



Uitvloeking en omlading

<https://hdl.handle.net/1874/359200>

2 1 1 1

UITVLOKKING EN OMLADING

nt

S. A. TROELSTRA

A-900-192-1941

UITVLOKKING EN OMLADING

UITVLOKKING EN OMLADING

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



1297 8460

UITVLOKKING EN OMLADING

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-
LERAAR 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 4 UUR

DOOR

SJERP ANNE TROELSTRA

GEBOREN TE UTRECHT

1941

DRIUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT

*Aan de nagedachtenis van mijn Vader.
Aan mijn Moeder.
Aan mijn Vrouw.*



Bij het voltooiën van dit proefschrift is het mij een behoefte allen, die aan mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen, dank te zeggen, niet het minst U, Hoogleraren, oud-Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde.

Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, in de jaren gedurende welke ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, heb ik het steeds meer leren waarderen om tot Uw school te behoren. Vaak scheen het alsof ik, zoals eens Penelope deed, het reeds voltooide gedeelte van het werk heimelijk vernietigde. Voor het geduld en voor de bemoediging, die ik immer van U mocht ondervinden, alsmede voor het vertrouwen, dat Gij in mij gesteld hebt, ben ik U grote dank verschuldigd.

Zeergeleerde MOESVELD, U dank ik voor de prettige en vriendschappelijke wijze, waarop gij steeds alle zakelijke dingen in het laboratorium behartigt.

Met veel genoegen zal ik vaak terugdenken aan de hartelijke samenwerking, die ik steeds van mijn collega's heb ondervonden.

Tenslotte dank ik de heren WEENIG en VAN AMERONGEN voor de hulp, die ik bij de extinctiemetingen van hen mocht ontvangen, en het personeel van het van 't Hoff-laboratorium voor de welwillendheid, waarmede het steeds aan mijn wensen tegemoet is gekomen.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING. HET STABILITEITSVRAAGSTUK.

Een vloeibaar kolloid systeem bestaat in 't algemeen uit twee fasen, waarvan de ene (vast of vloeibaar) zich in fijne verdeling bevindt in de andere (een vloeistof); onder zekere omstandigheden blijft deze toestand gehandhaafd: het systeem is stabiel. Onder andere omstandigheden verenigen zich de afzonderlijke deeltjes der disperse phase tot grotere aggregaten: het systeem vlokt uit. Van het begin van de studie van deze verschijnselen heeft men getracht zich een beeld te vormen zowel van de attractiekrachten, die de uitvloeking bewerkstelligen als van de repulsiekrachten, die deze verhinderen en misschien wel tot spontane dispergering zouden kunnen voeren. Wij zullen ons nu beperken tot de hydrophobe kolloïden en in 't bijzonder tot die met een vaste disperse phase; enkele hiervan zullen voorwerp van studie zijn in deze bladzijden.

Bleef het onderzoek naar de attractie lange tijd beperkt tot meting van kapillaire effecten en beschouwingen over grensvlak-energie („Kapillarchemie”), bij het opsporen van de repulsie vond men een enorm experimenteel arbeidsveld in de verschillende elektrische eigenschappen van het heterogene systeem (electrophorese, electro-osmose, stromingspotentialen). Ook was het onmiskenbaar dat juist electrolyten zowel bij de opbouw als bij de vernietiging van stabiliteit een dominerende functie vervulden.

Het grensvlak bleek de zetel van een elektrische dubbellaag te zijn, waarmede stabiliteitsvraagstukken voor een groot deel dubbellaagproblemen werden. Trans- en deformaties van de dubbellaag konden de repulsie vergroten of wel tot verdwijnen toe verkleinen, daarmede vrij spel latend aan de attractiekrachten. Deze laatste kwamen in nieuw licht door de theoretische studie van de London-

v. d. Waals-krachten; ook werden pogingen gedaan de attractie direct te meten¹⁾.

Het gaat er dus om het gebeuren in de grenslaag geheel vanuit algemene fysisch-chemische gezichtspunten te begrijpen; dit moet een kwantitatief inzicht geven in de dubbellaagstructuur en tenslotte moeten we kunnen aangeven wat een bepaalde structuur aan repulsiekracht of -energie oplevert.

De bouw van de dubbellaag denken we ons als volgt: aan het oppervlak van de disperse phase bevinden zich geladen centra, ontstaan òf door dissociatie van ionogene groepen in het molecuul van het materiaal, òf door „adsorptieve” aanhechting van speciale ionen aan het kristalrooster; deze gevallen zijn niet altijd streng te scheiden. De „bijbehorende” tegengesteld geladen ionen bevinden zich voor een deel als een diffuse sfeer over enige afstand in de vloeistof (Gouy-laag²⁾), maar ook voor een deel sterker gebonden in de onmiddellijke nabijheid van de wand. We zullen deze laatstgenoemde fractie van de tegenionen de „Sternlaag” noemen, welke voorstelling we ons ook maken van de daar werkende krachten. Men kan zich hier speciale adsorptiekrachten denken (Stern³⁾), maar ook zuiver electrostatistische werking ondersteund door de velden van georiënteerde dipolen (de Bruyn⁴⁾).

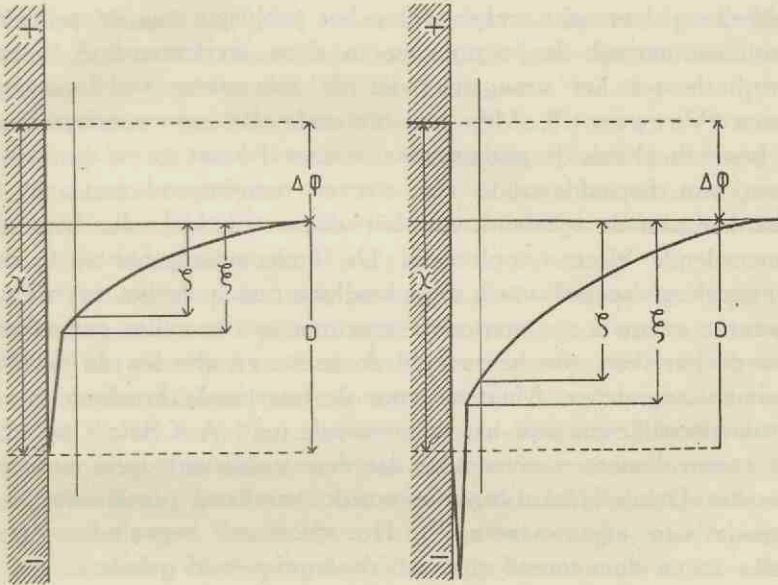
Tussen het binnenste van de disperse phase en een punt ver in de vloeistof bestaat een potentiaalsprong $\Delta \varphi$, o.a. afhankelijk van de activiteit van de „potentiaalbepalende” ionen in de intermicellaire vloeistof. Potentiaalbepalende ionen zijn die, welke als bouwsteen van het deeltje gedacht kunnen worden, waarvan men dus zeggen kan, dat zij zich in een verdelingsevenwicht tussen beide fasen bevinden. De formule voor de daarmee corresponderende potentiaalsprong is dan ook van het Nernst-type:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \text{ of } E = E_0 + \frac{0,058}{z_i} \log a_i$$

waarin a_i en z_i resp. de activiteit en de valentie van de speciale ionensoort zijn. $\Delta \varphi$ is samengesteld uit twee gedeelten, n.l. een χ -potentiaalsprong, te wijten aan dipoolorientatie (Lange⁵⁾), en de dubbellaag potentiaal D. Het mechanisme van de instelling van D is in het eenvoudigste geval een adsorptie van potentiaalbepalend electrolyt volgens de formule:

$$\Delta x = k \Delta \log a_i^{+, -},$$

maar evengoed kunnen andere ionen (verwante complexionen) als wandionen fungeren. De concentratie van deze peptiserende ionen is altijd door een evenwicht met die van de potentiaalbepalende verbonden. Een peptiserend electrolyt behoeft niet zelf de peptiserende ionen te leveren, maar kan ook alleen een rol spelen bij de vorming ervan. Duidelijk uitgesproken vindt men deze dingen in de dissertatie van van Nouhuys ⁷⁾.



Figuur 1 en 2.

$\Delta \varphi$ = totale potentiaalsprong.

D = dubbellaagpotentiaal.

χ = Lange potentiaal.

ζ = elektrokinetische potentiaal (grens Smoluchowskilaag).

ξ = potentiaalsprong in diffuus gedeelte (tot grens Sternlaag).

Vragen we nu naar het potentiaalverschil tussen een punt diep in de vloeistof en een bepaald punt in de dubbellaag, dan is het verband met $\Delta \varphi$ zeer los; de eerste waarde wordt bepaald door karakter en opstelling van afzonderlijke individuen in de dubbel-

laag, de tweede geeft op thermodynamische grondslag het verschil tussen begin- en eindpunt van de potentiaalcurve. Als bijzonder punt in de dubbellaag zal ons b.v. interesseren de grens van het adhaerente water (Smoluchowski-laag), waarvan de potentiaal (ζ) van bijzondere betekenis zal zijn voor electrokinetische verschijnsels. Als samenvatting en illustratie van het bovenstaande geven we een voorstelling van het potentiaalverloop aan een AgJ -deeltje; in fig. 1 zijn J^- ionen als wandionen gedacht, in fig. 2 AgJ_2^- ionen, die een extra dipoolpotentiaalsprong veroorzaken.

Alle discussie over de voorwaarden van de opbouw van de dubbellaag kan men rekenen tot het probleem van de primaire stabiliteit, terwijl de wijzigingen in deze merkwaardige ionendistributie tot het vraagstuk van de secundaire stabiliteit behoren (Verwey^{8, 9}). Men legt hiermede dus het zwaartepunt in de gesteldheid van de phasengrens; evenwel komt er in de laatste jaren van bepaalde zijde een streven overwegend aandacht te schenken aan de toestand van het dispersiemiddel, dus van de omspoelende electrolytoplossing. De onderstelling hierbij is, dat het micel „gedragen” wordt door krachten tussen deeltje en milieu; wanneer evenwel de interionale krachten in het milieu een zekere waarde bereiken, overheersen zij de eerste en worden de deeltjes tesamen uitgestoten. Maatstaf voor de interionale krachten is de activiteitscoëfficiënt van het dominerende ion („A-K-Satz”), waarbij we evenwel moeten opmerken, dat deze coëfficiënt deels met een correcte Debye-Hückel-formule wordt berekend, deels met een formule van eigen vinding¹⁰). Het micel zelf bepaalt hoogstens welke ionen dominerend zijn, n.l. de tegengesteld geladene.

Dat we veel winnen met in plaats van concentraties activiteiten (niet coëfficiënten!) in onze beschouwingen te betrekken, bewees Vester¹¹), die verscheidene gevallen van extreem antagonisme vrijwel tot additiviteit van activiteitenfracties kon herleiden.

Gaan we in 't kort na op welke wijze men getracht heeft de dubbellaagstructuur te berekenen. Hierbij heeft speciaal het diffuse gedeelte de volle aandacht gehad, daar vanzelfsprekend de ruimtelijke uitbreiding van dit gedeelte direct samenhangend met de repulsiekracht werd gedacht en experimenteel ook inderdaad met de stabiliteit in grote trekken symbaat bleek.

De combinatie van de Boltzmann'se verdelingswet en de wet van Poisson voert juist als in de electrolytheorie tot de grondvergelijking:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{4\pi\rho}{D} = -\frac{4\pi}{D} \sum n_z z \varepsilon e^{-\frac{z\varepsilon\varphi}{kT}} \text{ of als } \psi = \frac{\varepsilon\varphi}{kT}$$

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sum n_z z e^{-z\psi} \text{ (voor } \varphi = 25 \text{ mV, } \psi = 1)$$

Verdere behandeling geeft onoverkomelijke mathematische moeilijkheden. Een exacte, maar zeer omslachtige grafische methode van berekenen is gegeven door Müller¹²⁾; voor het speciale geval van de vlakke wand konden Verwey⁸⁾ en Janssen¹³⁾ tot een oplossing komen, terwijl men zich verder behield met de eenvoudige Debije-Hückel-benadering: $e^{-z\psi} = 1 - z\psi$ met verwaarlozing van alle verdere termen. Een andere, wel willekeurige maar zeker aanvaardbare benadering gaf Hamaker¹⁴⁾.

Welke weg men dan ook bewandelt, het resultaat van dergelijke berekeningen is een verband tussen de potentiaal op een zekere afstand van de wand en de electrolytconcentratie; een tweede vraag is nu, hoe de stabiliteit samenhangt met die potentiaal, m.a.w. hoe groot is nu de onderlinge repulsie van twee deeltjes? In een studie over de mogelijke energiekurven, die alle door samenstelling van verschillende repulsiekurven met een onveranderlijke attractiecurve worden verkregen, maakt Hamaker¹⁴⁾ aannemelijk, dat dergelijke repulsiekurven werkelijk bestaan. Van de gedaante van deze krommen hangt af — bij gegeven attractiecurve — waar in de resulterende energiekurven maxima en minima komen te liggen; de laatste corresponderen met min of meer stabiele toestanden, de eerste bepalen de arbeid, die nodig is om van de ene „stabiele” toestand in de andere te geraken. In fig. 3 is de toestand B metastabiel; A is kennelijk de gevlokte toestand (direct contact). De „energieberg” M moet op elk ogenblik de thermische energie in grootte overtreffen, zal een deeltjespaar niet spontaan van B naar A overgaan, d.w.z. het sol uitvlokken.

De vorm nu van de repulsiecurve zal afhangen van de lading ε en de electrolytconcentratie; vergelijken we zouten onderling, dan

moeten we in eerste benadering i.p.v. de conc. de grootheid λ kiezen, bij de benadering volgens Hamaker de door hem gedefinieerde gelijksoortige grootheid λ , terwijl met de volledige potentiaalvergelijking tenslotte weer een andere functie zou corresponderen. Een duidelijk overzicht van de mogelijkheden geeft een schematische voorstelling van Hamaker in het ϵ - c vlak, waar gebieden met een bepaald stabiliteitskarakter zijn aan te wijzen. In elk gebied treden bepaalde energiekurven op, natuurlijk zonder scherpe overgangen van het ene gebied naar het andere (zie fig. 4).

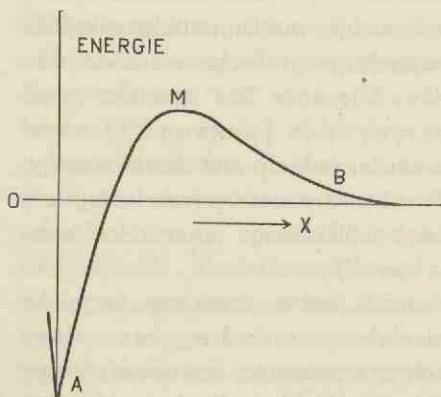


Fig. 3.

Energie van 2 bolvormige deeltjes als functie van hun afstand x .

Eén van de vele mogelijkheden volgens Hamaker.

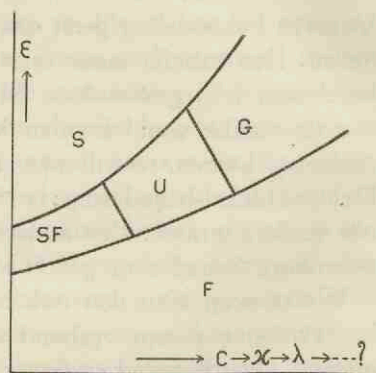


Fig. 4.

Stabiliteitsdiagram volgens Hamaker met als variabelen de lading ϵ en de conc. c . De verschillende gebieden corresponderen met verschillende typen energiekurven.

S = stabiel; F = instabiel.

Wat gebeurt er nu, wanneer we electrolyten toevoegen of wgdialyseren, of het sol verdunnen? In het ϵ - c vlak wordt een bepaalde weg gevolgd, die wellicht door een of meer andere gebieden voert, wat zich weerspiegelen moet in het gedrag van ons sol. Nu is deze weg niet quantitatief te voorspellen, evenmin als trouwens de hele ϵ - c figuur en daarom ligt ook op 't ogenblik het belang van deze beschouwingen in het synthetische karakter.

Voor het geval $\epsilon = \text{constant}$, is het mogelijk de invloed van verschillende zouten op λ te vergelijken, het eenvoudigst wanneer we aannemen, dat de activiteit = 1. Men zou kunnen verwachten,

dat de gevonden verhoudingen als maatstaf voor de „vlokkende werking” zich laten terugvinden in de omgekeerde verhouding van de vlokingsconcentraties. Het komt op hetzelfde neer of men uitrekent, door welke concentraties de dubbellaagpotentiala over het diffuse gedeelte tot een bepaalde waarde gereduceerd wordt (Verwey voor vlakke wand⁸). Inderdaad vertonen beide theoretische uitkomsten grote overeenstemming.

Het is hier de plaats om iets te zeggen over de idee van de „kritische potentiaal”, die gedurende de ontwikkeling van de kolloidchemie een grote invloed heeft uitgeoefend.

Nadat de eerste ruwe experimenten hadden doen zien, dat een verlaging van de elektrokinetische potentiaal tot instabiliteit voerde, vatte de gedachte post, dat de grens van de stabiliteit zou liggen bij een bepaalde kritische waarde van de dubbellaagpotentiala^{*)}. Het was daarom, dat de meting van de electrophoresesnelheid, die als een directe maatstaf voor de potentiaal werd beschouwd, zo vaak in het stabiliteitsonderzoek werd betrokken. Wel vond men voor twee- en meerwaardige en ook voor sterk adsorbeerbare éénwaardige ionen ongeveer dezelfde kritische electrophoresesnelheid, maar de alkalimetalen verlaagden de snelheid lang niet in die mate bij de grenswaarde^{16, 16)}; erger nog, vaak was de snelheid dan groter dan in het schone sol. Pogingen werden gedaan om de verschillende kritische snelheden door een dielectriciteitsconstante, een viscositeit „in de dubbellaag” toch te herleiden tot één kritische potentiaal¹⁷⁾, maar de onzekerheid in deze grootheden maakte een beslissing in deze kwestie onmogelijk. Afgezien hiervan waren er nog andere moeilijkheden, b.v. het feit, dat een seleensol van Briggs¹⁸⁾ lang voor de vlokingsconcentratie aan Ba^{++} al de lage (kritische?) electrophoresesnelheid bereikt had. Was het verlagen van de potentiaal alleen niet voldoende? Later (pag. 100) zullen we zien, dat al dit feitenmateriaal ongeschikt is om als grondslag voor discussie te dienen en we gaan er daarom hier niet verder op in.

Het gebrek aan overtuigende experimenten had toch tot gevolg, dat men tastte naar een meer geschikte kritische grootheid en zich bewust werd, dat men de energieverhoudingen te veel uit het oog

*) We zullen, waar het geen verwarring kan stichten, vaak spreken over potentiaal i.p.v. potentiaalverschil of -sprong.

verloren had. Terecht had vroeger reeds Donnan¹⁹⁾ opgemerkt, dat de kinetische energie van de deeltjes minstens gecompenseerd moest worden door een stabiliserende energiegrootheid.

Nadat Briggs²⁰⁾ getracht had een eenvoudige Coulombse afstoting tussen de micellen in rekening te brengen, postuleerden Eilers en Korff²¹⁾ op grond van dimensieoverwegingen, dat een goede maatstaf voor de stabiliteit zou worden gevonden in de grootheid ζ^2/κ , welke een energie voorstelt. Aan literatuurmateriaal demonstrenen zij de bruikbaarheid van deze grootheid, juist in gevallen waar van een gelijke kritische ζ geen sprake is; de eenwaardige ionen vormen dan geen uitzondering meer. Ter illustratie nemen wij een tabel van de genoemde auteurs over, maar plaatsen er tevens naast een, die berekend is uit metingen van van Gils aan het AgJ-sol²²⁾. In beide gevallen is ζ^2/κ vervangen door de grootheid $u^2/\sqrt{\Sigma cz^2}$, wat op grond van de klassieke electrophoresevergelijking geoorloofd is.

TABEL I.

electrolyt	grensw. in 10^{-3} m	bij grenswaarde	
		E.S. u in μ	$u^2/\sqrt{\Sigma cz^2}$
KCl	24,0	3,65	6.10
Strychn. NO ₃	0,41	2,15	7.10
BaCl ₂	0,47	2,15	6.10
AlCl ₃	0,0043	2,15	8.10
Sol		3,9	26.10

Ontleend aan Eilers en Korff.
Metingen van Briggs (Au-sol).

TABEL II.

electrolyt	bij grenswaarde	
	u in μ	$u^2/\sqrt{\Sigma cz^2}$
KNO ₃	~ 2,0	~ 9
HNO ₃	~ 3,5	~ 30
Ba(NO ₃) ₂	~ 1,5	~ 20
Al(NO ₃) ₃	~ 0,3	~ 3
Sol	3,25	(2300)

Metingen van v. Gils (AgJ-sol); grenswaarden later gevonden aan dgl.solen.

Terugkerende tot de berekeningen van Hamaker en Verwey merken wij op, dat daarbij de kritische potentiaal nog geenszins heeft afgedaan, maar nu vinden we het bewustzijn dat de potentiaal de beslissende rol moet spelen bij de berekening van de energie van twee deeltjes als functie van hun afstand. Of hun uitkomsten de werkelijkheid beschrijven is moeilijk te zeggen. Betrouwbaar materiaal verkregen met verschillende electrolyttypen aan eenzelfde object is er nog niet voldoende.

Men heeft ook getracht het glibberige pad der theorie nog verder

te bewandelen, in de hoop in de resulterende energievergelijking een bepaalde grootheid aan te kunnen wijzen, die dan bepalend zou zijn voor de stabiliteit. Een ruwe schatting van de elektrische energie bracht Hamaker tot de eerder geschetste voorstelling met ε en c als variabelen. Een studie van de London-v. d. Waals-energie volgde²³⁾; daarvan willen we alleen dit resultaat naar voren brengen: gelijksoortige deeltjes, gebod in een vloeistof, trekken elkaar steeds aan, ongelijksoortige kunnen elkaar afstoten.

Levine en Dube²⁴⁾ gebruiken wel een meer correcte potentiaalvergelijking en trachtten ook de elektrische energie langs een meer exacte methode te berekenen; het merkwaardigste resultaat is, dat er weliswaar op korte afstand afstoting, maar op grote afstand elektrische attractie zou bestaan. Volgens Derjaguin²⁵⁾ is deze uitkomst te wijten aan een verkeerde rekenmethode; in werkelijkheid zou er alleen afstoting zijn. Men zie ook de kritiek van Hamaker²⁶⁾ hierop.

Overigens geeft Levine evenals Hamaker zijn resultaten in een figuur met als coördinaten ε en c of overeenkomstige grootheden en kwalitatief zien we hetzelfde beeld als in fig. 4. Voor de attractie-energie gebruikt hij de formule van Hamaker. Hier is dus werkelijk een poging gedaan de totale energiefunctie te berekenen. Verder probeert Levine duidelijk te maken, waarom de kritische potentiaal voor eenwaardige ionen zo hoog is; uit de globale gegevens voor ζ , κ en R berekent hij, dat in die gevallen de wandlading ε sterk oploopt.

Inderdaad is volgens Levine een zekere stabiliteit bij grote electrolytconcentratie alleen mogelijk wanneer tevens de wandlading groot is. Dat is in het algemeen zeker juist, maar Hamaker toonde reeds zeer uitvoerig aan, dat voor een onderlinge vergelijking van verschillende electrolyttypen κ zeker niet de goede maatstaf is. Bovendien welke betekenis moeten we toekennen aan een uit de electrophoresesnelheid berekende lading? Het theoretisch onderzoek naar de juiste electrophoreseformule is zeker nog niet afgesloten! In verband met het eerder gezegde over de dubbellaagstructuur, kan men vragen of men steeds met het werkelijk aan de wand vastzittende aantal ionen moet rekenen of dat men de Sternlaag als voor de stabiliteit uitgeschakelde ionen kan beschouwen. Het laatste lijkt verantwoord, als men zoals gewoonlijk bij de berekening

van de ionendistributie *niet* met de speciale krachten in de Sternlaag rekening houdt. In dat geval heeft ook de electrophoretisch gevonden „lading” ons iets te zeggen, als we deze tenminste mogen gelijkstellen aan de zich buiten het adhaerente water bevindende tegenionenlading.

Derjaguin²⁶⁾ tenslotte vond — maar weer alleen lettend op de electricische energie — dat voor de stabiliteit een dimensieloze grootheid $n = \frac{D R \psi_0^2}{2 k T}$ bepalend zou zijn. D is de dielectr. const., R de deeltjesstraal, ψ de potentiaal. Wordt deze n , die in de uitdrukking voor de stabiliteit als exponent optreedt, ~ 10 , dan is de stabiliteit zeer groot. De kritische potentiaal (n.b. de potentiaal ψ_0 aan het oppervlak) zou ~ 30 mV bedragen. Dat hier niet met attractiekrachten gerekend wordt staat gelijk met aan te nemen, dat deze over zeer geringe afstand werken.

De genoemde kritische 30 mV zijn berekend voor $D = 80$ en $R = 10$ m μ . Voor $D = 11$ en $R = 10$ m μ vindt men 78 mV en voor $D = 11$ en $R = 50$ m μ : 35 mV, hoe groter dus R is, des te kleiner is de kritische potentiaal, dus des te stabielier is het sol. Tot nu toe lieten we de rol van de deeltjesgrootte voor de stabiliteit helemaal buiten beschouwing, toch is hier theoretisch wel iets over te zeggen. We maken natuurlijk wél onderscheid tussen sedimentatie en uitvloeking; in het eerste geval is het sol door omschudden weer in de oorspronkelijke toestand te brengen, in het tweede is een blijvende verkleefing der deeltjes opgetreden.

In tegenstelling met het zoeven genoemde resultaat van Derjaguin toont Levine aan, dat juist de kleinste deeltjes het gemakkelijkst te peptiseren moeten zijn, mits men aanneemt, dat deeltjes met verschillende R dezelfde ζ -potentiaal bezitten. Kiest men daarentegen de ladingsdichtheid als onafhankelijk van R , dan komen juist de grotere deeltjes het eerst voor peptisatie in aanmerking. Wat de ervaring hierover zegt is bedroevend weinig; immers wanneer hebben we homodisperse solen in handen, die behalve in de deeltjesgrootte volkomen identiek zijn? In de reeds genoemde studie van Hamaker²³⁾ over de London-v. d. Waalskrachten wordt afgeleid, dat de attractie toeneemt met de straal van de deeltjes (de afstand van de wand waarop de attractie-energie $= kT$ is evenredig met R), van de electricische repulsie kan

men dat niet zeggen. Het is al uiterst moeilijk te zeggen of er verschil in ladingsdichtheid is bij grote en kleine deeltjes.

Niet vergeten moet worden, dat men bij peptisatiepogingen heel iets anders onderzoekt dan de stabiliteit van het eventueel gepeptiseerde sol. Zeer interessante beschouwingen hierover zijn te vinden bij Hamaker²⁶⁾.

Alles te samen genomen kunnen we zeggen dat er in de electrostatische behandeling van de dubbellaag grote vorderingen gemaakt zijn, dat we evenwel nog niet zeker weten in hoeverre de verschillende effecten zuiver electrostatisch zijn (ontwikkeling van de Sternlaag), dat we wel enig inzicht hebben gekregen in de attractiekrachten voorzover deze als v. d. Waals-krachten zijn te beschouwen, maar dat de verdere uitwerking en samenstelling tot een energetisch beeld voorlopig nog zeer verschillende resultaten heeft opgeleverd en zeker nog niet afgesloten is.

Duidelijk is dat voor een toetsing van dergelijke theoretische uitkomsten een nauwkeurige kennis van het systeem een eerste vereiste is, d.w.z. de concentratie en de aard van alle aanwezige ionen moeten bekend zijn. Verder is het van belang zoveel mogelijk directe gegevens over de ladingsdichtheid te verzamelen. Het berekenen van deze uit elektrokinetische verschijnsels geeft blijkbaar grote moeilijkheden²⁷⁾.

Aanvankelijk was het ons doel nog eens electrophoresemetingen te verrichten aan door en door bekende systemen, daar we in de methodiek van v. Gils²⁸⁾ tenminste voor verdunde solen wel een zeer betrouwbaar hulpmiddel bezitten en aan de andere kant zowel de bereiding als de karakterisering van de solen grote vorderingen had gemaakt^{29, 30)}. Het scheen dus mogelijk een hypothese als die van Eilers en Korff scherp te toetsen; tegelijk zouden dan natuurlijk stabiliteitsmetingen verricht moet worden.

Van fundamenteel belang is de vraag, of we een betrouwbare maatstaf voor de stabiliteit bezitten speciaal waar het gaat om het onderling vergelijken van verschillende electrolyttypen. Van oudsher is ons stabiliteitsbegrip gekoppeld aan het experiment: de vlokserie, ingezet ter bepaling van de „grenswaarde”.

Daarbij zetten we een streep dáár, waar een zekere electrolytconcentratie er in slaagt in een bepaalde afgesproken tijd het sol zó

ver te vergroven, dat het of vanzelf, of na een bepaalde behandeling (omschudden b.v.) tot een gemakkelijk te herkennen graad sedimenteert. Vanuit een oogpunt van vlokkiningskinetiek zou men een bepaalde vermindering van het deeltjesaantal in een bepaalde tijd als criterium kiezen: immers het feit dat er een aantal botsingen tot verkleving leidt is het primaire gevolg en het bewijs van de stabiliteitsvermindering. Zo gezien is de kleuromslag van goudsol een eerlijker maatstaf, daar hier los van sedimentatie een bepaalde aggregatiegraad geconstateerd wordt. En is het juist om te oordelen naar een geval waar het sol zo volkomen te gronde gericht wordt als in een vlokreeks? Het is toch minstens even belangrijk om te weten bij welke concentratie een merkbare aaneenlegging optreedt, ook al voert deze niet tot volledige coagulatie? Verder kan men vragen: vinden we vanaf een zekere concentratie een maximaal effect, dat verder constant blijft, waarbij men zou denken aan de snelle vlokking met de kleefkans = 1? Deze overwegingen dringen tot een volledige waarneming van de voortschrijdende vlokking in een groot concentratiegebied, waarbij de praktijk natuurlijk ook zijn eisen stelt.

Het spreekt van zelf dat het oog voor dergelijke waarnemingen ten enenmale te kort schiet. Het uittellen van deeltjes in het ultramicroscop stuit, zoals bekend, op vele bezwaren en is zeker niet geschikt voor seriewerk. Een uitvoerig overzicht van allerlei meetmethoden voor de coagulatie vindt men o.a. bij Wannow³¹⁾. Het meest voor de hand ligt een optische methode, waarbij men zich wel de vraag moet stellen, welke conclusies men aangaande de aggregatie mag trekken uit meting van lichtabsorptie of Tyndalllicht b.v. In het begin hebben we gemeend dat het verband tussen de genoemde grootheden zó gecompliceerd was, dat we ons beter konden bepalen tot het zonder meer in getallen vastleggen van de lichtabsorptie. Dit betekent toch al een grote vooruitgang vergeleken met de visuele waarneming. Gedurende het onderzoek evenwel bleek het mogelijk toch belangrijke conclusies te trekken aangaande de aggregatie. Dit wordt uitvoerig behandeld in een hoofdstuk over extinctiemetingen.

In wezen gaat het hier dus om het meten van „coagulatiesnelheid” welke snelheid afhangt van het stabiliteitsverlies van het sol, maar natuurlijk ook van o.a. solconcentratie, temperatuur en

viscositeit. Met slechts een enkele van deze grootheden is het verband eenvoudig.

Met de microelectrophoresemethodiek kunnen slechts zeer verdunde solen gemeten worden; van groot belang is nu, dat extinctometrisch de coagulatie in dezelfde solconcentraties gemakkelijk te volgen is, terwijl juist dáár een vlokserie heel moeilijk te beoordelen valt. En het is zeer omslachtig en bovendien nooit voor honderd procent mogelijk om de deeltjes van twee verschillend geconcentreerde solen op het tijdstip van de vlokking in volkomen dezelfde conditie te brengen.

Ook de electrophoresemetingen worden in een apart hoofdstuk besproken, waarbij tevens het verband met de electrokinetische potentiaal nader zal worden beschouwd.

De ontdekking van kunstmatige omlading met Al^{+++} bracht ons er toe allerlei typen van omlading aan een nader onderzoek te onderwerpen. Daaraan is een hoofdstuk, getiteld „Omladingsverschijnselen” gewijd.

Tenslotte eindigen we met een discussie van de gecombineerde resultaten van stabiliteits- en electrophoresemetingen.

Thans laten we eerst een gedeelte volgen, waarin alles wat met de bereiding en analyse van onze solen samhangt is samengebracht.

HOOFDSTUK II.

DE GEBRUIKTE SOLEN, HUN BEREIDING EN KARAKTERISERING.

Als object komt in de eerste plaats in aanmerking het AgJ-sol. Over geen ander sol zijn wij zo goed ingelicht, in het bijzonder wat betreft de ladingstoestand, daar directe bepalingen van het geadsorbeerde potentiaalbepalende ion mogelijk zijn (Lange,³² Verwey en Kruyt³³) en de Bruyn⁴). Een zeer duidelijk en volledig beeld werd verkregen van de verdeling der tegenionen onder zeer verschillende omstandigheden (de Bruyn⁴). De geschiktheid van het J- en Ag-ion voor electrochemische bepalingen speelt hierbij een voorname rol. Tevens was hierdoor een contrôle van de zuivering mogelijk, wat leidde tot een belangrijke verbetering van de daartoe strekkende techniek (de Bruyn en Overbeek²⁹, de Bruyn en Troelstra³⁰). Maar behalve dit beschikten we over een schat van ervaring met het AgJ-sol, verkregen door studie van o.a. peptisatie (Kruyt en van der Willigen³⁴), Basinski³⁵), Cysouw³⁶), ionenantagonisme (Nierstrasz³⁷), Vester¹¹) en electrophorese (van Gils²²).

Wanneer men tracht de aan het AgJ gewonnen inzichten over te dragen op andere solen, dan stuit men in het algemeen op aanzienlijk meer gecompliceerde verhoudingen. Is het analytisch al veel moeilijker de solstructuur op het spoor te komen, secundaire chemismen vertroebelen onophoudelijk de stabiliteitsverschijnselen. We denken hier aan de studie van Vogel aan het Au-sol³⁸), en aan die van Van Nouhuys aan het Ag-sol⁷). Bij dit laatste is zeer zeker een volledig beeld verkregen maar de mogelijke variaties zijn, vergeleken met het AgJ-sol, wel zeer beperkt. Een ladingsnulpunt met het potentiaalbepalend ion is b.v. niet te realiseren.

Bij de sulfidesolen stuiten we op de moeilijkheid, dat het H_2S een zeer zwak zuur is, voor de wandlading is niet alleen de — al of niet onder complexvorming — geadsorbeerde hoeveelheid H_2S bepalend, maar tevens de dissociatiegraad, of wel de P_H van het milieu. Vaak stoort ook de zwavelvorming door oxydatie aan de lucht en tenslotte vertonen vele sulfidesolen een sterke veroudering.

Bij de oxyd- of hydroxydsolen zijn al naar de omstandigheden of de wand- of de tegenionen analytisch behoorlijk toegankelijk. Het buitensluiten van het CO_2 uit de lucht is bij P_H 's groter dan 4 onvermijdelijk, wat vele manipulaties zeer bemoeilijkt. Het metaalion neigt vaak tot hydrolyse. In 't algemeen vertonen (hydr)oxydsolen ook hydrophilie, vooral op het ogenblik van hun ontstaan, wat o.a. aan de afwezigheid van Tyndall-licht en aan het geleichmatig karakter van de coagula merkbaar is. Door een geschikte behandeling bij hogere temperatuur al of niet onder druk is het veelal mogelijk deze solen in een streng hydrophobe oxydvorm te verkrijgen. Zo gaat het waterheldere TiO_2 .aq -sol door koken over in een melkachtige vloeistof³⁹⁾. Het CeO_2 gedraagt zich analoog⁴⁰⁾, terwijl voor het Fe_2O_3 -sol een hogere temperatuur en dus een autoclaaf vereist is. Speciaal dit laatste sol trok onze aandacht door de publicatie van von Buzagh⁴¹⁾, die door een autoclaafbehandeling een volkomen hydrophoob ijzeroxydsol had verkregen. Naar aanleiding hiervan verrichte H. Jonker⁴²⁾ een uitvoerig onderzoek over de bereiding en algemene eigenschappen van dit fraaie, steenrode sol. De grote bestendigheid verlokte ons naast het AgJ-sol dit positieve sol op een analoge wijze in studie te nemen: het bijzondere zou dan gemakkelijker te scheiden zijn van het algemene.

Het AgJ-sol.

Bereiding.

5.10 gr $AgNO_3$ opgelost in 300 cm^3 water wordt gegoten bij een oplossing van 5,48 gr KJ in 300 cm^3 water en het mengsel snel nog enige malen van het ene bekerglas in het andere gegoten. Het verkregen ruwe sol bevat 50 mmol AgJ p.L. en 5 mmol KJ p.L. overmaat, bovendien natuurlijk nog 50 mmol KNO_3 ; het wordt terstond overgebracht in de middencil van een electrolysator.

Voor de constructie van deze dialysator verwijzen we naar een reeds genoemde publicatie³⁰⁾ en naar bijgaande fig. 5.

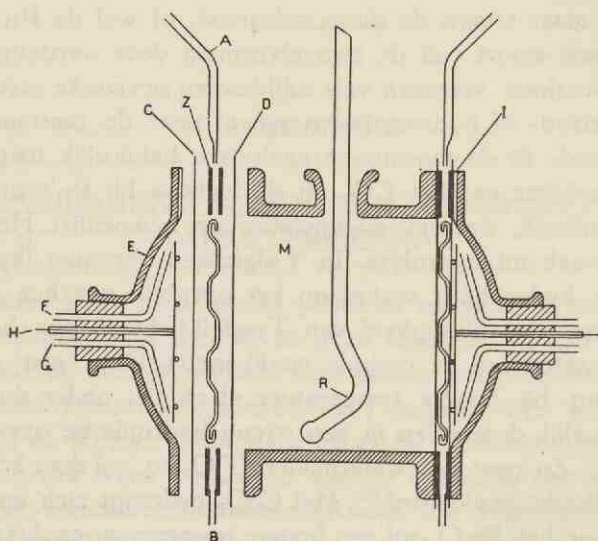


Fig. 5.

Electrodialysator. M = middencel, te vullen met sol. R = roerder, Z = tussenkamer, E = electrodekamer, H = electrode, A = toevoer van spoelwater, G = afvoer van spoelwater naar overlaat, B = is verbonden met F, C = cellophaanmembraan, D = membraanfilter. I = luchtkanaal.

Over het electro-dialyseproces zelf willen wij nog enige opmerkingen maken. Naast elkaar vinden hier plaats: eenvoudige dialyse door diffusie van electrolyt, en een electrophorese in ruimeren zin, d.w.z. transport van kolloïdmicellen, van ionen en van meegevoerd water. In het begin is het potentiaalverval in de middencel en in het membraan gering, het electrisch transport dus ook gering, daarentegen is het concentratieverval in het membraan groot, dus de diffusie ook aanzienlijk, zelfs schijnt het electrische veld in dit stadium eerder remmend te werken. Is evenwel een zekere zuivering bereikt, dan speelt de diffusie bijna geen rol meer en wordt juist door het electrisch transport de dialyse versneld tot een einde gevoerd.

Zodra het transport van kolloïdmicellen belangrijk wordt kan men overgaan tot electrodecantantie. Men zet het roeren dan stop,

de micellen verzamelen zich aan een der membranen en zinken als een geconcentreerde zware sollaag op de bodem. Gelijktijdig vormt zich aan het andere membraan solvrije vloeistof, die soortelijk lichter is dan de hoofdmassa en zich daarom in de middencel aan het oppervlak uitbreidt. Deze stromingen geven aanleiding tot een zwakke maar duidelijk waarneembare circulatie in de cel. Ook het aanwezige electrolyt hoopt zich op, speciaal de moeilijk doorgelaten anionen veroorzaken een hogere zuurconcentratie aan het anodemembraan en zinken evenals het kolloid omlaag. Proeven met KNO_3 -oplossing toonden dit duidelijk aan: in de niet geroerde middencel werd het K snel door H vervangen. Van de bovenlaag nam het geleidingsvermogen sterk af, bij de bodem vonden we een sterke stijging daarvan.

Is nu tevens dit electrolyt peptiserend, zoals het HJ bij het AgJ-sol, dan hebben de micellen tijdens de electrodecantatie ruimschoots gelegenheid hiervan een hoeveelheid op te nemen. Men doet dus goed de electrodecantatie niet voor zuivering te gebruiken, maar alleen voor concentratie, wanneer men het sol onder voortdurend roeren en regelen van de spanning geheel uitgedialyseerd heeft.

Zo verkregen porties geconcentreerd sol worden verzameld, enige uren op een waterbad verhit *) en daarna nog eens scherp gedialyseerd, zo nodig voor de laatste maal gedecanteerd en gefiltreerd door een zorgvuldig uitgestoomd Jena-glasfilter.

Wij bewaarden een sol B bevattende 11.80 % AgJ, dat is 502.5 milliaeq. p. Kg of 565 millimol AgJ p. L.

Onze ervaring is nu, dat dergelijke geconcentreerde solen minder stabiel zijn, wat zich uit in de vorming van zeer grove deeltjes of vlokjes. Voor een deel menen wij dit te moeten toeschrijven aan irreversibele verkleving in de onderste lagen van het zware sediment, dat zich in de loop van weken op de bodem vormt (vgl. ook Hamaker ²⁶). Een feit is, dat deze solen al bij voorzichtig centrifugeren direct een irreversibele koek in de centrifugebuizen geven; het lijkt wel mogelijk dat de druk onderin een stapel in staat is het maximum in de energiekurve (Hamaker) aanzienlijk

*) Deze verwarming heeft ten doel het sol kunstmatig te doen verouderen (zie Verwey en Kruyt. Z. physik. Chem. (A) 167, 137 (1933)).

te vervormen. Door verhindering van de sedimentatie b.v. door een voortdurende langzame wenteling van de voorraadsflessen zal, dunkt ons, dit verschijnsel grotendeels achterwege blijven. In de (dunne!) sedimentlaag van een verdund sol namen wij de vlokjes nimmer waar. Te ver doorgevoerde dialyse komt hier als oorzaak der stabiliteitsvermindering niet in aanmerking, daar de P_j niet abnormaal hoog is (ca. 5) en bovendien toevoeging van KJ niet merkbaar verbetering brengt.

Door tienvoudige verdunning van het genoemde sol B bereidden wij enige andere standaardsolen, die vele maanden practisch onveranderd bleven. Vers bereide, niet verhitte, dus niet verouderde solen vertonen gedurende eenige maanden een teruggang in de adsorptie van HJ. Een sol N (56,5 mmol AgJ p. L.), bereid op 7 Jan. '39, door verdunnen van sol B, dat toen 9 mnd. oud was, had op 3 Febr. '39 een P_j 4,97 en op 20 Juni '39, dus $4\frac{1}{3}$ mnd. later een P_j 4,90. Dergelijke zeer langzame veranderingen zijn niet storend meer. Kort na de verdunning was de P_j 5,56, toen had het adsorptie-evenwicht zich blijkbaar nog niet hersteld.

Ook een extinctiemeting kan een contrôle op het bewaarde sol leveren.

We willen hier vermelden, dat wij juist in lang bewaarde geconcentreerde solen dikwijls schimmels vonden, nooit in verdunde. Een verklaring ligt misschien hierin, dat de geconcentreerde solen meest een hogere J-conc. bezitten, dus een lagere Ag-conc., wellicht te laag om de „oligodynamische werking” van het Ag tot uiting te laten komen.

Volledigheidshalve beschrijven we nog een poging om langs anderen weg een AgJ-sol te bereiden. Wij lieten een oplossing van AgJ in KJ druppelsgewijs vloeien in zeer krachtig geroerd gedest. water, zodat de eindconc. van het KJ ongeveer 50 mmol p. L bedroeg. Het gevormde sol zag er witter uit dan het op de gewone wijze bereide sol; het doorvallend licht was grauw. Na verwijdering van de overmaat KJ in de electrodialysator, gevolgd door electrodecantatie en filtratie, hadden we een sol in handen met 33,4 mmol AgJ p. L en een P_j 5,58. Het bezonk in weinige dagen; de P_j van de heldere bovenstaande vloeistof was 5,48—5,52. Door schudden werd de oorspronkelijke toestand volkomen hersteld. We hebben hier blijkbaar met een zeer grof sol te maken. Een extincto-

metrische merkwaardigheid van dit sol is vermeld op pag. 49. Door telling vonden we voor de deeltjes van dit sol een straal van 78 $m\mu$ of een ribbe van 125 $m\mu$.

Andere pogingen hadden ten doel het bij de normale solbe-reiding gevormde KNO_3 nog sneller te verwijderen dan door electro-dialyse. Voorzichtig ultrafiltreren met lage druk door de snelle „Membranfilter” gaf steeds een koek op het membraan, ook wanneer met een rubberplaatje constant over het membraan werd gebeuzeld. Deze koek was niet meer te peptiseren. Iets dergelijks gebeurt bij centrifugeren van het ruwe sol. Met een laag toerental komt er haast niets uit; zodra het sediment door krachtiger cen-trifugeren in hoeveelheid toeneemt, is het tevens voor goed bedorven.

Om de AgJ -solen te karakteriseren bepaalden wij:

1. de concentratie van het AgJ ;
2. de totale conc. van het J -ion;
3. de totale conc. van het H -ion;
4. de P_J ;
5. de P_H ;
6. de deeltjesgrootte.

Ad 1. De concentratie werd bepaald; *a.* door droogdampen van het zuivere zure sol; *b.* door vlokken met HNO_3 , filtreren en wegen; *c.* door titratie met KCN (ca. 0,02 N.), het scherpst door met een kleine overmaat KCN het AgJ op te lossen en dan terug te titreren met $AgNO_3$ (0,001 N) tot de eerst waarneembare opalescentie. De KCN werd gesteld met AgJ -sol, waarvan de conc. volgens *a* of *b* bepaald was, of met $AgNO_3$ 0,01 N, het best door met een overmaat KJ eerst een zeer hoog dispers sol te maken, dat gemakkelijk oplost in KCN .

De verschillende methoden geven goede overeenstemming; de laatste heeft het voordeel van grote snelheid. In het donker bewaard is de KCN -oplossing behoorlijk houdbaar en gaat gedurende enige maanden slechts enkele percenten achteruit, b.v.:

29 Sept. '38	1 cm^3	$\sim 1,30 \cdot 10^{-5}$	Ag.
7 Jan. '39	„	$\sim 1,27 \cdot$	„
14 Juni '39	„	$\sim 1,20 \cdot$	„

Ad 2 en 3. De totale hoeveelheden J^- en H^+ kunnen gevonden

worden door potentiometrische titraties met AgNO_3 en NaOH in een apparatuur veel gelijkend op die welke door de Bruyn ⁴⁾ is beschreven. Als elektroden dienen hierbij uitsluitend een glaselectrode en een AgJ -electrode. Ook werden conductometrische titraties uitgevoerd; de loogtitratie geeft hierbij tevens aanwijzingen over de zuiverheid van het sol. De aanwezigheid van kationen, die onoplosbare hydroxyden geven, verraaft zich door een vlak stuk in de titratielijn ³⁹⁾. Weliswaar zijn er ook andere verontreinigingen, die hetzelfde effect geven, zoals waarschijnlijk kiezelzuur; dit dient nog uitvoeriger onderzocht te worden.

Men kan met AgNO_3 ook visueel titreren tot het punt, waar al het AgJ is uitgevlokt (ladingsnulpunt), hetgeen zeer scherp kan geschieden, mits het sol „schoon” d.w.z. praktisch electrolytvrij is. Reeds geringe hoeveelheden zout verbreden het vlokkinggebied om het ladingsnulpunt aanzienlijk.

Ad 4 en 5. De P_I - en P_H - bepalingen geschieden in het driewegkraan-apparaatje, eveneens door de Bruyn beschreven ⁴⁾. Hiermede is het mogelijk het sol in het eigenlijke meetcelletje vrij te houden van enige verontreiniging met electrolyt (van de tussen-vloeistof!). Als tussen-vloeistof diende een oplossing bevattende $1,7 \text{ N KNO}_3 + 0,3 \text{ N NaNO}_3$, gekleurd met Ponceaurood. De AgJ -electrode bestond uit een zwaar verzilverde en daarna zwak electrolytisch geïodeerde Pt -draad. Bij doorzichtige vloeistoffen (b.v. de voor de ijking gebruikte KJ -oplossingen) is het noodzakelijk de electrode in het donker te plaatsen; anders verschuiven de potentialen naar de positieve kant en zijn niet constant.

Voor P_H -metingen gebruikten we bijna uitsluitend de Coleman-glaselectrode.

De elektrische apparatuur behorende bij deze bepalingen en de zoeven genoemde titraties bestond uit een electrometerlampopstelling (lamp Philips 4060) met compensatie van de onbekende E.M.K. in de roosterkring en aflezing op een galvanometer in nulpuntschakeling in de anodekring. (Zie Oosterman ⁴³⁾, de Bruyn ⁴⁾.)

Ad 6. De deeltjesgrootte werd bepaald op de bekende wijze door tellen van de zichtbare deeltjes in een sterk verdund sol, dat zich in een cuvet van de spleetultramicroscoop bevond ⁴⁴⁾. De telruimte wordt hierbij verkregen door met een Ehrlichblende in het oculairbeeldveld een bekend oppervlak af te bakenen, terwijl de diepte

door de lichtbundel (spleetprojectie) zelf bepaald wordt. Moeilijkheden bij deze methode zijn de volgende:

a. de diepte van de bundel is — door de spleet 90° te draaien en af te lezen op een oculairmicrometer — slechts onnauwkeurig te bepalen. De bundel, zichtbaar gemaakt met fluoresceïneoplossing of een stromend sol, blijkt n.l. een zeer diffuse begrenzing te hebben. Daardoor zullen de grove, sterk stralende deeltjes over een grotere doorsnede zichtbaar zijn dan de fijnere, zodat men niet weet of men als „diepte” b.v. 0,3 of 0,4 mm moet aflezen. Stelt men de spleet breder, dan wordt deze fout wel relatief kleiner maar dan doet zich een tweede bezwaar sterk gevoelen;

b. men veronderstelt n.l. bij de telling dat de dieptescherpte van de microscoopcombinatie de diepte van de bundel omvat of in elk geval nauwelijks kleiner zal zijn, daar men anders gedwongen wordt vage vlekken ook als deeltjes mede te tellen. De kleinere deeltjes onttrekken zich in die omstandigheden geheel aan het oog, tenzij zij zich juist in het instelvlak bevinden. Een berekening van de dieptescherpte van de door ons gebruikte combinatie (D^* en orthosk. oc. 17 \times) met de formule:

$$d = \frac{n \cdot 250}{a \cdot V} \text{ (in } \mu\text{)}$$

(waarin d = dieptescherpte, n = brekingsindex milieu, a = num. ap. objectief, V de totale vergroting en 250μ de afmeting van een „punt”, gezien op 25 cm afstand) geeft de waarde $0,65 \mu$, terwijl de bundel een dikte heeft van $5-8 \mu$.

Om dit nader te onderzoeken goten wij tussen reepjes dekglas gelblokjes (ca. $15 \times 5 \times 5$ mm), die bestonden uit gelatine ($8 \frac{0}{0}$), waaraan een kleine hoeveelheid van een zeer verdund, in het donkerveld goed zichtbaar goudsol was toegevoegd. Bevestigt men zoo'n blokje in plaats van de Biltz-cuvet onder aan het objectief van de spleetultramicroscoop, dan neemt men bij op en neer bewegen van de tubus een voorbijgaande intensieve belichting van een bepaald laagje gouddeeltjes waar. Dit laagje heeft een dikte gelijk aan de dieptescherpte van de optische combinatie. Een idee van deze dikte kunnen we krijgen door het gelblokje los van het objectief op een apart tafeltje bevestigd te doorstralen, en nu nog-

maals de tubus op en neer te bewegen. Wanneer we, langzaam omhoog gaande, draaien tot de deeltjes, die we het eerst voldoende scherp zagen, juist weer vervagen, hebben we een afstand gelijk aan de dieptescherpte afgelegd. Op dit zelfde ogenblik zijn andere deeltjes opgedoemd en we kunnen nogmaals doordraaien tot ook deze weer verdwijnen. Dit laat zich herhalen tot we de lichtbundel geheel gepasseerd zijn en zo doende krijgen we een indruk hoevele malen de dieptescherpte in de bundeldiepte begrepen is, terwijl de micrometerschroef, weliswaar onnauwkeurig, de afmeting aangeeft. Men kan dit proefje ook zó beschrijven: wanneer het objectvlak van de microscoop de lichtbundel doorschrijdt, neemt men van het verstarde sol een aantal opeenvolgende beelden waar. Dit is het meest frappant, als het sol arm aan deeltjes is, want in werkelijkheid is het verschijnsel natuurlijk continu.

Nog eens speurend in de oorspronkelijke verhandelingen van Siedentopf en Zsigmondy vonden we de beschreven methode aanbevolen bij de studie van robijn glas⁴⁵⁾, een object, dat veel overeenkomst heeft met ons gelblokje. Zij bewijzen, dat de gevonden dieptescherpte nog afhangt van de lichtverstrooiing der deeltjes, iets wat volkomen te begrijpen is, daar het hier nooit om ware afbeelding gaat, maar om het waarnemen van een interferentieverschijnsel. In verband hiermede doen we verstandig voor de afmeting van een „punt” niet 250 μ , maar b.v. 500 μ te nemen. De berekende dieptescherpte wordt dan 1,3 μ . Nu vonden we bij stand 10 van de spleettrommel voor de bundeldiepte met een oculairmicrometer ca. 0,2 mm, wat overeenkomt met 5 μ (vergr. : 39). De beschreven methode met het gelblokje — ditmaal bestaande uit AgJ-gelatine, om de bij de telling geldende condities zoveel mogelijk te imiteren — deed ons minstens 5 „beelden” zien in een bundel van 7,5 μ diepte. Dit betekent dus een dieptescherpte van 1,5 μ of minder. Op grond van de bundelmeting alléén zouden we dus het „telvolumen” bij stand 10 van de spleet ongeveer 3,5 maal zo groot hebben geschat als berekend uit de dieptescherpte, d.w.z. de straal van een deeltje 1,5 maal zo groot.

Gebruikt men nu de dieptescherpte als maat, dan is het consequent om alleen die deeltjes te tellen, die zich als „punten” voordoen; het meetellen van minder heldere „pannekoeken” betekent een onberekenbare uitbreiding van het begrip dieptescherpte. En omge-

keerd, houdt men zich aan de bundelafmeting, dan is men verplicht alles, wat men maar ziet, hoe vaag ook, mede te tellen. In 't bijzonder bij het vergelijken van verschillende objecten houde men zich aan één „zienswijze”.

c. Een derde moeilijkheid is de volgende. Gewoonlijk gebruikt men voor het aangeven van gelijke tijdsintervallen een eenvoudige metronoom. Bij het horen van een tik schat men het aantal aanwezige deeltjes, juist op dat ogenblik.

Het leek ons psychologisch juister de lichtbundel alleen op het gewenste tijdstip tot de cuvet toe te laten, omdat men anders geneigd is nog even te voren weggedanste, of iets te laat binnengekomen deeltjes mee te tellen.

In de opstelling plaatsten we daarom een door een synchroonmotor aangedreven schijf met een uitgesneden segment, zo groot dat men voldoende tijd heeft een schatting te verrichten. Een bezwaar is, dat men het beeldveldje gemakkelijk uit het oog verliest, we trachtten dit te ondervangen door de bundel slechts half af te schermen. Men telt dan op het oogenblik van de volle verlichting.

De heterodispersiteit werkt storend, omdat het moeilijk is zwakke lichtpuntjes in de omgeving van „sterren” te onderscheiden. In dat opzicht is de continue verlichting weer in het voordeel.

Alles bijeen genomen bevat de verkregen uitkomst voor de deeltjesgrootte een niet geringe onzekerheidsfactor, ook wanneer men zich met relatieve metingen wil vergenoegen. Men vindt bovendien niet een gemiddelde van het hele sol, maar voornamelijk van de grootste deeltjes en het hangt van de distributie van deeltjesgrootten af, welke fout men maakt. Later zullen we nog ter vergelijking de deeltjesgrootte uit de straling berekenen (pag. 86).

Ter illustratie geven we nog de karakteristiek van een van onze standaardzolen: sol R.

conc. 85,6 millimol AgJ p. L

totaal H^+ = 227 μ -aeq. p. L.

$P_H = 3,78$; $a_H = 166$ μ -aeq. p. L = 73 % van totaal H^+ .

totaal $J^- = 231$ μ -aeq. p. L } wandlading = 227 μ -aeq. J^- p. L dus

$P_J = 5,37$; $a_J = 4,3$ μ -aeq. p. L } 2,6⁶ μ -aeq. J^- p. millimol AgJ.

deeltjesgrootte: straal $r = 32$ m μ of ribbe $a = 52$ m μ .

Het Fe_2O_3 -sol.

Het is duidelijk, dat de omvangrijke literatuur over gehydrateerde ijzeroxydsolen ons heel weinig kan leren over het door ons gebruikte hydrophobe sol. Wij wilden ons in 't bijzonder oriënteren over een mogelijke analogie met het AgJ -sol en hebben daartoe enige proeven verricht. Voor wij deze evenwel beschrijven volgt hier eerst een gedeelte, dat ontleend is aan nog niet gepubliceerd werk van H. Jonker.

Bereiding van het Fe_2O_3 -sol.

75 gr. FeCl_3 , 6 H_2O wordt opgelost in gedest. water (conc. 5%), onder roeren tot koken toe verhit en gepraecipiteerd met NH_4OH -oplg. (1 vol. 28,4% + 2 vol. gedest. water), waartoe ongeveer 56 cm^3 nodig is. Na bezinken wordt 3 à 4 maal gedecanteerd met heet water, tenslotte, daar al enige peptisatie merkbaar wordt, enige malen in ververst water gecentrifugeerd. Vier van dergelijke porties worden tesamen in een bekeerglas van 800 cm^3 5 uren lang met wat water in een autoclaaf verhit op 150—160° C. (\pm 5 atm.) Na afkoeling vindt men boven een steenrood poeder een heldere, veel Cl^- bevattende vloeistof, die afgeschonken wordt. Het neerslag, met gedest. water in de electro-dialysator gebracht, geeft na het in gang zetten van de roerder aanstonds een sol.

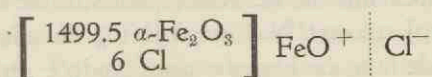
Het dialyseren duurt ca. 10 dagen, in welk tijdsverloop enige malen gedecanteerd wordt. De electrodecantatie gaat opmerkelijk langzaam bij dit sol. Ultramicroscopisch vertoont het sol een levendige Brownse beweging en is duidelijk heterodispers.

De droogrest bevatte — op verschillende manieren bepaald — 99,7% Fe_2O_3 en bleek röntgenografisch identiek met haematiet ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). In hoge concentratie (b.v. 735 mmol Fe_2O_3 p. L) is het sol zeer stabiel.

Wat de constitutie van het sol betreft, het bevat Cl^- :

a. intermicellair, bijna uitsluitend als HCl , b. als tegenion, c. „ingesloten”, in ieder geval electrochemisch onwerkzaam. Van een sol, bevattende 135 mmol Fe_2O_3 p. L was de P_H 4,2, de Cl^- -conc. in het ultrafiltraat: $0,64 \cdot 10^{-4}$, het totale titreerbare Cl^- : $1,57 \cdot 10^{-4}$. De hoeveelheid tegenionen bedraagt dus: $0,93 \cdot 10^{-4}$. Ingesloten bleek er ca. $7 \cdot 10^{-4}$ Cl^- , dus $\frac{4}{5}$ van al het aanwezige Cl^- .

Aannemend, dat het peptiserend electrolyt FeOCl is, wat enige waarschijnlijkheid heeft, stelt Jonker dit sol voor door:



Eigen onderzoek aan het Fe_2O_3 -sol.

Wij begonnen ons onderzoek met enige voorproeven over de vlokking en over de ligging van het ladingsnulpunt. Op dit laatste komen wij uitvoerig terug bij de „omladingsverschijnselen”. We geven hier alleen het resultaat: dit Fe_2O_3 -sol wordt omgeladen bij een P_H tussen 8,0 en 8,5.

Wij merkten herhaaldelijk op, dat de extinctie van een pas verdund sol sterk achteruit liep, vooral wanneer een weinig zuur was toegevoegd. Door verwarming op een waterbad werd het proces aanzienlijk versneld. Na een dergelijke behandeling was de hoeveelheid titreerbaar zuur onveranderd; gezien de sterke hydrolyse van eventueel gevormd Fe^{+++} -ion, zou dit nog een rehydratatie kunnen betekenen. Daarvoor ontbrak overigens verdere steun. Tenslotte bleek het een echte concentratievermindering te zijn, die alleen veroorzaakt werd door de afzetting van de pos. micellen op de neg. glaswand. De invloed van het zuur is daarmede eenvoudig verklaard (meer positief!) en tevens is een remedie voor de kwaal gevonden, n.l. bewaren in reeds met Fe_2O_3 bedekt glaswerk.

Wij prepareerden enige kolven door een aangezuurd sol er enkele dagen in te laten staan. Na leegschenken en uitspoelen blijft de binnenwand egaal zachtrood opalescerend, en in dat glaswerk bewaarde solen handhaven hun extinctie volkomen. Giet men een sol, bevattende p.L 0,14 millimol Fe_2O_3 en 0,5 millimol HNO_3 , over in een schone kolf dan daalt de extinctie in weinige dagen van 0,235 tot b.v. 0,157!

Van de ijzeroxydsolen werd bepaald:

1. de conc. van het Fe_2O_3 , eenvoudig door indampen en wegen;
2. de deeltjesgrootte, als bij het AgJ -sol beschreven.

De bepaling van grootheden, die electrochemisch van belang zijn, stuit af op onze onvoldoende kennis van de bouwstenen van de dubbellaag; in plaats daarvan wilden wij ons oriënteren aangaande de ladingstoestand volgens de methoden, die door H. de Bryun

op het AgJ -sol zijn toegepast⁴⁾. Voor de interpretatie zouden we dan uitgaan van het eenvoudigste solmodel.

De Bruyn berekende in de eerste plaats uit de titratie-kromme van het geconc. AgJ -sol met NaJ en AgNO_3 de adsorptie van het potentiaalbepalende ion en kon de door andere onderzoekers gevonden wetmatigheid preciseren. Verder liet hij zien hoe het adsorptievermogen toeneemt bij verhoging van de electrolytconc., en hoe tenslotte met „overmaat” van de meest verschillende zouten hetzelfde adsorptievermogen wordt verkregen. De invloed van het zout wordt merkbaar aan de potentiaal van een AgJ -electrode (E_J) en de Bruyn leidde af, dat in een geconc. sol de E_J -verandering gelijk is aan de verandering van de z.g. ξ -potentiaal, d.i. de potentiaalsprong door het diffuse gedeelte van de tegenionensfeer. Met overmaat zout bevinden zich alle tegenionen in een „Stern”-laag, die het karakter heeft van een moleculaire condensator.

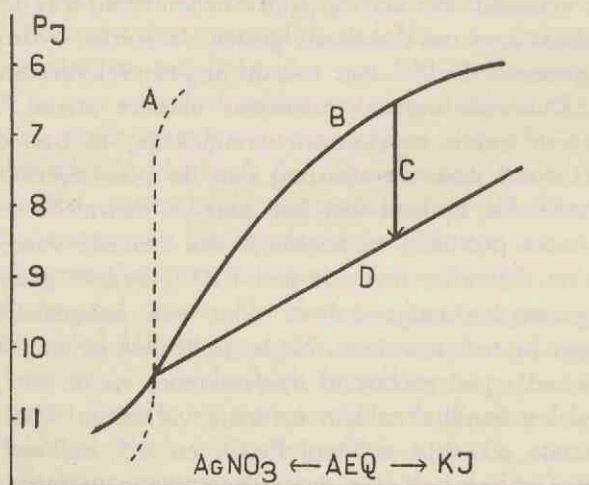


Fig. 6.

Adsorptieisothermen van een AgJ -sol (schematisch).

A titratiekromme van $\text{KJ} + \text{AgNO}_3$.

B „ „ „ een geconcentreerd AgJ -sol.

C effect van indifferent electrolyt (meting ξ -potentiaal).

D titratie in aanwezigheid van veel indifferent electrolyt.

Deze metingen werden eigenlijk verricht aan de suspensie, verkregen door het sol eerst bij het ladingsnulpunt te laten vlokken

en daarna weer op te laden. Bij het sol zelf heeft de solconc. een merkwaardige en moeilijk te interpreteren invloed.

Bij dergelijke titraties aan het AgJ-sol heeft men het voordeel als tegenelectrode de glaselectrode te kunnen gebruiken. Wanneer men zorgt dat de P_H voldoende constant is, door toevoeging van een kleine hoeveelheid zuur, meet men feitelijk alleen de verandering van de E_J . Bij het Fe_2O_3 -sol beschouwen we de P_H als potentiaal-bepalend, de glaselectrode is dus hier de variabele en we moeten omzien naar een handige „electrolytvrije” tegenelectrode. We hebben getracht daarvoor de AgJ-electrode te gebruiken, in de hoop dat we met een weinig KJ de P_J voldoende zouden kunnen fixeren. Bevredigd heeft dit ons niet; er treedt een merkbare verschuiving op van de P_J in de buurt van het ladingsnulpunt (tegenionen-omwisseling?). Daarom hebben wij als controle tijdens de titratie nu en dan met behulp van een agarbrug direct de P_H (en de P_J) gemeten tegen de verz. KCl-calomelelectrode. Ook hebben wij wel hele titraties uitgevoerd met deze brug, die gevormd werd door een glazen buisje, gevuld met de reeds eerder genoemde rode tussen-vloeistof + 3% agar. De uiteinden waren sterk vernauwd om de diffusie van electrolyt gering te maken. Inderdaad veranderde de P_H van het sol in de titratiecel zeer langzaam, wanneer alleen snel geroerd werd.

Een tweede vraag was of ook bij Fe_2O_3 -sol een solconcentratie-effect op zou treden, dat even elegant te elimineren zou zijn als bij het AgJ-sol. De repectisatie nu geschiedt hier zeer snel en grondig. De kleur van het sol verandert bij het ladingsnulpunt van steenrood in donkerbruinrood, maar wordt terstond weer lichter, zodra men zich van dit punt af beweegt, in welke richting ook. Dóór het ladingsnulpunt gaande en terugtitrerende doorloopt men dezelfde titratiekromme. Het is ook practisch niet uitvoerbaar om het ongeladen gevlokte sol enige malen te decanteren; het bezinken vergt veel tijd en de P_H dient telkens weer op ca. 8,3 ingesteld te worden.

Wanneer het solconcentratie-effect, zoals de Bruyn⁴⁾ meent, aan de amicronen moet worden toegeschreven, is reden te veronderstellen, dat het effect hier afwezig is, zowel op grond van de bereiding, als op grond van de constante titratiekromme. De solconcentratie zelf hebben we nauwelijks gevarieerd, zodat we daarin geen aanwijzing bezitten.

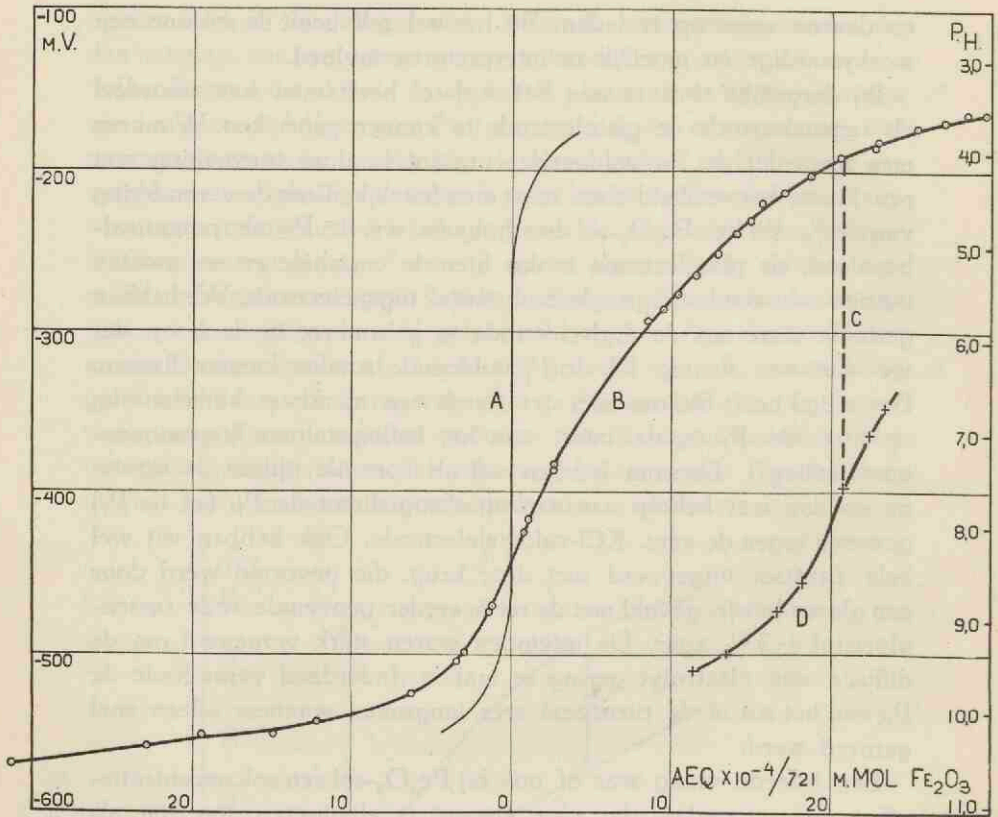


Fig. 7.

Titratie van een Fe_2O_3 -sol met $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$.

A titratiekromme van $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$.

B " " 7,21 mmol Fe_2O_3 in 30 cm^3 water.

C toevoeging van $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, daarna D titratie met HNO_3 en NaOH .

In fig. 7 geven we een der uitvoerigste titratiecurven, verkregen door 10 cm^3 Fe_2O_3 -sol A (721 mmol) + 20 cm^3 water + 3 cm^3 $\text{KJ}(10^{-4}\text{N})$ eerst op te laden met HNO_3 ($5,5 \cdot 10^{-3}\text{N}$) en daarna terug te titreren met NaOH (10^{-2}N) tot ongeveer P_H 10,5. Het ligt voor de hand deze figuur als een adsorptiefiguur te interpreteren, maar we zullen de bespreking nog even uitstellen.

Zeer nieuwsgierig waren we naar het effect van toegevoegde zouten. Zou dit voor overmaat van verschillende electrolyten even groot zijn? Bij een dergelijke proef gaan we bij voorkeur uit van

een electrolytarm sol; we zagen echter reeds, dat decanteren bij het ladingsnulpunt niet goed mogelijk is. Wanneer we het sol direct opladen met HNO_3 , blijft het electrolytgehalte toch laag, omdat het tevens een neutralisatiereactie is. We hebben nu telkens eenzelfde portie sol met HNO_3 gebracht op ongeveer P_H 4,0. In fig. 8 vindt

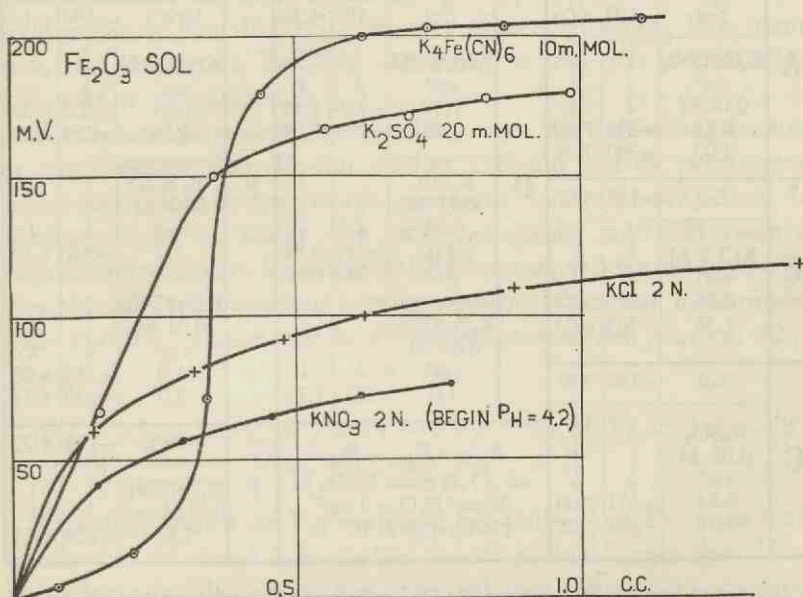


Fig. 8.

Toevoeging van verschillende zouten aan een mengsel van 10 cm^3 Fe_2O_3 -sol A ($721 \text{ mmol Fe}_2\text{O}_3$ p. L.) + 20 cm^3 water + 1 cm^3 HNO_3 ($5,5 \times 10^{-3} \text{ N}$). Begin $P_H = 4,0$.

men de P_H -verandering, teweegebracht door verschillende zouten, eenvoudig uitgezet tegen het aantal toegevoegde cm^3 van een in de fig. aangegeven conc. De brutoconc. in het sol heeft bij meerwaardige ionen toch geen betekenis.

Opvallend is: a. de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ lijn is van een afwijkend type; b. de lijnen eindigen niet op hetzelfde niveau. Dit zou betekenen dat met verschillende zouten een verschillende ξ -potentialaal wordt gevonden. Wij hebben ook nog enige proefjes gedaan, waarbij enkele zouten achtereenvolgens aan het sol werden toegevoegd.

Tabel III geeft van deze metingen een overzicht (A—D). Enige blanco-proeven (E—F) demonstreren de invloed van de zouten op

de electrodepotiaal in verdund HNO_3 . Alleen bij „ K_4 ” is het effect van betekenis.

TABEL III.

		E_{mV}	P_H			E_{mV}	P_H			E_{mV}	P_H	
		Sol	-192			4,06	Sol			-197	4,20	HNO_3
A	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ cm^3 0,01 M	↓	↓	D	KNO_3 1 M cm^3 1,22	↓	↓	E	KNO_3 1 M cm^3 0,81	↓	↓	
	0,78	-396	7,50		1,53	-269	5,45		1,54	-202	4,27	
	1,03	-393	7,46									
B	Sol	-187	3,97		K_2SO_4 0,02 M cm^3 1,0	↓	↓		K_2SO_4 0,02 M cm^3 2,0	↓	↓	
	KCl 2 M cm^3 0,88	↓	↓		1,0	-349	6,85		2,0	-207	4,37	
	1,38	-295	5,87		2,0	-358	6,90					
		-303	6,04									
C	Sol	-186	3,97		$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,01 M cm^3 1,0	↓	↓		$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,01 M cm^3 1,0	↓	↓	
	K_2SO_4 0,02 M cm^3 0,84	↓	↓		1,0	402	7,75		2,0	-219	4,56	
	0,98	-363	7,06									
		-366	7,08									
				$E_{mV} = E_{\text{glas}} - E_{\text{cal}}$ sol = 7,21 mmol Fe_2O_3 in 30 cm^3 $\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ cm}^3$ HNO_3 ($5,5 \times 10^{-3}$)				F				
								HNO_3	-196	4,05		
								$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,01 M cm^3 1,07	↓	↓	-229	4,63

Verandering van de P_H van een Fe_2O_3 -sol door toevoeging van electrolyten.

Willen we de resultaten in globale cijfers uitdrukken, dan vinden we voor $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 170 mV verschuiving

K_2SO_4	170	„	„
KNO_3	70	„	„
KCl	110	„	„

Tenslotte zijn nog te vermelden enige experimenten, waarbij na toevoeging van het neutrale zout getitreerd werd met HNO_3 en NaOH . In fig. 7 is aangegeven de P_H -verhoging met $\text{Fe}(\text{CN})_6$ (lijn C) en een stuk titratiekromme (D), dat daaraan aansluitend verkregen is. Dit is alles behalve een rechte, die naar het ladingsnulpunt koerst! Ook titraties na toevoeging van K_2SO_4 gaven iets dergelijks te zien.

Gezien het voorlopig karakter van onze metingen willen we niet

al te uitvoerig op een verklaring ingaan, maar alleen aangeven in welke richting deze o.i. gezocht moet worden.

Laten we om te beginnen zoveel mogelijk vasthouden aan de gedachte, dat voor het Fe_2O_3 het O^{--} -ion (d.w.z. in de praktijk het OH^- en H^+ -ion) en het Fe^{+++} -ion potentiaalbepalend zijn. De activiteiten van deze ionen zijn gekoppeld door het oplosbaarheidsproduct van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en het waterevenwicht. We nemen aan, dat voldoende $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aanwezig is om de intermicellaire vloeistof te verzadigen.

De meest primitieve voorstelling van de dubbellaagstructuur is die, waarbij het Fe-ion of het OH-ion zelf de peptiserende ionen zijn. Het Fe-ion wordt preferent vastgehouden door het deeltje, zodat in water een pos. bedekking met OH-ionen als tegenionen resulteert. Wordt meer OH-ion aangeboden (bij hogere P_H), dan kan een ladingsnulpunt bereikt worden. Voor het ionenproduct van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vinden we in de literatuur waarden van ca. 10^{-33} . Nu geldt:

$$P_{\text{Fe}} + 3 P_{\text{OH}} = P_{\text{Fe}} + 3 \times 14 - 3 P_H = 38 \text{ of } P_{\text{Fe}} = 3 P_H - 4$$

Voor $P_H = 8,3$ $P_{\text{Fe}} = 20,9$.

Met zuur wordt de P_{Fe} verlaagd, het aanbod van Fe-ionen wordt groter en de wand (het deeltje) wordt positief opgeladen. Voegt men dan neutrale zouten toe, dan zal een bijregeling optreden, die in een verdund sol tot een verhoging van de wandlading voert, terwijl in een geconcentreerd sol feitelijk alleen de a_{Fe} gewijzigd wordt.

We hebben nu volkomen naar analogie van het AgJ-sol geredeneerd (de Bruyn); alleen wordt het Fe-ion steeds indirect gedoseerd, daar een verdunde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oplg. door hydrolyse een onzuiver beeld zou geven. Maar deze hydrolyse van het Fe-ion maakt onze voorstelling zeer onwaarschijnlijk, in dien zin, dat wel steeds een zeer geringe hoeveelheid Fe-ion aanwezig zal zijn (potentiaalbepalend!) zonder evenwel de ladingstoestand te bepalen.

Daarom nemen we nu aan, dat aan het deeltje het FeO^+ -ion (een gedehydrateerd hydrolyseproduct!) gehecht is, met als tegenion, gezien het Cl-gehalte van het sol (H. Jonker), het Cl-ion. Verder denken we ons het volgende evenwicht:



Vergaande dialyse verschuift het evenwicht geheel naar rechts: het sol wordt ontladen en vlokt uit. Een behandeling met HCl herstelt de geïoniseerde groepen weer: peptisatie. Hogere temperatuur werkt ook de omruiling van Cl^- tegen OH^- in de hand; zo is het te begrijpen, dat een tweede autoclaafbehandeling na dialyse de hoeveelheid compenserend Cl vermindert (Jonker).

Dit alles wettigt de veronderstelling, dat zich op het oppervlak naast het genoemde FeOCl (geheel of gedeeltelijk geïoniseerd) nog een grote hoeveelheid ongedissocieerd FeO.OH bevindt. Voegen we nu HNO_3 toe, dan wordt voor een klein deel Cl uitgewisseld tegen NO_3 ; of het FeONO_3 beter of slechter geïoniseerd is dan het FeOCl weten we niet. In hoofdzaak echter worden OH-groepen afgerukt en gesubstitueerd door NO_3 -groepen. Dit kan, maar hoeft niet een overeenkomstige vergroting van de lading tengevolge te hebben. De titratiecurve van ons sol met HNO_3 duidt dus aan in welke mate OH-ionen worden weggenomen, een directe maatstaf voor de wandlading vinden we er niet in.

Toegevoegde electrolyten kunnen nu nog iets anders doen dan comprimeren van de tegenionensfeer: zij zijn in staat de OH-groepen om te ruilen tegen anionen, hetwelk zich eveneens manifesteert als een verhoging van de P_H van het systeem. Is deze uitwisseling met veel zout ver doorgevoerd, dan vindt daarna toegevoegd HNO_3 weinig gelegenheid meer om OH-groepen af te rukken; het gevolg is een snelle daling van de P_H (lijn D in fig. 7!).

De invloed van een zout is dus een superpositie van twee effecten: de bijregeling, die hier steeds in verhoogde dissociatie bestaat, en het vrijmaken van OH-ionen door omwisseling. Dit kan de onderlinge verschillen verklaren; daarbij houde men in het oog, dat de gedissocieerde tegenionen (Cl , NO_3) eveneens in aanmerking komen voor uitwisseling, vooral wanneer de toegevoegde anionen meerwaardig zijn. Onze hypothese vindt steun in het volgende. Wanneer we van een sol tegelijk de P_H en de P_J controleerden, constateerden we, dat terwijl een weinig KJ de P_H van het schone sol deed stijgen, tevens de J^- -concentratie aanzienlijk lager bleek te zijn dan de berekende. Dit wijst op uitwisseling van OH tegen J!

Nog een enkel woord over het ladingsnulpunt, dat met NaOH bereikt wordt. In verband met het bovenstaande zien we het mechanisme hiervan primair als een omruiling: $\text{Cl}^- \rightarrow \text{-OH}$ (niet geïoniseerd)

evenals bij de langdurige dialyse. Waar komt nu voorbij het ladingsnulpunt de negatieve lading vandaan? Het $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ is enigszins amphoteer, zodat we het eenvoudigst vorming van $\text{FeO} \cdot \text{O}^-$ -groepen kunnen aannemen. Laat deze gering zijn, een feit is ook, dat het met NaOH omgeladen sol nooit dezelfde stabiliteit vertoont als het positieve sol. Wij komen hierop nog terug in het hoofdstuk „Omladingsverschijnselen”.

HOOFDSTUK III.

EXTINCTIEMETINGEN. DE VLOKSTRUKTUUR.

Algemene beschouwingen.

In de inleiding hebben wij betoogd, dat de visuele beoordeling van de troebeling na een bepaalde tijd als maatstaf voor de coagulerende werking van een reeks electrolytconcentraties veel te wensen overlaat en dat wij daarom als objectieve en gevoelige methode de meting van de extinctie hebben gekozen. Deze heeft het voordeel, dat de invloed van elke electrolytconcentratie gedurende een zeker tijdsverloop kan worden vastgelegd. Wij leggen er direct de nadruk op, dat wij niet de kinetiek van de uitvlokking door middel van extinctiemetingen wilden bestuderen. Het succes van een dergelijk onderzoek hangt bijna geheel af van de vraag of — voor een zeker sol met gegeven concentratie en dispersiteit — een bepaalde extinctie met een bepaalde vlokkingstoestand correspondeert, m.a.w.: doorloopt het coagulatieproces steeds dezelfde fasen, alleen met wisselende snelheid al naar de omstandigheden? En als dit zo is, dan is er nog secundair het probleem of elke bepaalde extinctie te interpreteren is, dus of een analyse van de vlokkingstoestand mogelijk is. Het is duidelijk, dat ook voor ons meer bescheiden doel — het vergelijken van verschillende zouten, elk weer in verschillende concentratie, in hun vlokkende werking — een inzicht in deze vraagstukken van het grootste belang is.

De extinctie kunnen we ons denken als de som van de absorptie in de massa van de deeltjes (consumptieve absorptie) en de aan de deeltjes plaats hebbende verstrooiing (conservatieve absorptie). Beide hebben hun wetmatigheden en het is gelukt om uit de optische eigenschappen van het materiaal der disperse phase theoretisch het absorptieve gedrag van het systeem af te leiden (theorie van Mie). Voor een uitvoerige studie verwijzen wij naar de disser-

tatie van Gribnau⁴⁶⁾. Voor ons doel willen we alleen het volgende naar voren brengen. Bij de edelmetalsolen (Au) vinden we overwegend absorptie in de massa, bij de witte niet-metaalsolen (mastix)

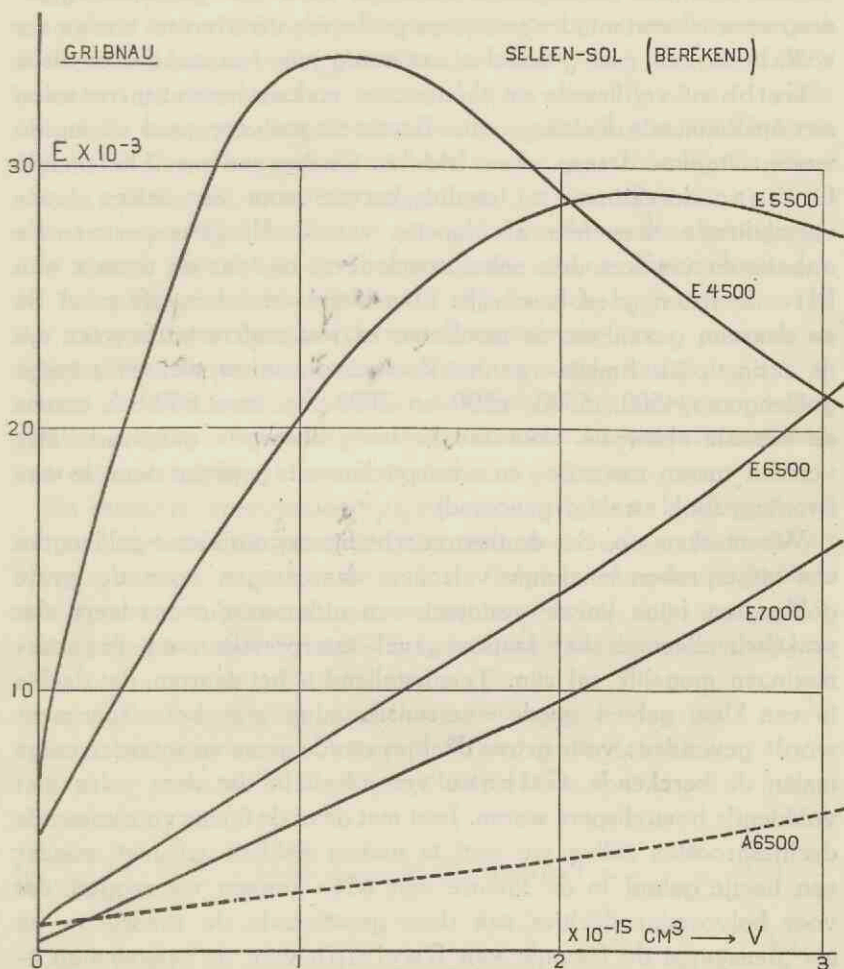


Fig. 9.

Extinctie van Seleensolen met verschillende deeltjesgrootte voor enkele golflengten.
Berekend door Gribnau.

bijna uitsluitend verstrooiing; tussen deze groepen in staan de „gekleurde verstrooiers” (Se). Maar ook voor dit rode seleen laat
F. B. Gribnau Diss Utrecht 1935

„ H. Krug & L. S. Ornstein
Kolloid Z. 75 262 1936

„ Kolloid Z. 77 209 (1936)
82 11 (1938)

„

„

Gribnau zien, hoe de extinctie voor het grootste deel op rekening van de verstrooiing komt, vooral in het gebied van de grote golflengten en voor grote deeltjes. Van het lichtgroengele zilverjodide en het steenrode hydrophobe ijzeroxyd kunnen we een analoog gedrag verwachten; minder eenzijdige gekleurde verstrooiers vinden we wellicht in een grof goudsol of een matig gehydrateerd ijzeroxydsol.

Gribnau verifieerde de theorie aan reeksen homodisperse solen met opklimmende deeltjesgrootte. Berekeningen voor goud en mastix waren uitgevoerd resp. door Mie en Caspersen, zelf berekende Gribnau de extinctie en stralingskurven voor het seleen (voor verschillende diameters als functie van λ). Uit de experimentele uitkomsten aan deze drie solen concludeert hij, dat de theorie van Mie de feiten goed beschrijft. Ons interesseert het meest het Se en daarvan geven we de resultaten in wat andere vorm weer, n.l. de extinctie als functie van het deeltjesvolume en wel voor enige golflengten (4500, 5500, 6500 en 7000 Å), voor 6500 Å tevens de massale absorptie, voortaan kortweg absorptie genoemd. Het verschil tussen extinctie- en absorptiecurve is gegeven door de verstrooiing (ook straling genoemd).

We merken op, dat de theoretische lijnen voor kleine golflengten een uitgesproken maximum vertonen, daarentegen voor de grote golflengten bijna lineair verlopen, een uitkomst die ons leert, dat praktisch alleen in het laatste geval interpretatie van extinctiemetingen mogelijk zal zijn. Teleurstellend is het daarom, dat slechts in een klein gebied goede overeenstemming met het experiment wordt gevonden; voor grove deeltjes zijn de gemeten waarden enige malen de berekende. Gribnau veronderstelt, dat deze solen niet voldoende homodispers waren. Juist met de in de figuur voorkomende deeltjesgrootten zullen we veel te maken hebben en niet zonder een beetje geloof in de theorie van Mie kunnen we zeggen, dat voor bolvormige deeltjes van deze grootteorde de theorie — en als grensgeval de formule van Rayleigh voor de verstrooiing — van toepassing is. Immers volgens laatstgenoemde formule mag men de straling evenredig stellen met nv^2 — waarin n het aantal deeltjes met volume v is —, dus voor een reeks homodisperse solen van gelijke volumeconcentratie φ ($= nv$) ook evenredig met v .

Bedenken we, dat uit ieder homodispers systeem bij vlokking een heterodispers ontstaat, waarvan we de distributie van deeltjes-

grootten voor verdere berekening moeten kennen, dan voelen we hier de noodzakelijkheid ons een beeld van het coagulatieproces te vormen.

Als grondslag van onze beschouwingen nemen we een theorie aangaande het vlokingsmechanisme, die in zijn einduitkomsten een goede overeenkomst met de waargenomen feiten oplevert. We bedoelen de theorie van v. Smoluchowski⁴⁷⁾, die de snelle coagulatie van monodisperse systemen goed beschrijft⁴⁸⁾. We leren daaruit, hoe na een zekere tijd het totale aantal deeltjes is afgenomen en hoe dit aantal is opgebouwd uit aantallen één-, twee-, drie- tot n -voudige deeltjes. Nu is een tweede — niet geringe — stap aan te geven hoe deze verschillende soorten deeltjes bijdragen tot de extinctie van het vlokkende systeem; de beginextinctie van het sol geeft ons de extinctie van de oorspronkelijke — primaire — deeltjes. Het eenvoudigst, maar allerminst waarschijnlijk, is aan te nemen dat verklevende deeltjes „versmelten” tot een groter deeltje gelijkvormig aan het primaire. Later kunnen we nog discussiëren hoe een werkelijke vlok zich optisch zal gedragen.

De relatieve verstrooiing van een gedeeltelijk snel gecoaguleerd sol, dat aanvankelijk n_0 even grote primaire deeltjes (volume v_1) bevatte, kunnen we voor grote λ als volgt berekenen. Er hebben zich aggregaten gevormd met volumina $v_2 = 2v_1$, $v_3 = 3v_1$, enz. De verstrooiing is evenredig met $\sum n v^2$, waarvoor we kunnen schrijven:

$$\begin{aligned} \sum n v^2 &= n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + n_3 v_3^2 + n_4 v_4^2 + \dots \\ &= n_1 v_1^2 + 4 n_2 v_1^2 + 9 n_3 v_1^2 + 16 n_4 v_1^2 + \dots \\ &= v_1^2 (n_1 + 4 n_2 + 9 n_3 + 16 n_4 + \dots) \end{aligned}$$

Nu is $\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_3}{n_2} = \frac{n_{k+1}}{n_k} = \frac{t}{T+t} = C_t$, waarin $T = \frac{1}{4 \pi \rho D n_0} = \frac{1}{a n_0}$

en „specifieke coagulatietijd” genoemd wordt, terwijl $n_1 = n_0 \frac{T^2}{(T+t)^2}$;

t is het tijdsverloop sinds het begin der vlokking, ρ en D zijn resp. de attractiesfeer en de diffusieconstante van het primaire deeltje. Dus kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} \Sigma n v^2 &= v_1^2 (n_1 + 4 n_1 C_t + 9 n_1 C_t^2 + 16 n_1 C_t^3 + \dots) \\ &= n_1 v_1^2 \frac{1 + C_t}{(1 - C_t)^3} = n_0 v_1^2 \frac{T + 2t}{T} = n_0 v_1^2 \left(1 + \frac{2t}{T}\right) \\ &= n_0 v_1^2 \left(1 + 2 a n_0 t\right) \end{aligned}$$

Stellen we de oorspronkelijke straling voor door $K n_0 v_1^2$, dan is die op de tijd t : $K n_0 v_1^2 (1 + 2 a n_0 t)$, de relatieve verhoging is dus $2 a n_0 t$, d.w.z. evenredig met t zolang met voldoende benadering de wet van Rayleigh geldt.

We hebben hier nu alleen de verstrooiing in rekening gebracht, maar een blik op fig. 9 doet zien, dat ook de extinctie vrijwel evenredig met het volume van één deeltje toeneemt, dus is voor te stellen door $a + b v$ of $a + \frac{b}{\gamma} n v^2 = a + K' n v^2$. In ons polydispers systeem wordt dit $\Sigma(a + K' n v^2)$ en het eindresultaat is weer dezelfde afhankelijkheid van de tijd, zij het met een iets andere factor.

Ook het gemiddelde volume

$$\bar{v} = \frac{n_0 v_1}{\Sigma n} = \frac{n_0 v_1 (T + t)}{n_0 T} = v_1 \left(1 + \frac{t}{T}\right) = v_1 (1 + a n_0 t)$$

groeit blijkbaar evenredig met de tijd, maar het is niet correct om te zeggen, dat de extinctie nu ook evenredig met \bar{v} toeneemt. Het feit, dat in een homodispers sol het Tyndall-licht binnen zekere grenzen een maat is voor de deeltjesgrootte, heeft dikwijls onderzoekers verleid dit zonder meer ook voor het vlokkende systeem aan te nemen^{49, 54}).

Een goed inzicht in de samengesteldheid van deze extincties krijgen we, door b.v. eenvoudigheidshalve weer alleen voor de straling uit te rekenen, hoeveel elke deeltjessoort daartoe bijdraagt; tegelijk krijgen we een indruk in hoeverre de grootste, in zeer gering aantal aanwezige, maar sterk verstrooiende aggregaten verwaarloosd mogen worden. In tabel IV zijn voor drie tijdstippen ($T/2$, T en $2T$) aangegeven welk percentage van het totale deeltjesaantal en welk percentage van de totale straling de enkelvoudige,

de tweevoudige, enz. tot tienvoudige deeltjes voor hun rekening nemen. In fig. 10 zijn de stralingspercentages uitgezet, maar nu betrokken op de straling in het oorspronkelijke sol.

TABEL IV.

n_k	$t = T/2$		$t = T$		$t = 2T$	
	0/0 aant.	0/0 straling	0/0 aant.	0/0 straling	0/0 aant.	0/0 straling
n_1	66,7	22,2	50,0	8,3	33,3	2,2
n_2	22,2	29,6	25,0	16,7	22,2	5,9
n_3	7,4	22,2	12,5	18,7	14,8	8,9
n_4	2,5	13,1	6,3	16,7	9,9	10,5
n_5	0,8	6,8	3,1	13,0	6,6	11,0
n_6	0,3	3,3	1,6	9,4	4,4	10,5
n_7	0,1	1,5	0,8	6,4	2,9	9,6
n_8	—	0,6	0,4	4,2	2,0	8,3
n_9	—	0,3	0,2	2,6	1,3	7,0
n_{10}	—	0,1	0,1	1,6	0,9	5,8
Totaal	100,0	99,7	100,0	97,6	98,3	79,7

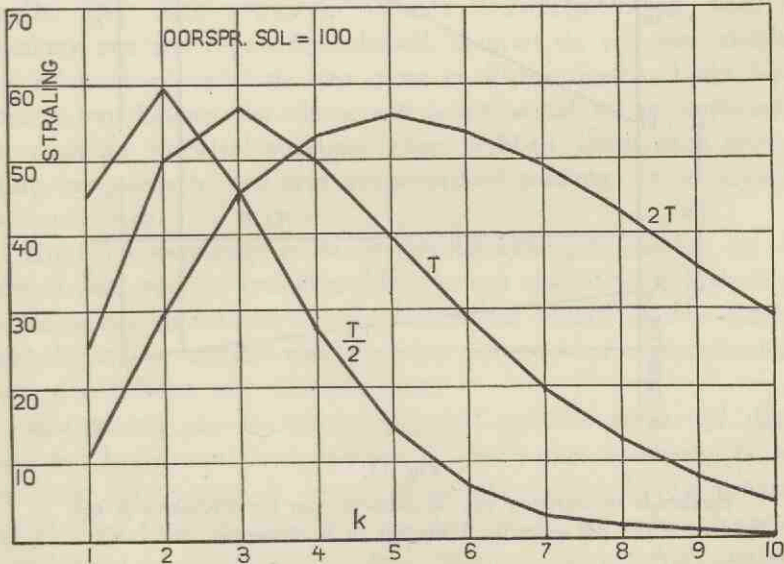


Fig. 10.

Straling van verschillende aggregaten in het uitvlokkende systeem, uitgedrukt in percenten van de straling van het oorspronkelijke sol. Elk aggregaat als massieve bol gedacht.

Voor $k=10$ is de straal van een deeltje (steeds versmolten gedacht!) nog maar ruim twee maal die van het primaire deeltje ($\sqrt[3]{10} = 2,16$); was deze laatste $\sim 50 \text{ m}\mu$ dan zijn we op de tijd $t=T$ nog behoorlijk in het geldigheidsgebied van de formule van Rayleigh. Te vermoeden is, dat in de $2,4\%$ „rest“-straling van nóg grotere deeltjes een zeer geringe afwijking op kan treden; dit betekent, dat er tot tijd $t=T$, waarop de straling van het sol verdrievoudigd moet zijn, een praktisch lineaire stijging met de tijd moet plaats hebben. Voor de extinctie evenzo, alleen is de factor op tijd T door de absorptie wat kleiner dan 3. Fig. 11 geeft een indruk van de mogelijkheden; zelfs als we met het onwaarschijnlijke geval rekenen, dat de absorptie (A) constant is en evengroot als de beginstraling (I_0), dan is de extinctie op $t=T$ gelijk aan $2E_0$.

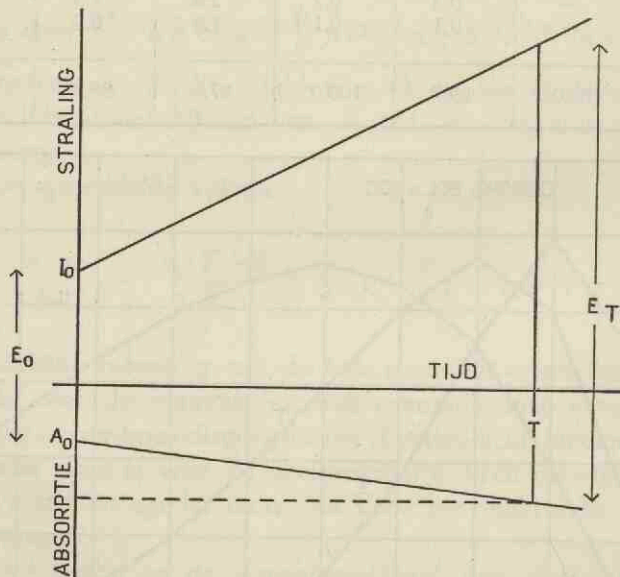


Fig. 11.

Berekende verandering van de extinctie van het uitvlokkende sol.

E extinctie, I straling en A absorptie.

Hoe is het nu, wanneer ons sol al van de aanvang af polydispers is? We zouden, om hier een idee van te krijgen, een gedeeltelijk gecoaguleerd monodispers sol, dat dus een bekende polydispersiteit

bezit, als uitgangssol kunnen beschouwen en dit in zijn gedrag kunnen vergelijken met een homodispers sol van hetzelfde deeltjesaantal. B.v. op het ogenblik ($t = T$), dat een sol $n_0/2$ deeltjes bezit, leiden we de snelle uitvlokkingscurve van een tot op de halve concentratie verdunde hoeveelheid van het oorspronkelijke sol. De eerder gebruikte eenvoudige vergelijkingen van v. Smoluchowski laten ons hier in de steek, daar zij niet het geringste onderscheid zouden voorspellen in het verloop van beide vlokkingen. De reden hiervan is, dat voor de berekening van de aantallen meervoudige deeltjes vereenvoudigingen zijn ingevoerd, maar gaat men, zoals Müller⁵⁰⁾ deed, bewust uit van een systeem met onderling zeer verschillende deeltjes, dan is het mogelijk — overigens geheel in de gedachtegang van v. Smoluchowski blijvend — een verklaring te geven van het uit het experiment bekende Wiegner-effect⁵¹⁾, d.i. het verschijnsel, dat kleine deeltjes bij aanwezigheid van grote deeltjes zeer snel op deze laatste uitvlokken, terwijl de grote deeltjes schijnbaar ongestoord volgens het gewone schema coaguleren. De botsingskans ($R + r$) is groter dan $(r + r)$ of $(R + R)$. Een zeer uitvoerige studie over deze processen leverde Tuorila⁵²⁾, die voor de praktijk een stel regels formuleerde, waaruit de rol van absolute en relatieve concentratie van grote en kleine deeltjes blijkt. Voor ons is van belang, dat alleen een groot aantal en in verhouding zeer grove deeltjes merkbaar effect hebben, zodat onze uitvlokkingscurve hoogstens in een zeer vergevorderd stadium dit verschijnsel kan vertonen.

Uit het voorgaande is nu de gevolgtrekking te maken, dat het eerste deel van de extinctie-tijdcurve van een snel uitvlokkend sol recht zal zijn, onder voorwaarde dat het sol homo- of niet extreem polydispers is en dat elke vlok het verstrooiend vermogen heeft van een bolletje met dezelfde massa.

Een gevolg van de heterodispersiteit van het sol is wèl, dat er aan het begin van de coagulatie al een fractie aanwezig is van deeltjes, voor welke de verstrooiingswet van Rayleigh niet meer geldt. Een extreem geval hiervan ontmoetten wij in het op pag. 26 beschreven sol, dat bereid was door ontleding van het AgJ_2 -complex. Dit sol had verdund tot een concentratie van 0,4 mmol p. L een extinctie 1,18. Deze waarde bleef vrijwel onveranderd tijdens de uitvlokkingscurve met KNO_3 (180 en 360 mmol p. L)! Naar het doorvallend

licht beoordeeld werd het sol iets lichter en blauwer. In dergelijke gevallen laat de extinctometrie ons in de steek!

Over de invloed van roeren en van de temperatuur en van de werkelijke vorm van de aggregaten kunnen we beter aan de hand van de experimentele kurven spreken; evenzo over de langzame coagulatie.

Natuurlijk is het onbevredigend, dat al deze beschouwingen sterk vereenvoudigd zijn en daardoor alleen zullen gelden voor een speciaal geval; daartegenover staat, dat we toch mogen verwachten, dat er bij onze metingen enkele gevallen dit bijzondere geval zeer dicht zullen benaderen, al is het alleen voor het eerste gedeelte van het vlokingsproces.

Nu we ons tot het experiment wenden, moeten we eerst enige begrippen, die in de literatuur door elkaar gebruikt voorkomen, nader definiëren. In het voorgaande hebben we, niet zonder reden, steeds van extinctie gesproken; we kunnen evenwel de lichtverzwakking, die een absorberende vloeistof in een bepaalde laagdikte vertoont, op verschillende manieren uitdrukken. Heeft de onverzwakte lichtbundel een energie I_0 en na het doorlopen van de absorberende laag een energie I , dan geldt algemeen voor een laagdikte d en een concentratie c de wet van Lambert-Beer: $I = I_0 e^{-kcd}$, waarin we k de extinctiecoëfficiënt noemen. Gribnau⁴⁶⁾ toonde aan, dat binnen zekere grenzen deze wet voor heterogene systemen met hoge dispersiteitsgraad eveneens geldigheid bezit. Voor een studie van de vlokking is dit van minder belang; daar gaat het om het gedrag van een cuvetvulling, dus bij constante c en d en registreren we alleen de verandering in de k .

We definiëren nu $\ln \frac{I_0}{I} = kcd$ als de *extinctie* E (voor verschillende extinctie-definities zie Weigert⁵³⁾).

$$\text{De relatieve lichtabsorptie } A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - e^{-kcd}$$

$$\text{De relatieve doorlating } D = \frac{I}{I_0} = e^{-kcd}$$

$$\text{Tevens blijkt } E = -\ln D = -\ln(1-A) = -2,303 \log(1-A).$$

Methodiek.

Voor we nu de uitkomsten weergeven en bespreken, volge eerst een beschrijving van de gebruikte apparatuur.

Tot onze beschikking stond een extinctometer voor wit licht van de firma v/h P. J. Kipp & Zonen, Delft, een symmetrisch gebouwd nulpuntsinstrument, waarvan men het schema in fig. 12 vindt. Het korte rechte gloeidraadje van een 4-Volts lampje L wordt zowel links als rechts door een lenzensysteem op een thermo- zuil (resp. T_1 en T_2) afgebeeld. Daar het lamphuis als cylinder met draaibare buitenmantel is uitgevoerd, kan men met één hand- greep beide lichtbundels gelijktijdig afschermen of vrijgeven. In de

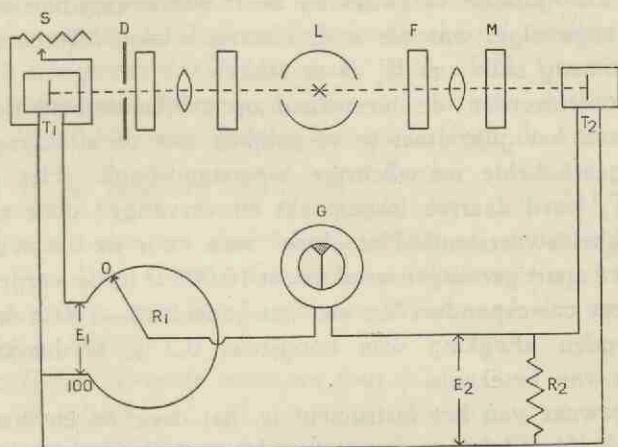


Fig. 12.

Schema van de extinctometer.

L lichtbron, F vloeistoffilter, M meetcuvet, D diaphragma, T_1 en T_2 thermo- zuilen, R_1 potentiometer, R_2 vaste weerstand, S shunt, G galvanometer.

stralengang kunnen vóór en achter de lenzen cuvetten geplaatst worden. F stelt voor een vloeistoffilter, M de meetcuvet, waarin het coagulatieproces verloopt; links plaatsten wij ook een filter en aanvankelijk een cuvet met water, later in plaats daarvan een irisdiaphragma D. De thermostroom van de thermo- zuil T_1 veroorzaakt aan de van glijcontact en schaalverdeling voorziene weers- standsdraad R_1 een bepaald potentiaalverval, evenzo die van T_2 aan de vaste weerstand R_2 . Beide spanningen zijn, als in de fig. zichtbaar, tegen elkaar geschakeld via een galvanometer (type MR. Kipp); bovendien bevindt zich aan T_1 nog de gedeeltelijk regelbare shunt S.

De nulstand van het apparaat wordt vooraf ingesteld door in

de meetcuvet M schoon water te brengen, het glijcontact van R_1 op 0 te plaatsen, de lichtbundels vrij te geven en nu de galvanometer weer op zijn nulpunt te brengen, eerst grof regelend met het irisdiaphragma, daarna nauwkeurig met de shunt S. Op dit ogenblik is de spanning tussen 0 en 100 van de schaalverdeling (E_0) evengroot als die aan de uiteinden van R_2 (E_2). Het afschermen van de lamp geeft een contrôle op het galvanometernulpunt. Nu kunnen we de vloeistof in M vervangen door het te onderzoeken systeem. De optische verzwakking heeft een evenredige verlaging van E_2 tengevolge, wat we weer electricisch compenseren door een overeenkomstig stuk van E_1 af te takken.

Wij controleerden de meetdraad op gelijkmatigheid door vele standen van het glijcontact te vergelijken met de aftakking op een parallel geschakelde nauwkeurige weerstandsbank. (Het thermoelement T_1 werd daartoe losgemaakt en vervangen door een accu met veiligheidsweerstand. Het „loze” stuk voor de 0 van de meetdraad werd apart gecompenseerd, zodat 10.000 Ω in de vergelijkingsbank direct correspondeerden met het gedeelte 0—100 in de draad). De gevonden afwijking was hoogstens 0,2 %, is dus voor ons werk niet van betekenis.

Een bezwaar van het instrument is, dat door de cuvetten convergente lichtbundels lopen; dit kan bij grote variatie in brekingsindex een schijnbare lichtabsorptie veroorzaken door gewijzigde afbeelding van de gloeidraad op de thermozuilsoldeerplaatsen.

Wij controleerden het nulpunt met een reeks electrolytoplossingen tot onze meest geconcentreerde (0,6 N KNO_3) toe. Het effect bleek gelukkig te verwaarlozen, tenminste in de 10 mm-cuvet, waarmede de definitieve metingen gebeurden. Bovendien kan men zich altijd nog redden, door de instelling van de nulstand met de gebruikte zoutconc. uit te voeren.

Als tweede bezwaar is te noemen het feit, dat een thermozuil een traag orgaan is en in dit opzicht aanzienlijk achterstaat bij een vacuumthermoëlement en vooral bij een photoelectrische cel. Wanneer het werkelijk om de kinetiek te doen is, kan men daarom beter een andere apparatuur kiezen. Wij hebben ons overtuigd, dat deze traagheid in de temperatuurinstelling van de thermozuil — de galvanometer reageert veel sneller, zoals een opzettelijke electriche verstoring bewijst — het karakter van onze kurven niet

beïnvloeden kan; hoogstens treedt voor kleine tijden een geringe verschuiving op.

Zij de relatieve lichtabsorptie 0,30, dan behoort de compensatie bij het punt 30 van de schaal bereikt te worden; het instrument geeft n.l. de absorptiepercentages (100 Å) direct aan en tevens op een tweede schaalverdeling de extinctie $E = \ln I_0/I = kcd$ wat een omrekening met de reeds eerder vermelde formule: $E = -2,303 \log (1 - A)$ uitspaart. In tegenstelling met de eerste is de laatste schaal natuurlijk niet lineair en loopt van $0 - \infty$. In het voorbeeld zouden we voor de extinctie vinden 0,357. Over de hele schaal is de instelfout constant ($= \Delta$) en hoogstens 0,002, uitgedrukt in A of D. De relatieve fout in de A neemt met toenemende A steeds af (van ∞ tot 0,002) en is voor $A = 0,10$ reeds gedaald tot 0,02. Voor de extinctie daarentegen is de relatieve fout $\left(= \Delta \frac{dE}{dD} \cdot \frac{1}{E} = \frac{\Delta}{D \ln D} \right)$ zowel aan het begin als aan het eind van de schaal ∞ ; immers $D \cdot \ln D$ is 0 voor $D = 1$ en $D = 0$. De kleinste relatieve fout vinden we in het maximum van $D \ln D$, nl. voor $\ln D = -1$, dus voor $E = 1$; hij bedraagt 0,5 %.

Voor $E = 0,20$ is de relatieve fout 1,2 %.

„ $E = 0,80$ „ „ „ „ 0,6 %.

Onze extinctiemetingen bewogen zich in hoofdzaak tussen deze twee waarden en men kan dus de fout daarvan in het algemeen op 1 % stellen.

Als lichtfilter deed een bijna verzadigde Ponceau-rood-oplossing dienst; deze laat een golflengtegebied van ca. 5900 tot 6500 Å door. Bovendien lieten we de lamp met behulp van regelweerstand op lagere spanning (3 Volt van een accubatterij) branden, waardoor het maximum in de emissie naar grotere golflengten verschuift en de lamp tevens gespaard wordt. Ondanks de symmetrische opstelling was de nulpuntsinstelling nog vrij gevoelig voor het lamp-voltage; een voortdurende controle was daarom nodig.

Wij gebruikten de bekende rechthoekige Leybold-cuvetten in verschillende afmetingen. De extinctie werd gewoonlijk gemeten na 1, 2, 3, 5 en 8 minuten; daartoe werd telkens een halve minuut tevoren het lamphuis opgedraaid. Aanvankelijk volgden wij de in de literatuur meest beschreven werkwijze door sol en electrolyt heen en weer schenkend in twee vlokglasjes te mengen, en direct daarna in de cuvet te brengen. Als $t = 0$ neemt men dan het

ogenblik van mengen. Speciaal bij de snelle uitvlokking bevredigde ons deze methode weinig en na enige proeven verkozen we de volgende methodiek.

In de cuvet — naast de lichtbundel — werd een kleine glazen spiraalroerder geplaatst; deze vormde het verlengde van een fietsas met naaf. Een klein ebonietschijfje met gummiringetje bovenaan maakte de directe aandrijving met het zijvlak van een synchronomotorrad mogelijk. Roerder en motor waren bevestigd aan een gladde statiefstaaf, die met behulp van enige klemmen en een katrol met tegenwicht gemakkelijk op en neer kon schuiven langs een vast statief. Het was met deze „glijbaan” mogelijk de roerder volkomen reproduceerbaar in de cuvet te plaatsen; het toerental was constant.

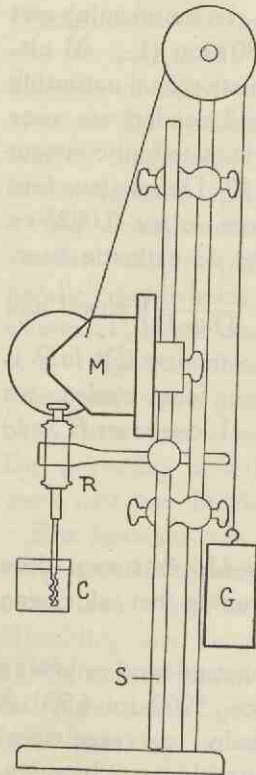


Fig. 13.

Roedersysteem voor de
extinctometer.

C meetcuvet, R roerder, be-
vestigd aan fietsnaaf. M syn-
chronomotor, S glijdend
statief, G tegenwicht.

Na de instelling van het nulpunt wordt eerst 8 cm³ sol in de cuvet gebracht en de roerder in werking gezet. Een normale pipet met 12 cm³ electrolytoplossing laten we nu leeglopen met de punt bovenaan tegen de cuvetbinnenwand; op het oogenblik dat de pipetverwijding juist leeg is drukken we de stopwatch af en houden de pipet nog 10 sec. in dezelfde stand.

Wij zien het voordeel van deze werkwijze in het volgende: het tijdstip $t = 0$ wordt zonder hulp van een tweede persoon op reproduceerbare wijze in een rustig en toch voldoende intensief mengproces vastgelegd, de vloeistofbeweging is gedurende het gehele coagulatieproces constant, sedimentatie wordt lange tijd belet.

Bij het begin van een serie metingen bezemden we de cuvet uit met een wattenprop gedrenkt in een ontvettingsmiddel, spoten hem onder de kraan krachtig uit en spoelden tenslotte enige malen met gedestilleerd water. Voor iedere

nieuwe vulling werd slechts uitgespoeld met water, de cuvet omgekeerd op filtreerpapier gezet en na enige minuten de grote druppels weggenomen met een rolletje hard filtreerpapier of een zeemleren lapje.

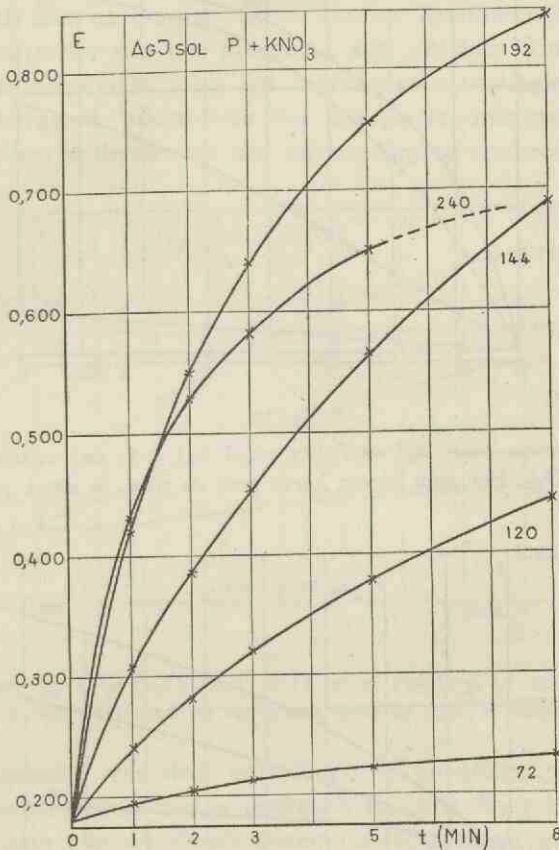


Fig. 14.

Extinctie-tijd-kurven voor AgJ-sol P (0,4 mmol AgJ p. L) met verschillende conc. KNO₃. De getallen bij de kurven geven het aantal millimolen KNO₃ p. L.

De coagulations werden uitgevoerd met zeer verdunde solen (conc. 0,1—0,5 mmol p. L); de extinctie (E_0) ligt dan bij 0,200 in de 10 mm-cuvet. Belangrijk is, dat de electrophorese van deze solen ultramicroscopisch uitstekend waar te nemen is (vgl. Hoofdstuk IV). Het gebruik van de extinctometer geeft ons dus de

mogelijkheid coagulatie en electrophorese aan precies hetzelfde object te meten.

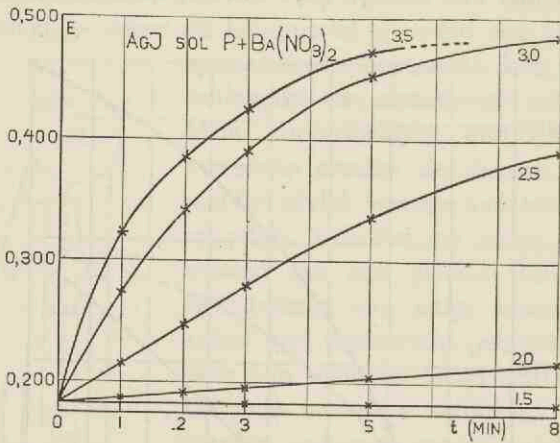


Fig. 15.

Extinctie-tijdcurven voor AgJ -sol P (0,4 mmol AgJ p. L) met verschillende conc. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Het getal bij een curve geeft de conc. in mmol. p. L.

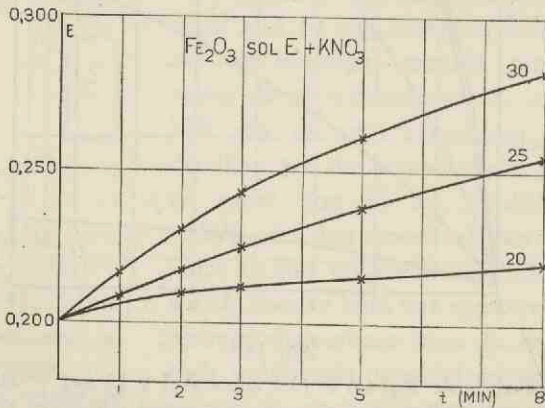


Fig. 16.

Extinctie-tijdcurven voor Fe_2O_3 -sol E_2 (0,14 mmol Fe_2O_3 p. L) met verschillende conc. KNO_3 . Het getal bij een curve geeft de conc. in millimol p. L.

Algemene waarnemingen.

Een stel typische $E-t$ lijnen vindt men in de figuren 14-17;

in het algemeen zijn het naar de tijd-as holle kurven, des te sterker gekromd naarmate de extinctie sneller toeneemt, dus bij hoge electrolytconcentraties. In sommige gevallen evenwel gaan de lijnen voor de hoogste concentraties weer minder ver omhoog ($\text{AgJ} + \text{KNO}_3$), ook niet na langere tijden. Na ca. 8 minuten is men voor zulke concentraties aan het maximum toe en hier kan ook het roeren maar nauwelijks meer het sedimenteren verhinderen. In die gevallen kan men alleen van het allereerste, niet gemeten stuk zeggen, dat het steiler is dan dat bij een lagere concentratie. Zien

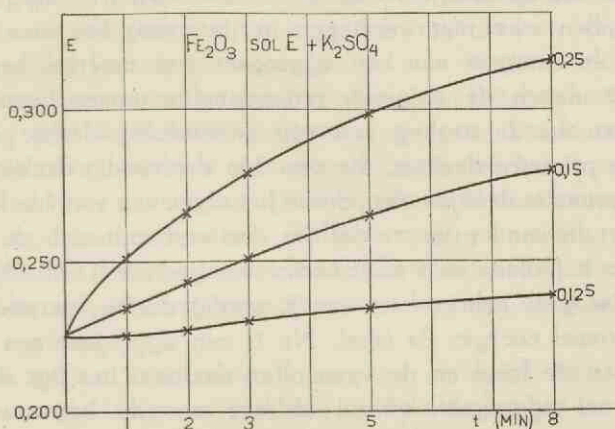


Fig. 17.

Extinctie-tijdcurven voor Fe_2O_3 -sol E (0,14 mmol Fe_2O_3 p. L) met verschillende conc. K_2SO_4 . Het getal bij een curve geeft de conc. in mmol p. L.

we een ogenblik van deze complicatie af en nemen we aan, dat vanaf een zekere conc. steeds praktisch dezelfde $E-t$ curve wordt gevonden, dan zijn we direct geneigd te zeggen: natuurlijk, in onze reeks zijn voorbij zeker punt alle coagulaties snel en zij moeten dus hetzelfde verloop vertoonen; daarvóór hebben we met langzame vlokkingen te doen.

Opvallend is het, dat we van het theoretische, lineaire verloop maar weinig te zien krijgen; we mogen niet aanvoeren, dat bij langzame coagulaties de extinctie soms vrijwel evenredig met de tijd toeneemt. We brengen nog even in herinnering, dat we voor $t = T$ een extinctie verwachtten, gelijk aan het twee- tot drie-voudige van de beginwaarde; de afwijking van de lineariteit zou

dan nog klein zijn, omdat het aantal grove deeltjes dan nog gering zou zijn. Een feit is evenwel, dat hier bij een drievoudige extinctie de deeltjes veelal met het ongewapend oog zichtbaar zijn! Op grond hiervan leert een ruwe berekening, dat T hoogstens enkele seconden kan bedragen. Dit betekent, dat de extinctie al vanaf het begin ver achter is gebleven bij de theoretische waarde! De vergroving is ondertussen al zo sterk geworden, dat een lineaire afhankelijkheid dan niet mogelijk meer is. Het is hier de plaats om een kwestie te bespreken die we nog steeds lieten rusten: de invloed van de deeltjesvorm, de bouw van het aggregaat.

We zullen ons niet verdiepen in de vraag hoe men de verstrooiing en extinctie van een aggregaat zou moeten berekenen, maar wij menen de volgende redenering te mogen laten gelden. Vergelijken we de straling van één tweevoudig deeltje met die van twee primaire deeltjes, die van één drievoudig deeltje met die van drie primaire deeltjes, enz., dus in het algemeen van één k -voudig deeltje met die van k primaire deeltjes, dan verhoudt zich de straling als k^2 : $k = k$. (Alles steeds weer versmolten gedacht!) Of: elk primair deeltje, dat gaat behoren tot een k -voudig deeltje, verstrooit dan k maal zoveel energie als eerst. Nu is een aggregaat een tussending tussen de losse en de versmolten deeltjes: het ligt dus voor de hand het aggregaat, vooral als we ons de bouw enigszins proberen voor te stellen, een veel geringer verstrooiend vermogen toe te kennen dan we eerst in onze theoretische beschouwingen hebben gedaan. Zoekt men hiervoor een mathematische uitdrukking analoog aan de wet van Rayleigh, die ons als stralingsfactor $n_k v^2_k = k^2 n_k v^2_1$ deed berekenen, terwijl voor hetzelfde aantal losse primaire deeltjes geldt: $kn_k v^2_1$, dan is men geneigd op rekening van de vlokstructuur aan de exponent van k een waarde tussen 1 en 2 te geven.

Hoofdzaak is evenwel, dat tijdens de coagulatie de extinctie veel minder snel zal toenemen, terwijl de vergroving ook hier een grens stelt aan elke wetmatigheid, waarmede de kromming van de lijnen verklaard is. De vormenrijkdom van de grovere vlokken is waarschijnlijk zeer groot; een theorie zou uit moeten gaan van een „gemiddeld” model. Alle vormen, die meer door aaneenrijging (parelsnoeren) dan door trosvorming ontstaan kunnen worden gedacht, zullen ook optisch als „losser” zijn te beschouwen.

Hoe dan ook de vlokking extinctometrisch wordt geregistreerd, er kan toch tussen de lijnen voor langzame en snelle vlokking een betrekking bestaan, die uit een vlokkingstheorie zou zijn af te leiden. Evenwel, men is het er niet over eens of we een goede theorie voor de langzame coagulatie bezitten. Von Smoluchowski heeft voor dit geval zijn formule voor de coagulatie op wat al te simpele wijze gewijzigd. Een verminderde aanhechtingsmogelijkheid zou namelijk de spec. coagulatietijd T door middel van een factor ϵ vergroten. Dit klopte in sommige gevallen wèl met het experiment, in andere beslist niet. Wij zijn van mening, dat apriori te verwachten is, dat het langzame proces langs andere wegen gaat dan het snelle. Immers er is een gebied van langzame vlokkingen, die helemaal niet in totale vlokking eindigen. Dit betekent, dat er gelijktijdig met de vlokking processen verlopen, die de eerst plotseling geschokte stabiliteit secundair wijzigen, en het is maar een kwestie van tijd, dus van coagulatiesnelheid, of deze processen een woordje mee kunnen spreken. Of men moet aannemen, dat hoe grover de vlok, des te groter de stabiliteit is; dit is niet erg waarschijnlijk is, ook al localiseert men de lading op discrete plekken van het oppervlak.

Aan de andere kant menen velen een autokatalytisch karakter speciaal van de langzame vlokking ontdekt te hebben en waarlijk niet met éénzelfde methodiek. Zo sterk als de laatste varieert, zo ook de door de auteurs gegeven verklaring. Tuorila ⁵²⁾ toonde met berekeningen en experimenten (tellingen) aan, dat orthokinetische vlokking een S-vormige coagulatiekurve kan opleveren. Van orthokinetische vlokking spreekt men in die gevallen, waar door vloeistofstroming (roeren) of sedimentatie de deeltjes andere kansen hebben elkaar te ontmoeten dan in het geval van een zuiver Brownse beweging (perikinetische coagulatie).

Desai ⁵⁴⁾ mat extinctie met de photocel en verklaarde de S-kurve door aan te nemen dat de stabiliteit tengevolge van langzame processen aan het deeltjesoppervlak geleidelijk verdwijnt.

Gann ⁵⁵⁾ vond viscosimetrisch aan Al_2O_3 -sol S-kurven; zo ergens dan heeft men hier neiging de oorzaak in de methodiek te zoeken. Zijn resultaten werden door Freundlich verklaard met het reeds genoemde Wiegner-effect: de grove vlokken zouden als coagulatiekiemen gaan werken. Overigens geldt deze beschouwing, evenals

de verklaring van Desai, evengoed voor de snelle als de langzame coagulatie; bij de eerste is het verschijnsel evenwel moeilijk te constateren, tenzij men met uiterst verdunde solen zou werken.

Wat vinden we nu van dit alles in onze extinctielijnen? We moeten niet vergeten, dat onze proeven niet onder theoretisch eenvoudige voorwaarden verlopen. Een belangrijk punt is het roeren, dat onze vlokking tot een orthokinetische zou kunnen maken en dus volgens Tuorila tot een autokatalytische. Van v. Smoluchowski⁴⁷⁾ verscheen reeds een studie over dergelijke coagulaties en hij leidde af — weliswaar voor een bijzonder geval — dat het effect van de vloeistofbeweging in sterke mate zou afhangen van de deeltjesgrootte (evenredig met r^3). De verhouding tussen opgedrongen ontmoetingen en normale Brownse ontmoetingen zou voor deeltjes met $r = 1 \mu$ ca. 1 zijn, voor deeltjes met $r = 24 m\mu$ daarentegen slechts 10^{-5} . Dit betekent dat het begin van de vlokking vrijwel ongevoelig zal zijn voor het roeren, maar dat de grote aggregaten aan het eind er sneller door zullen coaguleren. Tegen werkt hier in geringe mate het feit, dat juist door het snelheidsverval in de vloeistof grote vlokken uiteen zullen worden getrokken.

Onze ervaring is, dat een langzame vlokking met of zonder roeren practisch gelijk verloopt gedurende 15—20 min., dat evenwel een snelle coagulatie in een vergevorderd stadium (in ons geval b.v. na 5 min.) door roeren versneld wordt. Maar zelden zagen we een heel flauwe S-kurve, daarom willen we dit verschijnsel verder buiten beschouwing laten.

Wat de verhouding van snelle en langzame coagulatie betreft, is de tijdsfactor de enige, die zich wijzigt (Smoluchowski), dan moet een constante verhouding gevonden worden tussen de tijden, die telkens bij één bepaalde extinctie behoren.

We kunnen dit nog als volgt toelichten. Op pag. 46 leidden we af: $E_t = E_0 \left(1 + \frac{2t}{T}\right)$, wat voor snelle en langzame vlokking geldt als we

voor T schrijven: $\frac{1}{4\pi \rho D n_0 \sigma}$, waarin σ de kleefkans voorstelt. De

helling van de $E - t$ kurve $\frac{dE}{dt} = \frac{2E_0}{T} = 8\pi \rho D n_0 E_0 \sigma$. Nu kunnen we wel aannemen, dat bij verandering van de electrolytconcen-

TABEL V.

AgJ-sol P + KNO ₃	<i>E</i>	0,445	0,400	0,350	0,300
	$\frac{t_{120}}{t_{144}}$	2,76	2,66	2,66	2,42
	$\frac{t_{144}}{t_{103}}$	2,46	2,47	2,45	2,58
	t_{103}				
AgJ-sol P + LiNO ₃	<i>E</i>	0,230	0,270	0,300	0,340
	$\frac{t_{101}}{t_{126}}$	3,00	2,78	2,95	3,12
	$\frac{t_{126}}{t_{151}}$	0,300	0,400	0,500	
	t_{151}	2,33	2,21	2,18	
AgJ-sol P + Ba(NO ₃) ₂	<i>E</i>	0,392	0,350	0,300	0,250
	$\frac{t_{2,5}}{t_{3,0}}$	2,58	2,59	2,87	2,89
	$t_{3,0}$				
AgJ-sol P + Mg(NO ₃) ₂	<i>E</i>	0,225	0,250	0,275	0,295
	$\frac{t_{2,4}}{t_{2,8}}$	3,60	3,36	3,10	3,08
	$t_{2,8}$				
AgJ-sol P + La(NO ₃) ₃	<i>E</i>	0,225	0,250	0,275	0,290
	$\frac{t_{67}}{t_{80}}$	2,44	2,58	2,36	2,48
	t_{80}				
Fe ₂ O ₃ -sol F + K ₂ SO ₄	<i>E</i>	0,500	0,550	0,600	0,638
	$\frac{t_{0,16}}{t_{0,24}}$	2,9	2,26	1,97	1,90
	$t_{0,24}$				
Fe ₂ O ₃ -sol E + KNO ₃	<i>E</i>	0,215	0,230	0,240	0,255
	$\frac{t_{25}}{t_{30}}$	1,84	1,85	1,86	1,90
	t_{30}				
Fe ₂ O ₃ -sol E + K ₂ SO ₄	<i>E</i>	0,240	0,250	0,263	0,279
	$\frac{t_{0,15}}{t_{0,25}}$	3,10	3,16	2,94	2,66
	$t_{0,25}$				

Verhoudingen van de tijden, waarna bij verschillende zoutconc. dezelfde extinctie *E* bereikt wordt; de indices van *t* duiden de conc. aan in millimolen (La in μ -molen).

tratie alleen σ varieert en daarmee $\frac{dE}{dt}$. De kurven voor verschillende zoutconcentraties moeten dus affien zijn, wat ook zou moeten blijken uit evenwijdige $E - \log t$ lijnen.

We hebben aan enige experimentele kurvenparen voor enkele extincties de tijdsfactor uitgerekend (tabel V). Het resultaat is, dat er soms wel, soms in het geheel niet sprake is van een constante. Een bepaalde wetmatigheid, b.v. een samenhang met het iontype is aan deze niet systematisch gekozen gevallen niet te ontdekken. In verband met de verder in dit hoofdstuk ontwikkelde inzichten lijkt ons ook het bestaan van eenvoudige wetmatigheden in deze niet waarschijnlijk. De vraag of het gemis aan affiniteit van de kurven schuilt in een verschil in vlokkinngskinetiek van snelle en langzame coagulatie, of in een dubbelzinnigheid van de extinctometrie, of in beide, kunnen we hier nog niet beantwoorden.

Het is hier de plaats iets te zeggen over de invloed van de temperatuur. Ook hier gaat het om meer of minder snelle vlokking, thans evenwel bij dezelfde electrolytconcentratie. Hier kunnen we theoretisch iets meer van zeggen. We hadden gevonden voor de „verduistersnelheid” $\frac{dE}{dt} = 8 \pi \varrho D n_0 E_0 \sigma$. Nu is $D = \frac{T_k}{\eta} \times \text{const.}$

dus $\frac{dE}{dt} = \varrho \sigma \frac{T_k}{\eta} \times \text{const.}$ $T_k = \text{abs. temp.}$

ϱ zij onafhankelijk van de temperatuur, dan is voor de snelle uitvlokking ($\sigma = 1$) $\frac{dE}{dt}$ evenredig met de grootheid $\frac{T_k}{\eta}$, die toeneemt met de temperatuur. Voor de langzame vlokking kan bovendien σ in dezelfde zin variabel gedacht worden, zodat het effect dan nog groter is. Tabel VI geeft evenals de vorige tabel de verhouding van de tijden, die horen bij dezelfde extinctie. Opvallend is wel het grote effect bij de langzame uitvlokkingen, terwijl dat bij de snelle coagulaties de theoretische waarde (zie laatste kolom) nadert. De invloed van de temperatuur op de extinctie zelf, door wijziging van de optische eigenschappen van de beide fasen, is zeer secundair; de extinctie van het schone sol varieert nauwelijks met de temperatuur.

De cijfers van tabel VI laten wel zien, dat een regeling van de cuvette-temperatuur zeer gewenst is; feitelijk zijn het alleen de

temperatuurvariatiës, die de reproduceerbaarheid van de metingen schaden. Daar onze extinctometer in dit opzicht constructieve moeilijkheden bood, hebben wij ons tevreden gesteld met een — tijdens een proefreeks — zo constant mogelijke kamertemperatuur. Toevallig onderzochten wij aanvankelijk enige gevallen, waar de invloed van de temperatuur juist gering was. Later gingen wij hieraan de nodige aandacht schenken; beslissende metingen groepeerden we dan steeds in één proefserie.

TABEL VI.

AgJ-sol + KNO ₃ (72)	<i>E</i>	0,205	0,210	0,215	0,220	0,224	$\frac{T \eta'}{\eta T'}$	
	$\frac{t_{20}^0}{t_{25}^0}$	1,78	1,78	1,78	1,85	2,00		1,15
AgJ-sol + KNO ₃ (360)	<i>E</i>	0,450	0,470	0,486	0,520	0,544		
	$\frac{t_{20}^0}{t_{19}^0}$	1,33	1,36	1,36	1,35	1,35		1,25
AgJ-sol + K ₂ SO ₄ (168)	<i>E</i>	0,400	0,470	0,520	0,565	0,600	0,660	
	$\frac{t_{18,5}^0}{t_{20}^0}$	1,18	1,13	1,14	1,14	1,15	1,18	
Fe ₂ O ₃ -sol + KNO ₃ (25)	<i>E</i>	0,240	0,250	0,260	0,270			
	$\frac{t_{20}^0}{t_{24,5}^0}$	(1,54)	1,80	1,90	1,95			1,13

Verhoudingen van de tijden, waarna bij verschillende temp. dezelfde extinctie *E* bereikt wordt.

Deze extinctometrische waarnemingen en beschouwingen van algemene aard vatten we als volgt samen:

1. roeren versnelt alleen de vlokking in een vergevorderd stadium;
2. verandering van temperatuur heeft op langzame vlokkingen een aanzienlijk grotere invloed dan op snelle vlokkingen. Kurven, opgenomen bij verschillende temperatuur zijn in grote trekken affien;
3. kurven, opgenomen bij verschillende concentratie van hetzelfde electrolyt (bij dezelfde temp.), zijn in het algemeen niët affien;

4. de waarde van de extinctie in het vlokkend systeem blijft vèr achter bij die, welke we op theoretische gronden verwachten; een gevolg van de vlokstructuur.

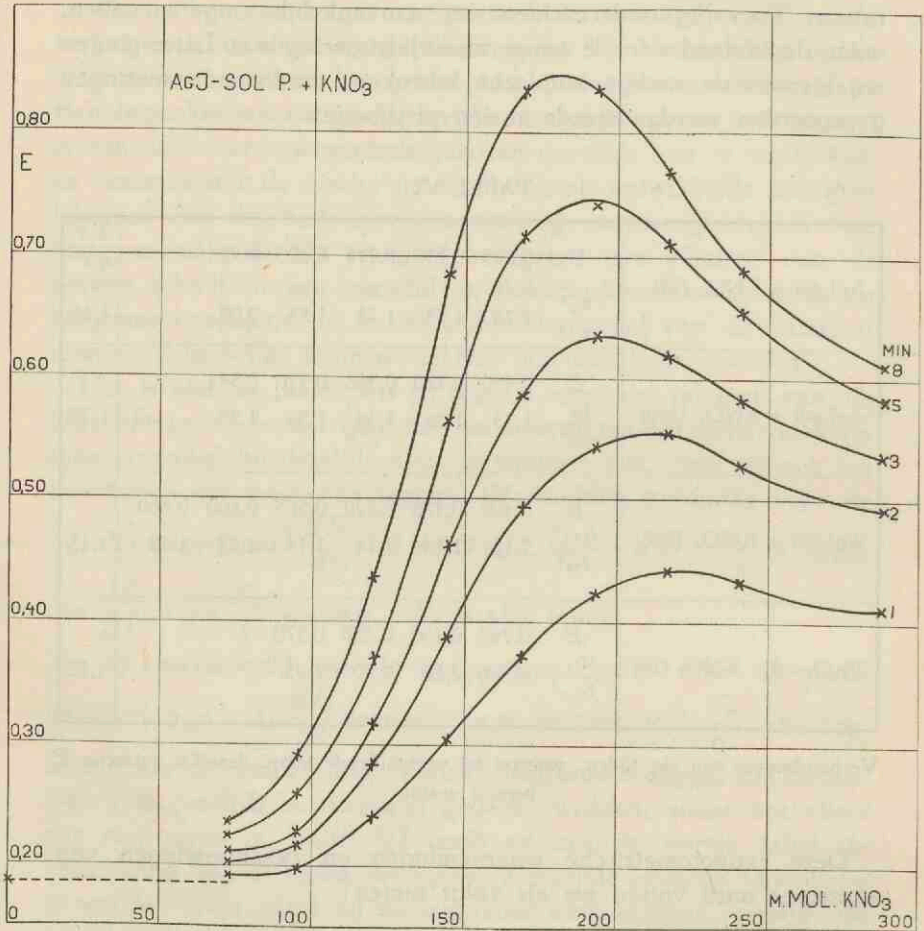


Fig. 18.

Extinctie — conc. kurven voor verschillende tijden. AgJ-sol P + KNO₃ (vgl. fig. 15).

In het begin van dit hoofdstuk stelden wij de vraag, of de extinctie van een gedeeltelijk gevlokt systeem ondubbelzinnig de vlokkingstoestand van dat systeem vastlegt, zij het op een theoretisch

niet geheel doorzichtige wijze. De bovenstaande waarnemingen laten nog steeds toe deze vraag bevestigend te beantwoorden.

Uitvlokking van het AgJ-sol.

De vlokkingengebieden van verschillende electrolyten overzien we het duidelijkst door niet zoals op pag. 55 e.v. $E - t$ lijnen te tekenen, maar $E - c$ kurven, d.w.z. de extinctie in afhankelijkheid van de

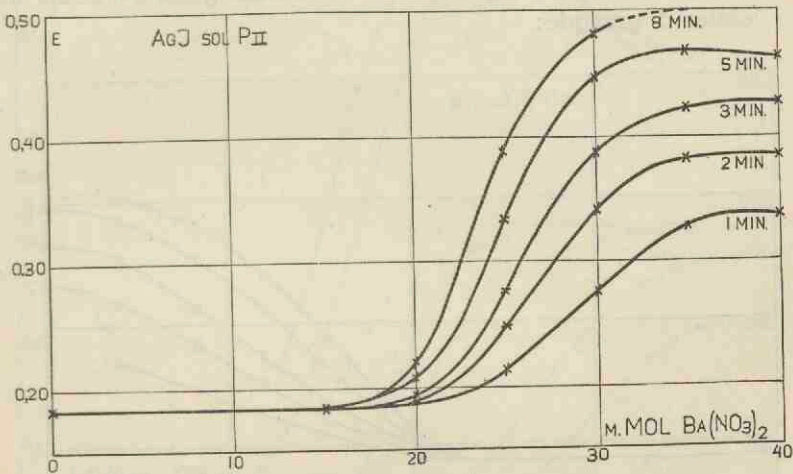


Fig. 19.

Extinctie — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ conc. kurven voor verschillende tijden.
AgJ-sol P + $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (vgl. fig. 16).

electrolytconcentratie, telkens voor een bepaalde vlokkingstijd. Combineren we de kurven voor verschillende tijden (gewoonlijk 1, 2, 3, 5 en 8 minuten) dan ontstaan de in de fig. 18, 19 en 20 weergegeven lijnenbundels. Voor vergelijkende beschouwingen zullen we dikwijls alleen de curve voor 5 minuten in aanmerking nemen; de extinctieverandering is dan zeer behoorlijk, terwijl zelfs bij de snelste coagulaties sedimentatie nog niet optreedt. In fig. 21 zijn de resultaten voor Li, K, Mg, Ba, Al en La (nitraten) verenigd.

We brengen de volgende punten naar voren:

1. we zien een geleidelijke overgang van zeer langzame naar zeer snelle coagulatie;

2. bij meerwaardige ionen eindigt de figuur rechts in een stel praktisch evenwijdige lijnen, die een constante snelle vlokking suggereren. Voor elke tijd vinden we daar de maximaal bereikbare extinctie;
3. deze maximale extinctie wordt voor een langere vlokkingstijd bij een lagere electrolytconcentratie bereikt; dit geldt ook voor het voorafgaande buigpunt;
4. bij eenwaardige ionen treedt een maximum op, gevolgd door een geleidelijke daling; voor dit maximum geldt eveneens het onder 3 gezegde;

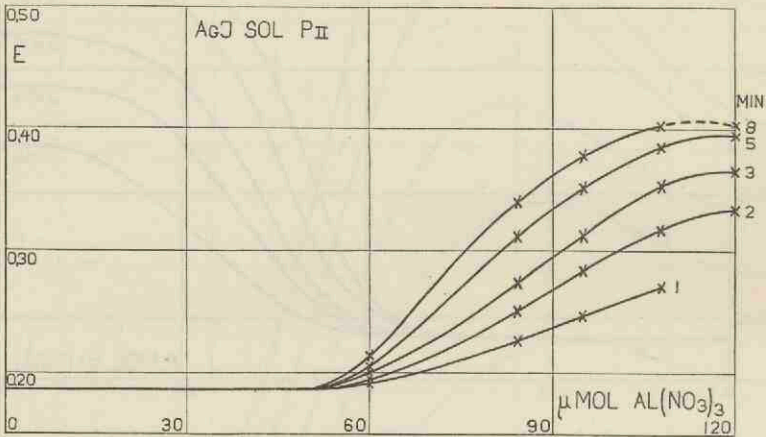


Fig. 20.

Extinctie — conc. kurven voor verschillende tijden.
AgJ-sol P + Al(NO₃)₃.

5. het maximum voor eenwaardige ionen ligt veel hoger dan de maximale extinctie bij de meerwaardige. Vergelijken we de extincties na 5 min. bij hetzelfde sol, dan vinden we voor:

K 0,789	Ba 0,506	La 0,480
Li 0,789	Mg 0,500	Al 0,422

Letten we nu eens eerst op de punten 2, 4, en 5. Wat kunnen we hieruit afleiden? We nemen aan, dat het vlokkingmechanisme, te beginnen met de maxima, voor alle ionen hetzelfde is (gebied van snelle vlokking); we verwachten dus ook, tenminste wat aantal

bouwstenen betreft, dezelfde soort aggregaten en van iedere soort dezelfde hoeveelheden onafhankelijk van het vlokkend ion.

Kwamen we vroeger tot het inzicht, dat de vlokstructuur de extinctie sterk verlaagt in vergelijking met het massieve deeltje, nu kunnen we hieraan toevoegen, dat vlokfels met eenwaardige

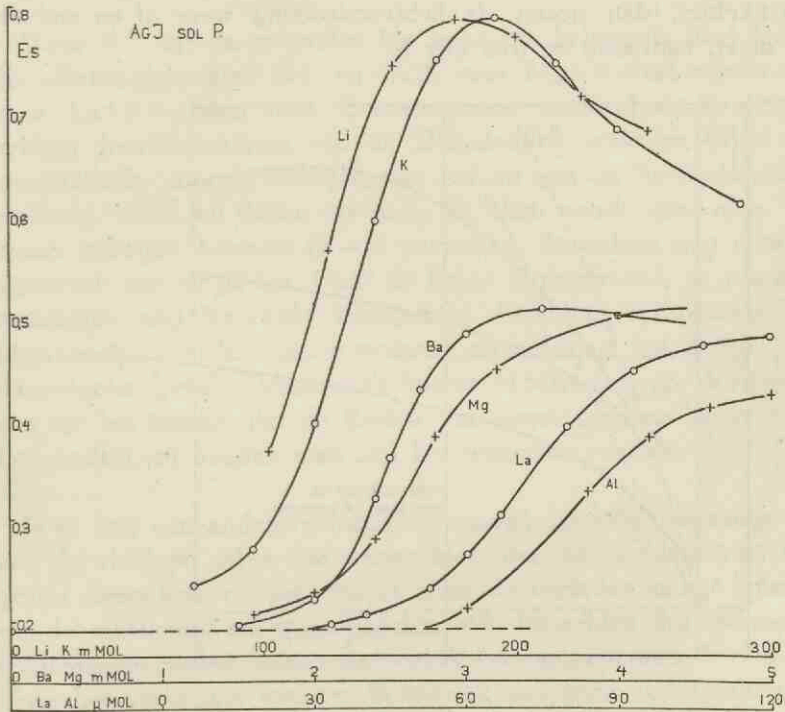


Fig. 21.

Overzicht van de uitvlokking van AgJ-sol P(0,5 mmol AgJ p. L) met de nitraten van Li, K, Mg, Ba, Al en La, de lijnen geven de extinctie na 5 min.

ionen meer compact moeten zijn, dan die met meerwaardige ionen. Immers zij benaderen het meest de theoretisch verwachte extinctie, die berekend was voor „versmolten” gedachte aggregaten!

We zijn ons bewust, dat deze conclusie in flagrante tegenspraak is met vele beweringen uit de literatuur, waar juist op grond van de grotere lichtabsorptie aan b.v. de K-vlokken een groter volume toegekend wordt dan aan de Ba-vlokken. De diepere grond hiervan

is een ergerlijk misbruik van de formule van Rayleigh, die geldt voor een massieve disperse phase, maar zeker niet voor vlokken. Het antagonisme tussen deeltjesgrootte en vlokstructuur zij nog eens gedemonstreerd aan het volgende gedachtenexperiment. Laat een massief deeltje aangroeien: de lichtverstrooiing neemt toe. Veranderen we het nu in een nog volumineuzer tros van kleine partikeltjes, dan neemt de lichtverstrooiing weer af en wel des te meer, naarmate de tros ijler is.

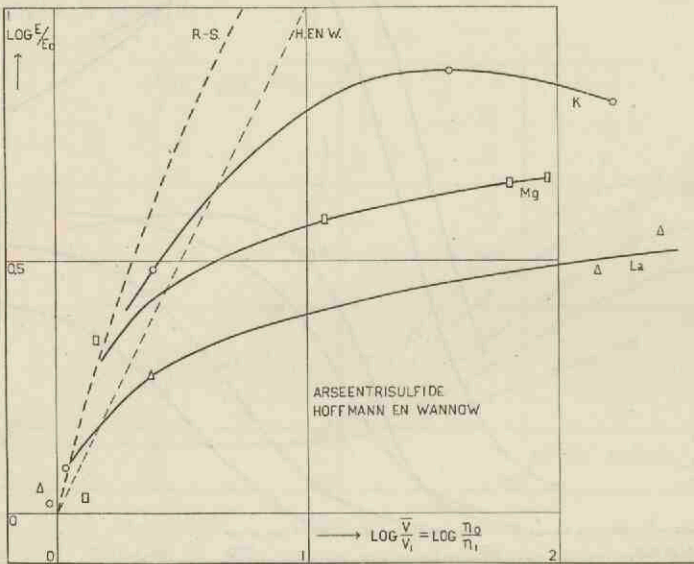


Fig. 22.

Metingen van Hoffmann en Wannow aan het As_2S_3 -sol.

\bar{v} = gemidd. deeltjesvolume (aan het begin v_1).

n = deeltjesaantal (aan het begin n_0).

E = extinctie (aan het begin E_0).

Rekent men E evenredig met \bar{v} , dan eist de theorie de lijn (H. en W.). De lijn (R—S) is berekend als op pag. 46.

Uitvoerig willen wij even ingaan op een publicatie van Hoffmann en Wannow⁴⁹⁾, waarin zij een vergelijking maken tussen de met grote λ gemeten extincties van een — met verschillende electrolyten gevlokt — As_2S_3 -sol en „volgens Rayleigh” berekende waarden. In de eerste plaats begaan zij de fout de theoretisch

verwachte E voor het vlokkende mengsel eenvoudig evenredig aan v te stellen (\bar{v} gevonden uit deeltjestellingen). Wij gebruiken duidelijkheidshalve onze eigen symbolen en geven de resultaten weer met gebruik van relatieve grootheden. In fig. 22 is $\log \frac{E}{E_0}$ uitgezet tegen $\log \frac{\bar{v}}{v_1}$.

Voor K^+ ligt de gevonden lijn voor een belangrijk deel langs de „Rayleigh-rechte” (H. en W.), voor Mg^{++} veel minder en voor La^{+++} bijna niet. Berekent men evenwel de Rayleigh-straling door sommering van de afzonderlijke waarden voor de verschillende soorten deeltjes, met behulp van de Smoluchowski-vlokkings, zoals wij deden op pag. 45, dan wordt een naar de abscis gebogen kromme (R—S) gevonden, die echter nog minder samenvalt met de K-lijn. Daar de figuur logaritmisch is, zijn alle verschillen nog verzwakt voorgesteld. Ook hier veroorzaakt het éénwaardige ion de hoogste extinctie en benadert het dichtst het theoretische geval. Desondanks komen Hoffmann en Wannow niet tot het inzicht, dat de K-vlok het meest compact moet zijn. Integendeel, zij houden vast aan het tegenovergestelde.

Is er nog een andere maatstaf te vinden voor de voluminositeit van de vlokken? Men kan verwachten, dat het volume van het geheel bezonken vlokkel min of meer de variaties in het volume van de enkele vlok zal weerspiegelen. Wij bepaalden dus sedimentvolumina in nauwe buisjes met vlakke bodem (inw. diam. ca. 7 mm). Voor het verkrijgen van een behoorlijk meetbare sedimenthoogte mengden we een geconc. sol met een gelijk volume electrolyt oplg. (eindconc. 280 mmol AgJ).

Eerst werd een reeks genummerde buisjes grondig ontvet en uitgespoeld met heet gedest. water, daarna vulden we elk buisje met 2 cm³ water en maten de hoogten van de vloeistofkolommetjes. Dit maakt het mogelijk achteraf alle gevonden waarden te reduceren op één diameter.

Voor het bepalen van de sedimentvolumina pipetteerden we achtereenvolgens in ieder buisje: 1 cm³ sol en de benodigde hoeveelheden water en electrolytoplossing, samen ook 1 cm³. Nu roerden we, door een glasstaafje met kraalvormig uiteinde enige

malen in elk buisje op en neer te bewegen, en lieten de reeks dan rustig staan. Na b.v. 20 min. maten we de hoogte van het nog zeer losse sediment. Gewoonlijk plaatsten wij daarna alle buisjes van één reeks samen in één van de hulzen van een grote centrifuge. Zij werden daarbij door een paar grote kurken gestoken, die van een aantal passende boorgaten waren voorzien. We centrifugeerden eerst voorzichtig, met laag toerental en gedurende enkele minuten. Na aflezing van alle sedimenthoogten, draaiden we nog eens langere tijd en herhaalden de meting. Het is te begrijpen dat het resultaat zeer afhankelijk is van de duur en de intensiteit van de beschreven handelingen, zodat alleen de proefjes van één reeks goed te vergelijken zijn. De uitkomsten vindt men in tabel VII.

TABEL VII.

I	KNO ₃ in millimolen						Ba(NO ₃) ₂ in millimolen				
	125	150	150	200	250	300	2	2	3	4	5
A	54	61	63	58	62	63	72	71	69	71	73
B	16	17	17 ^s	18 ^s	19	19	21	21 ^s	22	22	22
C	10	11	11	11	11 ^s	12	12 ^s	12 ^s	12 ^s	12	12 ^s
II	K(150) Ba(5) Al(1,5) Ag(±)				III	K Ba Ag(±)					
B	21	27	31	30-33	B	16-17	21-22	23-26			
					C	~9	12-13	14-15 ^s			

Bepaling van sedimentvolumina. Series I, II en III; de proefjes van een serie zijn gelijktijdig behandeld.

Sedimenthoogte in mm. { A: na 20 min. staan
B: na zwak centrifugeren
C: na krachtig centrifugeren

Nemen we in aanmerking dat bij deze metingen de vlokken worden samengedrukt door het eigen gewicht of veel sterker in de centrifuge, dan is het resultaat zeer bevredigend. Er is werkelijk een opvallend verschil; bij K blijkt een pakking van primaire deeltjes mogelijk te zijn, nauwer dan bij Ba en Al, wat dus klopt met het optische gedrag van het vlokkende sol.

Van suspensies is reeds lang bekend, dat het sedimentvolumen

bij aanwezigheid van een coagulator groter is dan in schoon water ⁵⁶).

Dit is gevonden bij de meest uiteenlopende stoffen; een enkele maal is het sed. vol. in beide gevallen gelijk (Fe_2O_3). De verklaring is al in 1918 door Ehrenberg ⁵⁷) gegeven: zolang de lading van de deeltjes verkleefing verhindert, hebben ze de kans, langs elkaar glijdend, een toestand van zéér nauwe pakking te bereiken. Zodra echter een merkbare attractie optreedt, worden de deeltjes in toevallige standen zwakker of sterker vastgehouden en een los bouwsel is het gevolg. Von Buzagh bewees, dat kleefkracht en sed. vol. inderdaad symbaat zijn ⁵⁶). Het is nu in te zien, dat kleine (lichte) deeltjes dit verschijnsel sterker moeten vertonen dan zwaardere. Immers de laatste zullen door hun gewicht langer in staat zijn de attractiekrachten te overwinnen. Bij solen zijn de condities zeer gunstig voor het vormen van een luchtig coagulum. Nu vinden we bij von Buzagh ⁵⁶) de opmerking, dat solen bij sterke ontlading — met meerwaardige ionen — een meer compact coagulum geven dan bij matige ontlading, met éénwaardige ionen. Dit zou te danken zijn aan de „Solvathüllen”, die bij een krachtige wederzijdse attractie dunner worden; dit effect zou inderdaad juist bij zeer kleine deeltjes merkbaar moeten zijn.

Ons AgJ-sol gedraagt zich in dit opzicht volkomen als een grove suspensie; we hebben dus geen reden hierbij het bestaan van lyosferen aan te nemen. Overigens heeft Hamaker ²⁰) er op gewezen, dat de elektrische afstoting zeer wel de rol van een Solvathülle kan vervullen. Wat wij uit dit alles kunnen leren, is dit, dat bij het AgJ-sol in een Ba- of Al-vlok een sterkere attractie moet heersen dan in een K-vlok. Straks zullen we dit nog nader preciseren.

De proeven van Wannow en Hoffmann ⁵⁸) aan het As_2S_3 -sol geven voor de centrifugaatvolumina juist diezelfde typische verschillen te zien, die wij bij het AgJ-sol vonden. Het door dezelfde auteurs bestudeerde congorubinesol schijnt voor dergelijke proeven een weinig geschikt object te zijn; de interpretatie kan ons weinig bevredigen.

Ten slotte zou het zeer interessant zijn om vlokken achteraf te veranderen in meer compacte bouwsels en daarvan de extinctie te meten. De deeltjes van een pas gevormd sol ondergaan een ver-

oudering door inwendige rekristallisatie; waarom zou dit ook niet met het bij de coagulatie gevormde aggregaat mogelijk zijn?

We vlokten een sol gedeeltelijk met Ba (eindconc. 3 mmol) en remden plotseling de coagulatie met een overmaat gom; de extinctie was en bleef toen 0,433. Een portie werd in een afgesloten buis een uur op het waterbad verhit en na afkoeling werd de extinctie gemeten. Wij vonden 0,462, dus nog weinig verandering. We bedeeden nu ca. 25 cm³ van dit gedeeltelijk gevlokte sol met 2 druppels KJ (10⁻²N.) en verwarmden opnieuw gedurende 40 min. Na afkoeling bedroeg de extinctie ditmaal 0,523. Een gelijktijdig behandeld solgedeelte zonder Ba vertoonde een geringe verandering in de extinctie (0,203 → 0,217).

Dit beweest, dat een „rijping” van het systeem als geheel onder deze omstandigheden in slechts geringe mate plaats vond.

Natuurlijk hoeven we niet te denken, dat uit een vlok op deze wijze een kristalletje ontstaat: wél zullen de aanrakingsplekken vergroeien, waardoor toch iets ontstaat, dat compacter is en blijkbaar meer licht verstroot. Bij sommige solen (HgS) schijnt dit vergroeien van het coagulum met grote snelheid te gebeuren⁵⁹⁾.

Samenvattend merken wij op, dat de metingen van sedimentvolumina de juistheid van ons inzicht in de vlokstructuur aan waarschijnlijkheid hebben doen winnen. Ook de waarneming van de vlokveroudering wijst er op, dat onze interpretatie van de verschillende extinctiemaxima de juiste is.

Kunnen we nu ook verklaren, waarom het ene vloktype anders gebouwd is dan het andere? Wij willen de oorzaak met opzet niet zoeken in een verschil in vlokkinetiek, wat op zichzelf bij een heterodispers sol niet onmogelijk zou zijn. Het gaat hier steeds over snelle vlokking; laten we hiervoor de theorie van v. Smoluchowski los, dan nemen we ook het fundament van onze theoretische beschouwingen weg. Tussen haakjes zij hier opgemerkt, dat, wanneer kritiek op de theorie van v. Smoluchowski werd geleverd, het eindresultaat een andere coagulatieconstante, niet een andere kinetiek was⁶⁰⁾.

Dat, wat ons een mogelijke verklaring deed vinden, was de studie van vlokkingen bij verschillende P_1 . Tot nu toe hebben we vlokkingen

beschouwd bij vrijwel dezelfde P_1 . Door de toevoeging van electrolyt is een bijregeling opgetreden (vgl. pag. 34), waardoor in deze

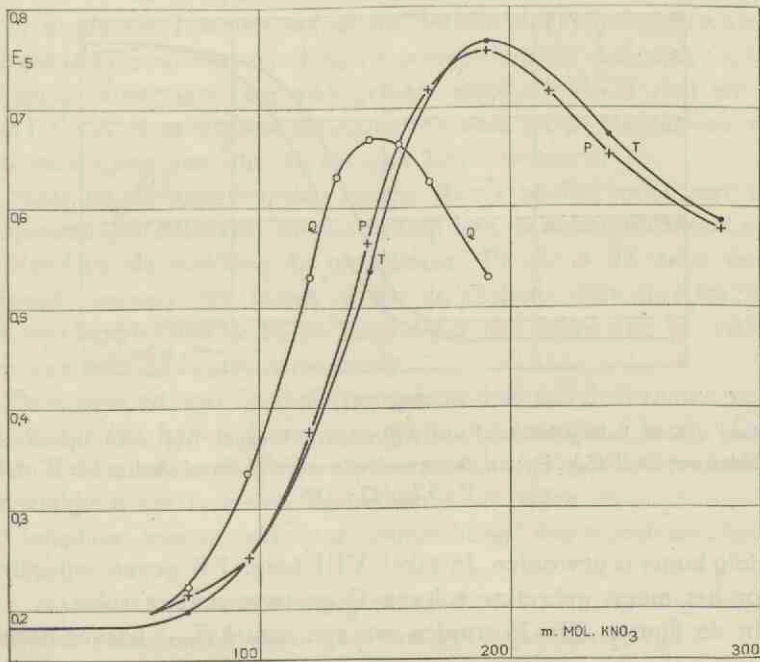


Fig. 23.

Invloed van de ladingsdichtheid van AgJ-solen (0,4 mmol AgJ p. L) op de uitvlokking met KNO_3 . P_1 van de onverdunde solen (1 mmol AgJ p. L): T: 4,24; P: 5,23; Q: 5,95.

TABEL VIII.

Milieu	P	T	Q
water	5.55	4.65	6.5
KNO_3 120	5.78	4.76	—
KNO_3 240	5.75	—	6.7
$Ba(NO_3)_2$ 2	5.66	4.69	—
$Ba(NO_3)_2$ 4	5.71	—	6.8

P_1 -verandering van drie solen P, T en Q door toegevoegd electrolyt. De cijfers in de eerste kolom geven de conc. in millimolen; eindconc. van de solen steeds 0,4 mmol AgJ. p. L.

verdunde solen voornamelijk de wandlading is vergroot en de P_J , vergeleken met die van een verdunning met water alleen, maar

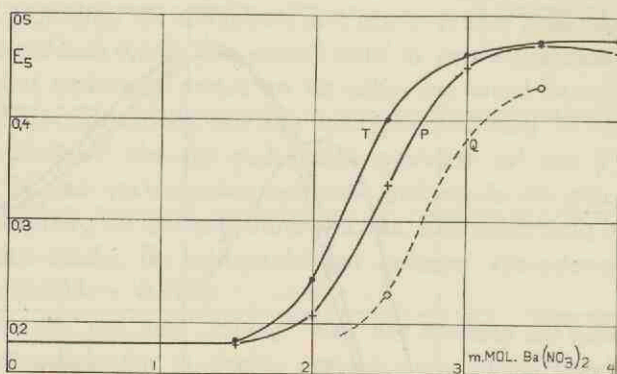


Fig. 24.

Invloed van de ladingsdichtheid van AgJ-solen (0,4 mmol AgJ p. L) op de uitvlokking met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, P_J van de onverdunde solen (1 mmol AgJ p. L): T: 4,24; P: 5,23; Q: 5,95.

weinig hoger is geworden. In tabel VIII (pag. 73) geven wij cijfers voor het meest gebruikte soltype P en twee andere solen.

In de figuren 23—25 vinden we een aantal $E-c$ kurven (steeds

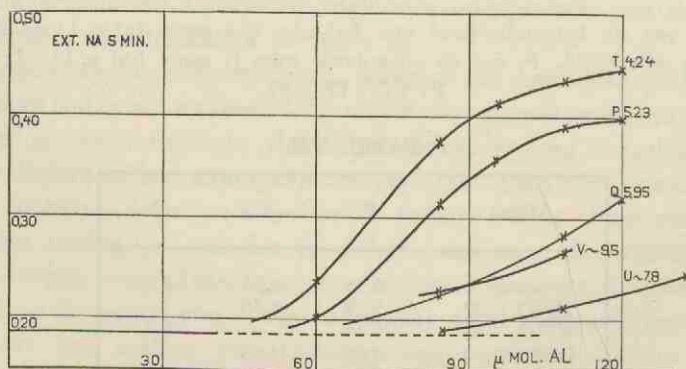


Fig. 25.

Invloed van de ladingsdichtheid van AgJ-solen (0,4 mmol AgJ p. L) op de uitvlokking met $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (zwak aangezuurd). De cijfers bij de kurven geven de P_J van het onverdunde sol (1 mmol AgJ p. L).

voor een vlokkingstijd van 5 min.) van vlokkingen, uitgevoerd aan hetzelfde sol, maar bij verschillende P_j . Opzettelijk zijn de metingen met Al^{+++} als coagulator het uitvoerigst.

In hoofdstuk I wezen wij er op, dat alle vlokkingstheoriën hierin overeenstemmen, dat een hogere wandlading in hetzelfde milieu gepaard moet gaan aan een grotere stabiliteit. Wat zien we nu hier? Bij K is inderdaad de curve iets naar rechts verschoven, wat een vertraging van alle vlokkingen kan betekenen.

Maar nu de meerwaardige ionen. Reeds bij Ba, maar zeer uitgesproken bij Al werkt de vergroting van de ladingsdichtheid versnellend op de vlokking en omgekeerd! Bij Al is dit zeer overtuigend; immers, we weten al dat de vloksels dáár zeer los zijn. De veel lagere extinctie bij de hoge P_j is dus zeker niet te danken aan een nog geringere samenhang.

Deze invloed van de ladingsdichtheid doet ons denken aan werk, verricht in het Leidse Laboratorium voor Medische Chemie. Daar heeft Teunissen de volgende wetmatigheden gevonden voor de mogelijkheid om lyophiele kolloïden om te laden ⁶¹⁾.

Omlading, veroorzaakt door „aanhechting” van tegenionen, hangt af van:

- a. de valentie van het tegenion;
- b. het polariserend vermogen van het tegenion;
- c. de polariseerbaarheid van de ionogene groep aan de „wand”.

Bovendien bleek er des te eerder autocomplexvlokking op te treden, naarmate de ladingsdichtheid groter was.

De ladingsdichtheid is bij lyophiele kolloïden (afgezien van dissociatie) gegeven door de bouw van het molecuul en is daarom alleen te variëren door keuze van verschillende kolloïden met toevallig dezelfde ionogene groep. Bij ons AgJ -sol is deze variatie aan hetzelfde object mogelijk, eenvoudig door verandering van de J -activiteit.

Men zou verwachten, dat de attractiekrachten, die verantwoordelijk zijn voor de bouw van de moleculaire condensator (de Bruyn), bepaald worden door diezelfde grootheden, die door Teunissen worden opgesomd. Nu heeft het er alle schijn van, dat feitelijk alleen de valentieinvloed te bespeuren valt (de Bruyn: oplading met BaJ_2 en PbJ_2 !). Wij zijn dan ook niet geneigd bij het AgJ van aanhechting van het electrolytion te spreken. Maar het is al

voldoende te weten, dat onder de condities bij de coagulatie, vrijwel alle tegenionen zich in die moleculaire condensator bevinden, dus sterk opgehoopt zijn.

Nu kunnen we dit ook zó zien, dat de polyvalente tegenionen van hun kant de wand „vasthouden” en dit evengoed met twee wanden kunnen doen. Op die wijze worden „bruggen” geslagen en zonder meer volgt uit een groter aantal bruggen en grotere attractie, dus een grotere neiging tot verklefing.

We kunnen hier wijzen op een grote analogie met het door Winkler ⁶²⁾ voorgestelde model van een kolloide membraanporie, waarvan de wijde nauw samenhangt met de bezetting der wanden door meerwaardige ionen (b.v. Ca). Maar aan dit voorbeeld kunnen we tevens wijzen op de reversibiliteit, die het vlokingsverschijnsel bij de lyophile kolloïden vertoont, tengevolge van de hydratatie-neiging van de kolloïde substantie zelf. Dikwijls zal het dus nodig zijn voor het waarnemen van de autocomplexcoacervatie de maximale attractie te realiseren, dus te werken bij het ladingsnulpunt, waar inderdaad sprake is van aanhechting. De daarvoor vereiste concentraties vertonen, wat de volgorde van de ionen betreft, een treffende overeenkomst met de oplosbaarheid van de anorganische zouten.

De coagulatie van ons AgJ vindt evenwel bij zeer veel lagere concentraties plaats. Is primair de elektrische afstoting door compressie van de ionensfeer voldoende verkleind — en daarvoor geldt de van ouds bekende Schulze-Hardy-regel — dan zijn botsingen mogelijk. Voor de verklefing zijn de K-vlokken aangewezen op de specifieke attractiekrachten (London-v. d. Waals-krachten) tussen de AgJ-deeltjes onderling. De ladingsplekken, die we vooral aan onregelmatige gedeelten van het kristaloppervlak zullen vinden, blijven steeds ongewenste contactplaatsen; na enige tijd zullen we dus vooral de gave vlakjes verkleefd vinden.

Bij de Ba- en Al-vlokken kunnen, zoals we zagen, juist de tegenover de ladingscentra opgestelde meerwaardige ionen als attractiecentra fungeren; hier treedt verklefing op in welke toevallige stand de deeltjes zich ook bevinden. Het gevolg is, dat het laatste bouwsel aanmerkelijk lossers zal zijn dan het eerste.

Misschien zal men zeggen, dat het met deze redenering toch niet mogelijk is om grote verschillen te verklaren. Daarop is het

antwoord: dat behoeft ook niet. Men kan het een gelukkig toeval noemen, dat het verschil in optisch gedrag van de aggregaten ons op het spoor bracht van het primaire feit, n.l. de zeer losse bouw van een vlok in het algemeen.

Bekijken we nog eens nauwkeurig een sedimentatieproefje als beschreven op pag. 70. We hebben een vloeistofkolommetje van 100 mm hoogte met een inhoud van 2 cm³. Is dit nu een snel vlokkend sol van de gebruikte conc. (283 mmol AgJ p.L), dan vormt zich na het omschudden zeer snel een samenhangend sediment, dat na 15 min. een hoogte heeft van 50—70 mm. Door centrifugeren wordt het gecompriëerd tot een hoogte van ca. 15 mm, tenslotte tot ca. 10 mm. Berekenen we nu het werkelijke volume aan massief AgJ, dan vinden we $2,34 \cdot 10^{-2}$ cm³, wat correspondeert met een hoogte van 1,2 mm in ons buisje! Denken we ons bolletjes in nauwste pakking dan bedraagt de hoogte 1,5 mm. Dit wil dus zeggen, dat het coagulum in het allereerste begin een ca. 40 maal zo groot volume besloeg en na centrifugeren nog het 7-voudige! De onderlinge verschillen zinken hierbij in het niet. Zo zijn ook de onderlinge extinctieverschillen onbelangrijk vergeleken bij het verschil van deze extincties met die van een denkbare aggregaat-in-nauwste-pakking, waarvan de extinctiecurve vër boven de gemeten kurven zou liggen.

Met opzet hebben we het in de vorige bladzijden ontwikkelde standpunt uiteengezet vóórdát we bespreken de resultaten, die met het Fe₂O₃-sol verkregen zijn. Aanstonds zal blijken, dat dit sol een uitzonderingspositie inneemt, terwijl het gedrag van het AgJ-sol overeenstemt met dat van vele andere solen en suspensies. Dit laatste beschouwen we dus als het algemene en daarom geven we nú even een samenvating.

Toevoeging van electrolyt aan een sol comprimeert de ionensfeer aan de periferie van elk deeltje en maakt onderling contact mogelijk. Bij coagulatie vormt zich door verkleaving uit de primaire deeltjes een zeer los bouwsel, speciaal wanneer de deeltjesgrootte van het oorspronkelijke sol klein is. De stevigheid van dit bouwsel hangt af van de attractiekrachten, die voor de verkleaving zorg dragen. Bij vlokking met eenwaardige ionen wordt de verkleaving alleen bewerkt door specifieke (London-v.d.Waals)krachten en

is op vele plaatsen (omgeving ladingscentra) glijding mogelijk.

Bij coagulatie met meerwaardige ionen fungeren deze — opgehoopt in de moleculaire condensator — als attractiecentra tussen twee deeltjes en leveren, op die wijze een extra kleefkracht, die vrijwel alle contactplaatsen voor verkleving geschikt maakt. Centrifugeerproeven bewijzen, dat het met meerwaardige ionen verkregen lossere aggregaat een behoorlijke stevigheid bezit.

Door gedeeltelijke „ontlading” met Ba of Al wordt nooit een toestand bereikt, die vergelijkbaar is met een ontlading met K. Een coagulum met weinig Ba of Al kan nooit zo compact worden als dat met K.

Deze beschouwingen hebben nog aanleiding gegeven tot de volgende uitbreiding:

- a. een bijzonder geval is de vlokking bij het ladingsnulpunt, dus van AgJ met Ag. We vinden daar (tabel VII, pag. 70) de grootste sedimentvolumina en de laagste extincties (zie hoofdstuk V). Dit betekent, dat dan elke contactplaats een „pleisterplaats” is (echte ontlading). In overeenstemming hiermede is het maximum voor K bij sol Q gedaald t.o.v. dat bij sol P en sol T (Fig. 23). Een grotere fractie van het deeltjesoppervlak is ongeladen, daardoor is de kleefkans vergroot, de glijding verminderd;
- b. coagulatie met zeer veel KNO_3 (1200 mmol p. L) geeft extinctiecijfers liggend vlak bij de normale waarden voor Ba en Al. De geleidelijke daling na het K-maximum gaat dus inderdaad ver door. Het schijnt, dat bij dergelijke concentraties ook hier het éénwaardige ion op zijn eigen wijze als attractiecentrum fungeert, zoals dat door de Leidse school bij ontlading met éénwaardige ionen is aangenomen⁶³).

Het Fe_2O_3 -sol.

We hebben reeds gezegd, dat het ijzeroxydsol een uitzonderingspositie inneemt. Dit blijkt aanstonds uit de $E-c$ kurven (fig. 26).

Vergelijkend met het AgJ-sol merken we vooral twee dingen op:

1. de extinctieverhoging is nog geringer dan bij het AgJ-sol;
2. de eindniveau's zijn voor verschillende electrolyten vrijwel

even hoog. Na 5 min. vinden we maximaal ($E_0 = 0,200$) met
 KNO_3 0,272 K_2SO_4 0,265 KH_2PO_4 0,260
 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0,276 NaOH 0,262.

Het meest voor de hand ligt de conclusie, dat bij het ijzer-
 oxydsol alle coagula even luchtig gebouwd zijn. Toen we evenwel
 probeerden dit door meting van sedimentvolumina te bevestigen,
 vonden we zulke kleine waarden, dat onderlinge verschillen toch

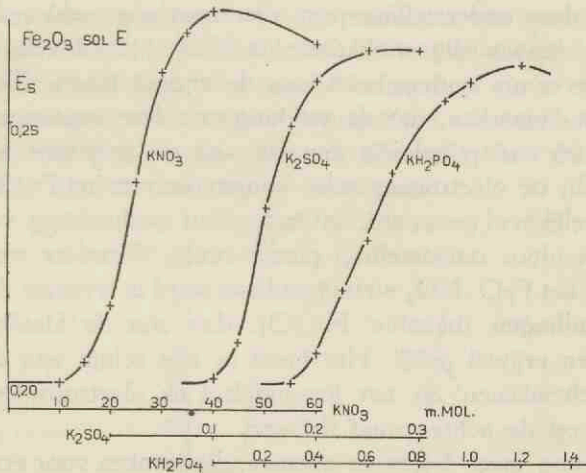


Fig. 26.

Overzicht van de uitvlokking van Fe_2O_3 -sol (0,14 mmol p. L) met KNO_3 , K_2SO_4
 en KH_2PO_4 . E na 5 min.

niet meetbaar bleken te zijn. Maar het feit zelf, dat al deze sedimenten
 zó compact zijn, is in tegenspraak met onze extinctiemetingen. Nu
 is het merkwaardige, dat ook v. Buzagh⁵⁷⁾ aan Fe_2O_3 -poeder
 (gegloeid) sed. vol. vond, die voor water en verschillende electrolyt-
 oplossingen vrijwel gelijk waren, en dit als een uitzondering signaleert.
 Ook deze sedimenten waren zeer compact.

Houden we nu vast aan de gedachte, dat een volumineus sediment
 ontstaat als de attractiekrachten groot zijn, dan moeten we voor
 de Fe_2O_3 -vlokken tot een zeer zwakke hechting concluderen. Ook
 de vlokkende meerwaardige anionen zijn niet in staat een extra
 attractie van enige betekenis te leveren. Een bijzonder groot spec.
 gew. bezit het ijzeroxyd niet ($\sim 5,3$), lager dan dat van AgJ .

Waarom is dan toch de extinctieverhoging bij de coagulatie zo gering? Is het omdat de lichtabsorptie in de massa van het ijzeroxyddeeltje het verre wint van de verstrooiing, terwijl de eerste weinig afhankelijk is van de deeltjesgrootte? Wij denken aan een andere mogelijkheid. Misschien zijn de attractiekrachten nog juist in staat de structuur van de in de vloeistof zwevende vlok te handhaven. Aan de krachten, veroorzaakt door het gewicht van de deeltjes in het bezonken sediment, kunnen ze geen weerstand bieden. Is deze onderstelling juist, dan moet nog verklaard worden, waarom het eenwaardige vlokkende ion (NO_3^-) zich bij de extinctiemetingen evenmin onderscheidt van de andere ionen. Ten eerste moeten we opmerken, dat de werking van deze negatieve groepen wel enigszins anders zal zijn dan die van de positieve ionen bij het AgJ. Bij de electrochemische voorstudie van het Fe_2O_3 hebben we de mogelijkheid geopperd, dat inderdaad aanhechting van negatieve ionen (door omwisseling) plaats vindt. Wanneer we nu aannemen, dat het $\text{FeO} \cdot \text{NO}_3$ weinig gedissocieerd is, evenals de andere FeO-verbindingen (behalve FeOCl), dan zijn de kleefkansen in alle gevallen vrijwel gelijk. Het heeft er alle schijn van dat anorganische chemismen bij het ijzeroxydsol de electrostatica van de ionensfeer op de achtergrond dringen.

Zijn er nog meer feiten te noemen, die spreken voor een zwakke hechting van de Fe_2O_3 -deeltjes?

Een belangrijk verschil met het AgJ is de snelle repeptisatie van het bij het ladingsnulpunt gevlokte sol (zie pag. 35). Een vergroeien door rekristallisatie aan de contactplaatsen is bij het AgJ wel niet uitgesloten, maar niet belangrijk, gezien het feit, dat door een geschikte behandeling met een KJ-oplg. weer een aanzienlijke pep-tisatie is te verkrijgen.

Ook het door centrifugeren van Fe_2O_3 -sol verkregen sediment, ja zelfs een drooggedampte portie is gemakkelijk te dispergeren (H. Jonker). Ook hier een scherpe tegenstelling met het AgJ-sol. Dit alles wijst toch wel o.i. op een geringe kleefkracht van het ijzeroxydoppervlak.

Wanneer men onderzoekt in welke mate de coagulatie van een hydrofob kolloid bevorderd of geremd wordt door tevens aan-

wezig hydrophiel kolloid, blijkt het effect zeer afhankelijk te zijn van de valentie van het ion, waarmede gecoaguleerd wordt. Het leek ons mogelijk meer inzicht in deze verschijnselen te verkrijgen op grond van de ervaringen in dit hoofdstuk opgedaan.

Sensibilisatie en bescherming met lyophiele kolloïden.

Zoals bekend geeft een toegevoegd lyophiel kolloid in geringe concentratie een verlaging van de grenswaarde van een hydrophoob kolloid (sensibilisatie), in grotere concentratie een enorme verhoging (beschermende werking). Het sensibilisatiegebied nu is veel groter en de sensibilisatie is veel meer uitgesproken wanneer het vlokkend ion eenwaardig dan wanneer het meerwaardig is^{64,65}). (Zie de schematische fig. 27 voor AgJ + arab. gom).

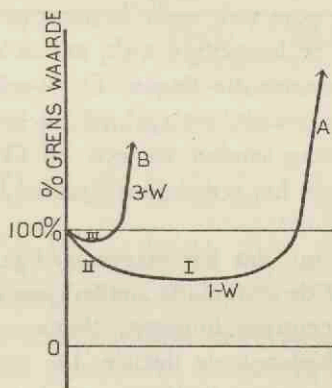


Fig. 27

Sensibilisatie en bescherming van AgJ-sol door arabische gom (schematisch).

A : coagulerend elektrolyt is eenwaardig.

B : coagulerend elektrolyt is meerwaardig.

Overbeek⁶⁵) verklaarde op grond van proeven van Horsting e.a. het gedrag van het lyophiele kolloid in het algemeen door aan te nemen, dat bij de sensibilisatie de hydrophobe deeltjes gedeeltelijk bedekt zijn met lyophiele substantie en dus bij voldoende vermindering van de electrostatische afstoting onderling verkit kunnen raken, terwijl een volledige bedekking de verkleving juist onmogelijk maakt. Nu valt het op, dat de kurve voor het meerwaardige ion

al op volledige bedekking wijst bij een gomconcentratie, die voor het eenwaardige ion de maximale sensibilisatie geeft.

Er zijn aanwijzingen te vinden, dat een ontwikkelde dubbellaag de aanhechting van lyophile substantie op deeltjes belemmert. Zo vond v. Gils²⁸⁾, dat in nagenoeg electrolytvrij milieu voor het gelijkelijk bedekken van wand en deeltjes een veel grotere gelatineconcentratie nodig is dan wanneer een hoeveelheid (~ 1 mmol) electrolyt aanwezig is. Dit in aansluiting op proeven van White, Monaghan en Urban⁶⁸⁾.

We merken op, dat in ons voorbeeld gom alléén geen uitvlokking kan bewerken; integendeel, zelfs in het sensibilisatiemaximum is nog een vergaande compressie van de ionensfeer nodig om coagulatie te doen plaats hebben. Dit wijst in dezelfde richting, n.l. dat de aanhechting van gom gestimuleerd wordt. Een meerwaardig ion, dat de ladingscentra grondiger afschermt dan een eenwaardig ion, zal de „adsorptie” van gom ook meer begunstigen. Het punt, waar beschermde werking te bespeuren valt, zal in dat geval dan ook bij een lagere gomconcentratie liggen. Dit verklaart dus de geringe breedte van het sensibilisatiegebied bij lijn B in fig. 27. Een opmerking in die richting vinden we ook bij Overbeek⁶⁵⁾. Niet te begrijpen is, waarom het sensibilisatiegebied III tevens zo ondiep is geworden.

Onze hypothese is nu, dat het meerwaardige ion, op dezelfde wijze als wij dit voor de coagulatie zonder gom aannemelijk hebben gemaakt, als attractiecentrum fungeert, thans evenwel tussen het hydrophobe en het hydrophiele deeltje. De gom-micellen hebben uit zichzelf de neiging om vast te kleven op het AgJ-deeltje, waarschijnlijk toch wel met de ionogene groepen naar het water gericht. Wordt de gom nu bovendien en juist met deze ionogene groepen met behulp van b.v. La-ionen op de ladingscentra van het AgJ gehecht, dan betekent dit dat de gom zeer spoedig vrij gelijkmatig op het AgJ uitgesmeerd zal zijn.

Voor de sensibilisatie achtten we juist een ongelijkmatige verdeling noodzakelijk. Het bovenstaande verklaart dus, waarom bij coagulatie met meerwaardige ionen de sensibilisatie nooit intens, d.w.z. het sensibilisatiegebied nooit diep is.

Het ligt voor de hand te trachten om deze conclusie met behulp van metingen van sedimentvolumina te bevestigen. Wij maakten

een reeks mengsels met geconcentreerd sol in het sensibilisatiegebied, dat voor deze concentraties eerst gepeild diende te worden. Als lyophiel kolloid kozen wij Amylum. Ter contrôle werden tegelijk enige buisjes behandeld met K en Ba, maar zonder Amylum. De werkwijze was geheel die als beschreven op pag. 69.

Het bleek nu, dat deze „amylum“-sedimenten zeer gevoelig zijn voor centrifugeren en daarbij gemakkelijk gecomprimeerd worden, evenwel niet alle in dezelfde mate, zodat het eindresultaat een zeer onzuiver beeld gaf. We kregen de indruk, dat er des te gemakkelijker glijding naar de compacte toestand optrad, naarmate er meer Amylum aanwezig was. Daarom herhaalden wij de proef zeer voorzichtig en zo uniform mogelijk en lieten de buisjes rustig staan.

Tabel IX geeft de resultaten (gereduceerde sedimenthoogten).

TABEL IX.

	KNO ₃ 30 mmol					KNO ₃ 45 mmol			KNO ₃ 60 mmol	KNO ₃ 180 mmol	Ba(NO ₃) ₂ 5 mmol
Amylum %/o	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,04	0,06	0,08	0,08	0	0
na 20 min.	42	42	57	44	33	49	57	60	47	37	55
na 45 min.	41	41	44	37	29	46	49	48	40	35	51
na 18 uur	26	32	31	25	20	34	33	29	30	26	33
na centri- fugeren	10	11	11	10	8	13	12	10	10	9	12

De tabel demonstreert duidelijk hoe ijl de eerst gevormde vlokken zijn, maar ook hoe gemakkelijk ze gecomprimeerd worden, zelfs zò, dat met voldoende Amylum een meer compact sediment wordt verkregen dan met K alleen! Dit is volkomen te begrijpen; de ongeladen plekken, waar vroeger een tamelijk stevige hechting optrad, zijn nu bedekt met Amylummicellen, die wel de deeltjes verkitten, maar aan een geoefende druk weinig weerstand bieden.

Het leek ons interessant om ook langs extinctometrische weg gegevens over de structuur van deze vlokken te verkrijgen.

Deveux⁶⁷⁾ heeft de sensibilisatie van AgJ met verschillende lyophiele kolloïden met behulp van vlokreeksen bestudeerd; de invloed van het lyophiele kolloïd op de E.S. bleek in het sensibilisatiegebied zeer gering te zijn, wat klopt met de onderstelde geringe bedekking. Bij het beschouwen van fig. 27 krijgen we de indruk

alsof de lijnen rechts tenslotte autokatalytisch omhoog gaan. En waarom ook niet? Immers hoe meer zout, des te beter hechting van de gom, des te meer bescherming, enz. Toch is dit maar schijn, veroorzaakt door de methode van waarneming. Extinctometrisch krijgen we een ander beeld. Fig. 28 geeft de extincties na 5 min. voor 84 mmol KNO_3 en 2 mmol $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in afhankelijkheid van de Amylumconcentratie.

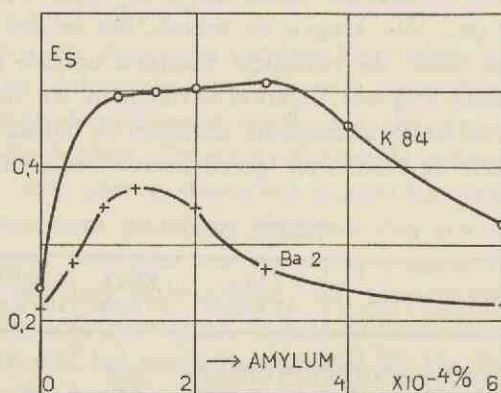


Fig. 28

Coagulatie van AgI -sol met 84 mmol KNO_3 of 2 mmol $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in afhankelijkheid van de amyllumconc. (extincties gemeten na 5 min.).

De sensibilisatie is zeer duidelijk, het kost echter blijkbaar moeite om de coagulatiesnelheid beneden die van het schone sol te brengen („schoon” betekent ditmaal zonder Amylum). Voor echte bescherming zijn dus relatief grote hoeveelheden Amylum nodig. Het maakt weinig verschil of het Amylum van te voren aan het sol wordt toegevoegd dan wel tegelijk met het electrolyt wordt aangeboden. Ook dit wijst er op, dat de gewenste aanhechting pas met de hulp van het zout verkregen wordt. Wij voegen hier nog bij, dat in de sensibilisatiegebieden in fig. 28 ook visueel zeer snel grove vlokken ontstaan; we hebben hier dus niet te maken met een extinctieverschil tengevolge van de vlokstructuur.

Voor La is het sensibilisatiegebied zeer klein ($\sim 1 \times 10^{-5} \%$ Amylum); het is daarom niet in de figuur getekend.

Nu kozen wij een constante Amylumconcentratie ($3 \times 10^{-4} \%$) en varieerden de KNO_3 conc. Fig. 29 geeft de gevonden lijn tegelijk

met de vroeger aan hetzelfde sol zonder Amylum verkregene. We zien, dat met het optreden van de sensibilisatie (links) het K-maximum radicaal opgeruimd is, d.w.z. dat de K-Amylum-vlokken in dit gebied veel minder compact zijn, juist zoals we verwachten na toevoeging van een kitstof. Een serie met constant $1 \times 10^{-4} \%$ Amylum geeft een iets lagere lijn. Met overmaat Ba (6 mmol p. L) wordt in het sensibilisatiemaximum ($1,2 \times 10^{-4} \%$ Amyl.) vrijwel dezelfde extinctie bereikt als zonder Amylum; de bouw van de vlok is hier dus niet ingrijpend gewijzigd.

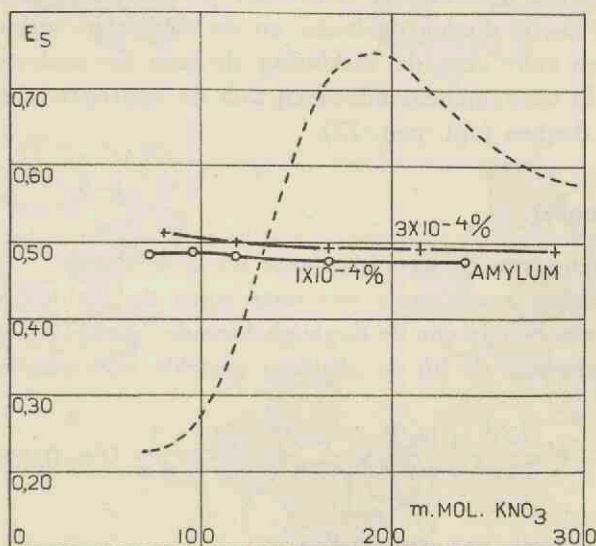


Fig. 29

Coagulatie van AgI -sol met KNO_3 .

- - - - - zonder amyllum (vgl. fig. 18).

— met $1-3 \cdot 10^{-4} \%$ amyllum (sensibilisatiegebied, vgl. fig. 28).

Er is nog iets merkwaardigs in het uiterlijk van coagula verkregen met meerwaardige ionen, met en zonder Amylum. Een feit is, dat de vlokken in het laatste geval veel meer samenhang vertonen (bij licht omschudden b.v.) dan wanneer Amylum wél aanwezig is. Het vloksel met Amylum geeft de indruk van een fijn poeder. Nu speelt, zoals bekend, de sensibilisatie een rol in de techniek (proces van Henry) voor het snel verwijderen van zeer fijn gedispergeerd materiaal. Men zou wensen dat dan een samen-

hangend vlokkel gevormd werd en dit vinden we nu hier juist niet. Het is ook mogelijk, dat toch na de snelle coagulatie een technisch beter te hanteren vorm van praecipitaat verkregen wordt, wat we in ons vlokbusje niet kunnen merken. Verder is ons de betekenis van de technisch gebruikte concentraties nog verre van duidelijk.

Onze proeven geven wel een duidelijk beeld van de onderlinge verkitting van de hydrophobe deeltjes door middel van het hydrophiele kolloid. Aan het eind van dit hoofdstuk gekomen willen we nog een beeld trachten te geven van de verschillende vlokstructuren. Uit de aard der zaak blijft dit altijd zeer primitief. De figuren 30 (a—e) duiden de bouw en de wijze van verkitting zeer schematisch aan; voor de verklaring zie men het onderschrift van de figuur. In werkelijkheid moet men zich de aggregaten veel losser gebouwd denken (vgl. pag. 77).

Aanhangsel.

Berekening van de deeltjesgrootte uit de extinctie.

We hebben voor enige van onze solen de deeltjesgrootte uitgerekend met behulp van de Rayleigh-formule, hoewel deze systemen niet voldoen aan de bij de afleiding gestelde voorwaarden.

$$V = k' \frac{(\lambda')^4}{24 \pi^3} \left\{ \frac{(m')^2 + 2}{(m')^2 - 1} \right\}^2 \quad r^3 = \frac{3}{4 \pi} V = 0,239 V.$$

V = het volume van één deeltje.

k' = de extinctiecoëfficiënt = E/cd .

$\lambda' = \lambda/n_0$; $n_0 = 1,33$ (water).

$m' = m/m_0$; m is de complexe brekingsindex = $n - ik$ (k = absorptiecoëfficiënt).

m_0 (voor water) = n_0 .

Voor een AgJ-sol P (0,4 mmol AgJ p. L) vonden we in de 1 cm-cuvet een extinctie 0,180. Met dichtheid $s = 5,68$ en het mol. gew. 235 berekenen we hieruit $k' = 1,1 \times 10^{-4}$.

$\lambda = 625 \text{ m}\mu$; $\lambda' = \frac{625}{1,33} 10^{-7} \text{ cm}$. $n = 2,19$.

Voor deze golflengte is de absorptiecoëfficiënt van AgJ = 0. Met deze waarden vinden we $V = 5,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$ en $r = 51 \text{ m}\mu$. De

directe telling met behulp van de spleetultramicroscop leverde $r = 30-40 \text{ m}\mu$.

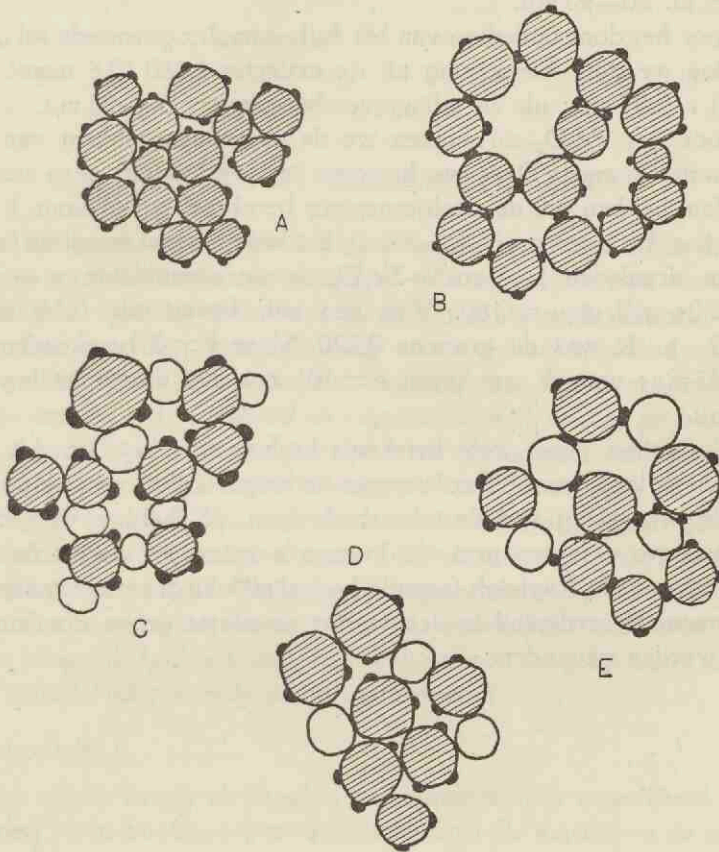


Fig. 30

Strukturen van coagula.

- a. $\text{AgJ-sol} + \text{K}^+$;
- b. $\text{AgJ-sol} + \text{Ba}^{++}$ of Al^{+++} ;
- c. $\text{AgJ-sol} + \text{K}^+ + \text{amylum}$ (gebied I in fig. 27);
- d. $\text{AgJ-sol} + \text{K}^+ + \text{amylum}$ (gebied II in fig. 27);
- e. $\text{AgJ-sol} + \text{La}^{+++} + \text{amylum}$ (gebied III in fig. 27).

Het AgJ is gearceerd, het amyllum wit; de zwarte knobbels duiden de min of meer afgeschermdde ladingscentra aan.

Voor een sol S van dezelfde concentratie, maar met een extinctie 0,070 volgt direct $V = 2,13 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$ en $r = 37 \text{ m}\mu$.

De telling gaf voor dit sol bijna dezelfde uitkomst als voor sol P nl. 30—40 $\text{m}\mu$.

Voor het door ontleding van het AgJ_2 -complex gevormde sol „KJ” vonden we door berekening uit de extinctie 1,180 (0,4 mmol AgJ p. L) $r = 95 \text{ m}\mu$; uit de telling vonden we $r = 80\text{—}90 \text{ m}\mu$.

Voor het Fe_2O_3 -sol moeten we de absorptiecoëfficiënt van het haematiet kennen. Daar we hiervoor in de literatuur geen waarde vonden, hebben wij de deeltjesgrootte berekend zowel voor $k = 0$ als voor $k = \text{zeer groot} (> 30)$. In het laatste geval wordt de factor tussen accoladen 1. Voor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is de gemiddelde $n \sim 3,0$; $s = 5,2$; mol. gew. = 160. Van een sol, bevattende 0,14 mmol Fe_2O_3 p. L was de extinctie 0,220. Voor $k = 0$ berekenden we $r = 43 \text{ m}\mu$; voor k zeer groot $r = 101 \text{ m}\mu$. De directe telling gaf 40 $\text{m}\mu$.

We willen geen grote betekenis hechten aan het feit, dat hier en daar de langs verschillende wegen verkregen cijfers goed kloppen. Bij de bespreking van de telmethode (pag. 28) hebben we gezien, dat hier grove fouten gemaakt kunnen worden, en ook is de toepassing van de Rayleigh-formule bedenkelijk bij deze heterodisperse systemen. Bevredigend is slechts, dat tenminste grove afwijkingen niet worden gevonden.

HOOFDSTUK IV.

ELECTROPHORESEMETINGEN.

In het eerste hoofdstuk is al een en ander gezegd over de betekenis van electrophoresemetingen. We zagen, dat men steeds getracht heeft de electrophoresesnelheid te gebruiken als maatstaf voor een deel van de potentiaalsprong tussen kolloïd deeltje en milieu en wel dat gedeelte, dat tevens bepalend zou zijn voor de stabiliteit van het sol, eventueel in combinatie met andere grootheden. De electrokinese in het algemeen werd gedurende vele jaren als een sleutel tot het stabiliteitsvraagstuk beschouwd.

Twijfel evenwel rees, zowel aan de interpretatie van de gemeten potentialen en snelheden als aan hun directe betekenis voor de stabiliteit. Wij hebben getracht electrophoresemetingen uit te voeren op zodanige wijze, dat een deel van de theoretische bezwaren wegvalt. Mogelijk had het dan nog wèl zin een vergelijking te maken met parallel uitgevoerde stabiliteitsmetingen.

Methodiek.

Een groot aantal electrophoresemethodieken is ontwikkeld. We kunnen twee hoofdgroepen onderscheiden: de macro- en de micro-methode. Aan de eerste kleven vele bezwaren, wanneer het milieu (de intermicellaire vloeistof) zeer arm is aan electrolyt; vnl. de keuze van de bovenstaande vloeistof kost veel hoofdbrekens. Alle moeilijkheden zijn hierin samen te vatten, dat het gedrag van het sol bestudeerd wordt aan een grensvlak met een afwijkend en tijdens het experiment veranderend karakter. Bovendien is dit grensvlak vaak slecht waar te nemen.

De omstandigheid, dat voor enige jaren in het van 't Hoff-laboratorium een elegante micromethode werd uitgewerkt door v. Gils²⁸⁾, en het feit dat ook de extinctometrie bij zeer verdunde

solen minder complicaties geeft dan bij meer geconcentreerde, brachten ons als vanzelf tot het gebruik van dezelfde methode. Voorwaarde voor een methode, waarbij de beweging van de afzonderlijke deeltjes gemeten wordt, is natuurlijk, dat de micellen ultramicroscopisch zeer goed zichtbaar zijn; de donkerveldverlichting in de electrophoresecuvet staat heel wat achter bij die, verkregen in de spleetultramicroscop! Voor een uitvoerige discussie van de methode verwijzen we naar de publicaties van v. Gils²⁸⁾. Het onderstaande bevat bijzonderheden over de constructie van de apparatuur en over de uitvoering van de metingen, omdat deze in detailpunten verschillen van die van v. Gils. Terwille van de duidelijkheid hebben we dit gedeelte toch het karakter van een beknopte beschrijving gegeven.

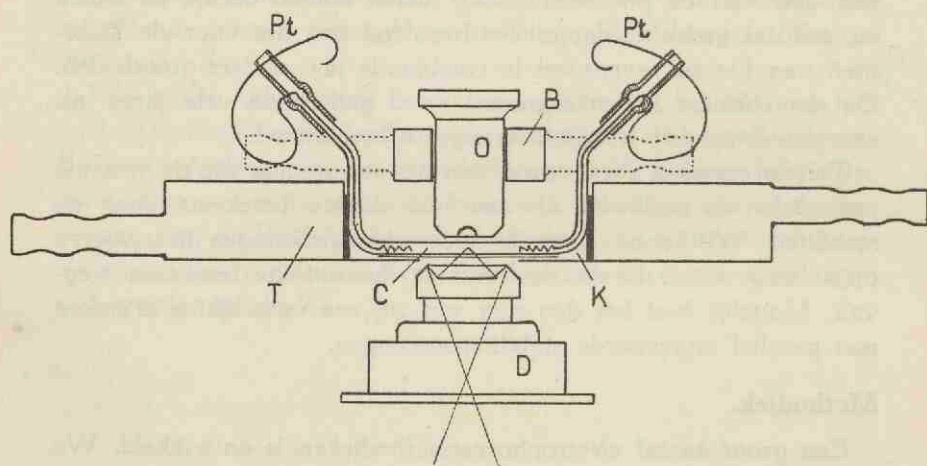


Fig. 31.

Montering van de ronde v. Gils-cuvet (schaal 1:1,5). T gesloten trommel; K open bakje, waarin de cuvet C; O objectief; B koperen blok; D donkerveldcondensor; Pt platina-electroden.

De cuvet (zie fig. 31), bestaande uit een tweemaal omgebogen rond en zeer dunwandig buisje C, is bevestigd in een koperen bakje K; dit bakje is aangebracht in het midden van een ronde gesloten trommel T, bevestigd op de microscooptafel en doorstroomd met water van regelbare temperatuur. In de bodem van het bakje bevindt zich een dun glazen venster (met kleefwas

gekit dekglas). De trommel is voorzien van wijde toe- en afvoerbuisen, zodat een krachtige waterstroom kan circuleren. Als thermostaat met pomp gebruikten wij de Höppler-ultrathermostaat, die een elektrische verwarming en temperatuurregeling bezit. De cuvet zelf wordt op temperatuur gehouden via het water in het bakje. Bestaat er een groot verschil in temperatuur met de kamer, dan wordt juist dáár, waar we meten, veel warmte onttrokken door het koude objectief, dat de warmte snel afleidt naar de metaal-massa van de microscoop. Om dit te voorkomen leggen wij dwars over het bakje een blok koper B, voorzien van een verticale boring, waarin het gladde cilindrische objectief O (Zeiss C 20) juist past. Daarnaast bevindt zich een horizontale boring met toe- en afvoerbuis, die in serie is geschakeld met de trommel T. Dit hulpmiddel is zeer effectief, wat bewezen kan worden met behulp van een kleine thermometer in het bakje. Convectiestromen in een verse cuvetvulling verdwijnen nu spoedig; de te meten solmengsels worden bovendien van te voren op de werkt temperatuur gebracht.

De cuvet is uitsluitend met kleefwas op zijn plaats „gesoldeerd”. De uiteinden zijn licht naar buiten gebogen, iets verwijd en afgerond en voorzien van korte stukjes uitgekookte ventielslang. De Pt-electroden zijn door gaatjes in de slangetjes naar buiten gevoerd en aan klemmetjes bevestigd. In de cuvet eindigen deze draden (\varnothing 0,2 mm) in korte zwaar geplatineerde spiraaltjes.

Het vullen van de cuvet geschiedt door aan het ene openingetje te zuigen met behulp van een glazen mondstukje, bevestigd in een stuk ventielslang. In het ander slangetje plaatsen we een buis, voorzien van een passend uitgetrokken punt en gevuld met het solmengsel. Deze constructie maakt het mogelijk de cuvet krachtig door te spoelen. Na de vulling plaatsen we in de rubbermondstukjes kleine omgebogen glasstaafjes, aan het ene eind iets uitgetrokken en afgerond. De cuvet is op deze wijze zeer goed gesloten, mits men van tijd tot tijd de stukjes ventielslang vernieuwt. De Pt-draden worden met dun koperdraad stevig op het mondstuk vastgebonden.

Het licht van de lichtbron (Philips-wolfraambooglampje met voorschakelweerstand) wordt met behulp van een condensor zwak convergerend op de microscoopspiegel geworpen. Vandaar komend wordt het door de donkerveldcondensor (Reichert) in de cuvet

geconcentreerd. Tussen condensor en trommelvenster bevindt zich een druppel verdunde glycerine. Een belangrijk punt is de hoogte van de uit het bovenvlak van de condensor tredende holle lichtkegel; het moet mogelijk zijn om de cuvet van onder tot boven door te meten. De cuvet is 1,5—2,0 mm wijd, het venster 0,15 mm dik, zodat we om een zekere speling te houden toch minstens 2.5 mm kegelhoogte eisen. De genoemde condensor geeft evenwel de normale kegelhoogte van 1,0—1,1 mm. Door de volgende kunstgreep is het ons gelukt de vereiste kegelhoogte te bereiken. Enige cms. onder de condensor bevestigden wij een sterk convergerende lens (onderstuk van een normale condensor voor direct licht), die een beeld van de lichtbron ontwerpt op korte afstand van de donkerveldcondensor; op deze laatste valt dus sterk divergent licht. Van de spiegelende vlakken in de condensor wordt nu een ander gedeelte benut, met het gevolg dat de kegel ongeveer gelijkvormig 2,5 maal vergroot wordt, weliswaar met enig lichtverlies. Kleine variaties zijn nog mogelijk door het op en neer schuiven van de hulpcondensor.

Voor de microscoopspiegel plaatsten wij een vloeistoffilter, gevuld met water om warmtestraling tegen te houden; indien de lichtgevoeligheid van sommige objecten dit noodzakelijk maakte, vulden wij het filter met een Ponceaurood-oplossing.

Vóór het meten wordt de as van de cuvet in één vlak gebracht met de optische as van de microscoop, d.w.z. gecentreerd. Dit gebeurt juist als bij v. Gils met behulp van een vlak onder de microscooptafel aangebrachte spleet (kras in op glas geplakt stanniol). We stellen eerst op deze spleet in — ná verwijdering van trommel en donkerveldcondensor — en brengen het beeld door verschuiven van de spleet juist „horizontaal” in het midden van de oculairnetmicrometer. Vervolgens vullen we wèl de cuvet met water, maar houden het bakje zorgvuldig droog. Is de trommel nu op zijn plaats gebracht, dan werkt de cuvet als cylinderlens en vormt op korte afstand een beeld van de spleet. Ook op dit beeld stellen we de microscoop in en wat we zien in het oculair lijkt veel op een buigingsbeeld met een duidelijk smal hoofdmaximum, mits spleet en cuvet precies evenwijdig zijn. Is dit niet het geval, dan is de afbeelding zeer vaag. Door draaien van de tafel en de centreerschroeven zorgen wij ervoor, dat ook dat hoofdmaximum weer in

het midden van het micrometernet valt. Daarmede is bereikt, dat de spleet en de assen van cuvet en microscooptubus in één vlak liggen. Zetten we nu de cuvet en het objectieffront onder water, dan kunnen we na inschakeling van de donkerveldverlichting de juiste stand van de cuvet markeren door de plaats van het „centreerspoor” — de fijne streep in het Jenaglas — op te tekenen. Wij zorgden, dat deze lijn zich aan de bovenzijde van de cuvet bevond, niet in het midden, maar zó, dat hij aan de rand van het oculairnet (als een smalle band) geprojecteerd werd. Op een andere plaats valt hij binnen de verlichtingskegel en geeft aanleiding tot veel vals licht in de cuvet.

Het objectief (Zeiss C 20) verdroeg het gebruik als waterimmersie goed; van tijd tot tijd vetten wij het voorzichtig in en poetsten daarna alleen het frontlensje schoon. Optisch komt de onderdompeling overeen met het gebruik van een abnormaal dik dekglas met de gevolgen van dien. Enigszins is dit goed te maken door de tubus zo ver mogelijk in te schuiven. Meer dan de waterlaag evenwel storen de cuvetwanden, die een afwijkende brekingsindex bezitten en tevens gebogen zijn. Hierdoor komt het dat de deeltjes bovenin de cuvet normaal als puntjes gezien worden en onderin als streepjes of kruisjes.

Het Huygens-oculair vergrootte $10\times$ en bevatte een netmicrometer verdeeld in 0,5 mm; 1 mm van het net kwam overeen met een afstand van 0,069 mm in de cuvet (tubus geheel ingeschoven). Door „zekeringen” bestaande uit koperen staafjes e.d. werd bereikt, dat nòch de donkerveldcondensor, nòch het objectief het venster of de cuvet konden verbrijzelen.

Het iken van de micrometerschroef voerden wij uit met behulp van een tweede horizontale microscoop met oculairmicrometer (vgl. v. Gils). De grootst mogelijke verplaatsing van de micrometerschroef (hier 2,1 mm) bepaalt tevens de maximale breedte van de cuvet; bij de keuze van het objectief zorgt men er voor, dat de vrije objectafstand (hier voor C 20 in water: 2,1 mm) niet nog een verdere beperking oplegt. Onze cuvet mag dus uitwendig hoogstens 2 mm dik zijn. We zagen reeds, hoe de hoogte van de verlichtingskegel aan deze afmeting aangepast werd. In gevallen, waar dit niet mogelijk is, doet men er goed aan de cuvet nauwer te kiezen, daar een volledige doorlichting in de cuvet beslist vereist is.

Alvorens de techniek van de meting zelf te bespreken is het nodig het gebeuren in de cuvet te beschrijven aan de hand van een doorsnede door de as (fig. 32).

a. De glaswand is in het algemeen negatief, heeft dus een diffuse kationensfeer tegenover zich. Tengevolge van het tangentiaal aangebrachte elektrische veld bewegen zich deze tegenionen naar de neg. pool (snelheid v_0 en voeren, daar de vloeistof viskeus is, de gehele cuvetinhoud „en bloc” met zich mede. Het bijbehorende stroomprofiel is een plat vlak. Nu is evenwel de cuvet gesloten; het gevolg is, dat zich op de electro-osmotische vloeistofbeweging

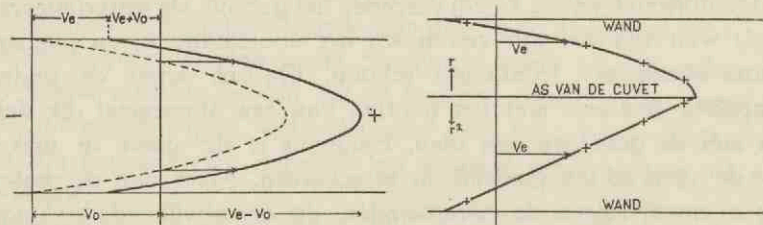


Fig. 32 en 33.

Snelheidsverdeling in een cuvet (sneden door de as).

--- vloeistofstroming; ——— beweging van negatief geladen deeltjes; in fig. 33 zijn in de onderste helft de asafstanden gekwadrateerd.

een drukstroom superponeert in tegengestelde richting (stroomprofiel is de bekende rotatieparaboloïde). Het resulterende stroomprofiel — beschreven door de toppen van de snelheidsvectoren, uitgezet vanaf een bepaald nulvlak — is dus een verschoven paraboloïde. Voor de ronde cuvet is de maximale snelheid naar de + pool (in het midden) even groot als de maximale snelheid naar de — pool (aan de wand); het nulvlak ligt dus juist op de halve hoogte van de paraboloïde. Berekening leert, dat de vloeistof stilstaat op een cylinder met straal $0,707 R$., dus op een afstand $0,293 R = 0,1465 h$ van de wand. (R = straal, h = inw. diameter van de cuvet.)

b. In de vloeistof gesuspendeerde deeltjes demonstreren deze zuiver electro-osmotische vloeistofbeweging alleen dan, wanneer zij zelf volkomen ongeladen zijn. Is dit niet het geval, dan is de waargenomen beweging te beschrijven door op de paraboloïde boven-

dien de electrophoretische snelheid ($E.S. = v_e$) van de partikeltjes te superponeren. Deze snelheid is voor de gehele cuvetdoorsnede constant; de paraboloïd wordt dus nogmaals verschoven. Bij de meting zorgen we ervoor ons te bewegen in een verticaal vlak door de as van de cuvet en vinden in dat vlak een parabolische snelheidsverdeling.

Rekenen we de beweging naar de neg. pool positief, dan vinden we aan de wand de snelheid $v_e + v_o$ en in 't midden $v_e - v_o$, en alleen op de hoogten 0,147 h en 0,853 h (voortaan aangeduid als h' en h'') de snelheid v_e .

Grafisch ondervinden we veel gemak van de herleiding van de parabool tot een rechte, door de afstanden van de as in het kwadraat uit te zetten. In de zo getekende halve doorsnede (fig. 33) komt de nullijn voor de vloeistofbeweging juist in 't midden van de figuur.

c. Toegevoegd electrolyt oefent zowel invloed op de loopsnelheid der micellen als op het electro-osmotisch watertransport. Het eerste betekent een verschuiving, het tweede een vervorming van de parabool. Wordt de wand omgeladen (pos.), dan klapt de parabool zelfs om; de top wijst dan naar de neg. pool. Maar steeds blijft het nulvlak van de vloeistofbeweging de paraboloïd op halve hoogte doorsnijden.

Nu geeft volgens onze ervaring een pas schoongemaakte cuvet, gevuld met een „schoon” sol wel een symmetrische parabolische snelheidsverdeling te zien, maar dit is niet van lange duur, en zeker niet wanneer het sol met electrolyten bedeed is en aan stabiliteit heeft ingeboet. Waarschijnlijk wordt de asymmetrie hoofdzakelijk tweeweggebracht door afzetting van deeltjes op de glaswanden en wel vnl. op de bodem; het „plafond” van de cuvet blijft lang schoon. Men kan dus door alleen beneden in de cuvet te meten (op h') aanzienlijke fouten maken. Toch blijft de asymmetrie gewoonlijk wel binnen zodanige proporties, dat het geoorloofd is het gemiddelde van de metingen op h' en h'' te nemen. Dit hebben wij vele malen gecontroleerd.

Nu heeft men bij vlokkende systemen vaak te maken met zulke geringe snelheden, dat de metingen zeer onplezierig zijn; vele gemeten tijden zijn waardeloos, omdat het grove deeltje al vóór het bereiken van de volgende streep in het oculairnet van de goede

hoogte is weggezak. Door andere onderzoekers werd om dezelfde reden een zwakke constante vloeistofstroming in de cuvet benut.

Wij hebben getracht gebruik te maken van de eerder genoemde waarden voor de snelheden aan de wand (hoogten w' en w'' , snelheid $v_e + v_0$) en in 't midden (hoogte m , snelheid $v_e - v_0$). Optelling geeft immers $2v_e$, dus direct de gewenste waarde. Inderdaad verkregen wij op deze wijze vrij behoorlijke uitkomsten, zolang de bodem niet met grove vlokken bedekt was. Een ander bezwaar is, dat aan het plafond (w'') uiterst weinig deeltjes te zien zijn. Wij vonden b.v. uit de waarden op w' , w'' en m : $3,17 \mu$,
 „ „ „ op h' en h'' : $3,24 \mu$.

Ten derde kan men een aantal metingen doen op willekeurige, maar precies bekende hoogten, de uitkomsten in grafiek brengen met gekwadrateerde afstanden van de as, als in fig. 33 en de verkregen punten zo mogelijk verbinden door een rechte, die door de as van de figuur gesneden wordt in het gevraagde punt. Deze laatste methode heeft de volgende voordelen: a) men controleert tegelijk de parabolische snelheidsverdeling; b) men kan meten op hoogten met „prettige” snelheden. Op elke hoogte is de meting van één cuvetvulling voldoende. Het uitwerken van de gegevens vergt tamelijk veel tijd.

Slechts zelden had het zin een dergelijke precisie na te streven; onze sol-electrolytmengsels vertonen de eerste uren na hun bereiding aanzienlijke tijdseffecten. Het afwachten van een constante eindwaarde had evenmin zin, omdat de coagulatie zelfs binnen het eerste kwartier na mengen werd gemeten (hoofdst. III). Dus bepaalden wij de E.S. in den regel door minstens 4 cuvetvullingen te meten, afwisselend op hoogte h' en h'' . Aan elke vulling werden 10 tijden gemeten, waarbij de veldrichting telkens omgekeerd werd.

Het deeltje, waarvan men de snelheid meet, mag zich niet door een opvallend gedrag onderscheiden van zijn soortgenoten. Is dit wèl het geval, dan heeft men op het verkeerde paard gewed en moet de meting geschrapt worden. We hebben ons er aan gewend tegelijk met het enkele partikeltje het „sterrebeeld” waarvan het deel uitmaakt te observeren. Ook gaven wij acht niet alleen de duidelijk zichtbare, maar ook de nauwelijks lichtende deeltjes in de meting te betrekken. Gemeten wordt natuurlijk in de onmiddellijke nabijheid van de middellijn van het gezichtsveld.

De tijden werden afgelezen op een stopwatch met verdeling in 0,01 sec. Na maandenlange oefening kan men constateren — b.v. met behulp van de tikken van een uurwerk — dat de schommelingen van de persoonlijke reactietijd gemakkelijk beneden 0,05 sec. kunnen blijven. We hebben deze training uitgebuit om de duur van de meting zo kort mogelijk te houden. De kans op storingen tengevolge van de stroomdoorgang (vorming van electrolyseproducten, vooral bij hoge zoutconcentraties, eventueel zelfs gasontwikkeling) is daarmee tot een minimum beperkt; tevens is de sedimentatie van grove deeltjes (coagula) gering.

Van de gemeten tijden worden de reciproke waarden opgezocht en voor elke vulling gemiddeld, uit de zo verkregen cijfers gemiddelde waarden voor h' en h'' afgeleid, en deze tenslotte gecombineerd tot een einduitkomst, die met behulp van de getallen voor vergroting, voltage en elektrodenafstand uitgedrukt werd in $\mu\text{.cm}/V\text{.sec.}$

De electrophoreseformule.

De gemeten snelheid behoort ons als maatstaf te dienen voor het potentiaalverschil (ζ) tussen het „midden” van de vloeistof en de overgangszône van vrij water naar adhaerent water. Een directe samenhang met het totale potentiaalverschil $\Delta\varphi$ tussen de twee fasen is er, zelfs afgezien van de χ -potentiaal, feitelijk niet. De ζ -potentiaal kan groter of kleiner zijn en van tegengesteld teken. Duidelijk wordt dit, wanneer men goed onderscheid maakt tussen potentiaalbepalende en peptiserende ionen. Daarover meer in het hoofdstuk „Omladingsverschijnselen”. Hier interesseert ons de samenhang tussen ζ -potentiaal en stabiliteit.

Van Gils eindigde zijn beschouwingen over electrophoreseformules door als de meest betrouwbare aan te wijzen de formule van Henry⁶⁸):

$$u = \frac{HD\zeta}{4\pi\eta} f(\chi R), \text{ waarin } H \text{ de veldsterkte}$$

en $f(\chi R)$ een factor, die varieert van $\frac{2}{3}$ (voor $\chi R \sim 0,5$) tot 1 (voor $\chi R \sim 300$). Daarbij merkt hij op, dat hier buiten beschouwing is gebleven een remming door relaxatiekrachten en dat de waarden

voor D en η onzeker zijn. Het deeltje wordt als niet-geleidend beschouwd.

De relaxatie ontstaat, doordat het elektrische veld en de vloeistofstroming de ionensfeer vervormen. Het heeft niet aan pogingen ontbroken om dit effect in rekening te brengen. Na die van Paine⁶⁹⁾ en Mooney⁷⁰⁾ moeten vooral die van Komagata⁷¹⁾ en Hermans⁷²⁾ genoemd worden. Ook de methode van Bikerman⁷³⁾, die uitgaat van het wandgeleidingsvermogen, verdient de aandacht.

Wat er bij electrophorese gebeurt, is zo gecompliceerd, dat alleen met een groot aantal praemissen en vereenvoudigingen een berekening uitvoerbaar is. Immers een kolloid deeltje heeft zodanige afmetingen in vergelijking met een enkel ion, dat bij beweging van het deeltje t.o.v. de vloeistof een deel van de tegenionen met de vloeistof in de naaste omgeving wordt medegesleurd, een ander deel niet. Het is nu gemakkelijk in te zien, dat de verhouding van deze twee gedeelten afhangt van de uitgestrektheid, de „dikte” van de dubbellaag, en van de straal van het deeltje, dus van de grootte κR . De uitkomst van een berekening heeft dus in 't algemeen alleen betekenis voor een bepaalde waarde van κR . Voor een uitvoerige discussie en hernieuwde berekening van de electrophorese verwijzen we naar de dissertatie van Overbeek⁷⁴⁾.

Zoals straks blijken zal, hebben wij electrophoresesnelheden gemeten voornamelijk in tamelijk hoge electrolytconcentraties, dus bij een sterk gereduceerde dubbellaagdikte. Daarom willen wij de uitkomst van Hermans nog iets nader bekijken.

Voor $\kappa R \gg 1$ is het resultaat:

$$u = \frac{HD\zeta}{4\pi\eta} \left(1 + \frac{\zeta}{2kT} \frac{\sum n_i e_i^3}{\sum n_i e_i^2} - \frac{5\zeta}{18kT} \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \frac{\sum n_i e_i^2 \varrho_i}{\sum n_i e_i^2} \right), \quad (\text{I})$$

waarin n_i = het aantal ionen met lading e_i per cm^3 .

$$\varrho_i = 6\pi\eta r_i; D_i = \text{diff. const. v. h. ion (met straal } r_i) = \frac{kT}{q_i}.$$

Schematisch schrijven we deze formule:

$$u = \frac{HD\zeta}{4\pi\eta} (1 + \alpha\zeta - \beta\zeta^2) \quad (\text{II})$$

De eerste correctieterm (coëff.: α) is het resultaat van de invloed van het veld op de tegenionen, de tweede (coëff. β) is te danken aan de vervorming van de sfeer door de vloeistofbeweging. Uit de formule blijkt dat $\alpha = 0$ voor symmetrische electrolyten; $\alpha > 0$ voor een zout, waarvan het kation een hogere valentie heeft dan het anion (BaCl_2 , AlCl_3) en $\alpha < 0$ voor het omgekeerde geval (K_2SO_4 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). Dit betekent — gelet op het teken van ζ —, dat een nevenion met een hogere valentie dan het tegenion aan het kolloïde deeltje een versnelling zal geven. Heeft daarentegen het tegenion de hoogste valentie, dan wordt het micel geremd.

β is steeds positief, duidt dus steeds op een remming. Beide correctietermen ($\alpha\zeta$ en $\beta\zeta^2$) hebben voor $\zeta = 100\text{mV}$ een waarde van $\sim 100\%$, wat schrikbarend hoog is. Wij hebben de formule (I) dan ook minder gegeven in de mening, dat hier de oplossing is gevonden, dan wel om te demonstreren hoe twijfelachtig nog een interpretatie van de gemeten u is in zelfs dit speciale geval

($\chi R \gg 1$).

Metten we de u van een sol met een hoge dispersiteitsgraad als functie van de concentratie van zeker zout, dan doorlopen we tegelijk een uitgebreide schaal van χR waarden, m.a.w.: u en ζ hebben niet dezelfde verhouding voor begin, midden en eind van de curve. Dit kan ons er toe brengen de meting van de E.S. mismoedig te laten rusten, daar het weinig zin heeft zich in speculaties te verdiepen op grond van een $u-c$ curve.

In de literatuur vinden we veel, wat op de basis van een constante $u-\zeta$ relatie onwaarschijnlijk is, ook dáár, waar de methodiek aan hoge eisen voldoet. Beschouwen we met het doel enig verband met de stabiliteit te ontdekken b.v. de kurven, die v. G i l s²²⁾ aan het AgJ -sol gemeten heeft, dan merken we het volgende op:

- a. KNO_3 geeft een maximum E.S. bij ca. 1 mmol. Dit bij éénwaardige tegenionen algemeen voorkomende maximum kan gemakkelijk aan het relaxatie-effect geweten worden. Het is immers heel goed mogelijk, dat bij verlaging van ζ de remming (β in form. II) sterker afneemt dan de relatieve beweging deeltje-vloeistof, die uitgedrukt wordt door de hoofdterm (de Smoluchowski-formule). En in eerste instantie is het voor ons gevoel bevredigend, dat door R u t g e r s⁷⁵⁾ door invoering

- van een wandgeleidingsvermogen het overeenkomstige maximum in de stromingspotentiaalkromme geëlimineerd werd;
- b. meer bevreemding wekt het, dat KJ of KBr (potentiaalbepalend) pas in de hogere concentraties de E.S. doen toenemen, terwijl we mogen aannemen, dat voor elke P_1 -eenheid de wandlading met een constant bedrag wordt vergroot. Nu is er ook hier ongetwijfeld een gedeeltelijke opheffing van de relaxatie, maar waarom schijnbaar zoveel later dan bij het KNO_3 ?
- c. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ vermindert aanvankelijk zeer sterk de E.S., maar juist in het gebied van de uitvlokking nemen we een duidelijke stijging waar;
- d. wat de meerwaardige kationen betreft, kan Al werkelijk omladen? Bij *Vester*¹¹⁾ vinden we hier niets van. Verder laadt het vierwaardige Th in geringere concentratie om dan het zeswaardige Hexol.

Spelen verontreinigingen van het sol bij deze verschijnselen een rol?

Eigen metingen. Het AgJ-sol.

Wij hebben eerst onderzocht in hoeverre de kurven van v. Gils aan ons eigen AgJ-sol te reproduceren zijn, speciaal in de verdachte gebieden. Enkele uitkomsten zijn verenigd in fig. 34. De lijn voor Ba is ongeveer hetzelfde gebleven, eveneens die voor KJ. Opvallend is dat het maximum voor KNO_3 veel sterker dan vroeger tot uiting komt. Er worden voor AgJ ongekende snelheden bereikt. Het ligt voor de hand dit te verklaren met de grotere zuiverheid van het sol, daar immers sporen van tweewaardige ionen (Cu en Zn²⁹) de E.S. sterk zullen verlagen.

Wat de metingen met Al en Th betreft, in hoofdstuk V zullen we zien, dat deze ionen zelf niet omladend werken; in de zonder meer verdunde oplossing hebben we te maken met sterk opgeladen hydrolyseproducten en de metingen weerspiegelen niet het effect van het ion.

Lijnen als in fig. 34 stellen niet een ζ -c functie voor; theoretisch mogen ze interessant zijn, maar als het gaat om de invloed van electrolyten op de tegenionensfeer, zeggen ze ons feitelijk niets. We hebben ons nu afgevraagd, of het niet mogelijk is de neven-

effecten voor een groot deel op te heffen, zodat de eigenlijke variaties in ζ duidelijker voor den dag komen. Wanneer we eens al onze metingen herhaalden in aanwezigheid van een constante hoeveelheid KNO_3 , b.v. corresponderende met het KNO_3 -maximum? Ten eerste geven we dan het micel grotere bewegingsvrijheid en ten tweede werken we daardoor in een betrekkelijk klein gebied van κR -waarden. Dit betekent, dat we ook zonder de juiste electrophoreseformule te kennen een kurve van begin tot eind op

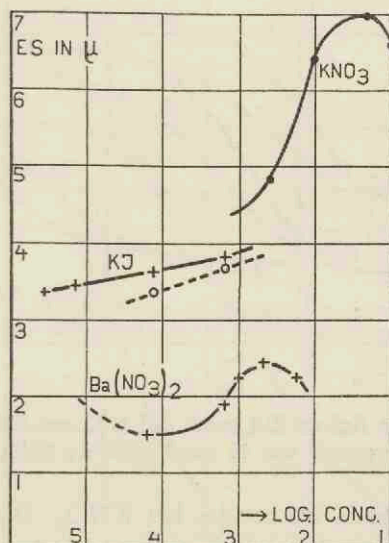


Fig. 34.

Electrophorese van AgJ -sol met KNO_3 , KJ en $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. E.S. van het „schone” sol $\sim 3,30 \mu$.

dezelfde wijze mogen interpreteren. Vergelijken we verschillende zouten onderling, dan moeten we er om denken, dat de correcties afhankelijk zijn van het zouttype.

Het feit, dat we het sol nu een electrolytmengsel aanbieden, heeft nog gevolgen, die niet gemakkelijk te overzien zijn. Zal de werking der ionen additief zijn, of zullen we sensibilisatie of antagonisme vinden? Vergeleken met de coagulatie zonder extra KNO_3 zullen we een versnelling van de uitvlokking verwachten tengevolge

van de verhoogde electrolytconcentratie. Een remming daarentegen kan veroorzaakt worden door de tegenionenomwisseling en door de vermindering van de activiteiten.

Nemen we b.v. mengsels waarin constant 12 mmol KNO_3 , daarentegen toenemende hoeveelheden $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, laten we zeggen 10^{-7} — 10^{-3} mol p. L. De α varieert voor deze mengsels van 3,6 tot $4,4 \times 10^6$, de activiteitscoëff. van het La-ion van 0,32 tot 0,25. (Zonder KNO_3 zou f_{La} zich bewegen tussen 0,99 en 0,45!) Met KNO_3 zal La eerst bij een hogere brutoconc. hetzelfde effect op

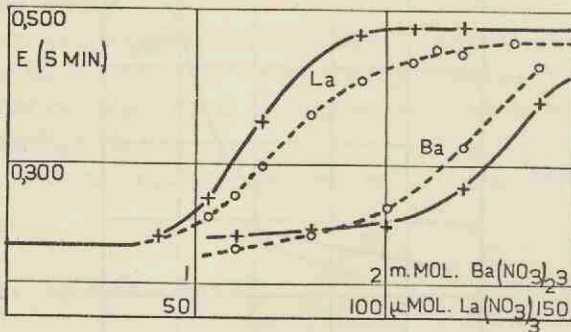


Fig. 35.

— — — Coagulatie van AgI -sol (0,4 mmol AgI p. L.) met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$;
 ————— idem bij aanwezigheid van 12 mmol ($\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$, 1 : 10) p. L.

een AgI deeltje hebben als zonder het KNO_3 . Bovendien zal door het grote aanbod van K-ionen het La zich minder sterk ophopen aan de wand, wat eveneens het effect verkleinen moet. Daartegenover staat, dat voor alle La-concentraties de totale zoutconcentratie zo zeer is toegenomen, dat een algemene verlaging van ζ te verwachten is. Dit alles zien we niet weerspiegeld in de electrophoresecurve, daar de aanwezigheid van een variabel relaxatieeffect in de curve zonder KNO_3 een vergelijking zeer lastig maakt. Wel kunnen we er misschien iets van zien door vergelijking van de overeenkomstige extinctie-conc. kurven.

Uit fig. 35 die de $E - c$ kurven voor La en Ba, met en zonder 12 mmol 1 — 1 waardig electrolyt weergeeft, kunnen we afleiden, dat de uitvlokking met Ba in de hoge conc. inderdaad geremd is, in de lage iets versneld. Het La daarentegen laat zich blijkbaar uiterst

moelijk van de wand weggagen, het hoger eindniveau wijst er op, dat niet alleen de uitvloeking over de hele linie versneld is, maar dat ook de aggregaten wat compacter zijn geworden (vgl. hoofdstuk III).

Het lijkt in ieder geval de moeite waard eens een stel E.S.-kurven met een dergelijke toevoeging van 1-1waardig electrolyt te bepalen.

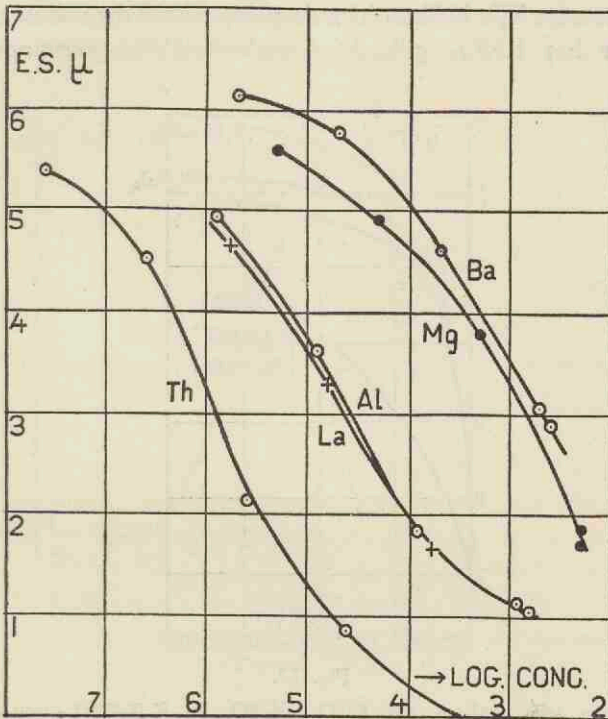


Fig. 36.

Electrophorese van AgI-sol met nitraten van Ba, Mg, Al, La en Th, bij aanwezigheid van 12 mmol ($\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$, 1 : 10) p. L.

Nu ligt het maximum voor KNO_3 in een vers sol bij 10—40 mmol p. L. Het verschuift naar lagere concentraties naarmate men langer met de meting wacht. Wij kozen ons werkpunt bij 12 mmol KNO_3 en hebben ook een enkele lijn met 24 mmol KNO_3 bepaald, om te zien of het type hetzelfde bleef. Eerst lagen onze metingen temporeel nogal uit elkaar en ze werden ook niet alle aan even oude

verdunningen van het standaard sol uitgevoerd. Daardoor was de reproduceerbaarheid, speciaal in de laagste conc. niet bevredigend; de algemene gedaante bleef vrijwel onveranderd. We hebben daarom tenslotte nog eens kurven opgenomen van zoveel mogelijk eenzelfde verdund sol binnen enkele weken tijds.

Wij vermeldden reeds de hydrolyse van Al en Th; deze ionen vergen beslist een zuur milieu, wil men werkelijk hun gedrag als ion bestuderen. We hebben hier de gelegenheid dit milieu te scheppen door het KNO_3 geheel of gedeeltelijk te vervangen door

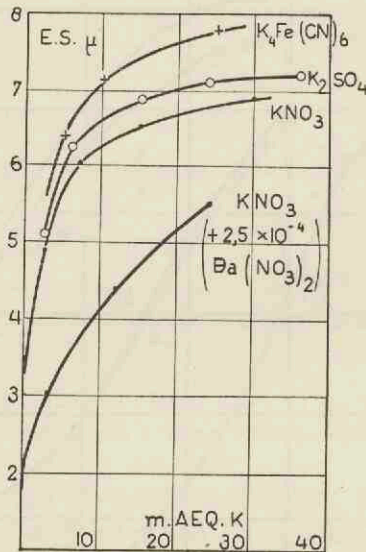


Fig. 37.

Electrophorese van AgI -sol met KNO_3 , K_2SO_4 en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; bovendien van AgI -sol met KNO_3 + constant $2,5 \times 10^{-4}$ mol $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

HNO_3 . Wij kozen een mengsel van 10,8 mmol KNO_3 en 1,2 mmol HNO_3 (eindconc.!) en gebruikten dat ook bij de andere ionen. De P_H is dus $\sim 2,9$. De E.S. wordt door het mengsel wel minder verhoogd dan door KNO_3 alleen, maar bij aanwezigheid van meerwaardige ionen maakt dit alleen in de laagste conc. verschil. Verder vertonen alle metingen een tijdseffect (na enige uren is de E.S. 0,1 — 0,5 lager), maar wij hebben steeds vastgehouden aan meting tussen 15 en 30 min. na menging.

In fig. 36 vindt men de resultaten voor Ba, Mg, La, Al en Th.

We merken op, dat een grote uniformiteit is verkregen; de verschillende valentiegroepen liggen alleen bij verschillende orde van conc. De lijn voor Ba vloeit in de hoge concentraties samen met de kurve, die we in fig. 34 voor Ba gaven; in de laatste wordt blijkbaar na de vermindering van ζ de opheffing van de remming merkbaar. Ten overvloede hebben wij nog eens bij een constante Ba-conc. ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mol) de invloed van KNO_3 onderzocht; het resultaat is in fig. 37 ingetekend.

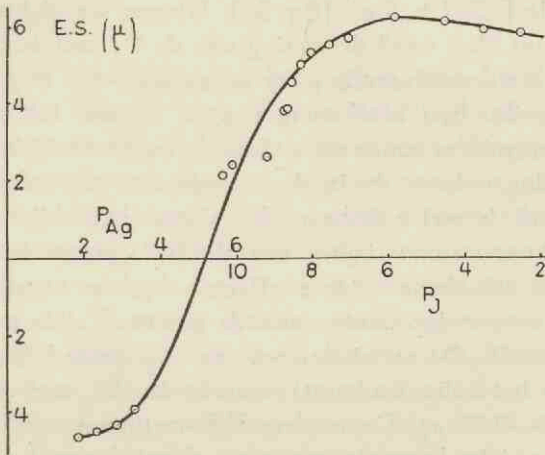


Fig. 38.

Invloed van de P_j op de electrophorese van AgJ-sol, in aanwezigheid van 12 mmol KNO_3 .

Het bleek, dat Th in hoge conc. ($-\log c = 3,6$) toch nog zwakke omlading gaf. Een herhaling van deze meting met 12 millimol HNO_3 ($P_H \sim 1,9$) gaf een niet nauwkeurig te bepalen zeer kleine neg. E.S. Bovendien werden in dit zure milieu zeer snel gasbellen aan de electrodën ontwikkeld. We mogen wel aannemen, dat in deze conc. de Th-ion-kurve de abscis asymptotisch nadert.

Rekenen we eerlijkheidshalve de concentraties om in activiteiten, dan veranderen de kurven weinig van vorm; in de hoge conc. buigen zij iets minder vlug om. De afstanden van de valentiegroepen zijn in de E.S.—log a grafiek groter. In de zeer lage conc. zou men

feitelijk nog rekening moeten houden met de tegenionenuitwisseling.

Theoretisch interessant is een vergelijking van KNO_3 , K_2SO_4 en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Inderdaad is, zoals fig. 37 laat zien, een versnelling te constateren, die toeneemt met de valentie van het nevenion (vgl. pag. 99). Ook deze metingen zijn verricht binnen een half uur na menging en met verloop van tijd wijzigt zich wèl de grootte van het effect, maar niet de volgorde van de anionen.

Verder waren wij zeer nieuwsgierig, hoe de E.S.— P_j kurve er uit zou zien in aanwezigheid van 12 mmol KNO_3 . Een stel metingen van P_j 2,5 — 5,8 vertoonden tot onze verrassing zeer weinig variatie in de E.S. ($\pm 6 \mu$) (fig. 38). Gingen we dichterbij het ladingsnulpunt, dan werd de meting van de P_j zeer lastig; de E_j 's vertoonden een voortdurende gang en na uren was nog geen eindtoestand bereikt. Een berekening van de P_j met het afzonderlijk gemeten adsorptievermogen stuit af op de onzekerheid in de ligging van het ladingsnulpunt en in de waarde van het oplosbaarheidsproduct. Toch is wel zichtbaar, dat alleen dicht bij het ladingsnulpunt de verwachte stijging van de E.S. plaats heeft. Vanaf $P_j \sim 7$ treden blijkbaar andere effecten op de voorgrond. We hebben ook nog enige punten aan de positieve zijde gemeten.

Ook bij het Fe_2O_3 -sol vinden we een P_H -gebied (P_H 4,4—2,4, dus ver van het ladingsnulpunt), waarin de E.S. zeer weinig verandert (3,75—3,90 μ). De verdere E.S.-metingen aan het Fe_2O_3 -sol waren weinig bevredigend; zeer dikwijls werd namelijk in grotere electrolytconcentraties een ladingstegenstelling van verschillende deeltjes in hetzelfde sol zichtbaar. We zien er daarom van af deze metingen hier weer te geven. Opmerkelijk is, dat nòch van het Fe_2O_3 , nòch van het positieve AgJ de E.S. met KNO_3 in die mate is op te voeren, als dit voor het negatieve AgJ mogelijk bleek.

HOOFDSTUK V.

OMLADINGSVERSCHIJNSELEN.

Inleiding.

Toen wij de uitvlokking van het AgJ-sol met $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bestudeerden, lukte het ons niet met de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing zonder meer reproduceerbare uitkomsten te verkrijgen. De ontdekking, dat minimale hoeveelheden zuur of loog een enorme invloed op de coagulatie met Al hebben, en dat tevens de mogelijkheid tot omlading hier zeer nauw mede samenhangt, heeft ons er toe gebracht deze kwestie uitvoerig te onderzoeken. Het lag voor de hand ook de omlading met Th vanuit dezelfde gezichtspunten te bestuderen. Zelfs met vele tweewaardige ionen konden wij „kunstmatig” omlading verkrijgen. Eenmaal tot de conclusie gekomen, dat het Al- en Th-ion zelf niet tot omlading in staat zijn, stonden wij vanzelf wantrouwend tegenover de omladingen met Hexol- en Strychnine-nitraat. Waren hier soms ook niet de ionen, maar andere verbindingen of complexen de werkelijke omladers? Ook op deze vraag hebben wij het antwoord gezocht.

Aan het Fe_2O_3 -sol vonden wij enkele analoge gevallen, die evenwel veel moeilijker op te helderen zijn.

Als omladingsverschijnsel was ook de wederzijdse uitvlokking van het AgJ-sol en het Fe_2O_3 -sol interessant. Ten slotte wijdden we nog onze aandacht aan de omlading met het potentiaalbepalend ion. We zullen nu achtereenvolgens de opgesomde gevallen behandelen, om daarna te komen tot een classificatie van omladingsverschijnselen.

Omlading met „Al”.

Wanneer wij AgJ-sol (0,4 mmol AgJ p. L) coaguleerden met

48 μ mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ p. L. vonden wij de ene dag een vrij snelle, de andere dag een zeer trage uitvloeking. Wij vermoedden, dat dit samenhang met de hydrolyse van het Al-ion, welke zou kunnen variëren met het toevallige CO_2 -gehalte van de gebruikte oplossingen. Als dit zo is, moet het verschijnsel met kleine hoeveelheden zuur of base in de ene of de andere richting worden gedrongen. Inderdaad verschoof een constante hoeveelheid HNO_3 (0,1 mmol p. L) de coagulatie naar aanzienlijk hogere Al-concentraties. Een

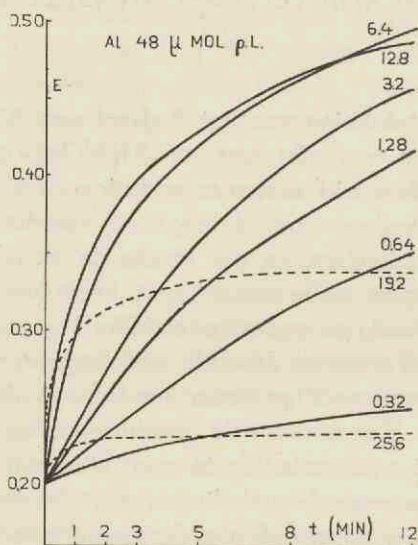


Fig. 39.

Invloed van kleine hoeveelheden NaOH op de coagulatie van AgJ-sol (0,4 mmol AgJ-sol p. L) met 48 μ mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ p. L. De cijfers bij de kurven geven de loogconc. in μ molen p. L. Bij de gestippelde lijnen is de omlading zeer duidelijk.

wenig NaOH gaf eerst een hevige sensibilisatie, daarna een stabilisatie; in het laatste geval konden zelfs grote hoeveelheden Al geen uitvloeking meer bewerkstelligen. Fig. 39 laat een stel extinctie — tijd kurven zien voor een constante Al-concentratie met een variabele hoeveelheid loog. Opvallend is de verandering in het kurvetype, wanneer het effect van de toegevoegde NaOH door het maximum heen is. Duidelijk treedt na een korte verstoring een stabiele toestand in, zoals kenmerkend is voor een omlading. Meting van de

E.S. bewees, dat we hier inderdaad met positieve, dus omgeladen solen te doen hebben. In het gebied van de maximale vlokking wordt een ladingsnulpunt gepasseerd. Voegden we zoveel NaOH toe, als equivalent was met het aanwezige Al, dan ontstond nog steeds een positief stabiel sol; eerst met overmaat NaOH werd een tweede ladingsnulpunt bereikt, gepaard gaande met een tweede instabiliteitszone. Met nog meer NaOH bleef het sol negatief en stabiel. Wij hebben verder vooral onze aandacht op de ligging van de ladingsnulpunten gericht. De resultaten zijn te zien in fig. 40, die een overzicht geeft voor het hele concentratiegebied, links $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3$, rechts $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaOH}$. Wij leggen er de nadruk op, dat de beoordeling geschiedde kort na het vrijwel gelijktijdig mengen van de drie componenten.

De verklaring van deze figuur is als volgt:

1. voor omlading is de aanwezigheid van onoplosbare basische verbindingen (hydrolyseproducten) nodig. Deze, door de overmaat Al sterk opgeladen, hechten zich aan het negatieve AgJ. Is er juist voldoende aangehecht om de eigen lading van het AgJ-micel te compenseren, dan bevinden we ons in het eerste ladingsnulpunt. Met overmaat positieve substantie worden stabiele solen gevormd, waarvan de stabiliteit alleen afhangt van het omhulsel. Met meer NaOH blijft er steeds minder opladend Al over en we bereiken een tweede ladingsnulpunt;
2. de ladingsnulpuntenkurve gaat rechts evenwijdig lopen aan de equivalentielijn. We hebben daar dus steeds te maken met $\text{Al}(\text{OH})_3$ met een constante overmaat NaOH. Als deze lijn correspondeert met het eigen ladingsnulpunt van $\text{Al}(\text{OH})_3$, dan is het tevens een lijn van constante P_H (adsorptie van OH is nul). Op deze kwestie komen we later nog terug;
3. de ligging van de nulpuntenkurve is in hoge mate afhankelijk van de solconcentratie. Immers hoe meer AgJ er aanwezig is des te meer wand moet er bedekt worden; er moet dus ook meer basische verbinding gevormd worden en er is meer NaOH nodig voor het bereiken van het eerste ladingsnulpunt. Maar er kan wel een Al-tekort zijn. Dit betekent, dat het

stabiele negatieve gebied in de Al-NaOH-hoek van de figuur zal groeien met de solconcentratie;

4. Al-ion zelf kan niet omladen; de grenswaarde ligt bij ca. 72μ mol Al p. L.

We behandelen nu eerst het analoge geval voor Thorium.

Omlading met „Th”.

Met een $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ oplg. zonder meer vinden we steeds omladingen. Mogen we dit eveneens aan hydrolyseproducten toeschrijven, dan moet toevoeging van HNO_3 de mogelijkheid tot omlading wegnemen. Fig. 41 geeft analoog aan fig. 40 de ligging van de stabiliteitsgebieden voor mengsels van $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ met HNO_3 en NaOH. We merken op:

1. het positieve gebied heeft zich uitgebreid over een deel van de zure mengsels. In de buurt van 400μ mol HNO_3 neemt de hoeveelheid Th, nodig om nog juist een begin van omlading te bewerken, enorm toe. We herinneren ons bij onze electrophoreseproeven (pag. 105) ervaren te hebben, dat bij aanwezigheid van ca 1000μ mol HNO_3 250μ mol Th nog een zwakke omlading veroorzaakte.
2. rechts lopen de nulpuntenlijn en de aequivalentielijn weer evenwijdig, evenwel veel dichter bij elkaar dan in de figuur voor Al.
3. toevoeging van loog geeft hier nauwelijks sensibilisatie. Eerst voor nog kleinere solconcentraties zouden we dit kunnen verwachten.

De omlading met Th en Al in de literatuur.

Onze verklaring van de omlading met Al- en Th-zouten is op zichzelf niet nieuw. Interessant is, dat Freundlich in een van de eerste uitgaven van de „Kapillarchemie” (1909) de omlading met de genoemde en andere hydrolyserende zouten volkomen op de door ons geschetste wijze heeft verklaard. Later heeft hij dit standpunt verlaten omdat het hem niet algemeen genoeg leek. In die tijd was er weinig bekend over potentiaalbepalende en pepti-

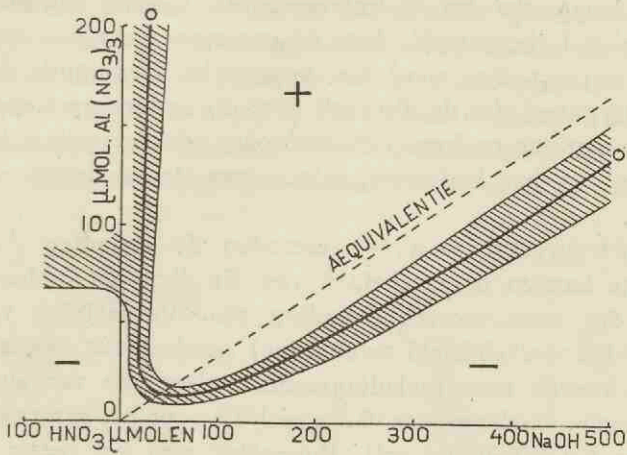


Fig. 40.

Stabiliteitsgebieden van AgI-sol (0,4 mmol AgI p. L) in mengsels van $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en NaOH of HNO_3 . Het gearceerde gebied is instabiel. Bij overgang naar het stabiele pos. gebied passeert men de ladingnulpuntenkurve o—o; op de stippelijn zijn de hoeveelheden Al en OH aequivalent.

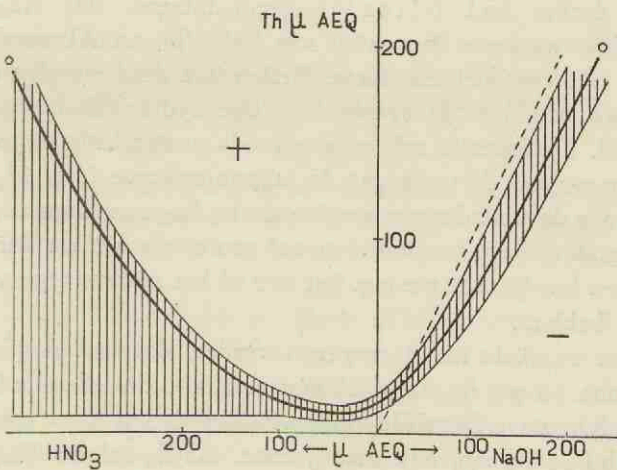


Fig. 41.

Stabiliteitsgebieden van AgI-sol (0,4 mmol AgI p. L) in mengsels van $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ en NaOH of HNO_3 . Vgl. de verklaring bij fig. 40.

serende ionen; dat het hydrolyseproduct, meestal eenvoudig als het hydroxyd voorgesteld, door de overmaat metaalion wel sterk positief moest zijn, werd niet opgemerkt. Gedurende de meer dan dertig jaren, dat de discussie over dit onderwerp slepende is, heeft het niet aan onderzoekers ontbroken, die getracht hebben de betekenis van het hydrolyseproduct voor de omlading te doorgronden.

Kruyt en Adriani⁷⁶⁾ meenden de omlading door het Th-ion te kunnen onderscheiden van die door het hydroxyd; er zouden dus twee soorten omlading zijn. Vergelijking van een neutraal (in werkelijkheid zwak zuur) goudsol met een alkalisch goudsol leverde twee omladingsconcentraties, die ver uit elkaar lagen (eerste vlokkingsconc. $0,3 \mu$ mol Th voor het neutrale, 100μ mol voor het alkalische sol). Bovendien was het eerste vloksel blauw, het tweede rood. Coaguleerden zij het goudsol met een ThO_2 -sol, dan werd eveneens een rood vloksel verkregen, een analogon van het purper van Cassius, dat uit Au- en SnO_2 -sol gevormd wordt⁷⁷⁾, en met ca. 600μ mol ThO_2 werd een tweede stabiliteitszone bereikt. In flink alkalisch milieu gaf ook Al een rood praecipitaat.

Reeds eerder had Biltz⁷⁸⁾ geconstateerd, dat As_2S_3 - en Sb_2S_3 -solen, wanneer de zouten van Fe^{III} , Th en Al werden toegevoegd, met veel kleinere hoeveelheden van deze metalen uitvlokten dan wanneer met de overeenkomstige hydroxydsolen gecoaguleerd werd. De kwestie scheen dus reeds grotendeels opgelost.

Nu zien we aan de vorm van de nulpuntenkurve (fig. 42 en 43), dat we voor de omladingsconcentraties bij hoge en lage zuurgraad een verhouding kunnen vinden zowel groter als kleiner dan 1. Dit is dus geen bewijs, dat we met het ene of het andere type vlokking te maken hebben.

Kruyt en Adriani ervoeren verder, dat een As_2S_3 -sol in hogere conc. (5 gr. As_2S_3 p. L) niet met Al-, Fe- of zelfs Th-zout om te laden was. Dezelfde ondervinding deden Freundlich en Buchler⁷⁹⁾ op, ook met geconc. As_2S_3 -sol en $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ evenals Gillis en Eeckhout⁸⁰⁾ en Klaarenbeek⁸¹⁾ aan AgJ-sol (vanaf ca. 30 mmol AgJ p. L) met $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. De verklaring is gezocht in de zeer snelle uitvlokking in het instabiele gebied, dat in ieder geval gepasseerd moet worden, en in de coagu-

lerende werking van het bij de omwisseling gevormde HNO_3 .

Dit verschijnsel is evenwel gemakkelijk te verklaren als we steeds voor oogen houden, dat voor de omlading een minimum hoeveelheid hydrolyseproduct nodig is om bij een bepaalde Th-activiteit een wandoppervlak met een gegeven ladingsdichtheid juist te kunnen omladen. Immers bij vergaande hydrolyse en dientengevolge

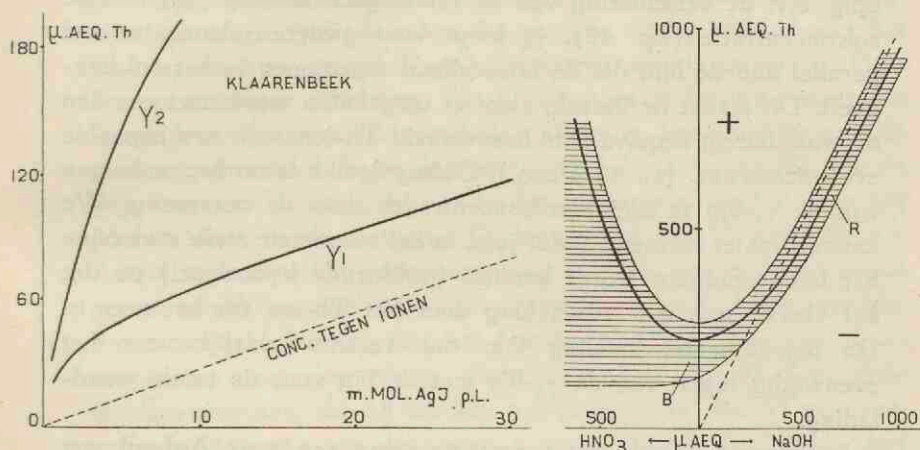


Fig. 42.

Grenswaarden γ_1 en γ_2 van AgJ -sol met $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in afhankelijkheid van de sol-concentratie (metingen van Klaarenbeek). De stippellijn geeft de hoeveelheid Th, die aequivalent is met de tegenionen in het sol.

Fig. 43.

Stabiliteitsgebied voor een matig geconc. negatief sol in mengsels van $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ en NaOH of HNO_3 (halfschematisch, vgl. fig. 41). Voor Au -sol is er in het gebied B blauwe uitvlokking, in het gebied R rode uitvlokking.

geringe Th-activiteit is het positieve „ ThO_2 ”-micel zwak geladen er is dus veel bedekking van het negatieve sol nodig om de lading van dit sol te compenseren. Omgekeerd is er in geconc. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ oplg. maar weinig „ ThO_2 ” aanwezig, weliswaar sterk opgeladen, maar absoluut ontoereikend om het deeltjesoppervlak van een geconc. sol om te laden. Anders wordt het, wanneer we door toevoeging van loog de hydrolyse bevorderen, Klaarenbeek kon een AgJ -sol, bevattende 40 millimol AgJ p. L met Th niet stabiel omgeladen krijgen. Wij zagen evenwel in een mengsel bevattende

p. L 57 mmol AgJ, 1000 μ aeq. Th en 250 μ aeq. NaOH slechts enkele vlokjes, ja zelfs een mengsel met 114 mmol AgJ, 4000 μ aeq. Th en 2000 μ aeq. NaOH p. L bleef vrijwel geheel gepeptiseerd.

Ook andere resultaten van Klaarenbeek kunnen we nu begrijpen op grond van de hydrolysetoestand van de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ oplg. b.v. de verandering van de eerste grenswaarde (γ_1) met de solconcentratie (fig. 42). γ_1 loopt voor grotere solconc. vrijwel parallel aan de lijn, die de hoeveelheid tegenionen in het sol aangeeft. Dit maakt de indruk, alsof er omgeladen wordt met een aan de wandlading aequivalente hoeveelheid Th-ionen + een bepaalde evenwichtsolconc. (ca 40 μ aeq.). Onbegrijpelijk is nu het ombuigen van de γ_1 -lijn in kleine solconcentraties naar de oorsprong. We kunnen echter aannemen, dat juist in het allereerste steile stuk bijna het ladingsnulpunt wordt bereikt, (voldoende hydrolyse!) en dat het vlakke stuk een uitvlokking door het Th-ion zonder meer is. De tegenionenomwisseling lijkt ons verantwoordelijk voor het evenwijdig lopen van de γ_1 -lijn met de lijn voor de totale wandlading.

Interessant is ook een vergelijking van een zuur AgJ-sol met eenzelfde geneutraliseerd sol (Klaarenbeek).

	γ_1	γ_2	γ_3	
Na-sol	120	270	3500	(solconc. 21 mmol AgJ p. L)
H-sol	95	320	3400	

De eerste uitvlokking vereist bij het Na-sol een hogere conc., er zijn minder Th-ionen beschikbaar in het minder zure milieu. De omlading lukt spoediger: er is meer „ ThO_2 ” aanwezig.

We moeten nog even terugkomen op de combinatie Au — Th. In Bartell's practicumhandboek⁸²⁾ vinden we vermeld, dat het soms mogelijk is bij een goudsol in een reeks met Thoriumnitraat achtereenvolgens blauwe en rode vlokking waar te nemen. Dit was aanleiding voor Horsting en Loosjes⁸³⁾ om gedachtig aan de proeven van Kruyt en Adriani nog eens de invloed van kleine van te voren aan het Au-sol toegevoegde hoeveelheden loog uitvoerig te onderzoeken. Inderdaad kregen zij het verwachte verschijnsel zeer fraai te zien in een klein gebied van loogconcentraties.

Voor de duidelijkheid plaatsen we hierbij even een $\text{Th-HNO}_3\text{-NaOH}$ figuur, die gelden moet voor een negatief sol van matige concentratie (fig. 43). Uit het onderzoek van H. en L. bleek duidelijk dat met meer loog het gebied van de rode vlokking naar hogere Th-concentraties verschuift; ook moet er een overmaat loog aanwezig zijn. Dit betekent, dat in fig. 43 de rode vlokking in gebied R optreedt, daarentegen in gebied B de blauwe. Wij vermoeden, dat in gebied B het Au uitvlokt onder invloed van het Th-ion, maar in gebied R gehecht wordt aan instabiel „ ThO_2 ”. De twee soorten omlading, die Kruyt en Adriani meenden te vinden, zijn identiek, verschillen alleen in het karakter van de overgangstoestand (ladingsnulpunt). Het is niet mogelijk uit de gegevens van H. en L. fig. 43 in details terug te vinden, wat zijn oorzaak heeft in de methode. De loog zit al van te voren bij het Au-sol, waardoor het gebied van rode vlokken veel te breed wordt gevonden. Wij vermelden in dit verband een paar eigen proefjes. 5 cm^3 neutraal Au-sol geeft met $1 \text{ cm}^3 \text{ Th(NO}_3)_4$ (10 maeq. p. L) een helder rood positief sol. Enkele druppels NaOH doen rode vlokken ontstaan, die bij verdere toevoeging van NaOH niet veranderen. Mengten we daarentegen eerst $1 \text{ cm}^3 \text{ Th(NO}_3)_4$ met overmaat loog ($1,25 \text{ cm}^3$), dan blijft toegevoegd Au-sol stabiel en rood. Schenken we Au-sol op enige malen gedecanteerd neerslag van $\text{ThO}_2\text{,aq.}$, dan is het resultaat een onveranderd rood sol boven een onschuldige wit neerslag. Druppelen we bij het positieve Au-sol van ons eerste proefje HNO_3 (0,1 N.), dan slaat de kleur terstond naar blauw om. Een figuur als fig. 43 kan alleen behoorlijk bepaald worden als men metaalzout en loog mengt en direct daarop het sol toevoegt.

Huizing⁸⁴⁾ onderzocht de E.S. van dekaline-emulsies in mengsels van ThCl_4 met allerlei andere zouten. Hij mat de invloed van een bepaalde electrolyt, zowel op emulsies die nog juist niet omgeladen waren, als op emulsies, die een zwakke of sterke positieve lading hadden verkregen. Interessant is nu de invloed van HCl. Alle omgeladen emulsies werden eerst sterker positief, het meest de zwak positieve, daarna neemt de E.S. sterk af. Als we mogen aannemen, dat in dit geval de E.S. de ladingstoestand ongeveer weerspiegelt, dan kunnen we deze verschijnselen eenvoudig verklaren. ThCl_4 is sterk gehydrolyseerd (sterker dan het nitraat);

er is dus veel hydrolyseproduct, weinig opladend Th-ion. Met HCl kunnen we deze verhouding gunstiger maken, vandaar de aanvankelijke stijging van de pos. E. S. H u i z i n g zelf denkt ook aan het oplossen van $\text{Th}(\text{OH})_4$ door het HCl, wijt de versterkte omlading evenwel aan de daardoor verhoogde Th-concentratie en de grotere beweeglijkheid van het Th-ion. De grootste hoeveelheid HCl, door hem gebruikt, is niet in staat de hydrolyse zover terug te dringen, dat omlading onmogelijk wordt. Na_2SO_4 maakt snel de omlading ongedaan; dit zout vermindert immers de activiteit van het potentiaalbepalende Th enorm (V e s t e r).

B o s c h e n H a e m e r s ⁸⁵) hebben de invloed van electrolyten op met $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ omgeladen AgJ bestudeerd (1,0 en 0,1 mmol AgJ p. L). HNO_3 maakt zeer snel ($> 500 \mu$ aeq.) omlading onmogelijk. Evenzo 6000 μ aeq. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, wat al is te verklaren, als we dit zout voor 10% gehydrolyseerd rekenen. Het effect van Na_2SO_4 is weer hetzelfde als bij de dekaline-emulsies; geringe hoeveelheden maken het sol weer negatief. In zeer hoge Th-concentratie verliest het Na_2SO_4 dit vermogen grotendeels, misschien omdat in die concentraties de Th-activiteit vanzelf al laag is. Precies dezelfde gang van zaken vinden we bij H u i z i n g. Dat het positieve sol tenslotte met veel Th te gronde gaat, is te zien als een gevolg van de hoge NO_3 -concentratie. De grenswaarde voor KNO_3 en $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ van het pas omgeladen sol is een normale waarde voor een eenwaardig ion (30—50 maeq. p. L). Is er meer Th aanwezig, dan neemt de grenswaarde zeer snel af, waarom is niet duidelijk. Waarschijnlijk zal, vóórdat we deze kwestie kunnen doorzien, ons inzicht in de sensibilisatie in het algemeen vergroot moeten worden.

v. d. W i l l i g e n ⁸⁶) meende bij stromingspotentiaalmetingen te hebben bewezen, dat glas door het Al-ion zelf wordt omgeladen, omdat het glas in een mengsel van 5μ mol $\text{AlCl}_3 + 75 \mu$ mol HCl p. L nog steeds positief bleek te zijn. Nu is ten eerste de hydrolyse van het chloride bij deze zuurgraad ($P_H \sim 4,1$) zeker niet te verwaarlozen, ten tweede is het glasoppervlak in een stromingspotentiaalbatterij in verhouding tot het vloeistofvolume zo klein, dat een relatief geringe hoeveelheid hydrolyseproduct al in staat moet zijn dit oppervlak te bedekken. Ook de resultaten van M o n a g h a n, W h i t e e n U r b a n ⁶⁶) zijn gedeeltelijk hier-

mede te verklaren. Zij bereikten het electrophoretisch en electrosmotisch nulpunt bij een ThCl_4 concentratie, ca 7 maal zo groot als die, welke nodig is voor het nulpunt van de stromingspotentialaal.

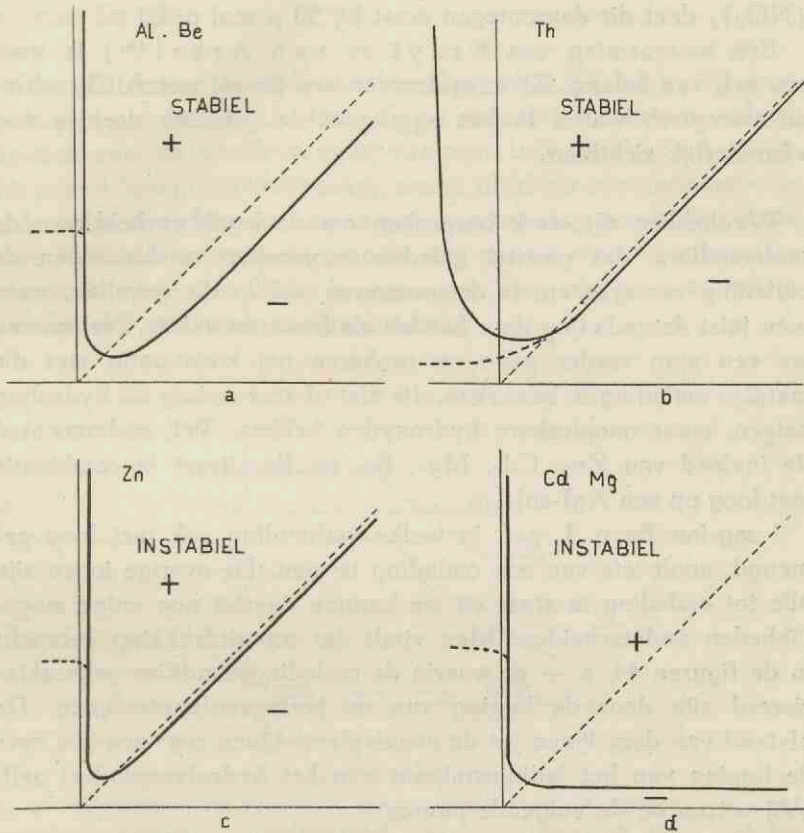


Fig. 44.

Verschillende omladingstypen. De dikke lijnen zijn ladingsnulpuntenkurven; de aequivalentielijnen verlopen onder 45° (gestippeld). De andere korte stippelijntjes duiden op de uitvloeking, vnl. in het zure gebied.

Wat omladingsconcentratie betreft neemt Al met $0,5 \mu$ mol p. L een uitzonderingspositie in naast Ce-, La- en Luteocobaltchloride met resp. 1400, 700 en 500μ mol p. L (v. d. Willigen). De lijnen voor de laatstgenoemde ionen lopen ook zeer vlak, wat doet vermoeden dat we hier met een ander soort omlading te maken

hebben. We willen evenwel de mogelijkheid niet uitsluiten, dat het Al chemisch reageert met het glas, waardoor het Al-ion tot potentiaalbepalend ion zou worden verheven. Ook ThCl_4 laadt het glas bij ongeveer dezelfde concentratie om, het vierwaardige $\text{Pt}(\text{Aein})_3(\text{NO}_3)_4$ doet dit daarentegen eerst bij 50μ mol p. L.

Een waarneming van Kruyt en van Arkel^{48c}) is voor ons nog van belang. Zij coaguleerden een Se-sol met AlCl_3 ; ultramicroscopisch waren in het aggregaat de primaire deeltjes nog afzonderlijk zichtbaar.

We hebben dit werk besproken om de bruikbaarheid van de onderstelling, dat positief geladen onoplosbare verbindingen de omlading veroorzaken, te demonstrenen ook in die gevallen, waar men juist de omlading door het ion als bewezen achtte. Nu kunnen we een stap verder gaan en proberen om kunstmatig met die metalen omlading te bewerken, die niet of zeer weinig tot hydrolyse neigen, maar onoplosbare hydroxyden hebben. Wij onderzochten de invloed van Zn-, Cd-, Mg-, Be- en Ba-nitraat in combinatie met loog op een AgJ-sol.

1 mg-ion Ba p. L gaf, in welke verhouding ook met loog gemengd, nooit iets van een omlading te zien. De overige ionen zijn alle tot omlading in staat en we kunnen daarbij nog enige mogelijkheden onderscheiden. Men vindt dat tot uitdrukking gebracht in de figuren 44, a — d, waarin de omladingscondities gekarakteriseerd zijn door de ligging van de ladingsnulpuntenlijnen. De afstand van deze lijnen tot de aequivalentielijnen zegt ons iets over de ligging van het ladingsnulpunt van het hydrolyseproduct zelf. Wij wijzen op de volgende punten:

1. in alle gevallen vinden we reeds met weinig NaOH sensibilisatie en daarna omlading;
2. de grens van het positieve gebied rechts ligt voor Zn, Be en Th dicht bij de aequivalentielijn, voor Al iets verder dan deze lijn, terwijl voor Cd en Mg zelfs met zeer grote hoeveelheden loog niet meer een tweede omkeer van het ladingsteken is te verkrijgen;
3. alleen Th vertoont omlading in zwak zuur milieu;

4. in de positieve gebieden van Al, Be en Th is een stabiel sol ontstaan, in de niet minder positieve gebieden van Zn, Cd en Mg gaat het sol direct te gronde. Om deze reden hebben wij in de figuur Be bij Al gezet, hoewel de kurve meer op die van Zn lijkt.

Over de punten 1—3 kunnen wij kort zijn. Zij laten nog eens duidelijk zien, dat het „hydroxyd” tot omlading in staat is, zolang het zich aan de positieve zijde van zijn ladingsnulpunt bevindt. Het punt 4 brengt een verrassing, omdat blijkbaar een goed ontwikkelde dubbellaag hier niet de minste bescherming tegen coagulatie geeft. Wij hebben verband gezocht met andere eigenschappen van deze hydroxyden; wellicht kwamen wij dan iets meer te weten over de aard van het hydrolyseproduct.

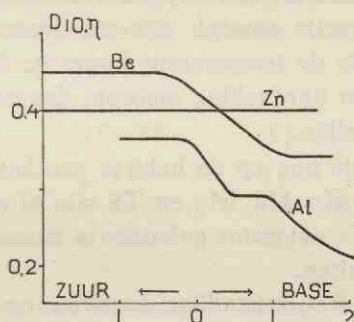


Fig. 45.

$D_{10} \cdot \eta$ = diffusieconstante bij 10° C. (gecorrigeerd voor de viscositeit η) voor verschillende metalen in afhankelijkheid van de zuurgraad; de abscis geeft aan het aantal molen zuur of base op 1 mol metaalzout (Jander en Jahr).

Jander en Jahr⁸⁷⁾ bestudeerden uitvoerig de hydrolyse van anionen en kationen. Bij de anionen vinden we steeds in een ruim P_H -gebied een hydrolyseproduct van bepaalde samenstelling, terwijl de overgang van het ene product op het andere in een eng P_H -traject ligt. De evenwichten worden in korte tijd bereikt en de invloed van het aanwezige kation op de hydrolyse is gering. Bij de kationen daarentegen zien we meestal een continue overgang,

terwijl het anion een grote invloed heeft. Ook laten de evenwichten in dit geval lang op zich wachten.

Het hydrolyserende systeem werd langs verschillende wegen onderzocht, o.a. werd de diffusieconstante van het metaal bepaald; dit geeft een indruk van de molecuulgrootte van het onder zekere condities aanwezige product. Enige voorbeelden zijn verenigd in fig. 45, waar de diffusieconstante is uitgezet als functie van het aantal molen base per mol metaalzout. Bij de berekening is steeds de hoeveelheid metaal in aanmerking genomen, die zich in welke vorm dan ook nog in oplossing bevindt. Duidelijk zien we, hoe er bij Al en Be eerst hoger moleculaire verbindingen worden gevormd, bij Zn niet. Op analoge wijze was aan te tonen, dat ook Fe en ZrO geleidelijk polymeriseeren, maar Mg weer niet.

Andere gegevens levert ons de Röntgenografie (Böhm en Niclassen⁸⁸), Fricke⁸⁹), Feitknecht⁹⁰). Het bleek, dat de neerslagen van de hydroxyden van Be, Er, La, Nd, Al en Fe^{III} in eerste instantie amorph zijn en daarna kristalliseren en wel sneller naarmate de temperatuur hoger is; de hydroxyden van ZrO, Ce en Th zijn hardnekkig amorph, daarentegen die van Zn en Mg direct kristallijn.

Letten we tenslotte nog op de habitus van het neerslag, dan zijn de hydroxyden van Zn, Cd, Mg en Th min of meer losse vlokken, die van Al, Fe en Ce enigszins gelatineuze massa's, die waarschijnlijk veel water insluiten.

Duidelijk is, dat het kristallijne karakter op zichzelf niet verantwoordelijk is voor de instabiliteit van de positieve Zn-, Mg-, en Cd-hydroxydsolen. Men denke aan de uitstekend gekristalliseerde sulfide-, zilverhalogenide- en edelmetalaalsolen. Het feit, dat genoemde hydroxyden een lagenstructuur bezitten, voert ons tot de hypothese, dat een lading, die zich op enkele zijvlakken bevindt, wèl aanleiding geeft tot electrophorese in een electricch veld, maar een verkleving op andere plaatsen niet kan verhinderen. Alleen wanneer de lading elk deeltje als een laag of als een netwerk omringt (en de tegenionensfeer enige uitgestrektheid bezit) is er stabiliteit. Heeft het deeltje een ultramicrokristallijne structuur, dan kunnen alle vooruitspringende randen en punten lading dragen; zo stellen we ons het AgJ voor. Zijn daarentegen van plaatvormige deeltjes juist niet de randen en hoeken bezet,

maar wel de grote extreem ontwikkelde vlakken, dan is een compacte stapeling van de schijfjes niet mogelijk; uit de verkitting van de randen in allerlei toevallige standen resulteert een zeer losse structuur.

Nemen we een ogenblik aan, dat met de eerste hoeveelheid loog direct het normale hydroxyd gevormd wordt, dan is het mogelijk met behulp van de gevonden omladingskurven als in fig. 44 het oplosbaarheidsproduct te schatten. De concentratie van het metaalion is gegeven, de P_H kunnen we vinden in een titratiekromme van het zout met NaOH. Wij hebben dergelijke titraties uitgaande van verschillende zoutconcentraties, uitgevoerd aan de nitraten van Zn, Mg, Al en Th. De twee laatste zouten gedragen zich bijna als de zuren zelf (vgl. ook de Bruyn, diss. pag. 60), de eerste leveren daarentegen een zeer vlakke P_H -kurve, als de eerste hoeveelheid hydroxyd is neergeslagen. In onderstaand lijstje geven wij de door ons geschatte negatieve logaritmie van het oplosbaarheidsproduct en daarnaast de waarde, die we daarvoor in de literatuur vinden.

Zn	16—17	13—21	} lit.
Mg	11	11	
Al	32	13—18	
Th	42	?	

We kunnen hier een bevestiging in zien van de resultaten van Jander e.a. De bedekking van het met Al of Th omgeladen AgJ-sol bevat dus zeer waarschijnlijk ook NO_3 , waaruit volgt dat toegevoegde nitraten de vorming van het hydrolyseproduct zouden kunnen bevorderen. Misschien is hiermede te begrijpen de sterke sensibilisatie, die Bosch en Haemers⁸⁵⁾ vonden bij de eerste uitvlokking met Th in combinatie met KNO_3 en $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Vragen we ons nu nog af, waarom het AgJ zo vlot bedekt wordt door het basische complex, dan kunnen we als eerste reden de ladingstegenstelling noemen. Nu weten we, dat lyophile kolloïden zeer gemakkelijk wanden bedekken en zich daarbij niet om het ladingsteken bekommeren. Dit verschijnsel zou bij sommige van de hier bestudeerde hydroxyden ook een rol kunnen spelen. Hiermede hangt samen de vraag of het rechter stuk van de nullijn in de fig. 44

het ladingsnulpunt van de bedekking voorstelt of juist de compensatie van de negatieve AgJ-lading door positief complex. Wij hebben daarom de ligging van de bedoelde omladingslijn in Al-NaOH-mengsels bepaald voor verschillende negatieve solen, n.l. AgJ, Au en C.

Al zijn deze proeven lastig door de invloed van het CO₂, toch menen wij wel te mogen concluderen, dat onafhankelijk van de „kernsubstantie” steeds dezelfde lijn wordt gevonden. Zoals reeds eerder gezegd is, werden alle vloeistoffen zo vlug mogelijk gemengd.

Met de niet hydrophiele hydroxyden van tweewaardige metalen deden wij nog de volgende proefjes. Oplossingen van de nitraten van Zn, Mg, Cd en Be werden met de halve aequivalente hoeveelheid loog bedeed (eindvol. 20 cm³, totaal conc. Me^{II} 1 mmol p. L). Zn slaat direct neer, Mg en Cd worden geleidelijk troebel, Be blijft helder. Na een uur werd aan ieder buisje 5 cm³ goudsol toegevoegd; de vloeistof bleef overal rood. De volgende morgen waren alle vlokken blauwachtig rood gekleurd, het „Au — Be”-sol was nog volkomen stabiel en bleef dit ook gedurende maanden. We zien dus, dat de positieve vlokken het Au langzaam opnemen. Voegt men het Au-sol terstond na de bereiding van de metaalzoutloogmengsels toe, dan ontstaan, behalve natuurlijk bij Be, direct rode vlokken. Wij herinneren nog even aan het op pag. 115 beschreven proefje met uitgewassen Th-hydroxyd. Het is wel waarschijnlijk, dat een juist gevormd, nog onzichtbaar product gemakkelijk aan het reeds aanwezige kolloïd hecht. Blijkbaar kan ieder onoplosbaar hydroxyd onder geschikte omstandigheden met Au-sol een „purpur” vormen.

Interessant is in dit verband nog een oud onderzoek van Herstad⁹¹). Deze vond, dat de coagulatie van Au-sol met HgCl₂ zeer gevoelig is voor geringe hoeveelheden zuur, in die zin, dat in zwak zuur milieu nooit vlokking optreedt. In alkalisch milieu zien we coagulatie, mits de solconcentratie niet te hoog is (!). Het zeer weinig gedissocieerde HgCl₂ werkt dan veel sterker dan andere zwaarmetaalzouten. Het geeft zelfs een onregelmatige reeks. Herstad zelf merkt op, dat dit gedrag doet denken aan dat van de „kolloïdogene” Al- en Fe-zouten. Met het HgCl₂ is evenwel, waarschijnlijk door de geringe dissociatie, niet een tweede

uitvlokking te bewerkstelligen. Dit alles bij elkaar doet een aan de zure kant eigenaardig afgerond vlokkingengebied ontstaan, maar de rol van het positieve hydrolyseproduct is ook hier onmiskenbaar.

Omlading met Hexolnitraat.

Zou ook hier de omlading met behulp van een onoplosbare verbinding tot stand komen? Zette zich wellicht de Hexolbase aan het

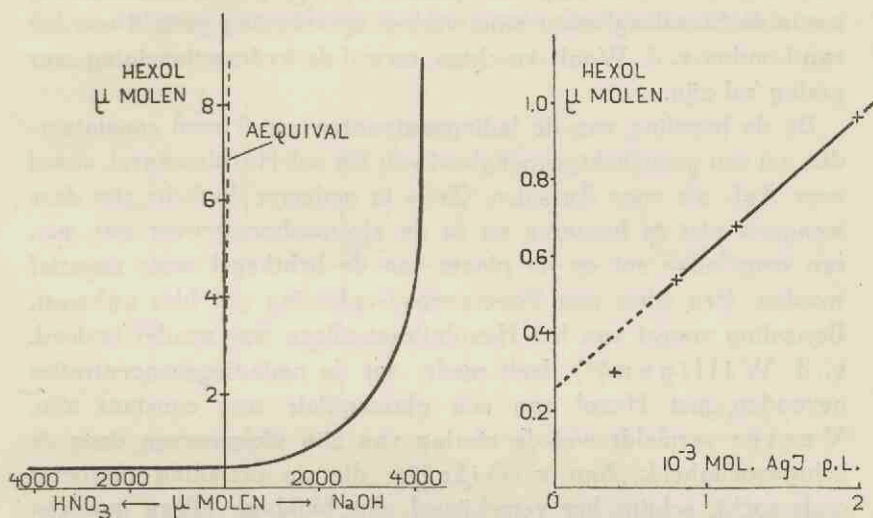


Fig. 46.

Omlading van AgJ-sol (0,4 mmol AgJ p. L) met mengsels van Hexolnitraat en NaOH of HNO₃ (ladingsnulpuntenkurve).

Fig. 47.

Ladingsnulpunt van AgJ-sol met Hexolnitraat in afhankelijkheid van de sol-concentratie.

AgJ-oppervlak af? Toevoeging van HNO₃ of NaOH kon ook hier misschien inzicht geven. Het resultaat is te zien in fig. 46.

In zuur milieu blijft Hexol omladen; een bepaalde hoeveelheid loog (grote overmaat t.o.v. het Hexol!) maakt daarentegen omlading onmogelijk. De eenvoudigste verklaring hiervan is, dat het Hexolion wel zelf de omlading bewerkt, en dat bij een hoge P_H

de dissociatie van de Hexolbase moet worden teruggedrongen om het Hexol onwerkzaam te maken. Nu menen we, dat het Hexolion in geen geval als een normaal 6-waardig ion te beschouwen is. Hiervoor pleit ook, dat *Vester*¹¹⁾ in de combinatie Hexolnitraat — Na_2SO_4 geen antagonisme vond. We hebben hier een groot ingewikkeld molecuul, dat wel op zes plaatsen kan dissociëren, maar feitelijk niet meer is dan een koppeling van zes éénwaardige ionen. De aanhechting van het Hexol aan het AgJ -deeltje heeft dus niets te maken met een speciale ophoping van meerwaardig ion in de Sternlaag, maar moet veeleer op rekening gesteld worden van London-*v. d. Waals*-krachten, terwijl de hydratatieneiging zeer gering zal zijn.

Bij de bepaling van de ladingsnulpunten met Hexol constateerden wij een grote lichtgevoeligheid van het sol-Hexolmengsel, zowel voor AgJ - als voor Au -solen. Zelfs in gedempt daglicht zijn deze mengsels niet te hanteren en in de electrophoresecuvet ziet men een omgeladen sol op de plaats van de lichtkegel weer negatief worden. Een filter met Ponçeaurood-oplossing gaf hier uitkomst. Bestraling vooraf van het Hexolnitraat alleen was zonder invloed. *v. d. Willigen*⁸⁶⁾ deelt mede, dat de omladingsconcentraties gevonden met Hexol aan een glascapillair zeer constant zijn. *Vester* vermeldt wel de storing van zijn vlokproeven door de lichtgevoeligheid. Aan *v. Gils*²²⁾, die de omlading uitvoerig onderzocht, schijnt het verschijnsel, dat blijkbaar alleen aan een licht absorberende drager optreedt, ontgaan te zijn. Hij constateerde het niet samenvallen van de maximale vlokking en het ladingsnulpunt, beide bepaald met Hexol. Van deze discrepantie blijft niets over, wanneer we alle mengsels bij rood licht onderzoeken en bovendien de voorzorg nemen alle vlokbusjes enige malen met hetzelfde mengsel uit te spoelen. Bij onze verdunde solen is het adsorptievermogen van de glaswand zeer merkbaar. De uitkomsten van *v. Gils* zijn, evenals die van *Vester* veel te hoog (ongeveer een factor 10).

Voor een reeks solconcentraties hebben we de omlading van AgJ met Hexol bepaald (fig. 47). Behalve voor een zeer lage concentratie lagen alle punten op één rechte. De schijnbare evenwichtsconcentratie was $0,26 \mu \text{ mol p. L}$; per millimol AgJ was voor de omlading nodig $2,04 \mu \text{ aeq}$. Het gebruikte sol bevatte per milli-

mol AgJ in totaal $2,75 \mu$ aeq. J⁻, de gevonden waarde is dus zeer plausibel.

Ook zeer geconcentreerde solen zijn nog uitstekend met Hexol om te laden; ook hier nog eens een tegenstelling met Th.

Omlading van AgJ met Strychninenitraat ($C_{21}H_{23}N_2O_2$)NO₃.

Hier hebben we eveneens met een zeer groot molecuul te maken, dat in dit geval éénwaardig is (de tweede dissociatieconstante van

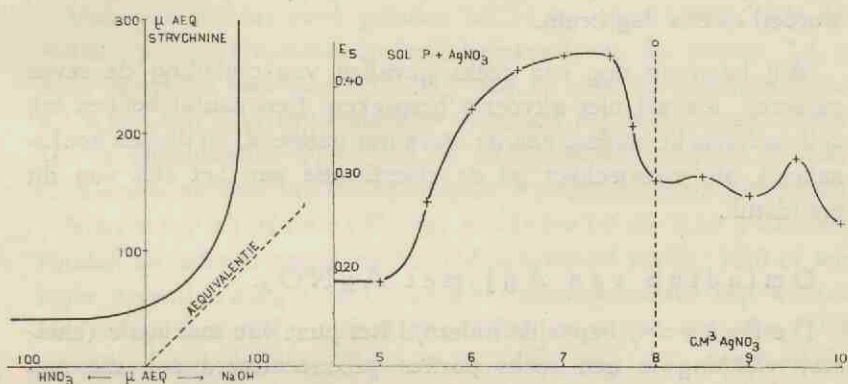


Fig. 48.

Omlading van AgJ-sol (0,4 mmol AgJ p. L) met mengsels van Strychninenitraat en NaOH of HNO₃ (ladingsnulpuntenkurve).

Fig. 49.

Coagulatie van AgJ-sol in een reeks AgNO₃ concentraties. (extincties na 5 min.); het ladingsnulpunt ligt bij de stippellijn.

de Strychninebase is te verwaarlozen). Toevoeging van HNO₃ of NaOH geeft een figuur (48), die veel lijkt op die voor Hexol met één fundamenteel verschil: de aequivalentielijn ligt geheel buiten de nulpuntenkurve. De interpretatie zal hier ook een andere moeten zijn. Wij stellen ons voor, dat ook het Strychninemolecuul goed geadsorbeerd wordt en in zuur milieu nu toevallig een positieve lading medebrengt, die de negatieve lading van het AgJ kan compenseren. In alkalisch milieu wordt de ongedissocieerde base nog

iets gemakkelijker geadsorbeerd (hydratatieenergie nog kleiner), zodat bij een bepaalde subaequivalente hoeveelheid loog niet voldoende Strychnine-ionen meer op het oppervlak worden toegelaten, met het gevolg, dat omlading niet meer mogelijk is.

De nulpuntskurve verschuift in het alkalische gebied maar weinig met de concentratie van het sol. In het zure gebied doet zich echter het merkwaardige geval voor, dat het meer geconcentreerde sol minder strychnine nodig heeft voor de omlading. Wij hebben voor dit verschijnsel, dat in grotere concentraties toch wel van richting zal omkeren, geen verklaring kunnen vinden.

Proefjes met Strychnine en veel loog — negatief stabiel — worden in één dag bruin.

Wij laten nu nog een reeks gevallen van omlading de revue passeren, die wij niet uitvoerig bespreken. Een aantal hebben wij zelf onderzocht, andere aan de literatuur ontleend; zij dienen hoofdzakelijk als voorbeelden bij de classificatie aan het slot van dit hoofdstuk.

Omlading van AgJ met $AgNO_3$.

De Bruyn⁴⁾ bepaalde indertijd het punt van maximale (snelste) vlokking in een reeks porties geconcentreerd sol, die met toenemende hoeveelheden $AgNO_3$ waren bedeed. In de titratiefiguur bleek dit punt te corresponderen met een P_J 10,4. Wij bepaalden toen in de bovenstaande vloeistof van elk buisje van diezelfde reeks het ladingsteken van nog toevallig zwevende deeltjes. In het buisje van de maximale vlokking was het teken duidelijk negatief en eerst bij een grotere hoeveelheid $AgNO_3$ vonden we het elektrokinetische ladingsnulpunt. De P_J is dan $\sim 10,9$.

Het leek ons gewenst deze proef te herhalen met onze zeer verdunde solen, omdat daar direct het teken van het nog niet geocoaguleerde sol te bepalen is. Een ingezette reeks gaf kwalitatief hetzelfde resultaat: bij het electrophoretische ladingsnulpunt is het sol niet het minst stabiel, wèl indien nog een kleine negatieve lading aanwezig is. Ten overvloede hebben wij dit ook nog extincmetrisch gecontroleerd (fig. 49). Voorbij het nulpunt vinden we nog enige slecht reproduceerbare „golven”, die we verder buiten beschouwing laten. In hoofdstuk III (pag. 78) hebben we gezien,

dat de AgJ-vlok bij het ladingsnulpunt zeer luchtig van bouw is, wat klopt met de relatief kleine extinctieverhoging, die hier gevonden wordt.

Een tweede moeilijkheid ligt in het volgende: titreren we een sol, bevattende 57 mmol AgJ p. L met AgNO_3 tot maximale vlokking en dus feitelijk ook tot het ladingsnulpunt, dan zijn daarvoor nodig 460μ aeq. Ag p. L sol, dus voor 0,4 millimol AgJ $3,2 \mu$ aeq. Ag. In de zo juist beschreven proefjes met hetzelfde sol verdund (0,4 mmol AgJ p. L) hadden we voor het bereiken van de max. vlokking $6,75 \mu$ aeq. Ag en voor het ladingsnulpunt $8,3 \mu$ aeq. Ag nodig.

Voor een minder sterk geladen sol N zijn deze cijfers voor dezelfde concentratieverhoudingen: berekend uit de titratie $1,1 \mu$ aeq., gevonden voor max. vl. $3,45 \mu$ aeq. en voor het ladingsnulpunt $4,3 \mu$ aeq. Ag. Van een constante overmaat Ag is dus geen sprake. Uit de bijbehorende P_j 's (10,4 en 10,9) zouden we voor de max. vl. 4μ aeq. en voor het ladingsnulpunt 8μ aeq. Ag extra berekenen.

Verwey en Kruyt⁹²⁾ en Kolthoff en Lingane⁹³⁾ vonden uit adsorptieproeven het ladingsnulpunt bij P_j 10,0 of iets lager, terwijl Lange en Crane⁹⁴⁾ electrosmotisch een waarde 10,4 bepaalden. Of nu deze verschillen te wijten zijn aan echte adsorptie van AgNO_3 (Verwey, diss. pag. 35) moet verder onderzoek uitmaken. Bij de proeven met het sterk geadsorbeerde Strychnine vindt men feitelijk ook een sterk verschoven electrokinetisch ladingsnulpunt. Dit punt valt in dit geval evenwel samen met het punt voor max. vlokking.

Eigenlijk moeten we dus drie nulpunten onderscheiden, n.l. het nulpunt voor de adsorptie van potentiaalbepalend electrolyt, het electrokinetisch ladingsnulpunt (de totale wandlading, hoe dan ook tot stand gekomen = 0) en het „stabiliteitsnulpunt” op de plaats van de maximale coagulatesnelheid.

Omlading van het Fe_2O_3 -sol met meerwaardige anionen.

Wij voerden onze proeven gewoonlijk uit aan een sol, waaraan een kleine hoeveelheid HNO_3 was toegevoegd (eindconc. 0,14 mmol Fe_2O_3 en 2×10^{-4} HNO_3 p. L).

3×10^{-7} mol $K_4Fe(CN)_6$ p. L. is al voldoende om een dergelijk sol om te laden. Men zou hier kunnen denken aan de vorming van Berlijnsblauw op het ijzeroxydoppervlak, dat dan door de overmaat ferrocyanide gepeptiseerd wordt. Het is echter ook mogelijk, dat het $Fe(CN)_6$ -ion zich met het FeO^+ op het oppervlak (vgl. hoofdstuk II pag. 39 e.v.) verenigt tot een negatief complex, dat als nieuw peptiserend ion fungeert. Door de toevoeging van het ferrocyanide wordt weliswaar de P_H van het sol verhoogd, maar we blijven nog ver van het eigen ladingsnulpunt van het Fe_2O_3 . Uitgezet tegen de solconcentratie komen de ladingsnulpunten van een reeks solen op een rechte lijn (fig. 50). Per mmol Fe_2O_3 is nodig $4,7 \times 10^{-6}$ aeq. $K_4Fe(CN)_6$; de evenwichtsc. bedraagt $0,2 \times 10^{-6}$ aeq. p. L.

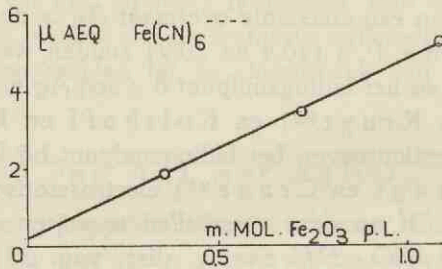


Fig. 50.

Ladingsnulpunt van Fe_2O_3 -sol met $K_4Fe(CN)_6$ in afhankelijkheid van de solconcentratie.

Bij aanwezigheid van 5×10^{-5} mol K_2SO_4 p. L. wordt het ladingsnulpunt met minder ferrocyanide bereikt, waaruit weer is op te maken, dat het toegevoegde anion voor een deel ongedissocieerde verbindingen op het oppervlak vormt (vgl. hoofdstuk II).

Het $Fe(CN)_6$ ----- is in grote verdunning zeer onbestendig; licht en lucht bewerken een oxydatie tot $Fe(CN)_6$ ----, terwijl zich o.a. ook aquocomplexen vormen. We hebben daarom steeds een vers bereide oplossing gebruikt. In het donker bewaard is deze oplg. enige dagen houdbaar.

Met ca. 7×10^{-6} mol $K_3Fe(CN)_6$ p. L. verkregen we eveneens een ladingsnulpunt (solconc. 0,14 mmol Fe_2O_3 p. L.). Pauli en Neurath⁹⁵⁾ vonden met dit zout aan een gehydrateerd ijzeroxydsol geen omlading.

KH_2PO_4 geeft pas in hoge conc. (ca. 10 mmol p. L) een omladingsverschijnsel; gebruikt men een alkalisch reagerend fosphaat, dan is de gemakkelijke omlading eerder te wijten aan de hoge P_H dan aan het fosphaation. Hetzelfde geldt voor vele andere zouten, echter moet men ook in het oog houden, dat de chemie van het ijzer zeer gecompliceerd is, dat het daarin wemelt van complexe verbindingen, zoals b.v. de phosphatoferrizuren met Fe in het anion. Het is dus moeilijk te voorspellen wat er in het oppervlak van het ijzeroxyddeeltje gebeurt. Ook met Na-oxalaat konden we het Fe_2O_3 omladen (170 μ mol oxalaat op 0,14 Fe_2O_3 p. L), maar bekend is ook, dat oxalaat met Fe-zouten complexen geeft, waarbij de oxalaatgroep niet meer reageert met Ca (vgl. A b e g g. Bd. IV, 3 II B, pag. 374).

Omlading van het Fe_2O_3 -sol met NaOH.

Een enkel woord hebben we hier al over gezegd in hoofdstuk II (pag. 40). Het electrophoretisch nulpunt van ons sol wordt gevonden bij $P_H \sim 8,3$ en we kunnen nu wel menen, dat we in dit geval met het eigen ladingsnulpunt van het ijzeroxyd te maken hebben, dat punt dus, waarin er geen bevoorrechte adsorptie van één van de potentiaal-bepalende ionen bestaat, maar het kan ook anders zijn. We weten eigenlijk niet hoe naakt Fe_2O_3 zich gedraagt bij verschillende P_H 's. Stel dat dit Fe_2O_3 in neutraal milieu negatief is, maar alleen door aanhechting van een of ander ion (b.v. FeO^+) positief is geworden, dan kan toevoeging van loog zoveel FeO^+ onwerkzaam maken (FeO.OH), dat de eigen lading van het Fe_2O_3 juist gecompenseerd wordt. Deze eigen lading hangt natuurlijk ook van de P_H af, een adsorptie van OH aan Fe_2O_3 of Fe(OH)_3 zullen we liever opvatten als de vorming van FeO.O^- groepen (eventueel gehydrateerd). In dit verband zijn merkwaardig de proeven van Lottermoser en Riedel⁹⁶), die Fe_2O_3 -, Al_2O_3 -, Cr-, en ThO_2 -solen in zeer grote verdunning alle negatief vonden. Nu bleek ons hydrophobe Fe_2O_3 -sol sterk verdund inderdaad eveneens negatief te zijn! Het lukte ons niet een gegloeid Al_2O_3 louter door verdunnen om te laden. Een ander proefje, dat te denken geeft, is dit: maken we het sol met NaOH heel zwak negatief, dan wordt het met KCl

(ca. 50 mmol p. L.) beslist positief. Met dezelfde hoeveelheid KNO_3 wordt de E.S. vrijwel nul, maar zeker niet positief. In hoofdstuk II hebben we gezien, dat toegevoegde zouten door omwisseling OH vrij maken, dus de P_H verhogen. Desondanks gaan we hier met Cl door het ladingsnulpunt heen en wel hierom, omdat het Cl tegenover de FeO^+ groep goed gedissocieerd blijft. Voor wie geneigd mocht zijn het FeO^+ op te vatten als een andere schrijfwijze van de adsorptie van het positieve potentiaalbepalende ion (analoog aan het $\text{FeO}\cdot\text{O}$ — van zoeven), merken wij op, dat het sol in zwak alkalisch of neutraal milieu geboren is.

Het ijzeroxyd lijkt dus een overgangsgeval tussen het zilverjodide en de kolloide kool. Ook bij het AgJ kunnen we ons aan weerszijden van het ladingsnulpunt complexe ionen denken (AgJ_2^- en Ag_2J^+), als eigenlijke constituenten van de wandlading. In het ladingsnulpunt zelf zijn beide verdwenen en houden we naakt AgJ over. Om positieve en negatieve kool te bereiden maken we gebruik van chemische reacties in het kooloppervlak en manoeuvreren zorgvuldig zó, dat na afloop in water de gewenste wandlading overheersend is ⁹⁷).

Het moet mogelijk zijn het Fe_2O_3 -sol op zodanige wijze te bereiden dat het ladingsnulpunt op een geheel andere plaats wordt gevonden. Enkele onderzoeken o.a. van Thiessen en Koerner ⁹⁸) wijzen al in deze richting.

De electro-stabiliteit van het Fe_2O_3 -sol vinden we meestal in de literatuur vertroebeld door de hydratatie. Sorum ⁹⁹) toonde aan, dat langdurig in de hitte gedialyseerde solen, waarin elke reactie op Cl negatief was, op zichzelf 12 maanden stabiel waren, maar met alcohol of aceton terstond uitvlokten.

Wij vermelden tenslotte nog, dat het electrokinetisch nulpunt van ons ijzeroxyd in het gebied van de maximale vlokking lag.

Wederzijdse uitvlokking van het Fe_2O_3 - en het AgJ-sol.

Het leek ons belangwekkend ook de wederzijdse uitvlokking van de twee hydrophobe solen eens te bekijken. Wij zorgden ervoor, dat in de mengsels de dubbellaagcondities zoveel mogelijk onveranderd bleven, d.w.z. we brachten het Fe_2O_3 -sol met KJ op de

P_J van het AgJ-sol (P_J 5,2) en het AgJ-sol met HNO_3 op de P_H van het Fe_2O_3 -sol (P_H 3,34). Als we mogen aannemen, dat in het electrophoretisch nulpunt de wandladingen elkaar compenseren, dan kunnen we uit de ladingsdichtheid van het bekende sol die van het onbekende berekenen. Wij vonden op deze wijze een lading van $1,9 \times 10^{-6}$ aeq. per mmol Fe_2O_3 , dus nog niet de helft van wat we uit de omlading met $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ afleidden.

Lottermoser en May¹⁰⁰⁾ toonden aan, dat bij de wederzijdse uitvlokking van verschillende Fe_2O_3 -solen met steeds eenzelfde hoeveelheid van een negatief sol ook steeds dezelfde hoeveelheid lading in 't spel was.

Wiegner¹⁰¹⁾ merkte op, dat bij de wederzijdse uitvlokking voor de attractieradius ρ (berekend volgens Smoluchowski) een waarde wordt gevonden, die zeer veel groter is dan $2R$ (deeltjesdiameter). In de loop van een proef is b.v. ρ/R : 65-40-30-16-10-4; we zien hier duidelijk de elektrische attractie, die afneemt naarmate er meer neutrale aggregaten gevormd worden.

Het ladingsnulpunt viel in onze reeksen niet samen met de maximale vlokking (visueel beoordeeld). Ultramicroscopisch bleek het nulpuntsmengsel wel grover te zijn dan enige zwak positieve mengsels, die sneller sedimenteerden. Het lijkt ons waarschijnlijk, dat hier de dispersiteitsgraad van de solen een rol speelt, d.w.z. de vraag hoe de vlok b.v. uit grote negatieve en kleine positieve partikeltjes zal worden opgebouwd.

Wij besluiten deze opsomming van omladingsverschijnselen met het refereren van proeven van Lottermoser en Steudel¹⁰²⁾.

In theorieën over het latente beeld en over het ontwikkelproces van de photographische plaat neemt de lading van het zilverhalogenide een belangrijke plaats in. L. en S. onderzochten nu het peptiserend vermogen van oppervlakactieve kationen en anionen op AgJ-solen. Wanneer zij AgJ-solen uit aequivalente hoeveelheden KJ en AgNO_3 bereidden in aanwezigheid van Duodecylsulfonzuur-Na ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$), dus van C_{12}^- -ionen, of van Laurylpyridiniumbromide ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NC}_5\text{H}_5\text{Br}$), dus van C_{17}^+ -ionen, dan bleef het AgJ zeer fijn gedispergeerd en was volkomen stabiel. Een geringe overmaat Ag^+ of J^- heeft weinig invloed. Er bestaat een merkwaardig verschil in kleur; het met C_{17}^+ bereide

sol is bijna wit, indien een weinig Ag^+ of J^- in overmaat aanwezig is. Bij het aequivalentiepunt is het sol bleekgeel. In daglicht is een lichtgevoeligheid niet merkbaar.

Uit adsorptiemetingen berekenen L. en S., dat het AgJ ongeveer met een monomoleculaire laag van het Alkylpyridiniumbromide bedekt is.

Hebben we hier dus een geval, waar de potentiaalbepalende ionen voor de stabiliteit nauwelijks betekenis hebben? Bedenklijk lijkt de aanwezigheid van Br^- -ionen, die potentiaalbepalend zouden kunnen zijn; echter juist in dit geval wordt het AgJ positief geladen. Men zou evenwel kunnen denken aan een vorming van „ C_{17} ” J of „ C_{12} ” Ag naast het AgJ , dat dan toch door de overmaat Ag^+ of J^- gepeptiseerd zou zijn. Verschillende van dergelijke gevallen zijn door C i j s o u w³⁶⁾ ontmaskerd. Dan is het hier toch verdacht, dat het eigenlijke ladingsnulpunt nog wél opvalt door de kleur van het sol. Maar het zou zeker beter zijn deze proeven te herhalen met een reeds gevormd sol, dat met een kleine hoeveelheid AgNO_3 op het ladingsnulpunt wordt gebracht ($P_j \sim 10$) al of niet in aanwezigheid van het oppervlakactieve ion. Daar het ons leek, dat er tussen het omladingsmechanisme van de hier besproken ionen en dat van Strychnine feitelijk geen verschil bestaat, hebben we de proef uitgevoerd met Strychnine. Inderdaad verkregen we op de plaats van het ladingsnulpunt een stabiel positief sol.

Blijkbaar is het door zuivere adsorptie mogelijk om voldoende lading aan het oppervlak te hechten, zodanig, dat tevens een behoorlijk diffuse tegenionensfeer ontstaat. Tenslotte merken wij nog op, dat ook in de textielindustrie dergelijke ionen een grote rol spelen.

Wanneer we ons nu herinneren, wat op pag. 76 gezegd is over de omlading van lyophile kolloïden en tesamen met de in dit hoofdstuk beschreven mogelijkheden overzien, dan kunnen we deze verschijnselen als volgt classificeren.

Omlading is te bewerken:

A) door aanhechting van tegengesteld geladen ionen.

1. Adsorptie van potentiaalbepalende ionen volgens bijzondere wetten; het sol passeert zijn „eigen” ladingsnulpunt.

b.v. $[\text{AgJ}]^- + \text{Ag}^+$.

2. Adsorptie van vreemde oppervlakactieve ionen (zuivere adsorptie); men passeert de neutraliteit van het ionenmozaiek.

b.v. $[\text{AgJ}]^- + \text{strychnine}$ of R-Pyr-bromide.

3. Reactie met het aanwezige peptiserende ion, zodanig dat een ander ion van tegengesteld teken resulteert; in het geval dat het potentiaalbepalend ion zelf de wandlading constitueert, is dit geval identiek met A1.

b.v. $[\text{AgJ}]^- + \text{Ag}^+$ of $[\text{AgJ}]\text{AgJ}_2^- + \text{Ag}^+$
 $[\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{FeO}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{---? glas} + \text{Al}^{+++} \text{?}$

4. Aanhechting van normale anorganische ionen in zeer grote conc.; bij hydrophobe kolloïden niet van betekenis, daar het systeem al eerder te gronde is gegaan.

b.v. autocomplexcoacervatie met 3-, 2-, en 1-waardige ionen.

B) door aanhechting van tegengesteld geladen micellen.

1. Aanhechting van aggregaten van kolloïde natuur (kryptokolloïden); er ontstaat een sol met een andere wandsubstantie.

b.v. $[\text{AgJ}]^- + \text{„Th”}$

2. Koppeling met tegengesteld geladen micellen van een ander sol; wederzijdse uitvlokkings.

b.v. $[\text{AgJ}]^- + [\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{FeO}^+$

3. Chemische reactie met het aanwezige peptiserende ion, zodanig dat feitelijk een nieuwe wandsubstantie gevormd wordt, die door de overmaat toegevoegd ion gepeptiseerd wordt.

b.v. $[\text{Fe}_2\text{O}_3]\text{FeO}^+ + \text{phosfaat}$ of oxalaat
 (ook $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{---?}$).

HOOFDSTUK VI.

SLOTBESCHOUWING.

Ons onderzoek is langs andere wegen gegaan dan wij ons oorspronkelijk hadden voorgesteld. Ons doel was een uitvoerige bestudering van de invloed van electrolyten op de solstabiliteit; wij kozen daartoe de meting van de extinctie van het uitvlokkende systeem. De extinctieverandering per tijdseenheid geeft ons eigenlijk de reciproke waarde van de specifieke coagulatietijd T ; we kunnen dit een „coagulatesnelheid” noemen. Het bleek nu, dat dáár, waar men het „reactieverloop” onder invloed van verschillende electrolyten gelijk zou achten (snelle uitvlokking) toch een verschil in verduistering optrad, dat geweten moest worden aan een verschil in optische eigenschappen van het gevormde product: de vlok.

Een gevolg hiervan is, dat het in 't algemeen niet geoorloofd is een karakteristiek punt in de extinctie-conc. kromme, die een snede door een schaar extinctie-tijdcurven voorstelt, ook te beschouwen als een karakteristiek punt voor het vlokkend vermogen van het gebruikte electrolyt. W a n n o w ³¹⁾ hecht grote waarde aan het buigpunt in de doorlating-conc. curve. In dit verband wijzen wij er op, dat het buigpunt in de kurven van de figuren 18-20 met de tijd naar lager conc. verschuift. Het is de vraag of een dergelijk punt meer betekenis heeft dan de op primitieve wijze gevonden grenswaarde.

Vanzelfsprekend hebben we bezwaren tegen die onderzoekingen, waarin de extinctie-tijdrelatie zonder meer als een afbeelding van het coagulatieproces wordt beschouwd; na wat er in hoofdstuk III gezegd is, heeft het geen zin dit werk hier te bespreken. Als voorbeeld vermelden we alleen, dat J a b l c z y n s k i ¹⁰³⁾ be-

schouwingen over de kinetiek van de uitvlokking uitsluitend baseert op de met een draaibare nicol op verschillende tijdstippen gemeten uitdoving. Voor ons AgJ-sol zou dit betekenen, dat in een bepaald concentratiegebied de eenwaardige ionen het sol sneller doen uitvlokken dan elk ander ion in welke conc, ook!

Uit onze beschouwingen over de vlokstructuur volgt, dat het vlokingsmechanisme voor een- en meerwaardige ionen verschillend kan zijn. Immers de kleefkans zal bij coagulatie met een meerwaardig ion niet alleen vergroot worden door afscherming van de ladingsplekken, maar tevens door het actief „tussenbeide” treden van het polyvalente ion. Bij het centrifugeren van het coagulum blijkt de uiterst ijle constructie van de vlokken een grote stevigheid te bezitten, dit in tegenstelling met de vloksels, die met medewerking van gom of amyllum zijn verkregen.

Kruyt en van Arkel¹⁰⁴) bestudeerden de coagulatie van Se-sol door middel van tellingen en vonden dat pas in zeer hoge electrolytconc. de uitvlokkingsnelheid kan zijn in de zin van v. Smoluchowski; als maatstaf namen zij de berekende attractiesfeer, die bij totale ontlading theoretisch gelijk moet zijn aan $2R$. We kunnen uit onze waarnemingen niet direct opmaken, of voor AgJ hetzelfde geldt, daar met de verandering van de vlokstructuur een vermindering van de lichtabsorptie gespaard gaat, d.w.z. we kunnen niet aanwijzen waar het gebied van de snelle vlokking begint. Maar wel wijst juist het feit, dat in de hoge KNO_3 -concentraties de vlokstructuur nog steeds verandert, er o.i. op, dat de kleefkans nog steeds niet de maximale waarde bereikt heeft. Er zijn in onze uitkomsten aanwijzingen te vinden, dat ook het vrijwel horizontale einde van de kurven voor meerwaardige ionen ontstaan is door superpositie van een zwak stijgende lijn (snelheid) en een zwak dalende lijn (structuur). In onze voorstelling komt dit hierop neer, dat b.v. in hogere Ba-conc. nog steeds meer Ba-ionen in de Sternlaag worden opgehoopt en gereed staan om als schakel tussen verschillende deeltjes te fungeren. In hoofdstuk III hebben we al een en ander gezegd over de krachten die in deze schakel werken.

Wij onderstrepen hier nog eens, dat er o.i. niet van een *afhechting* van het meerwaardige ion mag worden gesproken; dit is eerst in veel grotere concentraties het geval. Uitvoerig onderzoek met verschillende ionen (men zie b.v. de dissertatie van Mej.

M. A. M. Klompé¹⁰⁵) moet uitmaken, in hoeverre er behalve met Coulomb-energie met polarisatie-energie, hydratatie-energie of zelfs met London-v. d. Waals-energie moet worden rekening gehouden. Wanneer we met bijzondere ionensoorten als b.v. sterk oppervlakactieve werken, worden de genoemde grootheden natuurlijk zeker belangrijk.

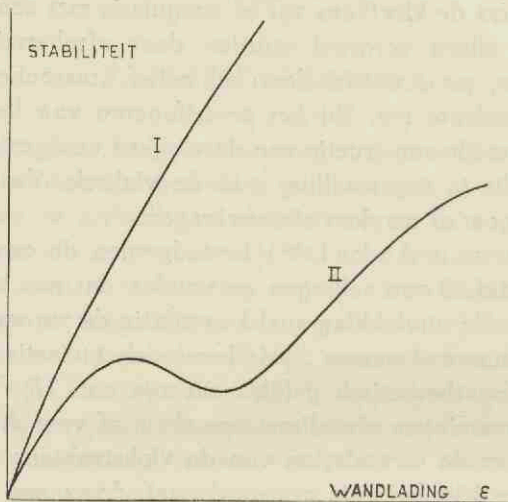


Fig. 51.

Verband tussen de wandlading ϵ en de stabiliteit voor coagulatie met eenwaardige ionen (I) of met meerwaardige ionen (II) (schematisch).

Op één kwestie moeten wij nog terugkomen. Uit de fig. 23-25 hebben wij afgeleid, dat een grotere ladingsdichtheid het AgJ gevoeliger maakt voor meerwaardige ionen. Dit was in tegenspraak met de in hoofdstuk I besproken betrekking tussen lading, electrolytconc. en stabiliteit (fig. 4). Bij zeer geringe ladingsdichtheid wordt natuurlijk het sol op normale wijze minder stabiel; in fig. 25 ligt de lijn voor $P_1 \sim 9,5$ weer hoger en tevens vlakker dan die voor $P_1 \sim 7,8$ wat er op wijst, dat het sol ook zonder Al instabiel gaat worden: we naderen het ladingsnulpunt.

Maar ook voor grote ladingsdichtheden moet het effect normaal zijn. Immers we hebben in het coagulatiegebied te maken met sterk gereduceerde repulsiesferen. Nu zullen twee botsende

deeltjes elkaar slechts op enkele punten aanraken. Bij geringe ladingsdichtheid zullen de repulsiesferen van de verschillende ladingscentra elkaar nauwelijks versterken. Een groter aantal ladingscentra bevordert in combinatie met de electrostatisch sterk gebonden polyvalente ionen de vorming van de „hydrophobe auto-complexen”. Neemt evenwel het aantal ladingsplekken nog meer toe, dan kunnen de repulsiesferen elkaar versterken, waardoor de kans op een materiële botsing geringer wordt. In fig. 51 hebben we getracht het bovenstaande schematisch weer te geven (lijn II); t.o.v. het eenwaardige ion geldt, dat de stabiliteit met ϵ regelmatig zal toenemen (lijn I).

Zo is te begrijpen, dat Mukherjee en Sen¹⁰⁶⁾ aan het As_2S_3 -sol door toevoeging van het weinig gedissocieerde H_2S een sensibilisatie t.o.v. Ba, Sr en Th vonden, daarentegen met het sterk opladende Na_2S weer een stabilisatie.

Klaarenbeek⁸¹⁾ vond bij oplading van een AgJ-sol (2.1 mmol AgJ p. L) een vermindering van de grenswaarde (γ_1) voor Th; dat is dus weer hetzelfde effect als wij vonden. Nu hebben verschillende onderzoeken o.a. van Julien¹⁰⁷⁾, Verwey en Kruyt¹⁰⁸⁾ het zeer waarschijnlijk gemaakt, dat bij de zilverhalogeniden zich alleen dáár ladingscentra bevinden, waar de orde van het kristalrooster verstoord is. Een verouderd AgJ-sol zal hoofdzakelijk op de ribben en hoeken van de kristalletjes lading dragen en dus een geringe ladingsdichtheid hebben; daaraan is het te danken, dat we hier een duidelijke stabiliteitsanomalie vinden.

Onze electrophoresemetingen waren oorspronkelijk bedoeld als metingen van ζ -potentialen. Aan een interpretatie van de gevonden E.S. zijn theoretisch evenwel zeer grote moeilijkheden verbonden. Door toevoeging van een constante hoeveelheid 1—1 waardig electrolyt hebben wij daarom getracht het onderzoek over te brengen naar een terrein, waar het verband tussen u en ζ eenvoudiger moest zijn.

De bezwaren, die aan het gebruik van electrolyt mengsels verbonden zijn, hebben we kort besproken; in ieder geval is het noodzakelijk de stabiliteitsmetingen met dezelfde mengsels uit te voeren (fig. 52). Lezen we nu in fig. 36 de uiterste waarden van u voor het coagulatiegebied af, dan kunnen we $u^2/\sqrt{\Sigma cz^2}$ bereke-

nen. In tabel X vindt men de uitkomsten voor begin en einde van het coagulatiegebied (derde kolom) en bovendien voor de buigpunten in fig. 52 (vierde kolom).

Tabel X.

ion	u	$u^2/\sqrt{\Sigma cz^2}$	idem voor buigpunt
Ba	2,8—3,0	38—47	42
Al	2,0—2,4	25—37	31
La	2,0—2,4	25—37	28
Th	1,6—3,8	17—93	58
sol	7,0	232	

Deze tabel stelt dus eigenlijk een verbeterde editie van tabel II (pag. 16) voor, daar we nu weten, dat de daar gebruikte E.S. waarden geen maatstaf van ζ konden zijn. Dat juist de eenwaardige ionen door onze methode uitgeschakeld worden, maakt het moeilijk de verkregen cijfers als een behoorlijke toetsing van de hypothese van Eilers en Korff te beschouwen.

We kunnen ons evenwel afvragen, of het verband tussen de stabiliteit en de elektrokinetische potentiaal wel ooit eenvoudig zal kunnen zijn, nu we gevonden hebben, dat het effect van het coagulerende ion niet alleen een deformeren van de tegenionensfeer, maar tegelijk een directe verkitting van de deeltjes kan zijn. Blijkbaar is de uitgestrektheid van de tegenionensfeer slechts één van de factoren, die het mechanisme van de uitvloking regelen. Ook het aantal en de aard van de sterker gebonden tegenionen is van belang (Sternlaag).

Bovendien hebben we in hoofdstuk V gevallen ontmoet, waar een goed ontwikkelde ionensfeer niet in het minst in staat was de deeltjes tegen verkleefing te beschermen. Een derde belangrijk punt is dus de verdeling van de lading over het oppervlak. Voor de electrophorese blijkt het tamelijk onverschillig te zijn op welke wijze de lading het kolloide deeltje „omhult”. Dit verklaart misschien het feit, dat we in de coagulatiegebieden zo vaak een behoorlijke, electrophorese waarnemen en dat het alleen met een zeer grote overmaat electrolyt mogelijk is de E.S. vrijwel tot nul te reduceren. Vanzelfsprekend moet de aard van de wand- en tegenionen in

aanmerking genomen worden; er kan b.v. een weinig gedissocieerde verbinding ontstaan. Het bekende voorbeeld daarvan is de vorming van onoplosbare stannaten bij het SnO_2 -sol, maar ook de stabiliteit van ons Fe_2O_3 -sol wordt in hoge mate beheerst door dubbellaagchemismen.

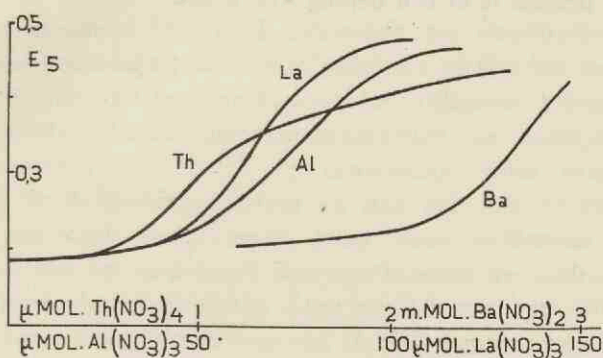


Fig. 52.

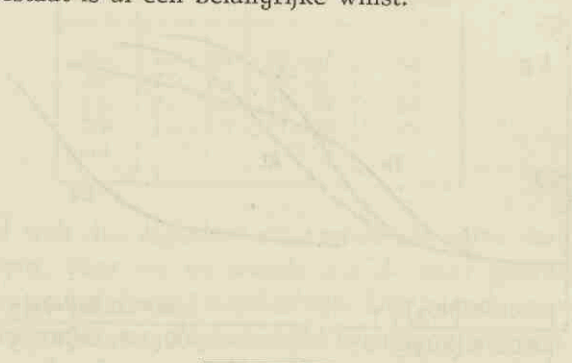
E — c kurven voor de coagulatie van het AgI-sol (0,4 mmol AgI p. L) met verschillende zouten bij aanwezigheid van constant 12 mmol ($\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$, 1:10) p. L.

Van het feit, dat een ladingsnulpunt electrophoretisch ondubbelzinnig te bepalen is, hebben wij in hoofdstuk V ruim gebruik gemaakt. Belangrijk is, dat door zuivere adsorptie van een aan het deeltje wildvreemd ion een goed ontwikkelde dubbellaag en een goede stabiliteit is te verkrijgen. Wellicht geeft dit de mogelijkheid een nieuw modelkolloid te scheppen bestaande uit volkomen indifferente bolvormige deeltjes bekleed met een lading van opp. actieve ionen; deze ionen zouden analytisch ook voordelen kunnen hebben. Steeds meer doet zich de behoefte gevoelen om naast het zilverjodide, hoe uitnemend gekozen overigens, een ander systeem te bezitten, waaraan onze tot dusver verworven inzichten zouden zijn te toetsen.

Ook voor de gewone anorganische ionen zijn er veel uitzonderingen op de regel, dat peptisatie alleen door „isomorfe" ionen kan plaats hebben ³⁶). De electrisch geladen hydrolyseproducten van

het Fe^{+++} passen zeker niet in het rooster van het $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, wel zijn ze „verwant“.

Het hydrophobe ijzeroxydsol heeft ons voor het oogenblik feitelijk alleen nieuwe complicaties gebracht; toch twijfelen we niet of hier is nog veel aan te verbeteren door de bereiding onder andere condities uit te voeren. Dat het deeltje zelf uit zo goed gedefinieerd materiaal bestaat is al een belangrijke winst.



SAMENVATTING.

- I. Een inleidend hoofdstuk behandelt het stabiliteitsvraagstuk. Onze beoordeling van de solstabiliteit of van het coagulerend vermogen van een ion is over het algemeen gebrekkig. Dat de electrokinetisch gemeten grootheden, met name de electrophoresesnelheid (E.S.) op eenvoudige wijze samenhangen met de dubbellaagstructuur en dan ook met de solstabiliteit is wel vaak aangenomen, maar nooit voldoende bewezen. Doel van het onderzoek was een bredere bestudering van de invloed van electrolyten door middel van extinctiemetingen en een gelijktijdige meting van de E.S. aan goed gedefinieerde systemen.
- II. Van de gebruikte solen (AgJ en Fe_2O_3) worden daarom verschillende karakteristieke grootheden bepaald.
- III. Na enige theoretische beschouwingen wordt de meting van de extinctie van een uitvlokkend sol beschreven. De extinctie, die na een bepaalde tijd bereikt is, hangt niet alleen van de coagulatiesnelheid af, maar ook van de vlokstructuur. Een los aggregaat, hoewel groter in volume, verstrooit minder licht dan een massief bolletje van dezelfde massa. Vlokken gevormd in AgJ -solen (en vele andere solen) met behulp van eenwaardige ionen zijn compacter dan die welke met meerwaardige ionen verkregen worden, tenzij de electrolytconcentratie zeer groot is. Deze resultaten worden bevestigd door meting van sedimentvolumina en door kunstmatige veroudering van coagula. Vergroting van de ladingsdichtheid kan sensibilisatie t.o.v. meerwaardige ionen tengevolge hebben. Verklaard wordt dit alles met de hypothese, dat meerwaardige ionen als attractiecentra tussen verschillende deeltjes kunnen fungeren. Deze zelfde onderstelling geeft ook inzicht in de sensibilisatie en bescherming met lyophiele kolloïden.

- IV. De methodiek van de electrophoresemetingen wordt beschreven. Zij weerspiegelen alleen dan enigszins de variatie in de electrokinetische potentiaal (ζ), als het milieu tamelijk rijk aan electrolyt is (opheffing van de relaxatie). E.S. metingen van met meerwaardige ionen bedeed AgJ-sol werden uitgevoerd in aanwezigheid van constant 12 mmol 1—1 waardig electrolyt. De verkregen kurven hebben een veel eenvoudiger gedaante dan de zonder extra electrolyt gevondene. De E.S. blijkt op merkwaardige wijze samen te hangen met de ladingsdichtheid van het kolloid (meting van AgJ-sol bij verschillende P_j).
- V. Kleine anorganische polyvalente ionen zijn niet in staat een kolloid om te laden; de omlading met Th of Al is te danken aan een bedekking met sterk positieve hydrolyseproducten. Het desbetreffende literatuurmateriaal wordt kritisch besproken. Op dezelfde wijze wordt in alkalisch milieu kunstmatig omlading verkregen met tweewaardige kationen, mits het hydroxyd onoplosbaar is. Deze omlading voert evenwel niet altijd tot stabiele solen, waarschijnlijk een gevolg van de ladingsverdeling op het hydroxyd. Oppervlakactieve ionen, ook eenwaardige, kunnen wel een omlading teweegbrengen, evenals ionen, die chemisch met het oppervlak of met de wandionen reageren. Een classificatie van omladingsverschijnselen is gegeven aan het eind van dit hoofdstuk.
- VI. Tenslotte worden enige algemene beschouwingen gegeven over de stabiliteit. De coagulerende werking van een ion hangt niet alleen af van de wijze waarop het de dubbellaag deformeert, maar ook van het vermogen van het ion om zelf als schakel tussen micellen te fungeren; in beide factoren is de valentie dominerend. Ten derde is een belangrijke factor de wijze, waarop de lading over het micel verdeeld is.

LITERATUURLIJST.

1. A. von Buzágh en medewerkers in *Kolloid-Z.* **47**, 51, 52, 53, 76, 79, 83, 84, 85.
R. S. Bradley, *Phil. Mag.* **13**, 853 (1932).
2. G. Gouy, *J. phys.* (4), **9**, 457 (1910). *Ann. Phys.* (9), **7**, 129 (1917).
3. O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
4. H. de Bruyn, *Diss. Utrecht* 1938.
H. R. Kruyt en H. de Bruyn, *Z. physik. Chem. (A)*, **186**, 282 (1940).
5. E. Lange, *Handb. exp. Physik XII*, **2**, 265—294 (1933).
6. E. Lange en Berger, *Z. Elektrochem.* **36**, 171 (1930).
7. H. van Nouhuys, *Diss. Utrecht* 1938.
H. R. Kruyt en H. v. Nouhuys, *Kolloid-Z.* **92**, 325 (1940).
8. E. J. W. Verwey, *Diss. Utrecht* 1934; *Chem. Reviews*, **16**, 363 (1935).
9. E. J. W. Verwey, „Hydrophobic Colloids” *Utrecht* 1937.
10. W. Ostwald, artikelenreeks in *Kolloid-Z.* vanaf Bd. **73**, overzicht in *Kolloid-Z.* **94**, 169 (1941).
11. C. F. Vester, *Diss. Utrecht* 1935.
12. H. Müller, *Kolloidchem. Beihefte* **26**, 276 (1928).
13. L. W. Janssen, *Diss. Utrecht* 1933.
14. H. C. Hamaker, „Hydrophobic Colloids” *Utrecht* 1937; *Rec. trav. chim.* **55**, 1015 (1936), **56**, 3, 727 (1937).
15. R. Ellis, *Z. physik. Chem.* **78**, 321 (1912), **80**, 597 (1912), **84**, 145 (1915).
16. F. Powis, *Z. physik. Chem.* **89**, 91, 179, 186 (1915); *J. Chem. Soc.* **109**, 734 (1916).
17. H. R. Kruyt, H. C. W. Roodvoets en P. C. v. d. Willigen, *Coll. Symp. Mon.* **4** (1926).
18. H. R. Kruyt en D. R. Briggs, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **32**, 384 (1929).
19. F. G. Donnan, zie Ellis, *Z. physik. Chem.* **80**, 597 (1912).
20. D. R. Briggs, *J. Phys. Chem.* **34**, 1326 (1930).
21. H. Eilers en J. Korff, *Chem. Weekblad* **33**, 358 (1936); *Trans. Faraday Soc.* **36**, 229 (1940).
22. G. E. v. Gils, *Diss. Utrecht* 1936.
H. R. Kruyt en G. E. v. Gils, *Kolloid-Z.* **78**, 36 (1937).
23. H. C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
Rec. trav. chim. **57**, 61 (1938).

24. S. Levine en G. P. Dube, Proc. Roy. Soc. London (A), **170**, 145, 165 (1939); Trans. Faraday Soc. **35**, 1125 (1939), **36**, 215 (1940).
25. B. Derjaguin, Trans. Faraday Soc. **36**, 203 (1940).
26. H. C. Hamaker, Trans. Faraday Soc. **36**, 186 (1940).
27. A. J. Rutgers en J. Th. G. Overbeek, Z. physik. Chem. (A), **177**, 29 (1936).
28. G. E. v. Gils, Diss. Utrecht 1936.
G. E. v. Gils en H. R. Kruyt, Kolloidchem. Beihefte **45**, 60 (1936).
29. H. de Bruyn en J. Th. G. Overbeek, Kolloid-Z. **84**, 186 (1938).
30. H. de Bruyn en S. A. Troelstra, Kolloid-Z. **84**, 192 (1938).
31. H. A. Wannow, Kolloidchem. Beihefte **50**, 367 (1939).
32. E. Lange en R. Berger, Z. physik. Chem. (A), **147**, 470 (1930).
33. E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. (A), **167**, 137, 149, 312 (1933).
34. H. R. Kruyt en P. C. v. d. Willigen, Z. physik. Chem. **139**, 53 (1928).
35. A. Basinski, Kolloidchem. Beihefte **36**, 258 (1932).
36. H. R. Kruyt en H. A. Cysouw, Z. physik. Chem. (A) **172**, 49, 56 (1935).
H. A. Cysouw, Diss. Utrecht 1934.
37. C. A. Nierstrasz, Diss. Utrecht 1933.
H. R. Kruyt en C. A. Nierstrasz, Kolloid-Z. **78**, 26 (1937).
38. J. G. Vogel, Diss. Utrecht 1938.
H. R. Kruyt en J. G. Vogel, Kolloidchem. Beihefte **52**, 87 (1940).
39. H. v. Olphen, niet gepubliceerd onderzoek.
40. H. R. Kruyt en J. E. M. v. d. Made, Rec. trav. chim. **42**, 277 (1923).
H. R. Kruyt, N. Meilink en H. M. R. Hintzer, Rec. trav. chim. **59**, 676 (1940).
41. A. von Buzágh, Kolloid-Z. **66**, 129 (1934), **78**, 284 (1937).
42. H. Jonker, niet gepubliceerd onderzoek.
43. J. Oosterman, Diss. Utrecht 1937.
H. R. Kruyt en J. Oosterman, Kolloidchem. Beihefte **48**, 377 (1938).
44. Zsigmondy, Z. physik. Chem. **92**, 600 (1918).
45. Siedentopfen Zsigmondy, Ann. Physik (4) **10**, 1 (1903).
G. Wiegner en E. W. Russell, Kolloid-Z. **52**, 1 (1930).
46. F. B. Gribnau, Diss. Utrecht 1935.
F. B. Gribnau, H. R. Kruyt en L. S. Ornstein, Kolloid-Z. **75**, 262 (1936).
F. B. Gribnau, Kolloid-Z. **77**, 289 (1936), **82**, 15, 158 (1938).
47. von Smoluchowski, Physik. Z. **17**, 557, 583 (1916); Z. physik. Chem. **92**, 129 (1917).
Zie ook G. Wiegner en P. Tuorila, Kolloid-Z. **38**, 3 (1926).
48. a. A. Westgren en J. Reitstötter, Z. physik. Chem. **92**, 750 (1917).
b. H. R. Kruyt en A. E. v. Arkel, Rec. trav. chim. **39**, 656 (1920), **40**, 169 (1921).

- c. H. R. Kruyt en A. E. v. Arkel, *Kolloid-Z.* **32**, 29 (1923).
 d. H. Lachs en S. Goldberg, *Kolloid-Z.* **13**, 116 (1922).
 e. R. Wintgen en A. Ehringhaus, *Z. physik. Chem.* **104**, 301 (1923).
- Zie ook 47: Wiegner en Tuorila en 52.
49. K. Hoffmann en H. A. Wannow, *Kolloid-Z.* **83**, 258 (1938).
 50. H. Müller, *Kolloid-Z.* **38**, 1 (1926).
 51. G. Wiegner, *Kolloid-Z.* **8**, 227 (1911).
 Galecki, *Z. anorg. allgem. Chem.* **74**, 174 (1912).
 52. P. Tuorila, *Kolloidchem. Beihefte* **22**, 191 (1926). **24**, 1, (1927).
 53. F. Weigert, „Optische Methoden der Chemie“, Leipzig 1927.
 54. Desai, *Kolloidchem. Beihefte* **26**, 357 (1928).
 55. J. A. Gann, *Kolloidchem. Beihefte* **8**, 64 (1916).
 56. A. von Buzágh, *Kolloidchem. Beihefte* **32**, 114 (1930).
 57. P. Ehrenberg, „Bodenkolloide“ Dresden 1918.
 58. H. A. Wannow en K. Hoffmann, *Kolloid-Z.* **79**, 160 (1937).
 59. H. Freundlich en H. Schucht, *Z. physik. Chem.* **80**, 568 (1912).
 60. o.a. W. R. Harper, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 636 (1934), **31**, 774 (1935), **32**, 1139 (1936).
 61. P. H. Teunissen, *Diss. Leiden* 1936.
 H. G. Bungenberg de Jong en P. H. Teunissen, *Kolloidchem. Beihefte* **47**, 254 (1938).
 vgl. ook: L. Teunissen-v. Zijp, *Diss. Leiden* 1938.
 H. G. Bungenberg de Jong en L. Teunissen-v. Zijp, *Kolloidchem. Beihefte* **48**, 33 (1938).
 62. K. C. Winkler, *Diss. Leiden* 1938.
 63. Zie het overzicht van H. G. Bungenberg de Jong, *Kolloid-Z.* **79**, 223, 334 (1937), **80**, 221, 350 (1937).
 64. H. R. Kruyt en C. W. Horsting, *Rec. trav. chim.* **57**, 737 (1938).
 65. J. Th. G. Overbeek, „Hydrophobic Colloids“ Utrecht 1937.
 66. H. L. White, B. Monaghan en F. Urban, *J. Phys. Chem.* **39**, 611 (1935). Zie ook: *ibid.* **39**, 935 (1935).
 67. J. Deveux, *J. chim. phys.* **36**, 5 (1939).
 68. D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **133**, 106 (1931).
 69. Paine, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **28**, 83 (1931—1932).
 70. M. Mooney, *J. Phys. Chem.* **35**, 331 (1931).
 71. S. Komagata, *Res. electrotechn. Lab. Tokio*, no. 387, Sept. 1935.
 72. J. J. Hermans, *Phil. Mag. (7)* **26**, 650 (1938); *Trans. Faraday Soc.* **36**, 133 (1940).
 73. J. J. Bikerman, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 154 (1940).
 74. J. Th. G. Overbeek, *Diss. Utrecht* 1941.
 75. A. J. Rutgers, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 69 (1940).
 76. H. R. Kruyt en H. G. v. Arkel-Adriani, *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **27**, 658 (1918), *Rec. trav. chim.* **39**, 609 (1920).
 77. Zsigmondy, *Lieb. Ann.* **301**, 365 (1898).
 78. W. Biltz, *Ber.* **37**, 1115 (1904).

79. H. Freundlich en H. Buchler, *Kolloid-Z.* **32**, 305 (1923).
80. J. Gillis en J. Eeckhout, *Natuurw. Tijdschr.* **19**, 49 (1937).
81. F. W. Klaarenbeek, nog niet gepubliceerd.
82. F. E. Bartell, „A Laboratory Manual of Colloid Chemistry” 1935.
83. C. W. Horsting en R. Loosjes, niet gepubliceerd.
84. J. J. Huizing, Diss. Utrecht 1928.
85. F. Bosch en H. Haemers, *Natuurw. Tijdschr.* **18**, 90 (1936).
86. P. C. v. d. Willigen, Diss. Utrecht 1927.
H. R. Kruyt en P. C. v. d. Willigen, *Kolloid-Z.* **45**, 307 (1928).
87. G. Jander en K. F. Jahr, *Kolloidchem. Beihefte* **41**, 1, 297 (1935),
43, 295 (1936).
88. J. Böhm en H. Niclassen, *Z. anorg. allgem. Chem.* **132**, 1 (1923).
89. R. Fricke, overzicht *Kolloid-Z.* **49**, 229 (1929).
90. W. Feitknecht, *Kolloid-Z.* **92**, 257 (1940).
91. O. Herstad, *Kolloidchem. Beihefte* **8**, 399 (1916).
92. E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, *Z. physik. Chem. (A)* **167**, 149 (1933).
93. I. M. Kolthoff en J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1524, 1528 (1936).
94. E. Lange en P. W. Crane, *Z. physik. Chem.* **141**, 225 (1929).
95. Wo. Pauli en H. Neurath, *Kolloid-Z.* **70**, 135 (1935).
96. A. Lottermoser en W. Riedel, *Kolloid-Z.* **51**, 30 (1930).
97. H. R. Kruyt en Truus Kruyt, *Proc. Acad. Sci. A'dam* **38**, 570 (1935).
E. J. W. Verwey en J. H. de Boer, *Rec. trav. chim.* **55**, 675 (1936).
98. P. A. Thiessen en O. Koerner, *Z. anorg. allgem. Chem.* **180**, 115 (1929).
99. C. H. Sorum, *Kolloid-Z.* **58**, 314 (1932).
100. A. Lottermoser en K. May, *Kolloid-Z.* **58**, 61 (1932).
101. G. Wiegner, *Kolloid-Z.* **58**, 167 (1932).
102. A. Lottermoser en R. Steudel, *Kolloid-Z.* **82**, 319 (1938), **83**, 37 (1938).
103. Jablczynski, b.v. *Bull. soc. chim.* **33**, 1392 (1923), **43**, 159 (1928).
104. H. R. Kruyt en A. E. v. Arkel, *Rec. trav. chim.* **39**, 656 (1920),
40, 169 (1921); *Kolloid-Z.* **32**, 29 (1923).
105. M. A. M. Klompé, Diss. Utrecht 1941.
106. I. N. Mukherjee en N. N. Sen, *J. Chem. Soc.* **115**, 468 (1919).
107. P. F. J. A. Julien, Diss. Utrecht 1933.
108. E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, *Z. physik. Chem. (A)* **167**, 149 (1933).

L. S. v. d.

INHOUD.

	Pag.
HOOFDSTUK I.	
Inleiding. Het stabiliteitsvraagstuk	9
HOOFDSTUK II.	
De gebruikte solen, hun bereiding en karakterisering . . .	22
HOOFDSTUK III.	
Extinctiemetingen. De vlokstructuur	42
HOOFDSTUK IV.	
Electrophoresemetingen	89
HOOFDSTUK V.	
Omladingsverschijnselen	107
HOOFDSTUK VI.	
Slotbeschouwing	134
Samenvatting	141
Literatuurlijst	143

STELLINGEN

I.

De lichtverstrooiing van een door coagulatie gevormd aggregaat is aanzienlijk kleiner dan die van een massief bolletje met dezelfde massa.

Dit proefschrift, hoofdstuk III.

II.

De coagulatie van vele negatieve hydrophobe solen met eenwaardige kationen doet aggregaten ontstaan, die compacter zijn dan die, welke met meerwaardige kationen worden verkregen.

o.a. K. Hoffmann en H. A. Wannow, *Kolloid-Z.* **83**, 258 (1938).

Dit proefschrift, hoofdstuk III.

III.

De beschouwingen van Simons en Russell over de wet van Raoult en de vergelijking van Clapeyron voor stoffen met gepolymeriseerde damp zijn aan bedenkingen onderhevig.

J. H. Simons en A. S. Russell, *J. Phys. Chem.* **43**, 901 (1939).

IV.

Wanneer uit optisch inactief uitgangsmateriaal een product is verkregen, dat een zekere optische activiteit bezit, betekent dit nog niet, dat men er in geslaagd is een z.g. asymmetrische synthese uit te voeren.

R. Bousset, *Bull. Soc. chim.* (V), **5**, 479 (1938).

V.

De hoge waarde, die door Rutgers is gevonden voor het oppervlaktegeleidingsvermogen van een glascapillair is nog niet op bevredigende wijze verklaard.

A. J. Rutgers, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 69 (1940).

VI.

De interpretatie, die Gorin, Abramson en Moyer geven van de metingen van Davis en Cohn over de invloed van verschillende bufferoplossingen op de elektrische beweeglijkheid van carboxyhaemoglobine, verdient boven de door de twee laatstgenoemde onderzoekers gegeven beschouwing niet de voorkeur.

M. H. Gorin, H. A. Abramson en L. S. Moyer,
J. Amer. Chem. Soc. **62**, 643 (1940).

B. D. Davis en E. J. Cohn, *J. Amer. Chem. Soc.*
61, 2092 (1939).

VII.

De o.a. door Rabinowitch en Kargin aan een Fe_2O_3 -sol gevonden supra-aequivalente tegenionenomwisseling is te verklaren met de gelijktijdige onvermijdelijke verhoging van de wandlading.

A. Rabinowitch en V. Kargin, *Z. physik. Chem.* **133**, 203 (1928).

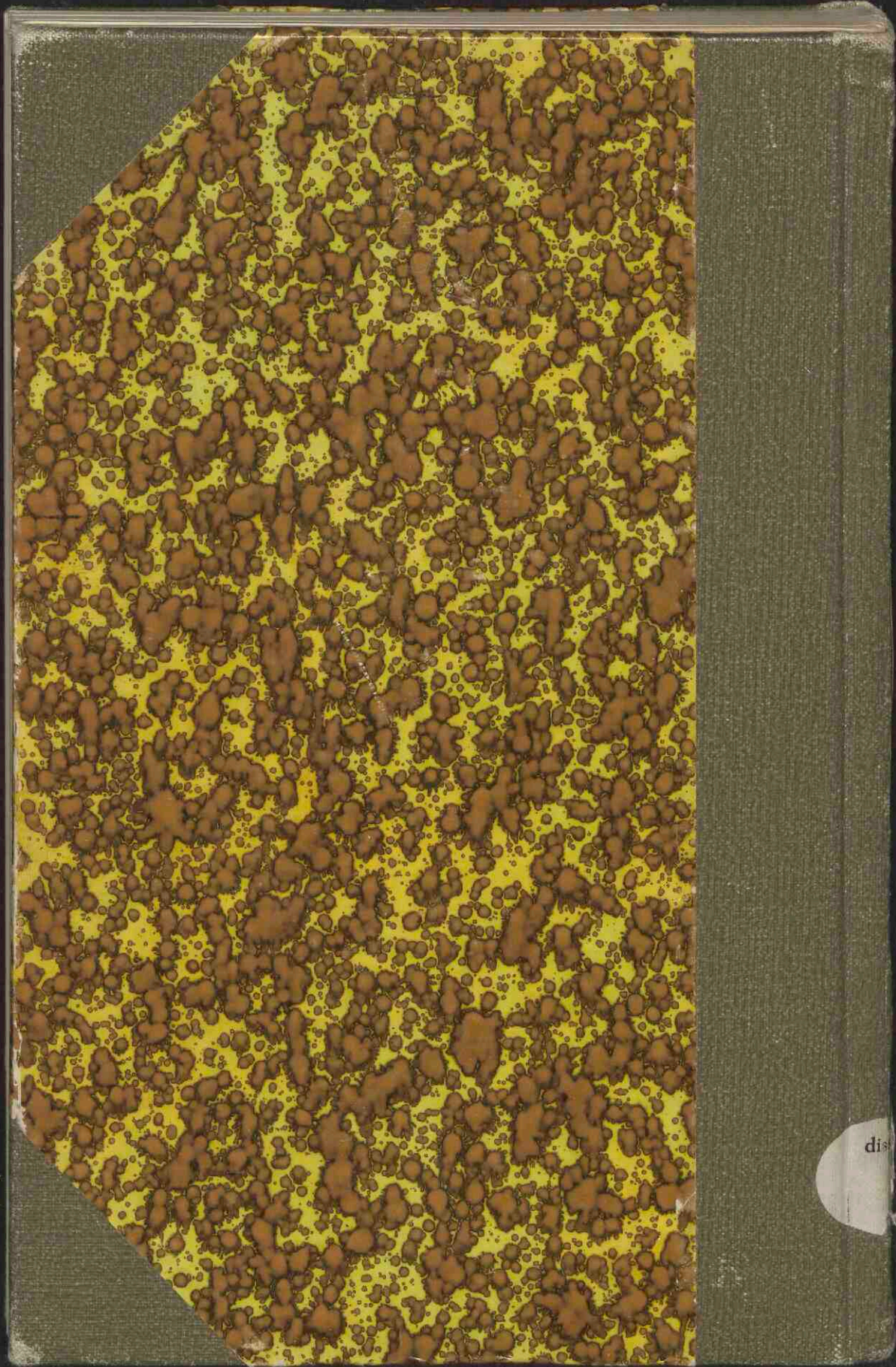
VIII.

Voor het bestuderen van sensibilisatie of antagonisme bij de uitvloeking van solen met mengsels van electrolyten moet aan het uitvoeren van extinctiemetingen in een breed concentratiegebied de voorkeur gegeven worden boven het alleen bepalen van grenswaarden.

IX.

In schematische voorstellingen van de dubbellaag is het aangeven van de veldsterkte door middel van krachtlijnen vaak zeer verhelderend.

Rijksasyls voor Psychopaten
te Avereest,



dis