059	0.087	0.066
0.5	100	90	84	78	2.28	2.28	2.58	2.60	0.066	0.072	0.084	0.082

* De electrolytconcentratie bij de vlokking met eenwaardige ionen is zóó groot, dat de correctie geheel binnen de proeffout valt.

Wij zien dat het beeld totaal veranderd is. Er zijn, behalve een eventueel tijdseffect, voornamelijk twee grootheden aan te wijzen die invloed hebben op het verloop van de curven:

1. de deeltjeslading, stijgend bij verdunning van het sol.
2. het deeltjesaantal, dalend bij verdunning van het sol.

Beschouwen wij eerst de vlokking met polyvalente ionen; uit de grenswaarden voor één concentratie van de solen RF4, RF5 en RF6 zien wij, dat stijging van deeltjeslading stabiliteit-verlagend werkt.

Bij de curve van sol RF'6 is de invloed van de deeltjeslading uitgeschakeld; wij bestudeeren hier dus het zuivere effect van de solconcentratie en zien daarbij, dat vermindering van het deeltjesaantal stabiliteitverhoogend werkt. Bij de solen RF4, RF5 en RF6 werken de twee genoemde effecten elkaar dus tegen.

Hierbij is de invloed van het deeltjesaantal voor alle drie solen gelijk, terwijl de invloed van de deeltjeslading stijgt met toenemende begin-pJ van het sol. Een voorbeeld moge dit illustreeren. Bij sol RF5 bedraagt de eind-pJ van de hoogste solconcentratie ± 7 , tegen die van de laagste concentratie ± 5.3 . Zei -A- de lading die zich op 1/100ste deel der gezamenlijke deeltjes van het geconcentreerde sol bevindt, dan wordt de lading op een gelijke hoeveelheid AgJ van het meest verdunde sol: $\frac{10-5.3}{10-7} \times A = 1.75 \times A$ (zie onze voorgaande berekeningen) een stijging van 75%. Bij sol RF6 daarentegen, waar de eind-pJ van het geconcentreerde en die van het meest verdunde sol resp. ± 8 en ± 6.3 bedragen, wordt deze verhouding: $\frac{10-6.3}{10-8} \times A = 1.85 \times A$; een stijging dus van 85%.

Daar toenemende deeltjeslading stabiliteit-verlagend werkt, moeten wij dus verwachten dat de helling van onze curven geringer zal worden naarmate de begin-pJ van het daarbij behoorende sol stijgt.

Tabel 18 laat zien dat dit inderdaad gevonden is. Als voorbeeld werd de vlokking met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ genomen; de grenswaarde van de hoogste solconcentratie is hier 100% gesteld.

Hieruit zien wij duidelijk, dat de afwijking van het verloop van

de curve voor sol RF'6 grooter wordt, naarmate de begin-pJ van het sol stijgt.

Tabel 18.
Grenswaarden in procenten, voor $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Eindconcentratie sol in mMol AgJ/L	Sol RF 4	Sol RF 5	Sol RF 6	Sol RF' 6
50	100	100	100	100
15.8	104	103	104	106
5	112	106	110	113
1.58	125	112	113	130
0.5	153	131	119	151

Beschouwen wij vervolgens de vlokking met monovalente ionen:

Uit de curve van sol RF'6 lezen wij, dat de stabiliteit vermindert bij dalende solconcentratie. De verklaring hiervoor kan niet gezocht worden in een tijdseffect; immers, gesteld dat wij de verdunde solen na een te korte tijd beoordeelden, dan zouden bij keuze van een langere beoordeelingstijd de grenswaarden in ieder geval nog meer dalen; de helling van de curve zou dus nog grooter worden.

Bij de vlokking met monovalente ionen zagen wij, dat toeneming van deeltjeslading stabiliteit-verhoogend werkt. In overeenstemming hiermede is het verloop van de curven voor sol RF5 en sol RF6; de daling wordt hier geringer, en gaat bij sol RF6 zelfs over in een stijging.

De belangrijkste resultaten, in dit hoofdstuk beschreven, kunnen wij als volgt resumeeren:

I. Verhoging van de concentratie van de peptiseerende electrolyt heeft als gevolg, dat de secundaire stabiliteit van het sol voor de vlokking met monovalente ionen stijgt, voor de vlokking met polyvalente ionen daarentegen daalt.

II. Door verlaging van de solconcentratie wordt de secundaire

stabiliteit van het sol voor de vlokking met monovalente ionen verlaagd, voor de vlokking met polyvalente ionen daarentegen verhoogd.

Op een eventueele verklaring van deze feiten, willen wij in onze slotbeschouwing nader terugkomen.

HOOFDSTUK VII.

EEN TWEETAL VOORLOOPIG NIET OPGELOSTE PROBLEMEN.

§ 1. HET VERBAND TUSSEN DE ξ -POTENTIAL EN DE ζ -POTENTIAL.

In hoofdstuk V volgden wij de vlokking aan de hand van pJ -metingen. Bij de hoge solconcentraties deed het eigenaardige verloop van de pJ , maatstaf zijnde voor de verandering van de ξ -potential, de behoefte gevoelen, de vlokking ook te volgen aan de hand van electroforetische metingen, die uitsluitsel zouden kunnen geven over de verandering van de ζ -potential tijdens de vlokking.

Daar wij het hoofdthema van ons onderzoek hadden bestudeerd aan de solen RF4, RF5 en RF6, besloten wij aan deze zelfde solen de verandering van de ξ - en de ζ -potential na te gaan, om een zoo sluitend mogelijk geheel te verkrijgen.

1. pJ -metingen.

Wij bepaalden voor de hoogste en de laagste concentratie van de solen RF4, RF5 en RF6, de pJ -verandering direct na toevoeging van indifferente electrolyt in verschillende concentraties. De resultaten zijn vermeld in tabel 19. De bepaling geschiedde op de wijze, beschreven in hoofdstuk V. Bij ieder serie metingen is bovendien in de tabel aangegeven, welke bruto-electrolytconcentratie na 18 uur „volledige” vlokking bewerkte.

De gegevens zijn grafisch weergegeven in de figuren 27, 28 en 29. De electrolytconcentratie is daarin uitgezet als abscis, de pJ als ordinaat. Terwille van de duidelijkheid werd in fig. 27 de

schaalverdeling van de ordinaat twee maal zoo groot genomen als in de figuren 28 en 29.

De beginwaarden stellen weer voor de pJ van het betreffende sol, 1 : 1 verdund met water.

Tabel 19*.

Sol-no.	KNO ₃			Ba(NO ₃) ₂			La(NO ₃) ₃		
	Eindconc. KNO ₃ in mMol/L	pJ sol I.	pJ sol V.	Eindconc. Ba(NO ₃) ₂ in mMol/L	pJ sol I.	pJ sol V.	Eindconc. La(NO ₃) ₃ in mMol/L	pJ sol I.	pJ sol V.
RF 4 (pJ = 3.97)	H ₂ O	4.17 ^b	4.31	H ₂ O	4.17 ^b	4.31	H ₂ O	4.17 ^b	4.31
	20	4.36	4.33	0.5	4.39	4.32	0.015	4.23	4.29
	60	4.43	4.34	1	4.41	4.32	0.040	4.42 ^b	4.29
	100	4.47	4.34	1.5	4.40	4.32	0.065	4.47 ^b	4.29
	140	4.42	4.33	2	4.38	4.32	0.090	4.45	4.29
	180	4.37	4.30	2.5	4.36	4.32	0.115	4.44	4.29
Bruto Grenswaarde in mMol/L		146	100		2.08	2.28		0.098	0.066
RF 5 (pJ = 4.96)	H ₂ O	5	5.24	H ₂ O	5	5.24	H ₂ O	5	5.24
	20	6.64	5.24	0.5	6.79	5.28	0.015	5.47	5.29
	60	6.97	5.26	1	6.94	5.29	0.040	6.92	5.30
	100	7.04	5.25	1.5	7.01	5.32	0.065	7.06	5.30
	140	6.97	5.25	2	7.03	5.34	0.090	7.08	5.30
	180	6.91	5.24	2.5	7.00	5.35	0.115	7.06	5.28
Bruto Grenswaarde in mMol/L		122	90		2.40	2.34		0.108	0.072
RF 6 (pJ = 5.82 ^b)	H ₂ O	5.83	6.14	H ₂ O	5.83	6.14	H ₂ O	5.83	6.14
	20	7.55	6.26	0.5	7.65	6.33	0.020	7.52	6.29
	40	7.76	6.36	1.5	7.88	6.39	0.045	7.82	6.35
	60	7.85	6.38	2	7.92	6.37	0.070	7.94	6.40
	80	7.85	6.33	2.5	7.94	6.42	0.095	7.98	6.40
	100	7.84	6.34	3	7.90	6.41	0.120	8.00	6.38
Bruto Grenswaarde in mMol/L		78	84		2.96	2.58		0.128	0.084

* Sol I stelt voor het sol van 50 mMol/L eindconcentratie, sol V het sol van 0,5 mMol/L eindconcentratie.

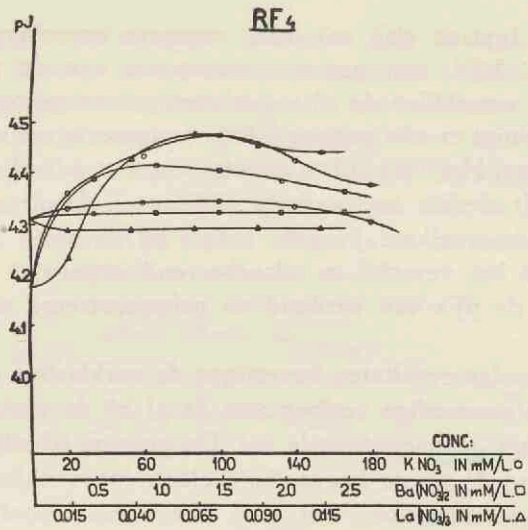


Fig. 27.

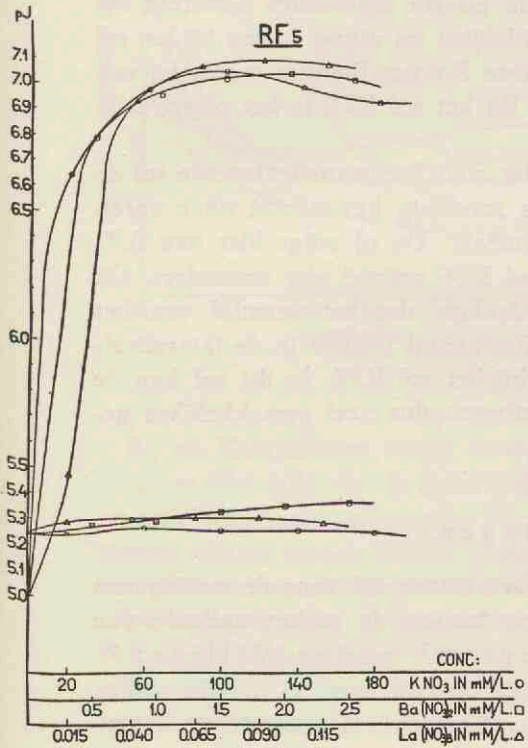


Fig. 28.

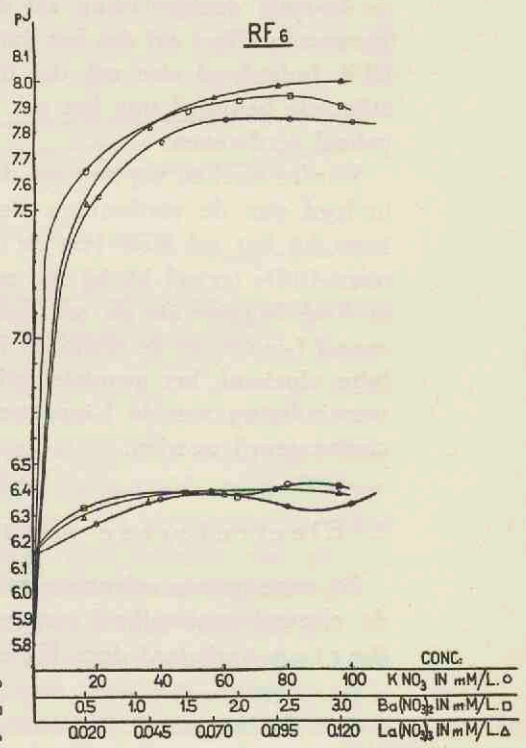


Fig. 29.

In deze figuren zien wij onze vroegere ervaringen bevestigd. Bij het sol RF4, met groote concentratie van de peptiseerende electrolyt, verschillen de pJ 's van verdund en geconcentreerd sol slechts weinig; er zijn genoeg J-ionen aanwezig om naar de wand te verhuizen. Het verschil in grootte van het adsorbeerend oppervlak speelt slechts een ondergeschikte rol. Daalt echter de beschikbare hoeveelheid J-ionen, zooals bij de solen RF5 en RF6, dan treedt het verschil in adsorbeerend oppervlak op de voorgrond en de pJ 's van verdund en geconcentreerd sol loopen ver uiteen.

De gevonden resultaten bevestigen de verklaring, die wij gaven voor het eigenaardige verloop van de pJ bij de vlokking met La-ionen bij het geconcentreerde sol. De geringe pJ -stijging, bij toevoeging van de eerste hoeveelheid electrolyt, verklaarden wij n.l. door te veronderstellen, dat deze hoeveelheid hoofdzakelijk gebruikt werd voor de uitwisseling van de tegenionen. Het sol met de hoogste deeltjeslading zal de meeste tegenionen bezitten; het genoemde effect zal dus het duidelijkst tot uiting komen bij het sol RF4. Inderdaad zien wij, dat deze S-vorm flauwer wordt bij een stijgende begin- pJ van het sol. Bij het sol RF6 is het effect zelfs geheel verdwenen.

Verder merken wij nog op, dat voor het geconcentreerde sol de invloed van de verdunning als zoodanig het sterkst naar voren komt bij het sol RF4 (zie de tabel). De pJ stijgt hier van 3.97 naar 4.17⁵; terwijl hij bij het sol RF6 vrijwel niet verandert. Dit is heel begrijpelijk als wij bedenken, dat het verschil van het aantal J-ionen op de wand en het aantal J-ionen in de intermicellaire vloeistof, het grootste is bij het sol RF6. In dit sol kan de vermindering van de J-ionenactiviteit dus veel gemakkelijker gecompenseerd worden.

2. Electroforese-metingen.

Bij onze groote solconcentraties waren wij voor de meting van de electroforesesnelheid aangewezen op de makro-methode van Burton, verbeterd door Kruyt en Van der Willigen⁵⁹.

⁵⁹ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, *Kolloid-Z.* 44—22—(1928).

De bepalingen werden uitgevoerd door Drs P. Baumgardt, waarvoor ik hem op deze plaats mijn hartelijken dank betuig.

Als bovenstaande vloeistof fungeerde een oplossing, die dezelfde electrolytconcentratie en pJ bezat als het te onderzoeken sol-electrolytmengsel (zie hiervoor tabel 19). De bepalingen werden slechts gedaan aan de hoogste concentratie van de solen RF4, RF5 en RF6. Tabel 20 en figuur 30 geven de resultaten.

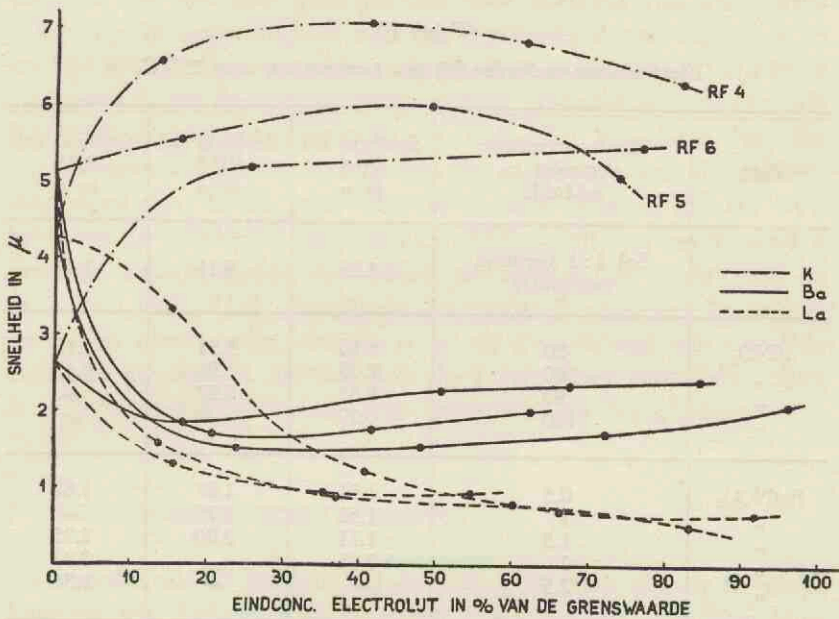


Fig. 30.

Bij de Kaliumlijnen wordt in deze figuur het solnummer aangegeven. Terwille van de duidelijkheid lieten wij dit bij de Barium- en Lanthaanlijnen achterwege. Men kan het solnummer van deze curven echter direct vinden wanneer men bedenkt, dat zij van hetzelfde beginpunt uitgaan als de bijbehorende Kalium-curven.

De beginwaarden op de as stellen de snelheid voor van het sol, 1 : 1 verdund met water. Aan deze blanco-metingen moeten wij echter niet al te veel waarde hechten. Het geleidingsvermogen van de bovenstaande vloeistof is hier bv. bij het sol RF6 zeer

gering; het geleidingsvermogen van het sol zelf zou hier dus bovendien wel een rol kunnen gaan spelen.

Wij willen ons niet te veel verdiepen in het verschillend gedrag t.o.v. de diverse vlokkende ionen en slechts vermelden dat de stijging van de Kaliumlijnen wordt toegeschreven aan het feit, dat door de relatief groote electrolytconcentratie het relaxatie-effect hier wordt opgeheven, terwijl dit effect bij de kleine concentraties van de polyvalente ionen nog van invloed is.

Tabel 20.
Electroforese-snelheden bij een temperatuur van 25° C.

Zout	Eindconcentratie electrolyt in mMol/L	Snelheid sol RF 4 in μ	Snelheid sol RF 5 in μ	Snelheid sol RF 6 in μ
	Sol 1 : 1 verdund met water	4.26	5.11	2.62
KNO ₃	20	6.56	5.51	5.16
"	60	7.05	5.98	5.45
"	90	6.83	5.07	—
"	120	6.29	—	—
Ba(NO ₃) ₂	0.5	1.51	1.67	1.82
"	1	1.52	1.75	—
"	1.5	1.71	2.00	2.25
"	2	± 2.06	—	2.33
"	2.5	—	—	2.36
La(NO ₃) ₃	0.015	3.33	1.55	—
"	0.020	—	—	1.28
"	0.040	1.21	0.89	—
"	0.045	—	—	0.94
"	0.065	0.70	0.77	—
"	0.070	—	—	0.93
"	0.090	0.65	0.50	—

Een uitgebreider onderzoek wordt momenteel door Drs Baumgardt hierover uitgevoerd.

Wij willen slechts de aandacht vestigen op één belangrijke kwestie. Beschouwen wij daartoe het gedrag van het sol RF6 t.o.v.

de Kalium-vlokking; bij een concentratie van 60 mMol.KNO₃/L bedraagt de snelheid hier $\pm 5.5 \mu$ /Volt cm, sec. De relatief groote electrolytconcentratie maakt een juiste interpretatie van de meting mogelijk. Gaan wij nu in figuur 29 na, hoe het gesteld is met de pJ van het sol bij toevoeging van dezelfde hoeveelheid electrolyt, dan zien wij, dat deze zijn eindwaarde reeds bereikt heeft. Er is een stijging van twee eenheden in de pJ opgetreden; de totale potentiaal is ± 120 mVolt gedaald; de daling van de ξ -potentiaal zal dus niet veel geringer zijn. Een snelheid van 5.5μ wijst echter op de aanwezigheid van een ζ -potentiaal van ongeveer 75 tot 100 mVolt. Deze vondst is iets geheel onverwachts. Terwijl de ξ -potentiaal tot een zeer gering voltage gedaald is, vertoont de ζ -potentiaal nog een behoorlijke waarde. Dit beteekent dus, dat onze tegenwoordige opvatting van de constitutie van de dubbellaag geen juist beeld geeft van de situatie; immers, het sol RF6 heeft bij de geschetste situatie een $pJ \pm 8$, dit is twee eenheden van het ladingsnulpunt verwijderd, de ε -potentiaal is dus van de orde van 120 mVolt, terwijl de ζ -potentiaal ongeveer 75 mVolt bedraagt; hierin volgt, dat de ε - en de ζ -potentiaal van dezelfde orde, en aanzienlijk grooter dan de ξ -potentiaal zijn. Wij zullen in onze slotbeschouwing op deze kwestie nader terugkomen.

§ 2. IETS OVER DE DEELTJESLADING.

In hoofdstuk VI hebben wij de lading die zich tijdens de vlokking op het AgJ-oppervlak bevindt berekend met gebruikmaking van de wetmatigheid, dat onder deze omstandigheden de geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen recht evenredig is met de afstand van de heerschende pJ tot de pJ van het ladingsnulpunt.

Wij zagen echter, dat van deze wetmatigheid strikt genomen slechts gebruik gemaakt mag worden bij solen, die een $pJ > 6.5$ bezitten. Daarom leek het ons gewenscht de deeltjeslading tijdens de vlokking nog op een andere wijze te bepalen en wel overeenkomstig de methode die wij toepasten om de deeltjeslading voor het meest geconcentreerde sol te berekenen. Zooals bekend, werd de hoeveelheid J-ionen die tijdens de vlokking naar de wand verhuist gevonden, uit het verschil van begin- en eind- pJ van het sol;

deze hoeveelheid, opgeteld bij de oorspronkelijk geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen, gaf dan de uiteindelijke deeltjeslading.

Een voorbeeld moge dit illustreeren; wij berekenen daartoe de deeltjeslading van sol RF4 (eindconcentratie 5 mMol/L) bij de vlokking met La-ionen. (Voor gegevens zie Hoofdstuk VI.) De begin-pJ bedroeg 3.97, de eind-pJ 4.38.

Vóór de toevoeging van electrolyt was per L sol (10 mMol.AgJ/L) aanwezig: $0.1 \times 21.5 \times 10^{-5} = 2.15 \times 10^{-5}$ gramaeq. J-ionen.

Na menging hebben wij 2 L sol-electrolytmengsel van een pJ = 4.38.

Er is dus verhuisd naar het AgJ-oppervlak: $10^{-3.97} - 2 \times 10^{-4.38} = 2.36 \times 10^{-5}$ gramaeq. J-ionen. Totaal bevinden zich tijdens de vlokking op de wand: $(2.15 + 2.36) \times 10^{-5} = 4.51 \times 10^{-5}$ gramaeq. J-ionen.

Een gelijke hoeveelheid van het geconcentreerde sol bevatte $0.1 \times 25.1 \times 10^{-5} = 2.51 \times 10^{-5}$ gramaeq. J-ionen. De deeltjeslading van het verdunde sol is dus 179 %, wanneer wij die van het geconcentreerde sol 100 % stellen.

Op deze wijze kunnen wij de deeltjeslading van alle solen berekenen en uitdrukken in het percentage van de lading van het meest geconcentreerde sol.

Tabel 21.

Deeltjeslading in procenten. Vlokkende electrolyt: $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Concentratie sol in mMol/L	Sol RF 4	Sol RF 5	Sol RF 6
100	100 (100)	100 (100)	100 (100)
31.6	124.5 (101)	113 (113)	103 (115)
10	179 (101)	139 (142)	109 (158)
3.16	202 (102)	197 (151)	126 (160)
1	263 (103)	219 (160)	161 (180)

Tabel 21 geeft de aldus verkregen percentages voor de vlokking met $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ bij de solen RF4, RF5 en RF6.

De waarden tusschen haakjes geplaatst stellen de percentages voor verkregen door de berekening volgens De Bruyn.

Deze uitkomsten leiden tot een nieuw probleem; de resultaten van de twee berekeningsmethoden zijn met elkaar in strijd. Terwijl redelijkerwijze volgens de heerschende opvattingen te verwachten is, dat de spreiding in ladingsdichtheid het grootste is

bij het sol met de hoogste pJ (De Bruyn), toont de andere berekeningswijze methodisch een tegenovergesteld beeld.

Wij gingen na of een proeffout van 1 mVolt in de pJ-meting de zaak zou veranderen; voor de gemiddelde solconcentraties leverde dit echter geen verklaring, de afwijking viel verre buiten de proeffout. Wij dienen hier wel te bedenken, dat in het gebied van pJ 4-4.5 een kleine meetfout een veel grooter effect geeft dan in het gebied van pJ 6-8. Schuilt er in onze pJ-meting een methodische fout, dan zal deze dus in het gebied van lage pJ een grotere rol gaan spelen. Hebben onze reeptisatiesolen toch nog een soort solconcentratie-effect, die de pJ-meting beïnvloedt? Wij kunnen hierop geen antwoord geven; op dit gebied zijn uitvoeriger onderzoekingen gaande.

Geruststellend is echter het feit, dat het er niet toe doet, welke waarde men neemt voor de berekening van de uitwisselingscorrectie; het algemeene verloop van de curven wordt er tenminste niet principieel door gewijzigd.

HOOFDSTUK VIII.

SLOTBESCHOUWING.

Vatten wij in het kort het hoofdthema van ons onderzoek samen.

Wij wilden nagaan, wat de invloed is van de solconcentratie en van de concentratie der peptiseerende electrolyt op de secundaire stabiliteit van een sol, en deden dit door bepaling van grenswaarden voor verschillende electrolyten aan het AgJ-sol. Wij moesten dus solen nemen van verschillende concentraties en er voor zorg dragen, dat tijdens de vlokking alle omstandigheden gelijk waren, zoodat slechts het verschil in deeltjesaantal overbleef. Vier moeilijkheden stonden ons hier in de weg:

1. Door verdunning van het sol wordt de elektrische toestand aan de deeltjes veranderd, daar de concentratie van de peptiseerende electrolyt daalt.

2. Verschillende solconcentraties vereischen een verschillende beoordeeling. Men kan dus niet voor alle solen een gelijk criterium aanleggen.

3. Door bijregeling van de wandlading tijdens het vlokkingproces treedt een verschil op in deeltjeslading bij de verschillende solconcentraties; het sol met het geringste actieve oppervlak zal het beste bijgeregeld kunnen worden en dus de hoogste wandlading kunnen krijgen. De elektrische toestand aan de deeltjes is dus tijdens de vlokking niet gelijk.

4. Bij de vlokking met polyvalente ionen geeft de bruto-electrolytconcentratie ons geen uitsluitsel over de vlokkende werking van het betreffende ion, daar een gedeelte hiervan, door de uitwisseling, niet meedoet aan het indrukken van de dubbellaag.

Punt 1 elimineerden wij, door onze solen te verdunnen met een KJ-oplossing die dezelfde pJ bezat al het uitgangssol. Door aan-

passing van de beoordeelingsmethode aan de solconcentratie werd bezwaar 2 opgeheven. Punt 3 werd uitgeschakeld door tijdens de vlokking J-ionen toe te voegen en zodoende zorg te dragen, dat de ε -potentiaal van de deeltjes gelijk was. Tenslotte bepaalden wij langs elektrische weg de lading der deeltjes tijdens de vlokking en daarmee het aantal tegenionen beschikbaar voor de uitwisseling, waardoor ook punt 4 geelimineerd kon worden. Op deze wijze vonden wij dus de zuivere invloed van de solconcentratie.

Om de invloed van de peptiseerende electrolyt op de stabiliteit te bestudeeren, bepaalden wij de grenswaarden aan solen van verschillende pJ.

Het resultaat kon nu weergegeven worden door de volgende regels:

1. Verhooging van de concentratie van de peptiseerende electrolyt heeft als gevolg, dat de secundaire stabiliteit van het sol voor de vlokking met monovalente ionen stijgt, voor de vlokking met polyvalente ionen daarentegen daalt.

2. Door verlaging van de solconcentratie wordt de secundaire stabiliteit van het sol voor de vlokking met monovalente ionen verlaagd, voor de vlokking met polyvalente ionen daarentegen verhoogd.

Regel 2 bevestigt volkomen onze resultaten verkregen in hoofdstuk III. Hier zagen wij, dat bij de vlokking met polyvalente ionen het reptisatiesol, met geringer aantal deeltjes dan het gewone sol, bij een hogere electrolytconcentratie vlokke, terwijl bij de vlokking met monovalente ionen het gewone sol de hoogste grenswaarde vertoonde.

Beschouwen wij allereerst de vlokking met polyvalente ionen; hier moeten wij dus verklaren dat een sol gemakkelijker vlokt, naarmate de deeltjes meer geladen en grooter in aantal zijn.

Een verklaring, onlangs gegeven door S. A. Troelstra⁶⁰, daartoe geïnspireerd door het werk van P. H. Teunissen⁶¹, brengt ons hier eenig licht. Zijn beschouwing komt in het kort op het volgende neer.

⁶⁰ Dissertatie Utrecht 1941.

⁶¹ Dissertatie Leiden 1936.

Tot nu toe was de heerschende opvatting dat zich op de deeltjes geladen en ongeladen plekken bevinden. Wanneer nu twee micellen elkaar naderen zullen de ladingsplekken als repulsiecentra, de ongeladen plekken als attractiecentra werkzaam zijn. Bij een goed geladen micel zal de repulsie overheerschen, waardoor het sol stabiel blijft. Schermen wij echter door toevoeging van indifferente electrolyt de lading voldoende af, dan kan de attractie gaan overheerschen; de deeltjes zullen dan verkleven op de ongeladen plekken. Troelstra denkt zich nu echter de ladingsplekken óók als attractiecentra, tenminste wanneer zij voldoende afgeschermd zijn en wel in deze zin, dat de polyvalente tegenionen die zich nog in het diffuse gedeelte bevinden een schakel zullen vormen tusschen de ladingsplekken van twee elkaar naderende micellen.

In het buitenste diffuse deel van de ladingsplekken zullen de tegenionen in beweging zijn. Zij zullen telkens uitgewisseld worden tegen anderen. Zoo kan het gebeuren, dat een Ba-ion van deeltje 1 tegelijkertijd tegenion wordt van deeltje 2, wanneer uit het diffuse deel van de ladingsplek van deeltje 2 een tegenion wegspringt; de ladingsplekken worden dus attractiecentra.

Een tegenion zal gemakkelijker deze dubbele rol spelen, naarmate het zelf hooger geladen is. Principieel zal een monovalent ion dit ook kunnen doen; berekening leert echter dat de electrolytconcentratie dan zeer hoog zal moeten zijn, in ieder geval van een geheel andere orde dan onze grenswaarden.

Troelstra kwam tot dit beeld, mede door de bestudeering van het sedimentvolume bij de vlokking met mono- en polyvalente ionen. Hij constateerde evenals wij, dat het sedimentvolume bij de vlokking met monovalente ionen zeer veel geringer is dan bij de vlokking met polyvalente ionen. Dit past in dit beeld: hoe meer attractiecentra, hoe lossere de structuur zal worden.

Hoe kan dit beeld ons helpen bij onze verklaring? De vlokking zal gemakkelijker optreden naarmate het aantal attractiecentra toeneemt; dit beteekent dus naarmate er meer ladingsplekken zijn. Het aantal hiervan kunnen wij verhoogen op twee wijzen:

1. door de lading van de deeltjes te doen toenemen.
2. door het aantal deeltjes te doen toenemen.

Zoo wordt dus begrijpelijk, dat een sol door een polyvalent ion bij een lagere electrolytconcentratie gevlokt wordt, naarmate het hooger geladen is en een grootere concentratie bezit.

Nu de vlokking met monovalente ionen. Daar de electrolytconcentratie te gering is, om de ladingsplekken als attractie-centra te doen optreden, zullen deze dus als repulsie-centra werkzaam zijn; m.a.w. hoogere lading van het sol zal de vlokking tegengaan. Dit werd ook door ons gevonden.

Rest ons nog een verklaring te geven voor het feit, dat het sol door een monovalent ion beter gevlokt wordt naarmate het deeltjesaantal vermindert. Het heeft ons niet mogen gelukken een verklaring te vinden die dit gedrag aannemelijk kan maken. Zooals wij reeds vroeger zagen, kan een critische beschouwing van een eventueel nog aanwezig tijdseffect in het beoordeelingscriterium, ons niet helpen. Immers, gesteld dat wij onze verdunde solen na een te korte tijd beoordeelden, dan zou bij een langere beoordeelingstijd de gevonden grenswaarde slechts dalen. Men zou zich nog kunnen voorstellen, dat men bij de geconcentreerde solen rekening moet houden met een beïnvloeding van de soldeeltjes onderling, door overlapping van de diffuse sferen. In dat geval zou men echter verwachten, dat het meest geconcentreerde sol bij de laagste electrolytconcentratie zou vlokken, terwijl juist het omgekeerde het geval is. De solconcentraties, in ons werk onderzocht, waren echter zoo laag, dat deze complicatie gevoeglijk als uitgeschakeld beschouwd mag worden, zeker tijdens de vlokking, waar de diffuse sferen sterk zijn ingedrukt. Voorloopig moeten wij dus het probleem van de solconcentratie-invloed bij de vlokking met monovalente ionen als onopgelost beschouwen.

In hoofdstuk V bleven wij nog een verklaring schuldig van het feit, dat de AgJ-deeltjes bij de vlokking met monovalente ionen sneller rekrystalliseerden. Het lijkt ons niet onwaarschijnlijk dat de meer compacte pakking van het vloksel bij de vlokking met monovalente ionen hiervoor verantwoordelijk gesteld kan worden.

Op twee punten willen wij nog even de aandacht vestigen; in de eerste plaats zijn onze bevindingen aan het AgJ-sol in strijd met de ervaringen van Fisher en Sorum bij het $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -sol. Immers, de laatstgenoemde auteurs vonden, dat bij het $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -sol verhooging van de concentratie van de peptiseerende electrolyt

altijd stabiliteit-verhoogend werkt, ook bij de vlokking met polyvalente ionen. Waarschijnlijk zal het hydrophiele karakter van het sol voor dit afwijkende gedrag aansprakelijk moeten worden gesteld. Het verdient in ieder geval ten zeerste aanbeveling een onderzoek, soortgelijk aan het onze, te herhalen met andere solen; dan pas kunnen wij toetsen, of de door ons gevonden wetmatigheden als een algemeen geldende regel mogen worden gesteld.

In de tweede plaats moeten wij bedenken, dat er nog een onvolmaaktheid in ons onderzoek schuilt, die echter niet te vermijden was. Onze diverse solen vlokten bij verschillende electrolytconcentraties; daar wij een langzame vlokking bestudeerden, was dus de kleefkans verschillend. Het zou daarom zeker van belang zijn, de secundaire stabiliteit ook te bestudeeren door meting van *vloksnelheden* bij gelijke electrolytconcentratie.

Het is wel humoristisch op te merken, dat de door ons gevonden wetmatigheid voor de invloed van de solconcentratie precies het omgekeerde geeft van de regel van Burton en Bishop.

Tenslotte willen wij nog even stilstaan bij eenige merkwaardige feiten, die bij de bestudeering van ons hoofdthema naar voren kwamen en die wij in het kort als volgt kunnen samenvatten:

1. De Gouy-potentiaal (ξ) is reeds tot dicht bij de nulwaarde gedaald, lang voor dat de vlokking plaatsvindt. De ξ -potentiaal bepaalt dus niet direct de stabiliteit.

2. De electro-kinetische potentiaal (ζ) heeft, bij een electrolytconcentratie, die slechts zeer weinig verschilt van de grenswaarde, nog een behoorlijke waarde van 75-100 mVolt. De ζ -potentiaal bepaalt dus óók niet rechtstreeks de stabiliteit.

De ervaringen in ons onderzoek opgedaan, stellen ons helaas niet in staat een beeld te vormen van de grootheid, die dan wél bepalend voor de stabiliteit zou moeten zijn. Moeten wij aannemen dat adsorptie van vreemde ionen verantwoordelijk is voor het bijregelen van de wandlading, zoodat de ϵ -potentiaal gelijk blijft terwijl de ξ -potentiaal dan nog kan dalen (zie fig. 19)? Voorloopig zullen wij het antwoord op deze vraag moeten schuldig blijven.

Wel kunnen wij iets concludeeren uit het feit, dat de electrokinetische potentiaal (ζ) grooter is dan de Gouypotentiaal (ξ). Dit beteekent immers, dat bij de beweging van het kolloide deeltje ook de Sternlaag zijn invloed doet gelden, m.a.w. er kan geen *vastzittend* waterlaagje bestaan, in de zin zooals wij dat voorstelden in figuur 1, waar de waterlaag zich verder uitstreckte dan de Sternlaag. Natuurlijk moeten er zich in de buurt van de wandlading gerichte waterdipolen bevinden, men zal zich deze dipolen echter beweeglijk resp. uitwisselbaar moeten denken, wil men aannemelijk kunnen maken dat de ionen in de Sternlaag ook beweeglijk zijn.

In dit verband willen wij even teruggrijpen op het beeld, dat H. de Bruyn gaf van de dubbellaag en dat wij vermeldden in hoofdstuk I. De tegenionen van de Sternlaag stonden hier niet *tegenover* de wandladingsionen opgesteld, maar *ertusschen*; de betrekkelijk groote afstand tusschen wandladings- en tegenionen zou dan verantwoordelijk zijn voor de electrometrische en conductometrische activiteit van de tegenionen. Is dit beeld juist, dan moeten wij ons bij de beweging van het micel het afglijvlak niet denken als een plat vlak, evenwijdig aan de micelwand, maar als een gegolfd vlak dat ter plaatse van de wandladingsionen grenst aan de vloeistof en ter plaatse van de tegenionen in de tusschenruimte, grenst aan het AgJ-oppervlak.

Een eerste vereischte is echter, wil men definitieve conclusies kunnen trekken, onze ζ -potentiaal-metingen te toetsen aan de hand van andere electrokinetische verschijnselen, die minder voetangels en klemmen bevatten dan de electroforesemetingen, b.v. door meting van stroomingspotentialen aan een AgJ-capillair of een AgJ-kristallenprop.

SUMMARY.

The influence of the concentration of the sol and the concentration of the peptising electrolyte on the secondary stability of a lyophobic sol was investigated by determining the flocculation values of various electrolytes with the negative AgI sol.

In order to avoid complicating influences like e.g. the "sol-concentration-effect" a re-peptised sol was used.

The method of preparing this sol was given and its properties were compared with those of an ordinary AgI sol; this led to the choice of the re-peptised sol for the experiments, owing to its suitable qualities.

Flocculation values of this sol with ions of various valencies were determined and with ions of the same valency the lyotropic order was found.

In the investigation of the influence of the concentration of the sol the main attention was focussed on three points:

1. The charge of the particles during flocculation was kept at a constant level, which was the same for all concentrations.
2. By determining this value of the charge of the particles, the amount of electrolyte consumed for the exchange of counter ions could be calculated; this amount being known the exact equilibrium concentration to bring about flocculation could be evaluated.
3. By carefully adapting the criterion for judging the flocculation values of the sol at various concentrations, the attainment of strictly comparable data was guaranteed.

It was found that lowering of the concentration of the sol brought about a decrease of the secondary stability against flocculation with monovalent ions, but an increase of the secondary stability against

flocculation with polyvalent ions. An explanation of this behaviour with polyvalent ions was suggested.

The influence of the peptising electrolyte was investigated by determining the flocculation values of sols at varying pI. In this case an increase of the concentration of the peptising electrolyte, resulted in an increase of the secondary stability against flocculation with monovalent ions and a decrease of the secondary stability against flocculation with polyvalent ions. For this behaviour too an explanation was suggested.

Eventually, measurements of the ξ - and ζ -potential during flocculation disclosed that neither of these potentials are decisively determining the stability. The ζ -potential exceeds the ξ -potential, which leads to the conclusion, that the picture of the double layer requires a modification, in so far that the Stern layer is partly mobile. Consequently the adhering water layer does not reach beyond the Stern layer.

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the war. It mentions that the British forces have been successful in driving the enemy back to the coast and that the situation is becoming more favorable for the Allies.

The second part of the report discusses the military operations and the tactics used by the British forces. It mentions that the British have been successful in capturing several key positions and that the enemy has been forced to retreat.

The third part of the report discusses the political situation and the role of the British government. It mentions that the British government has been successful in maintaining the morale of the British people and that the war effort is being supported by the British people.

The fourth part of the report discusses the economic situation and the role of the British government. It mentions that the British government has been successful in maintaining the economy and that the war effort is being supported by the British people.

The fifth part of the report discusses the social situation and the role of the British government. It mentions that the British government has been successful in maintaining the social order and that the war effort is being supported by the British people.

The sixth part of the report discusses the future of the war and the role of the British government. It mentions that the British government has been successful in maintaining the war effort and that the war is being supported by the British people.

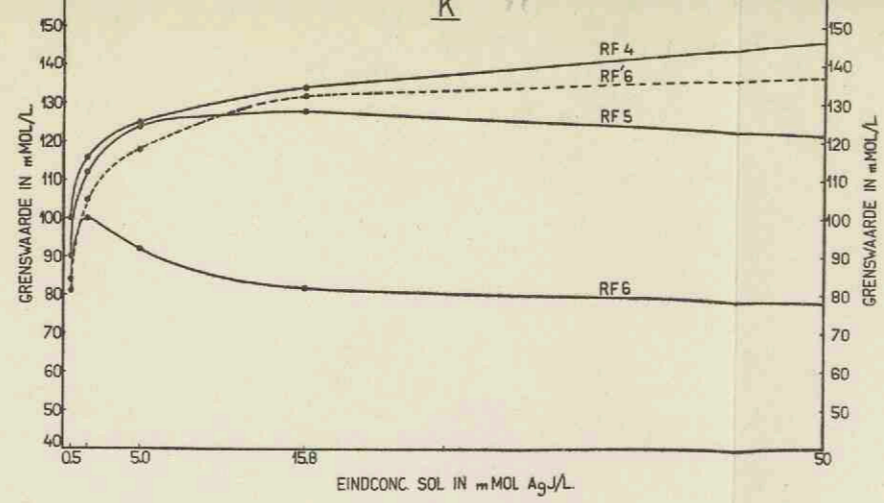


Fig. 20.

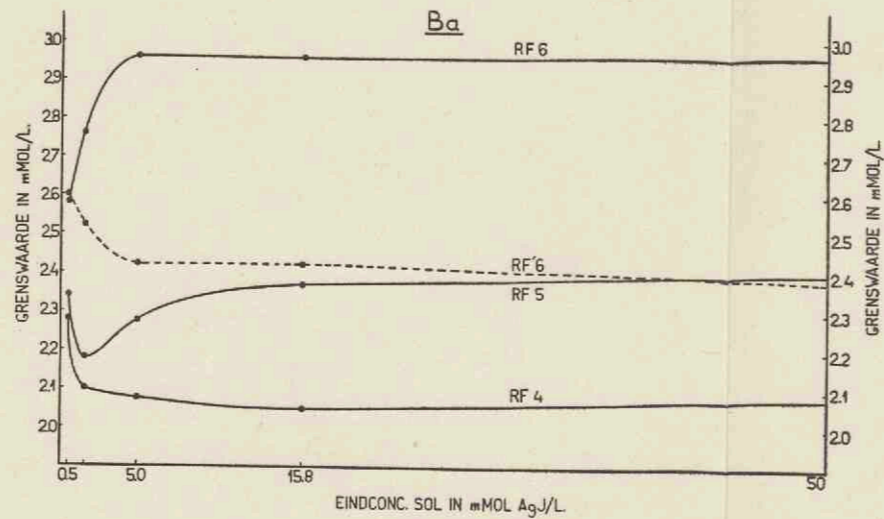


Fig. 21.

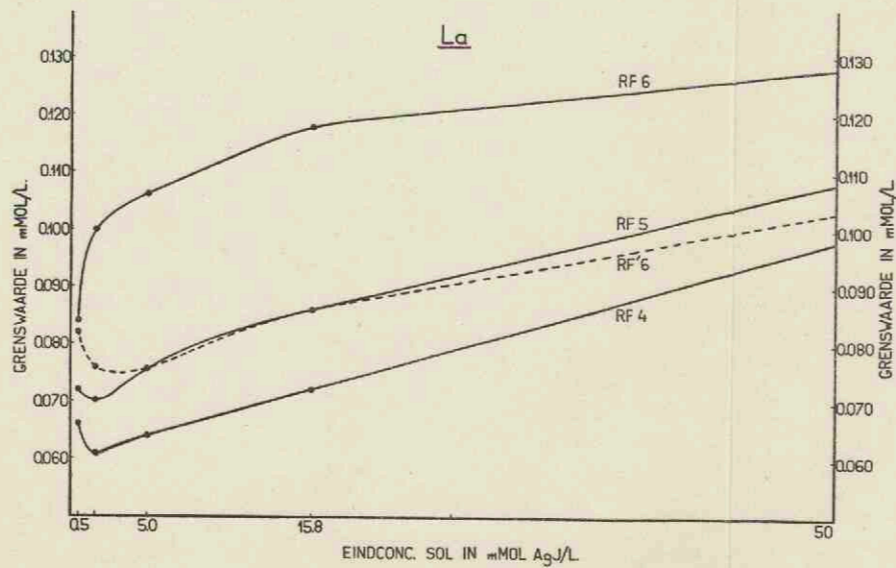


Fig. 22.

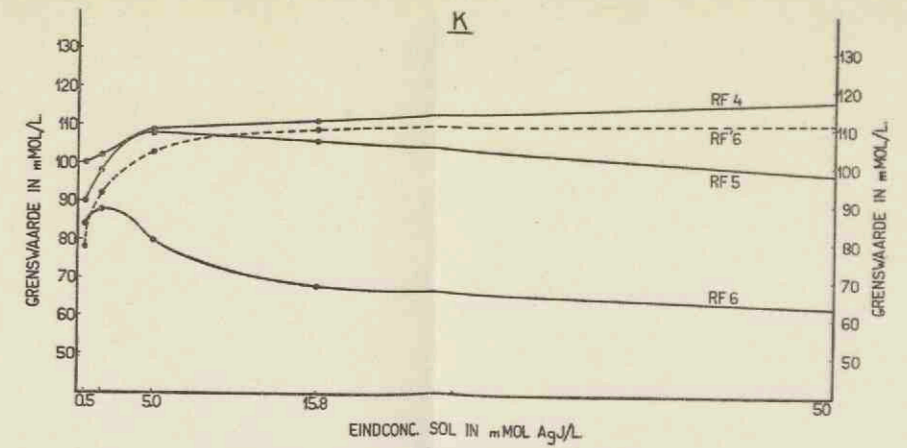


Fig. 24.

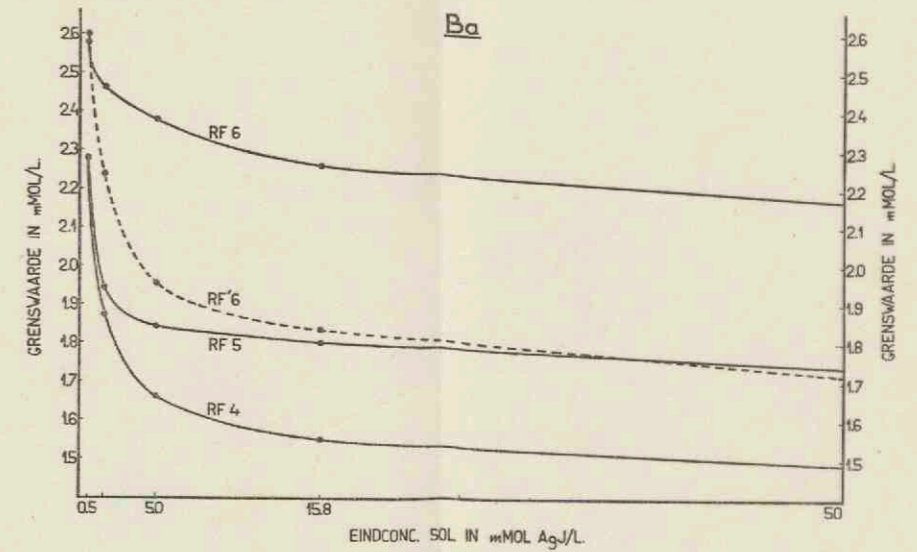


Fig. 25.

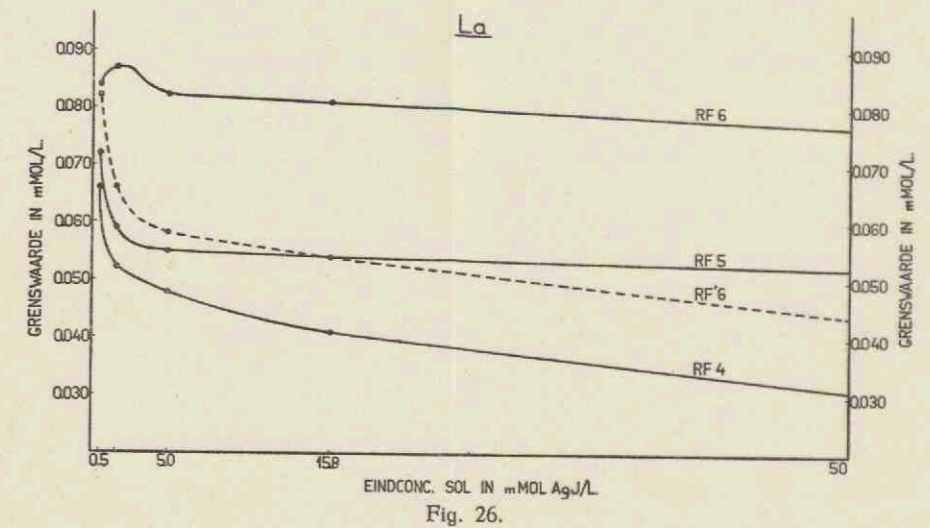


Fig. 26.

STELLINGEN.

I.

Een gedeelte van de ionen van de Sternlaag is in een electrisch veld beweeglijk ten opzichte van het kolloide deeltje.

II.

Verhoging van de ladingsdichtheid maakt, binnen bepaalde grenzen, het AgJ-sol gevoeliger voor de uitvlokking met polyvalente ionen, ongevoeliger daarentegen voor de uitvlokking met monovalente ionen.

III.

De door E. Frühbrodt en H. Ruska uitgesproken veronderstelling, dat bij *Bacillus anthracis* een kapsel ontbreekt, vindt geen rechtvaardiging in hun onderzoek.

E. Frühbrodt en H. Ruska. Arch. Mikrobiol. **11**, 317 (1940).

IV.

De bewering van E. A. Zeller, dat de werkzaamheid van de eigenlijke diamino-oxydase (Do) door natriumsulfide en thioureum niet geremd wordt, berust op losse gronden. Zijn opvatting over de „Eigenhemmung” van de „DDRI”, en de invloed van KCN hierop, is niet juist.

E. A. Zeller. Helv. Chim. Acta **23**, 1418 (1940).

V.

De statistische afleiding van de relatieve dampspanningsverlaging, zoals deze gegeven is door A. J. Staverman en J. H. van Santen, kan, voor zoover het zeer verdunde oplossingen betreft, op eenvoudiger wijze geschieden.

A. J. Staverman en J. H. van Santen.
Rec. trav. chim. **60**, 76 (1941).

VI.

Uit het onderzoek van H. Kauffmann zijn geen conclusies te trekken over de invloed van de solconcentratie op de stabiliteit.

H. Kauffmann, Kolloid, Z, 92, 343 (1940).
Kolloid, Z. 93, 86 (1940).

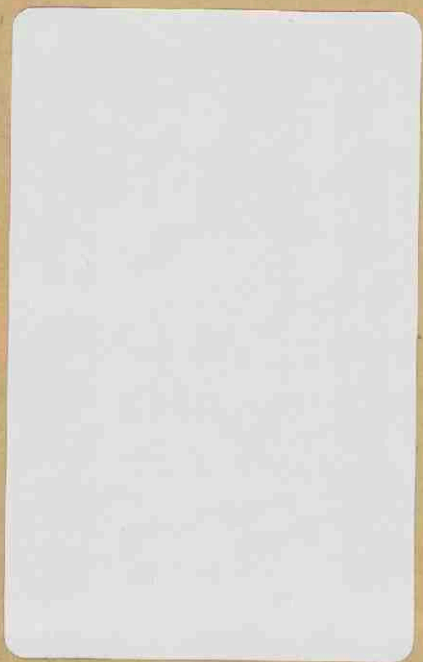
VII.

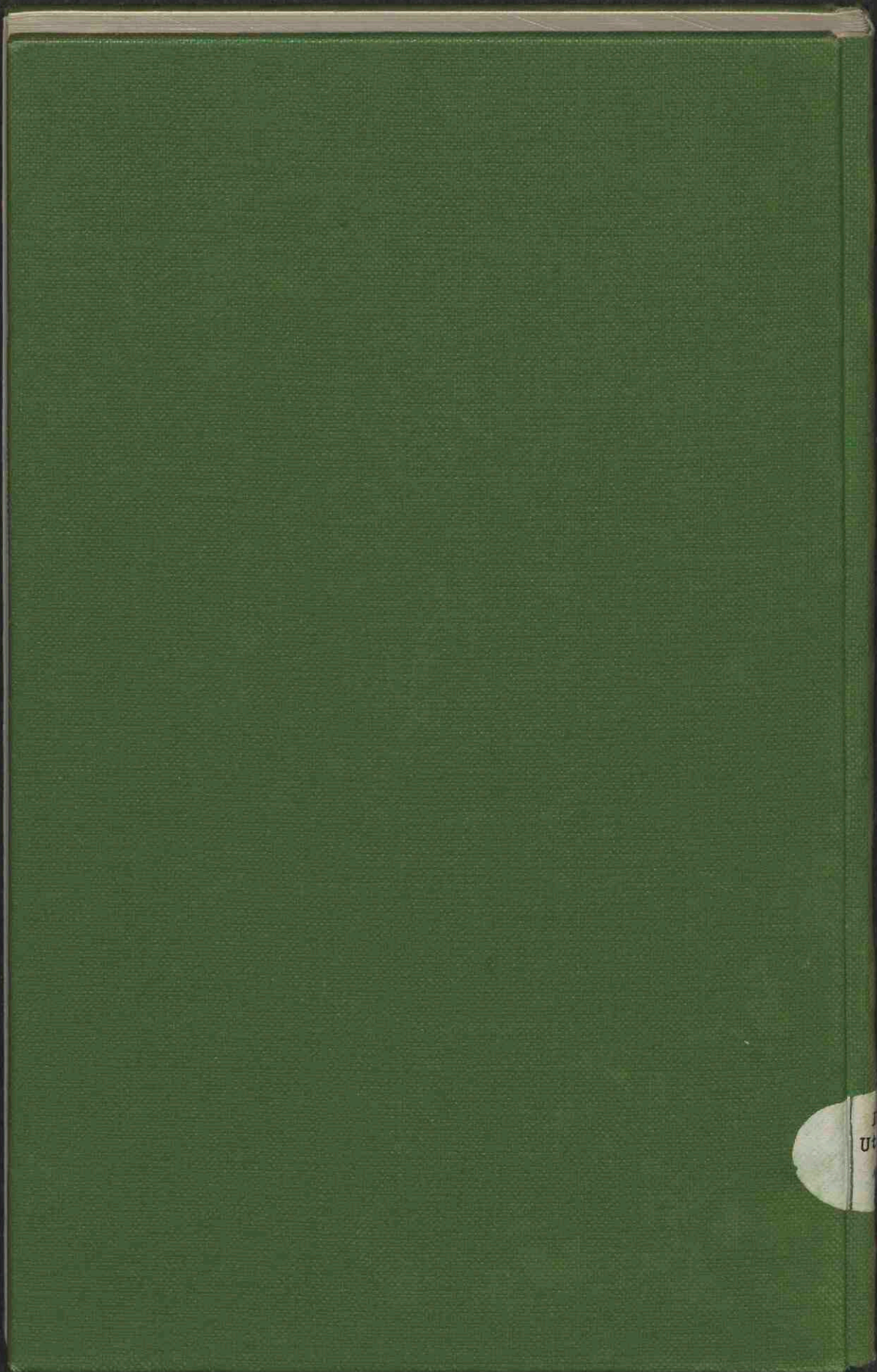
De door Van Arkel en Snijder voorgestelde methode voor het onderwijs in de chemie aan scholen van Middelbaar en Voorbereidend Hooger Onderwijs, heeft groote didactische bezwaren.

Van Arkel en Snijder: Leerboek der Scheikunde.

VIII.

Het invoeren van keuze-onderwerpen bij het onderwijs in de chemie aan scholen van Middelbaar en Voorbereidend Hooger Onderwijs is ten zeerste aan te bevelen; men drage er echter zorg voor, dat de door de leerlingen te behandelen stof aangepast is aan hun capaciteit.





U