



Beweeglijkheden van ionen in het AgJ sol

<https://hdl.handle.net/1874/362311>

A. qu. 192, 1942

BEWEEGLIJKHEDEN VAN IONEN
IN HET AgJ SOL

P. H. E. TATTJE

.
ht
2

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2738 255 9

Diss Utrecht 1942

BEWEEGLIJKHEDEN VAN IONEN IN HET AgJ SOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
WAARNEMENDEN RECTOR MAGNIFICUS L. VAN
VUUREN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT
VAN DE SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
6 JULI 1942, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

PIETER HENDRIK EVERT TATTJE

GEBOREN TE GRONINGEN



1942

DRUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT



Aan hen die mij lief zijn.

INHOUD.

HFDST.:	PAG.
I. Inleiding	9
II. Karakteriseering der gebruikte solen; titraties	18
1. Bereiding	18
2. Concentratiebepaling	19
3. Deeltjesgrootte	19
4. P_j - en P_H -metingen	20
5. Titratie der H-ionen	23
6. Titratie der J-ionen	31
7. Geleidingsvermogenmetingen	34
III. Transportmetingen	39
1. Het chemisme van het transport	39
2. Transportgetal en beweeglijkheid	41
3. Ontwikkeling en beschrijving van het transporttoestel	42
4. De transportmeting	45
5. Berekening van transportgetal en beweeglijkheid	48
IV. Theorie	52
1. Geleidingsvermogen	52
2. Electrophorese	59
3. De grootte der remmingen	63
V. Experimenteele resultaten	65
1. Geleidingsvermogen	65
2. Transportmetingen	70
VI. Beschouwing van de verkregen resultaten	79
1. Theorie van Debye en Hückel	79
2. Theorie van de dubbellaag	83
Summary	88

VOORWOORD.

Het voltooien van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid mijn hartelijke dank te betuigen aan hen, die mij mijn studie hebben mogelijk gemaakt en die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Allereerst geldt deze dank U, Vader en Moeder, die met een eeuwenoude traditie hebben gebroken door hun zoon, inplaats van de zee, een academische loopbaan te laten kiezen. Dat Gij, Vader, deze dag niet van nabij kunt meemaken is voor mij een diepe teleurstelling.

Vervolgens gaat mijn dank uit naar U, Hooggeleerden en Docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te Groningen, voor de theoretische en practische vorming die ik van U mocht ontvangen. In het bijzonder wil ik U, Hooggeleerde Terpstra, die mijn eerste schreden op het pad der wetenschap leidde en U, Hooggeleerde Prins, die mij met de experimenteele natuurkunde vertrouwd maakte, op deze plaats mijn dank betuigen.

U, Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, ben ik groote erkentelijkheid verschuldigd voor de wijze waarop Gij mij als niet-kolloid-chemicus de gelegenheid hebt gegeven een aandeel te nemen in het wetenschappelijk werk dat op Uw laboratorium wordt verricht. De groote mate van vrijheid die Gij mij daarbij hebt gelaten is voor mij een voortdurende stimulans geweest om tot meer zelfstandig werken te komen, waarvoor ik U zeer dankbaar ben.

Zeergeleerde Overbeek, U dank ik van harte dat Gij, nadat mijn aantekeningen door de oorlogshandelingen verloren waren gegaan, een reeds door U uitgewerkte methodiek voor dit onderzoek aan mij ter beschikking stelt. Uw voortdurend groote belangstelling en objectieve kritiek zijn door mij steeds bijzonder gewaardeerd.

Aan de assistenten, die in een opgewekte geest van hulpvaardigheid die sfeer weten te scheppen, welke het werken op het Van 't Hoff-laboratorium tot een zoo bijzonder genoeg maakt, bewaar ik de aangenaamste herinneringen.

Jou, Hoekman, dank ik voor de vele aanwijzingen, die ik bij het schrijven van dit proefschrift van je mocht ontvangen.

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

Ook wil ik de Directie van de chemische fabriek „Triborgh” te Tilburg ten zeerste danken voor de vrije tijd, die mij ter beschikking werd gesteld om dit onderzoek op spoedige wijze af te sluiten.

En tenslotte noem ik jou, Lien, die door je steun en bemoediging niet het minste aandeel hebt gehad in het tot stand komen van dit proefschrift.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

De aan kolloïde oplossingen waargenomen verschijnselen kunnen we beschrijven op grond van de overweging, dat de eigenschappen van de macro-stof dezelfde zullen zijn als die van de materie in ultramicroscopische verdeeling. Tengevolge van de vrije oppervlakte-energie of de van der Waalsche krachten zullen de deeltjes elkaar aantrekken, conglomeraten vormen en uit de oplossing komen, indien niet de afstootende Coulombsche krachten dit verhinderen. Onder invloed n.l. van hun fysische en chemische eigenschappen als ionisatie, specifieke adsorptie en chemische potentiaal ¹⁾ hebben de deeltjes een lading gekregen. De dichtheid van deze deeltjeslading is voor de karakteriseering van een sol van groot belang, daar ze de bepalende grootte is bij de bestudeering der electriche eigenschappen en stabiliteitsverschijnselen bij solen. Het is dan ook niet verwonderlijk, dat de deeltjeslading langs verschillende wegen bepaald kan worden, o.a. door middel van:

- a. de electrophoresesnelheid;
- b. het geleidingsvermogen;
- c. titratie.

Het merkwaardige is nu, dat de aldus verkregen waarden, uitgedrukt in elementair-ladingen respectievelijk z_e , z_g en z_t , in het geheel geen overeenstemming vertoonen. Tabel I, welke gedeeltelijk ontleend is aan Pauli-Valkó ²⁾, laat zonder uitzondering zien, dat zoowel voor hydrophiele als voor hydrophobe kolloïden de z_e kleiner zijn dan de z_g waarden. Voor sommige solen (Ag, Au, Fe_2O_3) bedraagt dit verschil zelfs eenige grootte-orden ³⁾. De waarden z_e en z_g zijn op hun beurt weer steeds kleiner dan z_t , de door titratie bepaalde deeltjeslading, zoodat dus:

$$z_e \ll z_g < z_t \quad (1)$$

¹⁾ E. J. W. Verwey. Diss. Utrecht, 1934.

²⁾ Pauli-Valkó. Elektrochemie der Kolloïde, 1929, blz. 273.

TABEL I.

sol	auteur	lit.	z_e	z_g	z_f
Guttegom	Usher	(2)	200		3×10^6
Albuminechloride	Pauli-Frisch-Valkó	(3)	6	21	30
Chroomoxyde	Bjerrum	(3)	7	30	100
Zilverjodide	Verwey	(1)	90	240	440
Zilver	Pauli-Perlak	(4)	70	30000	
Goud	Pauli-Fuchs	(4)	30	40000	57000
Ijzeroxyde	Wintgen-Biltz	(4)	70	10000	90000

Deze merkwaardige paradox vraagt sedert een tiental jaren om een verklaring. Pogingen om hier een oplossing voor te vinden zijn er zeker gedaan, maar alvorens deze te bespreken is het wenschelijk om de drie methoden ter bepaling van de lading nader onder het oog te zien.

a. Electrophorese.

De electrophoresesnelheid u , welke een kolloid deeltje onder invloed van een veldsterkte 1 krijgt, is gegeven door de formule van Stokes:

$$u = \frac{z \varepsilon}{6 \pi \eta R} \quad (2)$$

Hierin is z het aantal elementair-ladingen ε , η en D resp. de viscositeitscoëfficiënt en de diëlectriciteitsconstante van het dispersiemiddel en R de straal van het deeltje.

Het deeltje is daarbij beschouwd als een geladen bol in een isoleerend medium. Door het aangelegde veld wordt op het deeltje een elektrische kracht uitgeoefend, die aan het deeltje (vanwege de wrijving) de eenparige snelheid u geeft. Uit de straal en de electrophoresesnelheid van het deeltje werd de lading z_e uit tabel I berekend.

b. Geleidingsvermogen.

Is de gemiddelde lading van het soldeeltje $z \varepsilon$, dan behooren er bij ieder deeltje, vanwege de electroneutraliteit, tegengesteld geladen ionen (tegenionen), die te samen een tegengestelde lading $z \varepsilon$ dragen. Zijn er n soldeeltjes per cc, dan is het specifiek geleidingsvermogen van deze micellen en hun tegenionen, ook wel micellair geleidingsvermogen (κ_m) genoemd, gegeven door de betrekking:

$$\kappa_m = n z \varepsilon (u + v) = c_m (U + V) \quad (3)$$

³⁾ Pauli-Valkó, loc. cit. blz. 275.

⁴⁾ Pauli-Valkó, loc. cit. blz. 498.

waarin $c_m = \frac{nz}{6 \times 10^{23}}$, de concentratie aan ionen per cc, u en v de snelheid van deeltjes en tegenionen in $\text{cm}^2/\text{Volt}/\text{sec}$, en U en V de beweeglijkheden voorstellen.

Dit micellair geleidingsvermogen is experimenteel echter niet rechtstreeks te bepalen. Het specifiek geleidingsvermogen van een sol (κ_s) bestaat namelijk behalve uit dit micellair geleidingsvermogen (κ_m) nog uit een bijdrage van het verder in het sol aanwezige electrolyt, het specifiek geleidingsvermogen van de intermicellaire vloeistof (κ_i):

$$\kappa_s = \kappa_m + \kappa_i \quad (4)$$

Daar het specifiek geleidingsvermogen van de intermicellaire vloeistof, in de vorm van ultrafiltraat e.d., evenals dat van het sol wél experimenteel te meten is, is met behulp van betrekking (4) het micellair geleidingsvermogen te bepalen. Uit het aantal deeltjes per cc n , de electrophorese-snelheid u en de snelheid van het tegenion v kan de waarde van z_g dan berekend worden.

c. Titratie.

Dit behoeft geen nadere toelichting. Wanneer het aantal deeltjes per cc bekend is en de concentratie aan tegenionen per cc gevonden, dan is de deeltjeslading z_t te berekenen.

Volgens onze primitieve voorstelling over het vrije soldeeltje en de vrije tegenionen, wordt in alle drie gevallen met z dezelfde lading bedoeld, om welke reden een gelijk zijn van de experimenteele z_e , z_g en z_t verwacht wordt. Daar dit bij lange na niet het geval blijkt te zijn, moeten we concluderen, dat of bovenstaande opvatting omtrent het sol ingrijpend gewijzigd dient te worden, of dat de experimenteele resultaten eens nauwkeurig onderzocht moeten worden.

Voor wat het eerste betreft weten we tegenwoordig, dat onze opvatting te eenvoudig was en dat de deeltjes en tegenionen niet als geheel vrij t.o.v. elkaar zijn te beschouwen. Volgens Gouy⁵⁾ en Stern⁶⁾ zullen de tegenionen zich tengevolge van twee elkaar tegenwerkende invloeden, de Coulombsche aantrekking en de warmtebeweging, in een Maxwell-Boltzmann verdeling om het deeltje groepeeren. Freundlich⁷⁾ en v. Smoluchowski⁸⁾ nemen aan, dat het kolloide deeltje in zijn be-

⁵⁾ Gouy, *Compt. rend.* 149, 654 (1909); *Journ. de phys.* 9, 457 (1910);

Annales de physique 7, 129 (1917).

⁶⁾ O. Stern, *Z. f. Elektrochemie* 30, 508 (1924).

⁷⁾ H. Freundlich, *Kapillarchemie* (2e druk) blz. 342.

⁸⁾ M. v. Smoluchowski, *Graetz' Handb. d. Elektr. u. Magn.* II, 1921, blz. 393.

weging een, enkele moleculen dikke, waterlaag meeneemt, benevens de zich daar binnen bevindende tegenionen.

Is bij deze voorstelling het gedeelte α der tegenionen buiten dit afschuifvlak gelegen en wordt het eigenlijke deeltje met zijn aanhangende waterlaag als één geheel beschouwd, dan is de effectieve deeltjeslading az inplaats van z . Volgens de formule van Stokes (2) wordt dan de electrophoresesnelheid met de factor α vermenigvuldigd, maar volgens vergelijking (3) eveneens het micellair geleidingsvermogen. Dit model laat dus nog steeds voor z_e en z_g eenzelfde deeltjeslading berekenen en helpt ons niet uit de paradox. Een veronderstelling van specifieke adsorptie, volgens Stern ⁹⁾, van tegenionen op het deeltje leidt tot hetzelfde resultaat. De op dit afschuifvlak, van mee en niet mee bewegend water, heerschende electrokinetische potentiaal ζ bleek nu maatgevend voor de electrophoresesnelheid volgens de door Helmholtz ⁹⁾ opgestelde en door v. Smoluchowski ¹⁰⁾ verbeterde formule

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \quad (5)$$

in welke de invloed van de straal geheel verdwenen is.

Door te veronderstellen, dat de electriche dubbellaag, gevormd door deeltjeslading en tegenionenatmosfeer, met de belegsels van een bolcondensator te vergelijken zou zijn, werd uit ζ , onder aanname van een willekeurige afstand dezer belegsels, de lading berekend ¹¹⁾. Wordt op het systeem, deeltje met tegenionen, de theorie der sterke electrolyten toegepast, dan is de dikte der dubbellaag gegeven door de reciproke van een grootheid κ , welke laatste met toenemende concentratie en waardigheid der tegenionen grooter wordt (hoofdstuk IV). De deeltjeslading is dan te berekenen uit ζ door middel van de betrekking:

$$z\varepsilon = DR\zeta(1 + \kappa R) \quad (6)$$

De aldus berekende lading is $(1 + \kappa R)$ grooter dan die voor een geladen bol in een isoleerend medium.

Daar de electrophoretisch bepaalde lading veel kleiner was dan de uit het geleidingsvermogen berekende, meende men nu een mogelijkheid te zien om beide waarden met elkaar in overeenstemming te brengen,

⁹⁾ H. von Helmholtz, Ann. Physik. 7, 337 (1879).

¹⁰⁾ M. von Smoluchowski, Z. Physik. Chem. (A) 92, 129 (1918).

¹¹⁾ G. von Hevesy, Kolloid-Z. 21, 129 (1917).

door uit de gemeten electrophoresesnelheid en de daarmee corresponderende ζ met behulp van voorgaande voorstelling een grootere electrophoretische lading te berekenen.

Dit kon namelijk gebeuren door bij de voorstelling van de bolcondensator de belegsels zeer dicht bij elkaar te denken of de „dikte” der dubbellaag $1/\kappa$ zeer klein te nemen. Het ongelukkige is nu, dat men dan absurd hoge waarden voor κ moet aannemen.

Rutgers en Overbeek¹²⁾ meenen dan ook dat deze weg geen uitkomst biedt, maar dat men zich een ander model van soldeeltje en tegenionen moet maken. Zij veronderstellen dan dat de tegenionen, die zich in het door het deeltje meegenomen waterlaagje (Smoluchowski-laag) bevinden, over hun eigen beweeglijkheid zullen beschikken. Hierdoor zullen ook deze tegenionen een bijdrage tot het geleidingsvermogen geven terwijl voor de electrophoresesnelheid, zooals hun berekening laat zien, alleen de zich buiten deze Smoluchowski-laag bevindende tegenionen maatgevend zijn.

Zoo zou bij goudsolen, waar de electrophoretisch berekende lading 30 en de uit het geleidingsvermogen bepaalde 40000 bedraagt, 99,9 % der tegenionen zich in de Smoluchowski laag bevinden en slechts 0,1 % daar buiten.

Deze voorstelling is in staat om de paradox te verklaren. Het is alleen maar de vraag of dit model om andere redenen eveneens aanvaardbaar blijft.

De formule (5) van Helmholtz-Smoluchowski voor de electrophoresesnelheid is in de loop der tijd door diverse onderzoekers, op grond van nadere analyse, verbeterd (zie hoofdstuk IV). Hierbij werd dan met de remmende invloed der zich in tegengestelde richting bewegende tegenionen (electrophoretische remming), rekening gehouden (Debye-Hückel, 1924; Henry, 1931). Door Overbeek¹³⁾ werd bovendien de invloed van de relaxatie-remming berekend, welke veroorzaakt wordt doordat, tengevolge van de snelheid der deeltjes, de bolsymmetrische verdeling der tegenionen om het deeltje een asymmetrische is geworden. Zijn formule voor de electrophoresesnelheid bleek kwalitatief en soms kwantitatief in overeenstemming met het experiment te zijn, waardoor het bestaan van een relaxatie-remming aannemelijk wordt.

Maar in dat geval is de vroegere voorstelling van Rutgers en Overbeek ook niet meer aanvaardbaar, daar de tegenionen in de

¹²⁾ A. J. Rutgers en J. Th. G. Overbeek. Z. Physik. Chem. (A), 177, 29 (1936).

¹³⁾ J. Th. G. Overbeek. Diss. Utrecht, 1941.

Smoluchowski-laag, die zich zeer dicht bij het deeltje bevinden, tengevolge van de relaxatie sterk geremd zullen worden en daardoor niet over hun vrije beweeglijkheid beschikken, waarom door hen dus slechts een geringe bijdrage tot het geleidingsvermogen wordt geleverd.

Aangezien, tengevolge van de relaxatie, zowel het deeltje als de tegenionen in dezelfde mate geremd worden, zal de invoering van de relaxatie-remming ons niet helpen de paradox op te lossen. Daar de verschillende voorafgaande voorstellingen omtrent deeltje en tegenion ons hierbij dus niets verder gebracht hebben, zullen we met des te meer wantrouwen de experimentele feiten moeten bezien.

Zooals boven is uiteengezet, wordt het micellair geleidingsvermogen verkregen als het verschil in specifiek geleidingsvermogen van sol en intermicellaire vloeistof. De meting valt en staat dus met het feit of we de samenstelling van de intermicellaire vloeistof voldoende kunnen benaderen. Dikwijls wordt daarvoor het ultrafiltraat genomen. Dat dit echter niet zoo'n goede keuze is, moge blijken uit een onderzoek van Mc. Bain en Clatchie¹⁴⁾, waarin bij ijzeroxyde solen aangetoond wordt, dat het geleidingsvermogen van het ultrafiltraat varieert met de filtratiesnelheid. Het is dan ook niet verwonderlijk, dat in de literatuur voor het, via het ultrafiltraat verkregen, micellair geleidingsvermogen uiteenlopende waarden opgegeven worden. Zoo worden voor het tinooxyde sol¹⁵⁾ en het ijzeroxyde sol¹⁶⁾ waarden gevonden, respectievelijk variërend tusschen 5 en 50 en tusschen 1 en $600 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, bij welke metingen toch de concentratie en de deeltjesgrootte niet sterk wisselen.

Bij gedialyseerde Au- en Ag solen wordt door Pauli en Fuchs¹⁷⁾ voor het ultrafiltraat een even groot geleidingsvermogen gevonden als voor het sol, waaruit dan geconcludeerd zou moeten worden dat het micellair geleidingsvermogen bij deze sterk geladen solen zoo klein is, dat niet te meten is. Dit resultaat is in overeenstemming met het zeer geringe micellair geleidingsvermogen, zooals zich dat uit betrekking (3) laat berekenen, als tenminste de electrophoretisch bepaalde deeltjeslading de juiste zou zijn. Pauli meent echter ook dat het ultrafiltraat niet

¹⁴⁾ J. W. Mc. Bain en W. L. Clatchie. *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1315 (1933).

¹⁵⁾ R. Wintgen. *Z. Physik. Chem. (A)* **103**, 244 (1923).

¹⁶⁾ J. Ducleaux. *Kolloid-Z.* **3**, 128 (1908).

Maffia. Ber. **43**, 3613 (1910).

R. Wintgen en M. Biltz. *Z. Physik. Chem. (A)* **107**, 403 (1923).

¹⁷⁾ L. Fuchs en W. Pauli. *Kolloidchem. Beihefte* **21**, 195 (1925).

identiek met de intermicellaire vloeistof is, waardoor aan deze uitkomst geen waarde werd toegekend.

Daar het goudsol wel het meest aangehaalde voorbeeld van de gestelde paradox is, zullen we hiervan de verdere experimenteele gegevens nagaan. Fuchs en Pauli meenen dan, dat een gedialyseerd goudsol voldoende van electrolyt gereinigd is om aan te mogen nemen, dat de concentratie der getitreerde H-ionen identiek is met die der tegenionen. Daaruit berekenen zij dan een deeltjeslading van 40000 elementair-ladingen. De hiermee corresponderende ladingsdichtheid op het deeltje is dan echter zoo hoog, dat wij een groote inactivering van de tegenionen moeten veronderstellen, wat echter niet bevestigd wordt door de titratiekromme noch door de uitwisseling der Al-ionen. Zij redden zich met te veronderstellen, dat er in het sol veel amicronen aanwezig zijn, waardoor de lading per zichtbaar deeltje te groot is uitgevallen.

Pauli en Fuchs bepaalden het micellair geleidingsvermogen (κ_m) van de goudsolen (conc. ong. 50 mg Au/L.) door het geleidingsvermogen van het laatste dialysewater (4×10^{-6}) te meten en het dan gelijk te stellen aan dat van de intermicellaire vloeistof; deze waarde werd dan van die van het sol (8×10^{-6} Ohm⁻¹ cm⁻¹) afgetrokken. Dit micellair geleidingsvermogen komt ongeveer overeen met het specifiek geleidingsvermogen der getitreerde H-ionen. Dit zou er dus op wijzen dat κ_g en κ_t aan elkaar gelijk zijn. Het sol is hier echter zeer verdund en de fout in de κ_m bepaling daardoor te groot om dit definitief te kunnen staven.

Door Pauli en Russer¹⁸⁾ zijn langs de weg der elektrische verstuiving Au solen gemaakt, die door middel van electro-dialyse en electrode-cantatie werden gereinigd en geconcentreerd (tot 5 g Au/L.). Zij nemen nu aan, dat de bij electrode-cantatie gevormde heldere bovenlaag identiek is met de intermicellaire vloeistof van het sol. Het micellair geleidingsvermogen werd daarbij dus berekend door van het specifiek geleidingsvermogen der onderstaande sollaag dat van de bovenstaande heldere laag af te trekken. Op overeenkomstige wijze werden de bij de soldeeltjes behorende H-ionen (tegenionen) uit de titratie van boven- en benedenvloeistof gevonden.

Uit deze H-ionen concentratie en de κ_m werd met behulp van betrekking (3) het aequivalent-geleidingsvermogen berekend.

Voor de beweeglijkheid van het soldeeltje, die verkregen werd door aan die van de H-ionen de waarde 350 toe te kennen, werd dan in vele gevallen een redelijke grootte gevonden. Dit resultaat zou er volgens

¹⁸⁾ W. Pauli en E. Russer. Kolloid-Z. 58, 25 (1932).

hen op wijzen, dat de gevolgde methode ter bepaling van α_m geoorloofd was.

Dat de bovenstaande vloeistof identiek zou zijn met de intermicellaire van het sol is echter toch niet erg waarschijnlijk. Door Troelstra¹⁹⁾ is namelijk geconstateerd, dat electrolyt, evenzoo als het kolloid, bij electrodecantatie in de onderlaag geconcentreerd wordt en dat bovendien een eerst neutraal electrolyt daarbij overgaat in een zuur. Bij de electrodecantatie van een sol wordt de bovenstaande laag dus vrijwel electrolytvrij (bij Pauli is α_i ong. 3×10^{-6}), terwijl het onderstaande sol een extra hoeveelheid bezonken zuur bevat. Tengevolge van dit verschijnsel is het duidelijk, dat met de werkwijze van Pauli en Russer voor het micellaire deel een te hoog specifiek geleidingsvermogen gevonden wordt en eveneens een te groote concentratie aan H-ionen. Het is dus heelemaal niet zeker dat goudsolen een groot micellair geleidingsvermogen hebben. Hun gevonden groote α_m en H-ionen concentratie worden door het mede geconcentreerde HCl veroorzaakt. Solen die door electrodecantatie geconcentreerd en weer in water opgenomen zijn, blijken na 4 maal herhaling van dit zuiveringsproces nog een verontreiniging aan HCl te bevatten. Zoo werd bij hun solen A en 4 voor de gemiddelde beweeglijkheid van het soldeeltje, volgens de berekening van Pauli, een bedrag van 62 en 73 gevonden, welke hooge waarden zeker te wijten zijn aan nog niet voldoende verwijderd HCl (beweeglijkheid Cl-ion is 76).

In tegenstelling met Pauli en zijn medewerkers meenen Wintgen en Hacker²⁰⁾ juist bij goudsolen tot een uiterst klein micellair geleidingsvermogen te moeten besluiten. Als eerste poging om de samenstelling van de intermicellaire vloeistof zoo dicht mogelijk te benaderen wordt door hen het gedurende 5 dagen niet ververschte dialysewater genomen. Het specifiek geleidingsvermogen daarvan bleek even groot te zijn als dat van het verdunde sol, het micellair geleidingsvermogen is dus onwaarneembaar klein. Daar de solconcentratie zeer gering was, is het ter bevestiging van dit verschijnsel gewenscht om over een geconcentreerd sol met bijbehorende intermicellaire vloeistof te beschikken. Dit bereikten de auteurs door middel van centrifugeeren. De bovenstaande heldere vloeistof, hier identiek gedacht met de intermicellaire, bleek nu eenzelfde geleidingsvermogen te bezitten als het concentraat (2,6 g Au/L.). Het micellair geleidingsvermogen is dus in deze hooge

¹⁹⁾ S. A. Troelstra, Diss. Utrecht, 1941, blz. 25.

²⁰⁾ R. Wintgen en W. Hacker. Kolloid-Z. 61, 335 (1932).

concentraties onmeetbaar klein. Op deze conclusie van Wintgen is niet veel aan te merken. Ten eerste was de bovenstaande vloeistof kleurloos en bevatte dus geen amicronen, ten tweede was het geconcentreerde Au sol niet gedeeltelijk gevlokt, daar het centrifugaat weer geheel in oplossing te brengen is.

Het lijkt ons toe, dat de door Wintgen gekozen vloeistof de intermicellaire beter benadert dan in Pauli's onderzoek het geval is. Daardoor wordt het waarschijnlijk dat de paradox niet of niet in die mate bestaat als men in de literatuur aanneemt.

In het voorgaande hebben wij er reeds op gewezen, dat onze primitieve voorstelling, dat deeltje en tegenionen volkomen vrij zouden bewegen, te eenvoudig is.

Van de electrolytoplossingen weten we, dat volgens de theorie van Debye-Hückel de tegengesteld geladen ionen elkaar in hun beweeglijkheid hinderen. Dat dit in versterkte mate met de hoog geladen soldeeltjes en hun tegenionen het geval zal zijn is te verwachten (zie hoofdstuk IV). Daar deze beïnvloeding met de concentratie toeneemt, zal het aequivalentgeleidingsvermogen van solen een functie van de concentratie zijn. Inderdaad blijkt uit enkele niet gepubliceerde²¹⁾, in het van 't Hoff laboratorium te Utrecht uitgevoerde onderzoekingen aan zeer schoon gedialyseerde AgJ solen, dat de solconcentratie een groote invloed heeft op het aequivalentgeleidingsvermogen.

Dit aequivalentgeleidingsvermogen is de som van de beweeglijkheden van deeltje en tegenion. Wanneer we nu willen weten in welke mate het deeltje door de tegenionen of het tegenion door het deeltje geremd wordt, dan kan de kennis van de afzonderlijke beweeglijkheden als functie van de solconcentratie ons hieromtrent iets leeren. Deze afzonderlijke beweeglijkheden kan men het beste leeren kennen uit de bepaling van de transportgetallen. Daarom zijn in het voor ons liggende onderzoek, aan AgJ solen van verschillende concentratie, transportmetingen uitgevoerd naast bepalingen van het geleidingsvermogen.

²¹⁾ H. J. Hamaker en J. de Miranda. De Heer G. A. J. van Os houdt zich thans uitvoerig met dit onderzoek bezig.

HOOFDSTUK II.

KARAKTERISEERING DER GEBRUIKTE SOLEN, TITRATIES.

1. *Bereiding.*

Het zilverjodide sol werd op de navolgende, een in dit laboratorium gebruikelijke, wijze gemaakt. 40 m mol AgNO_3 , opgelost in 330 cc dubbelgedestilleerd water, worden gevoegd bij 44 m mol KJ, eveneens opgelost in 330 cc dubbelgedestilleerd water. Onmiddellijk wordt eenige malen heen en weer geschonken en het gevormde sol vervolgens in de electrolysator van de Bruyn en Troelstra²²⁾ gebracht.

In het begin hebben wij onder roeren bij ongeveer 50 Volt spanning en snel spoelen der tusschenkamers gedialyseerd, vervolgens met minder spoelen en bij hogere spanning en tenslotte bij 220 Volt, er voor zorg dragend, dat de stroomsterkte niet hoger werd dan 40 m Amp. Wanneer na 1—2 dagen het sol zóó electrolytvrij geworden was, dat de stroomsterkte gezakt was tot 6—10 m Amp., werd de roerder stilgezet en het sol geëlectrodecanteerd. Na 24 uur verwijderden wij de bovenstaande heldere laag en werd het overgebleven concentraat opgenomen in dubbelgedestilleerd water. Vervolgens werd het sol 1—2 dagen bij 220 Volt gedialyseerd en opnieuw door electrodecantatie geconcentreerd en verzameld. De verzamelde concentraten werden dan nogmaals 1—2 dagen gedialyseerd en door electrodecantatie geconcentreerd. Aldus verkregen wij het uitgangssol I, dat symbolisch kan voorgesteld worden door de formule $(\text{AgJ})\text{J}^- + \text{H}^+$.

De verontreiniging van het sol door zware metaalionen bleek zeer klein te zijn, aangezien de conductometrisch bepaalde H-ionen concentratie en de met spontane vlokking gevonden J-ionen concentratie binnen de proeffout met elkaar overeenstemmen²³⁾. Sol II en III, resp. voorgesteld door $(\text{AgJ})\text{J}^- + \text{Na}^+$ en $(\text{AgJ})\text{J}^- + \text{Ba}^+$, werden uit sol I ver-

²²⁾ H. de Bruyn en S. A. Troelstra. *Kolloid-Z.* **84**, 192 (1938).

S. A. Troelstra. Diss. Utrecht. 1941, blz. 24.

²³⁾ H. de Bruyn en J. Th. G. Overbeek. *Kolloid-Z.* **84**, 186 (1938).

kregen door neutralisatie met natron-, resp. barietloog. Later hebben wij nog een zuur sol IV, op analoge wijze als sol I, bereid. Van deze geconcentreerde solen werden verdunningen gemaakt, o.a. 3, 8, 30, 60 en 120 maal, door aan een gedeelte van het geconcentreerde sol geleidingsvermogenwater toe te voegen. Deze solen I_0 t/m I_{60} , II_0 t/m II_{60} , III_0 t/m III_{120} en IV_0 t/m IV_{30} worden in draaikolven, volgens de constructie van Mc. Innes, onder koolzuur- en zuurstofvrije stikstof bewaard. Deze zijn dusdanig geconstrueerd, dat in de eene stand van de kraan stikstof door het sol geleid wordt, terwijl wanneer de kraan 180° gedraaid is, het sol uit de draaikolf geperst kan worden (zie fig. 13 in hoofdstuk III).

2. Concentratiebepaling.

Nadat het sol met natronloog (en) of zilvernitraat getitreerd is, vindt de concentratiebepaling plaats door droogdamping. Om de weegfout zoo klein mogelijk te houden worden de titratiebekers, met hun groot oppervlak, bij een en dezelfde dampspanning gewogen. In de bewaar-ruimte (aquarium met deksel) en in de kast van de balans wordt dit bereikt, door het water-zout mengsel van NaBr. 3aq. Van de gevonden droogrest wordt als correctie het gewicht der toegevoegde chemicaliën afgetrokken.

3. Deeltjesgrootte.

Deze wordt bepaald met behulp van het ultramicroscop in de opstelling van Siedentopf en Zsigmondy²⁴).

De stralenbundel, die via een lenzenstelsel en regelbare spleet in de met zeer verdund sol gevulde cuvet binnentreedt, wordt zijdelings met het microscoop bekeken. Het aantal buigingsbeeldjes van de soldeeltjes, in een afgebakend volume, wordt nu geteld. Deze afbakening wordt eenerzijds bewerkstelligd door een Ehrlich-blende, die een gedeelte van het oculair-beeldveld afgrenst, anderzijds door de spleetopening, die de diepte van de stralenbundel bepaalt. De diepte der spleetopening kan door omleggen over 90° met behulp van een oculairmicrometer gemeten worden.

Deze, door middel van de spleet regelbare, diepte kan echter niet willekeurig gekozen worden, aangezien de deeltjes slechts over een diepte gelijk aan de „dieptescherpte” van de microscoopcombinatie (hier 0,00067 mm) scherp kunnen worden waargenomen. Dit bleek zeer duidelijk bij een goudsol waar de deeltjes klein en goed isodispers waren. Bij een spleetbreedte van 0,008 en 0,004 mm werden namelijk bij

²⁴) Siedentopf en Zsigmondy. Ann. Physik. (4) 10, 1 (1903).

200 waarnemingen respectievelijk 119 en 113 deeltjes geteld. Troelstra bespreekt hiervan uitvoerig de consequenties²⁵⁾ en bepaalt de dieptescherpte experimenteel op een directe manier. Het blijkt dan, dat de dieptescherpte een weinig grooter is dan de theoretisch verwachte, hetgeen zijn oorzaak vindt in een grootere verstrooiing door het object. Zoo wordt dit voor een goudsol 0,001 en voor een AgJ sol 0,0015 mm. Met een en ander rekening houdend hebben wij een kleine spleetbreedte gebruikt en alleen de scherp zichtbare deeltjes geteld. Bij de berekening werd bij het AgJ sol voor de diepte van het telvolume de dieptescherpte van 0,0015 mm genomen. De deeltjes van sol I, II, en III bleken, bolvormig gedacht, een straal van 24 $\mu\mu$ te hebben. Uit het werk van Hermann^{25a)} is echter wel gebleken dat men door uittellen in het ultramicroscop, tengevolge van het amicronen gehalte, aanzienlijk minder deeltjes vindt dan er in werkelijkheid zijn. Hierdoor zijn ook de gevonden waarden voor de deeltjesstraal te groot uitgevallen.

4. P_J en P_H metingen.

Bij de activiteitsmetingen aan solen moet er voor gewaakt worden, dat er geen electrolyt met het sol in aanraking komt. Indien de vloeistofverbinding tusschen de twee electroderuimten (meet- en vergelijk-electrode) der meetcel een agar-electrolytbrug is, zal dit echter niet vermeden kunnen worden. Om deze electrolytinvoed in de hand te hebben, construeerde de Bruyn²⁶⁾ een driewegkraanapparaatje, waarbij de electroderuimten door middel van een capillair verbonden zijn. Met behulp van deze driewegkraan is het nu mogelijk het contact van tusschenvloeistof en sol in deze capillair tot stand te brengen, zonder dat daarbij ooit electrolyt in de ruimte der meetelectrode geraakt. Als tusschenvloeistof diende hier het isophoretische mengsel van 1,7 N. KNO_3 en 0,3 N. NaNO_3 , hetwelk ter duidelijker zichtbaarheid in de capillair met een weinig Ponceau-rood gekleurd is. Als AgJ electrode diende een Pt spiraaltje, dat eerst electrolytisch zwaar verzilverd en daarna licht geïodeerd werd. Voor de P_H metingen werd de Coleman-glaselectrode gebruikt. Als ijkoplossingen werden genomen verdunde KJ oplossingen en buffermengsels volgens Mc. Illvaine²⁷⁾. Voor de E. M. K. metingen diende dezelfde lampversterker als die, welke door de Bruyn in zijn dissertatie is beschreven.

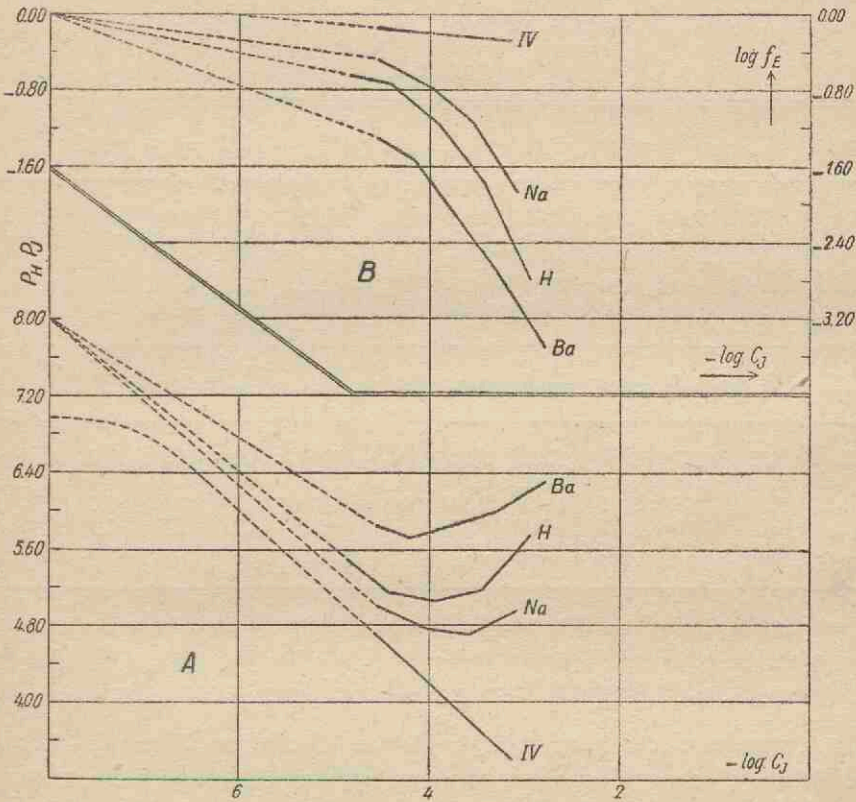
²⁵⁾ S. A. Troelstra. Diss. Utrecht 1941, blz. 29.

^{25a)} F. J. Hermann. Diss. Utrecht, 1938.

²⁶⁾ H. de Bruyn. Diss. Utrecht, 1938.

²⁷⁾ Mc. Illvaine. J. Biol. Chem. 49, 183 (1921).

In tabel II zien we dat de P_J metingen zonder uitzondering bij kleiner wordende J-ionen concentratie eerst afnemen, om daarna bij een bepaalde, voor alle drie solen ongeveer gelijke, concentratie ($-\lg c_J = 4$) weer toe te nemen. De P_H waarden worden daarentegen met toenemende verdunning continu grooter. In fig. 1A is dit duidelijk te zien. Hier zijn de P_J metingen van verdunningen der solen I, II en III, solen die respectievelijk H-, Na- en Ba-ionen als tegenionen hebben, als functie van de negatieve logarithme der totaal titreerbare J-ionen concentratie



Figuur 1.

Bij A zijn de P_H en de P_J waarden, bij B de logarithme der activiteitscoëfficiënt als functie van de negatieve logarithme der ionenconcentratie geteekend.

c_J geteekend, terwijl de rechte IV de P_H (van het zure sol IV) als functie van dezelfde grootte voorstelt ($c_J = c_H$). De abscis is tevens een maat voor de solconcentratie, daar deze evenredig is met c_J . De P_H geeft een lineaire afhankelijkheid. Uit de verlenging van deze rechte is

te zien dat bij een HJ concentratie van 10^{-6} aeq./L., de P_H de waarde 6 krijgt, m.a.w. dat vanaf hier in de verder verdunde solen alle H-ionen electrometrisch geheel actief zijn. In deze uiterst geringe concentraties verloopt de rechte, tengevolge van de dissociatie van het water, asymptotisch naar $P_H = 7$. Het verlengde van de laatste twee P_J waarden bij het sol I, een zuur sol, laat zien dat bij een J-ionen concentratie van 10^{-8} aeq./L. (welke, vanwege het oplosbaarheidsproduct van AgJ, bij oneindige verdunning van het sol bereikt wordt) P_J de waarde 8 krijgt, hetgeen er op wijst dat hier alle aanwezige J-ionen hun volle activiteit hebben gekregen.

TABEL II.

sol	P_J	$c_J \times 10^6$	$-\lg c_J$	$-\lg f_e$	ads.	sol	P_J	$c_J \times 10^6$	$-\lg c_J$	$-\lg f_e$	ads.
I_0	5,74	1096	2,94	2,80	2,41	II_0	4,95	837	3,08	1,87	2,72
I_3	5,18	366	3,44	1,74	2,38	II_3	4,70	270	3,57	1,13	2,65
I_8	5,06	120	3,92	1,14	2,24	II_8	4,76	105	3,98	0,78	2,42
I_{30}	5,14	40	4,40	0,74	1,98	II_{30}	5,01	28 ⁷	4,54	0,47	1,81
I_{60}	5,50	14	4,85	0,65	1,80	II_{60}	5,02	16	4,80	—	—

sol	P_J	$c_J \times 10^6$	$-\lg c_J$	$-\lg f_e$	ads.	sol	P_H	$c_H \times 10^6$	$-\lg c_H$	$-\lg f_e$
III_0	6,31	1657	2,78	3,53	2,30	IV_0	3,40	784	3,11	0,29
III_3	6,00	526	3,28	2,72	2,30	IV_3	3,95	254	3,59	—
III_8	5,85	193	3,72	2,13	2,30	IV_8	4,25	89	4,05	0,20
III_{30}	5,71	68	4,17	1,54	2,17	IV_{30}	4,71	27 ³	4,56	0,16
III_{60}	5,85	28 ³	4,55	1,30	2,18					

P_J - en P_H waarden en de activiteitscoëfficiënten van de verschillende solen en hun verdunningen, alsmede de adsorptie der J-ionen in μ aeq. per m mol. AgJ. c_J en c_H zijn de getitreerde aequivalenten J- en H-ionen per L. sol.

In normale electrolytoplossingen is de electrometrische activiteitscoëfficiënt (f_e) bepaald door de verhouding van de electrometrisch (uit P_J - of P_H) gevonden ionenconcentratie tot die uit de titratie gevonden concentratie. Het verschil in de negatieve logarithmen dezer concentraties (P_J en $-\lg c_J$) moet dan de negatieve logarithme van de activiteitscoëfficiënt zijn. Deze laatste wordt uit onze figuur 1 A gevonden, door de waarden van de ordinaat te verminderen met de corresponderende absciswaarden. In figuur 1 B zijn de, bij de verdunningen der diverse solen, gevonden waarden voor de logarithmen van de activiteitscoëfficiënten als functie van de negatieve logarithme der totale ionen-

concentratie ($-\lg c_j$) geteekend. Voor de H-ionen zien we dan, indien het verlengen der kromme in figuur 1 A geoorloofd is, dat de logarithme van de activiteitscoëfficiënt een lineaire functie is van de logarithme der ionenconcentratie, evenals bij de J-ionen na het onder 1 A gevonden minimum.

Bij solen is het echter niet geoorloofd om zonder meer de „potentiaal bepalende” ionen op dezelfde wijze te behandelen als de ionen in een electrolytoplossing. Tengevolge namelijk van het verschil in chemische potentiaal van de J-ionen in het vaste AgJ t.o.v. die in de oplossing zullen, bij een voldoende hoge concentratie aan J-ionen, hiervan door de wand van het deeltje geadsorbeerd worden. Dit ladingstransport vanuit de oplossing zal zoo lang plaats vinden, totdat de elektrische afstooting van het nu geladen deeltje voldoende groot is geworden om een thermodynamisch evenwicht te geven.

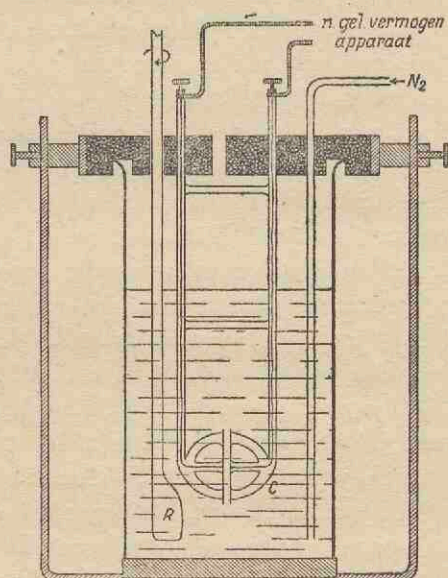
Dat bij onze solen voor de J-ionen nu schijnbaar een zoo kleine activiteitscoëfficiënt gevonden wordt komt doordat er zoo vele door de soldeeltjes geadsorbeerd zijn. Er is geen reden aanwezig om te veronderstellen, dat de activiteitscoëfficiënt der vrije J-ionen veel zal afwijken van die der H-ionen. Het verschil van de, door titratie bepaalde en uit P_j metingen berekende, J-ionen zal dan in goede benadering het aantal geadsorbeerde J-ionen weergeven. In tabel II vinden we het aantal μ aeq. J-ionen, dat per m mol. AgJ geadsordeerd is, gegeven. Boven een c_j van 100 μ aeq. ($-\lg c_j = 4$) blijkt de adsorptie slechts langzaam af te nemen (of vrijwel constant te zijn), om bij kleinere concentraties in een versneld tempo te dalen. Men ziet hierbij, dat de adsorptie niet van de waardigheid van het tegenion afhangt.

In het gebied der hoge concentraties heeft een kleine vermindering van de adsorptie met afnemende concentratie tot resultaat, dat, tengevolge van de groote solconcentratie, de concentratie aan vrije J-ionen zooveel grooter wordt, dat deze ondanks de toenemende verdunning tóch toeneemt. Vandaar dat bij toenemende waarde van $-\lg c_j$ hier de P_j kleiner wordt. In het gebied van geringe concentratie is de vermindering van de adsorptie met toenemende verdunning veel grooter, maar er zijn hier zoo weinig deeltjes aanwezig, dat slechts een gering aantal J-ionen vrij komt. Met toenemende verdunning (grooten worden van $-\lg c_j$) neemt de P_j hier dan ook toe.

5. Titratie der H-ionen.

De H-ionen worden conductometrisch met loog getitreerd. Hiertoe wordt het zure sol of de HJ oplossing in een titratiebeker gebracht en

het volume met gedestilleerd water aangevuld tot ongeveer 75 cc. Deze titratiebeker wordt met behulp van een houder in de groef, aan de onderkant van een ebonieten plaat, gedrukt, zooals figuur 2 ons laat zien. Aan deze plaat is het geleidingsvermogen-celletje C, waarvan de celconstante 0,109, bevestigd. Ze bevat verder openingen ter doorlating van de roerder R, de uitgetrokken punt van de microburet en het inleidbuisje voor koolzuurvrije stikstof. De weerstand wordt gemeten met behulp van de later (zie II, 7) te beschrijven geleidingsvermogen-apparatuur van Jones, waarmede een groote nauwkeurigheid bereikt wordt.



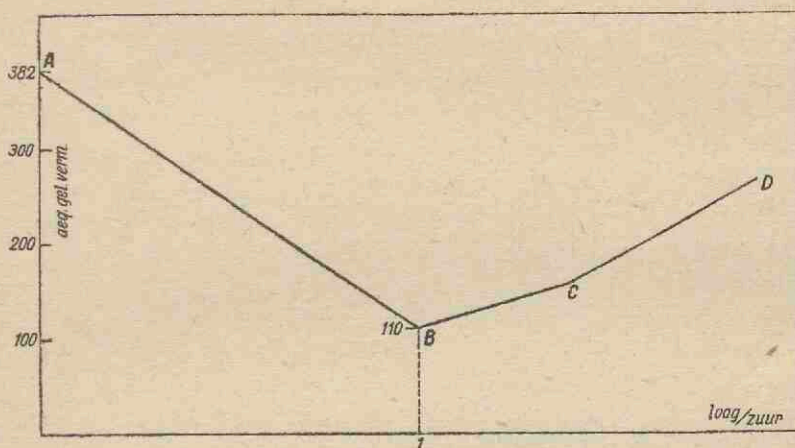
Figuur 2.

Opstelling voor de conductometrische titratie.

De loog wordt gemaakt door uit te gaan van een verzadigde natronloogoplossing (ong. 12 N.), die bereid wordt door korrels NaOH van Merck (reinst) in gedestilleerd water op te lossen. Om verontreiniging met silicaat te voorkomen heeft dit oplossen plaats in een Pt beker, welke gedurende enkele dagen onder koolzuurafsluiting weggezet wordt. Het eventueel gevormde, in deze sterke loog onoplosbare, natriumcarbonaat is dan voldoende bezonken om ons in staat te stellen van de bovenstaande heldere loogoplossing ong. 1 cc te pipeteeren. Dit wordt bij het uitgekookte en onder stikstof afgekoelde water van de voorraadflesch

gebracht, dat in verbinding staat met de microburet. Aldus wordt een ongeveer 0,01 N. loogoplossing verkregen, die conductometrisch met HCl gesteld wordt.

Alvorens met de eigenlijke titratie te beginnen wordt eerst een 20-tal minuten koolzuurvrije stikstof door het sol geleid om de eventueel in verdunde solen aanwezige koolzuur te verdrijven. Tijdens de titratie wordt steeds na elke toevoeging van loog even geroerd en gedurende een constante tijd stikstof doorgeleid, hetgeen vooral gewenscht is, nadat het minimum gepasseerd is (zie verder onder).

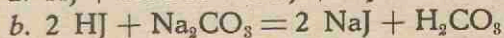
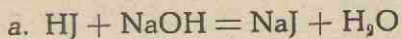


Figuur 3.

Conductometrische titratie van HJ met carbonaathoudende natronloog.

Titreert men een sterk zuur (HJ) conductometrisch met carbonaathoudende loog ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$), dan blijkt de kromme, die het geleidingsvermogen als functie van de hoeveelheid toegevoegde loog weergeeft, uit drie rechten te bestaan, zooals fig. 3 ons laat zien.

In het begin heeft neutralisatie van het zuur plaats (neutralisatietak AB). De zeer snelle H-ionen worden hier alle vervangen door Na-ionen.



De loog vormt hierbij water, het carbonaat koolzuur, dat echter weinig in ionen gesplitst is en diengevolge bijna geen bijdrage tot het geleidingsvermogen geeft. Het geleidingsvermogen daalt gedurende de titratie continu, hetgeen in overeenstemming is met de dalende rechte

AB. Ofschoon door de aanwezigheid van koolzuur de laatste waarnemingen vóór B kleine afwijkingen van de rechte geven, wordt AB door de voorafgaande waarnemingen zeer nauwkeurig bepaald.

Bij verder toevoegen van loog wordt het onder b onstane koolzuur, afkomstig van de carbonaat der loog, geneutraliseerd (koolzuurtak BC).



De toename in geleidingsvermogen wordt bepaald door de beweeglijkheden van de Na- en de CO_3 -ionen. Doordat gedurende de titratie koolzuurvrije stikstof door de oplossing geleid wordt, zal de lengte van de koolzuurtak verkort worden, ja zelfs geheel kunnen verdwijnen. Wordt in dit gebied, na elke druppel toegevoegde loog, gedurende een variërende tijd stikstof doorgeleid, dan zullen de waargenomen weerstanden een onregelmatig verloop vertoonen. Ter verkrijging van een goede rechte is stikstofdoorleiding, na elke loogtoevoeging, gedurende een constante tijd een noodzakelijkheid.

Tenslotte komt de toevoeging van overmaat carbonaathoudende loog (loogtak CD), waarbij het geleidingsvermogen regelmatig volgens een rechte toeneemt.

Gewoonlijk nemen we in de titratie-figuur als ordinaat en abscis respectievelijk het specifiek geleidingsvermogen en de toegevoegde aantallen aequivalenten loog.

Worden beide waarden gedeeld door het aantal aequivalenten der oorspronkelijk aanwezige HJ, dan zouden de krommen het verloop weergeven van een conductometrische titratie, waarbij zich in de titratiebeker aanvankelijk 1 aequivalent HJ bevond. Daar bij de door ons verrichte titraties de bekerinhoud steeds dezelfde was, 75 cc, zijn onze titratiekrommen onderling vergelijkbaar. Vanuit theoretisch oogpunt is het echter beter niet dit specifiek geleidingsvermogen als ordinaat te nemen, maar dat van 1 aequivalent in 1 cc, aannemende dat het geleidingsvermogen tot in die hoge concentraties nog lineair met de concentratie toe zou nemen.

Zoo lang we met een enkel electrolyt te doen hebben, is dan de waarde van dit laatste specifiek geleidingsvermogen namelijk gelijk aan het aequivalent-geleidingsvermogen of wel gelijk aan de som van de ionenbeweeglijkheden. De relatie tusschen specifiek (κ) en aequivalent-geleidingsvermogen (λ) is immers gegeven door de betrekking:

$$\kappa = c \lambda = c(U + V) \quad (7)$$

waarin c het aantal aequivalenten electrolyt per cc en U en V respectievelijk de beweeglijkheid van kation en anion zijn.

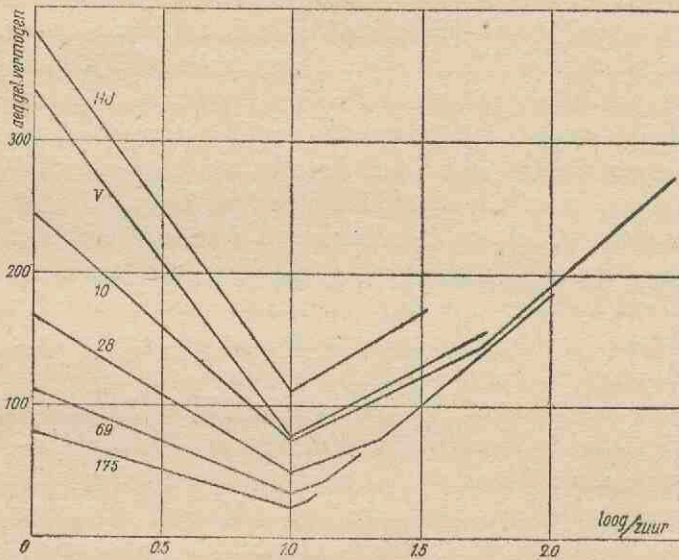
In het punt A van figuur 3 is als electrolyt alleen maar HJ aanwezig en heeft de ordinaat een waarde, gelijk aan de som der beweeglijkheden $315 + 67 = 382$. In het aequivalentiepunt B is, volgens de vergelijkingen a en b, alleen nog NaJ aanwezig; de ordinaat heeft hier de waarde $43 + 67 = 110$. De absciswaarde is hier 1, daar op de abscis de verhouding van toegevoegde loog t.o.v. het aanwezige HJ afgezet is. De helling van AB bedraagt dientengevolge -272 eenheden. De helling van onze rechten in de titratiefiguur geven dus de, door de reactie bepaalde, verandering der ionenbeweeglijkheden.

Volgens vergelijking c worden in de koolzuurtak per 2 aequivalenten loog 2 aequivalenten Na-ionen en 1 aequivalent CO_3 -ionen gevormd, welke respectievelijk een toename in ionenbeweeglijkheid van 2×43 en $2 \times 60,5$ of in totaal 207 veroorzaken. Per aequivalent toegevoegde loog is de verandering in de som der beweeglijkheden dus 103,5. De helling van BC zal dan ook 103,5 moeten bedragen.

Na het punt C wordt de toename in specifiek geleidingsvermogen bepaald door de som van de beweeglijkheden der ionen der carbonaat-houdende loog. Indien alles loog was zou de toename per aequivalent $43 + 174 = 217$ bedragen. Door het carbonaatgehalte is deze toename echter iets minder.

Bij de conductometrische titratie van het HJ in de zure solen zien we in fig. 4, dat de kromme dezelfde gedaante heeft, als bij de titratie van het vrije zuur. Alleen de hellingen zijn iets minder steil en wat ons direct opvalt, de lengte van de carbonaattak is bij de geconcentreerde solen kleiner dan bij de meer verdunde. Dit wijst er op, dat deze „carbonaattak” niet veroorzaakt wordt door het carbonaatgehalte van de loog. Vanwege de verhoudingsschaal op de abscis zou dan de lengte steeds dezelfde moeten zijn, namelijk eenzelfde aantal procenten van de tot het aequivalentiepunt toegevoegde loog. De „carbonaat” moet dan wel van het sol afkomstig zijn. De lengte van de „carbonaattak” is ten naaste bij omgekeerd evenredig met de solconcentratie in de titratiebeker. Dit wil echter zeggen, dat bij elke titratie de over deze „carbonaattak” verbruikte loog een constante hoeveelheid is, daar tot het aequivalentiepunt, een met de concentratie evenredige hoeveelheid HJ getitreerd is. De concentratie van deze „carbonaat” is dan in de oorspronkelijke verdunning (I_0 , I_8 enz.) ook constant, daar deze solen in de titratiebeker in dezelfde mate verdund zijn. Dat het inderdaad koolzuur zou zijn kunnen we ons dus moeilijk indenken. Zou er desnoods in de verdunde solen een zekere koolzuurverontreiniging optreden, bij de geconcentreerde solen met een normaliteit aan HJ van 10^{-3} zal deze zeker nihil zijn.

Wij hebben dan ook gedacht aan een verontreiniging van kiezelzuur, afkomstig van het glas. Taylor²⁸⁾ heeft namelijk geconstateerd dat geleidingsvermogenwater, hetwelk met koolzuur van de lucht in evenwicht was, na 15 maanden in een afgesloten Pyrex kolf bewaard te zijn, 0,4 mg silicaat per liter bevatte. In welke vorm dit silicaat tenslotte aanwezig is weet men niet precies. De veronderstelling is dat een verbinding analoog aan Natriummetasilicaat in oplossing zou gaan, hetwelk dan in ons geval met HJ zou reageren onder vorming van kiezelzuur en NaJ.



Figuur 4.

Conductometrische titraties met natronloog van de H-ionen in zure AgJ solen van verschillende concentratie (in m mol AgJ/L).

De concentratie aan H-ionen zal bij dit proces dan minder worden en wel procentueel des te meer naarmate het sol verdunder is. Dit laatste was reeds eerder door ons opgemerkt. De verhouding van de getitreerde H-ionen tot het aantal aanwezige m molen AgJ bleek namelijk in verdunde solen kleiner te zijn dan bij de geconcentreerde, zoals tabel III ons laat zien. De J-ionen concentratie vertoont daarentegen deze achteruitgang niet.

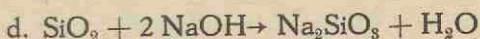
Het AgJ sol werd, na zijn reiniging en concentratie in een electro-dialysator van gewoon glas, gedurende eenige maanden in een Jena kolf bewaard. Nadat het sol in gebruik was genomen werd het sol in

²⁸⁾ T. I. Taylor. J. Phys. Chem. 37, 765 (1933).

zijn verschillende verdunningen in kolven van Pyrex of van Jena gebracht en hierin werd gedurende enkele weken stikstof doorgeleid. Tengevolge van de hierdoor veroorzaakte roering wordt het glas merkbaar sneller opgelost, zooals een proef van Taylor bewijst. Het is dan ook niet te verwonderen, dat tenslotte een, bij de titratie merkbare, verontreiniging van kiezelzuur ontstaan is. De opgeloste hoeveelheid silicaat is echter nog zóó gering (ong. 10μ aeq./L.), dat in geconcentreerde solen de H-ionen concentratie niet merkbaar verschilt van die der J-ionen.

De aanwezigheid van kiezelzuur heeft geen invloed op de neutralisatietak. Het kiezelzuur is bij het begin in kolloide vorm aanwezig en blijft dit tot het aequivalentiepunt. De bijdrage tot het geleidingsvermogen is te verwaarloozen, mede van wege de geringe dissociatie.

In de „carbonaattak” reageert de toegevoegde loog nu met dit kiezelzuur onder vorming van silicaat volgens:



De toename in geleidingsvermogen wordt bepaald door de beweeglijkheden der ionen van het Natriummetasilicaat. De helling van de „carbonaattak” blijkt in plaats van 103,5 (som der ionenbeweeglijkheden van Na_2CO_3) dan ook 120 te zijn.

Daar de reactie geen ionenreactie is, zal de weerstand in dit gebied slechts langzaam zijn constante waarde krijgen. Om bij een vlotte titratie een goede rechte te krijgen hebben wij dan ook in een gelijkmatig tempo getitreerd.

Een verdere ondersteuning van onze opvatting voor de kiezelzuurverontreiniging is, dat de titratie van HJ en HCl oplossingen die lang in Jena kolven bewaard zijn, hetzelfde verschijnsel vertoonen. Toevoeging van silicaat deed de „koolzuurtak” in lengte toenemen. Verder bleek de intermicellaire vloeistof van een sol, dat gedurende drie jaar in een gesloten Jena flesch was bewaard, 14μ aeq. loog over de „carbonaattak” te verbruiken, en kon daarin kwalitatief silicaat worden aangetoond.

Zoals reeds boven vermeld is, blijkt de helling der titratie-rechten van de solen volgens figuur 4 minder steil te zijn dan bij de titratie van het vrije HJ. Dit wordt veroorzaakt door de remmende invloed der kolloidionen op de beweeglijkheid van de ionen die de deeltjes omringen. Duidelijk wordt dit gedemonstreerd in fig. 4, waar de herleide titratie-krommen geteekend zijn voor de verschillende solconcentraties in de titratiebeker (uitgedrukt in m mol AgJ/L.). Hoe grooter de concentratie des te vlakker zijn de rechten. Toch is de invloed op de drie takken

verschillend, zooals tabel III ons laat zien. De neutralisatietak wordt het meest beïnvloed. Bij een solconcentratie van 175 m mol AgJ/L. bedraagt de helling slechts 21 0/0, bij de koolzuurtak 50 0/0 en bij de loogtak 71 0/0 van de waarde van die bij het vrije HJ.

Dat de beweeglijkheid van de H-Na-ionen der neutralisatietak het meest gedaald is kunnen we begrijpen, daar deze positieve ionen het negatieve deeltje het dichtst zullen naderen (tegenionen) en dus het meest geremd worden. De deeltjes zijn niet alleen omgeven door de tegenionen, maar ook door de ionen van andere electrolyten, silicaat en loog. Hiervan zijn het echter weer de kationen, die zich gemiddeld dichter bij het deeltje bevinden dan de anionen. Alle ionen zullen geremd worden, de kationen echter het meest. Daar de beweeglijkheid van het anion, bij loog veel grooter is dan bij het silicaat, zal de procentueele remming van de som der ionenbeweeglijkheden bij loog ook kleiner zijn.

TABEL III.

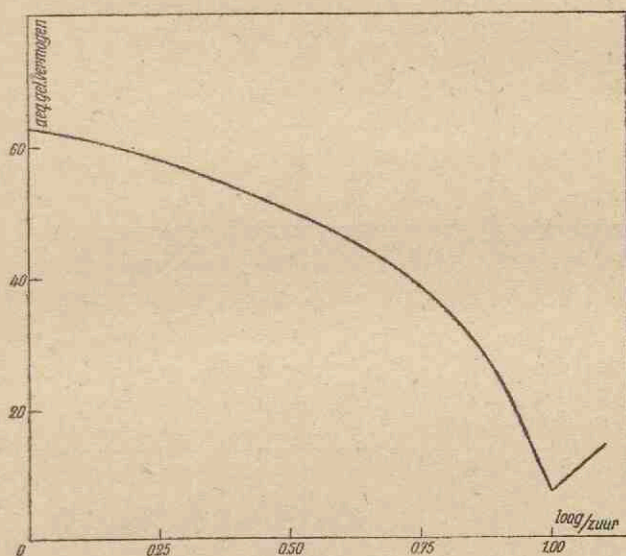
sol	$c_j \times 10^6$	c_{AgJ}	verh.	N.	C.	L.
—	1000	—	—	272	120	(217)
V	57	0,4	—	262	106	—
41-c	14	10	1,40	172	98	173
40-c	48	27,6	1,74	120	76	168
39-c	134	69,4	1,93	81	64	164
38-m	348	175	1,99	57	60	154

2e en 3e kolom geven de concentratie in de titratiebeker van HJ en AgJ, resp. in μ aeq. en m mol/L.; kolom 4 geeft hun verhouding. In de laatste 3 kolommen wordt de helling van de neutralisatietak (N), „carbonaattak” (C) en loogtak (L) gevonden. V is een intermicellaire solvloeistof.

De remming van de H-ionen door de soldeeltjes is een gemiddelde. De H-ionen, die zich zeer dicht bij het deeltje bevinden, zullen zeer sterk, zij die verder van het deeltje verwijderd zijn minder sterk geremd worden.

Zooals boven is uiteengezet, geeft de helling van de neutralisatietak ons de verandering in de som der gemiddelde ionenbeweeglijkheden. Dat bij de neutralisatie met natronloog deze neutralisatietak een rechte is, wil dus zeggen, dat gedurende de titratie deze verandering steeds dezelfde is. Gedurende de geheele neutralisatie vervangen de Na-ionen dus zonder voorkeur zoowel de sterk geremde als de minder sterk geremde H-ionen. Hieruit volgt dat de Na-ionen zich op overeenkomstige wijze rondom het kolloïde deeltje verdeelen als de H-ionen. Dit is

daarentegen bij een titratie met barietloog niet het geval. De vorm en helling van de neutralisatietak in fig. 5 vertelt ons, dat vanaf het begin der titratie de vermindering in de som der gemiddelde ionenbeweeglijkheden over een groot traject langzaam toeneemt om eerst, wanneer 90 % der H-ionen geneutraliseerd is, een constante te worden. Duidelijk volgt hieruit, dat de in het begin toegevoegde Ba-ionen, tengevolge van hun hoogere lading, zich bij voorkeur zeer dicht bij het deeltje zullen bevinden en daar H-ionen vervangen, die toch bijna niet tot de gemiddelde beweeglijkheid bijdragen. Pas tegen het eind van de titratie worden de H-ionen, die zich bijna geheel vrij bewegen, door de Ba-ionen vervangen.



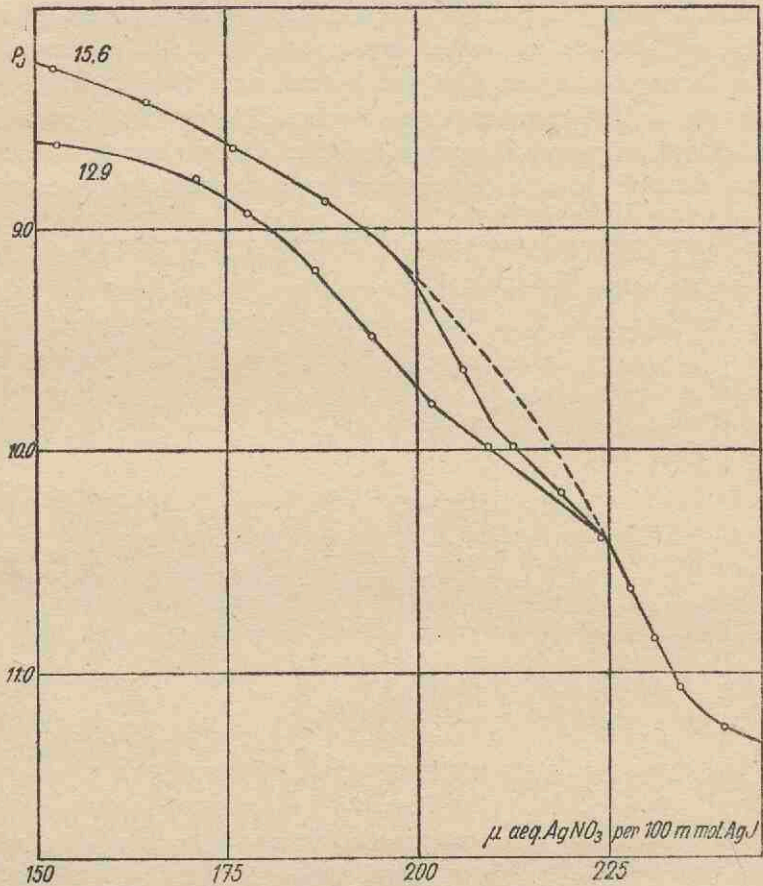
Figuur 5.

Conductometrische titratie met barietloog van de H-ionen in een zuur AgJ sol.

6. Titratie van de J-ionen.

De J-ionen concentratie, zoowel in electrolytoplossingen als in solen, bepaalden wij potentiometrisch met AgNO_3 (0,01 N.). Hiertoe maten we het potentiaalverschil tusschen een AgJ - en een glaselectrode, waarbij de potentiaal van de laatste gefixeerd was door middel van toegevoegd HNO_3 ($P_{\text{H}} = 4$). Hierdoor is de variatie in het gemeten potentiaalverschil geheel het gevolg van een veranderde J-ionenactiviteit. De titratie van een electrolytoplossing is zeer nauwkeurig, daar de potentiaalsprong in het aequivalentiepunt scherp en groot is; de titratiekromme van een AgJ sol heeft daarentegen een flauw verloop, tengevolge van

de adsorptie van de J-ionen door het soldeeltje (potentiaalbepalende ionen). De potentiaalsprong is klein en bovendien niet scherp, daar de potentiaalmetingen in de omgeving van het buigpunt niet erg nauw-



Figuur 6.

Potentiometrische titratie met zilvernitraat van AgJ solen, die met barietloog geneutraliseerd zijn. De concentraties zijn respectievelijk 15.6 en 12.9 m mol AgJ/L.

keurig zijn. Eenige verbetering verkregen we hierin door het sol, gedeeltelijk getitreerd met zilvernitraat, gedurende een nacht bij 100° C . te verouderen, om het vervolgens potentiometrisch verder te titreeren. Hierbij gaven we het sol, na elke toevoeging van zilvernitraat, 10 tot 15 minuten gelegenheid om tot een constante potentiaal te komen. In figuur 6 zien we de aldus verkregen titratiekrommen van AgJ-solen,

die met barietloog geneutraliseerd zijn, bij twee verschillende concentraties. De stippellijn geeft de curve voor een H- of Na-sol.

Een complicatie is, dat het buigpunt in de titratiekromme niet samenvalt met het aequivalentiepunt ($c_J = c_{Ag} = 10^{-8}$ N.), maar met het ladingsnulpunt van het AgJ sol ($P_J = 10,4$). Onmiddellijk na het buigpunt in figuur 6 heeft dan ook spontane vlokking van het sol plaats. De toegevoegde aequivalenten zilvernitraat zijn dus niet alleen noodig ter neutralisatie van de aanwezige J-ionen, maar worden ook gedeeltelijk gebruikt om het vloeistofmilieu op een $P_J = 10,4$ of een $P_{Ag} = 5,6$ ($c_{Ag} = 2,5 \times 10^{-8}$ aeq./L.) te brengen. Daar het titratievolume steeds 100 cc was, moeten we op het aantal verbruikte aequivalenten zilvernitraat een negatieve correctie van $0,25 \mu$ aeq. aanbrengen om tot het aantal aequivalenten te komen dat door de J-ionen geneutraliseerd is.

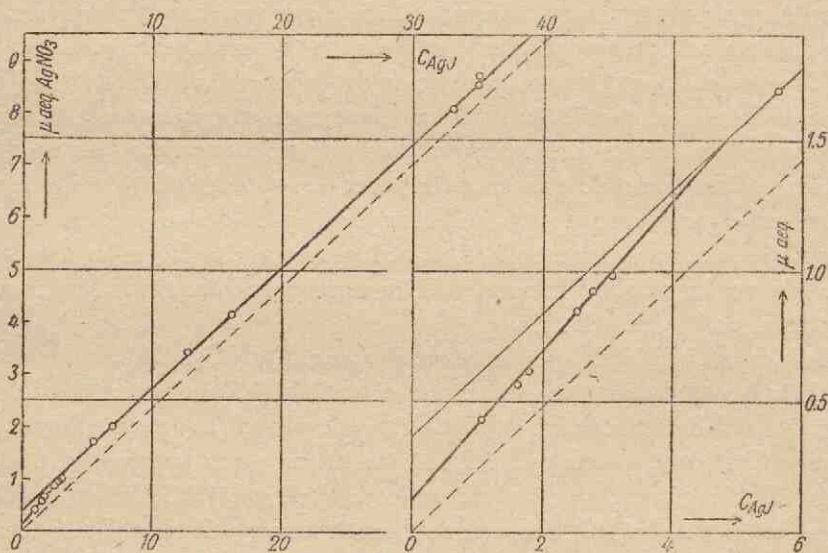
Zolang we met geconcentreerde solen (groter dan 100 m mol AgJ/L.) te maken hebben, zal de invloed van deze correctie niet te merken zijn en zal, indien we de correctie niet aanbrengen, voor de c_H en de c_J in de zure solen eenzelfde concentratie gevonden worden. Bij de verdunde solen zal deze correctie een merkbaar deel van de voor titratie benodigde aequivalenten uitmaken, waardoor het verbruik per m mol AgJ met de verdunning zal toenemen. Dit verschijnsel was reeds eerder door Troelstra²⁹⁾ geconstateerd.

In figuur 7 hebben we het aantal μ aeq. $AgNO_3$, dat tot spontane vlokking van het sol in de titratiebeker (inh. 100 cc) noodig was, als functie van de solconcentratie c_{AgJ} (in m mol AgJ/L.), uitgezet. In overeenstemming met de verwachtingen is deze functie een lineaire (getrokken lijn). Deze rechte zou de as van nulconcentratie bij $0,36 \mu$ aeq. snijden, ware het niet dat zij bij een solconcentratie van ± 5 m mol/L. afbuigt, waardoor het snijden bij $0,1 \mu$ aeq. plaats vindt. Dit verschil van $0,25 \mu$ aeq. is nu juist het aantal aequivalenten zilvernitraat dat noodig is om het titratievolume (100 cc) van $P_J = 8$ op $P_J = 10,4$ te brengen. Onze conclusie is dan ook, dat bij een solconcentratie groter dan 5 m mol/L. de vlokking bij $P_J = 10,4$ plaats vindt en dat beneden deze concentratie bij verdere verdunning het punt van spontane vlokking lineair tot $P_J = 8$ daalt.

Het opmerkelijke bij dit Ba-sol is, dat bij oneindige verdunning nog een verbruik van $0,1 \mu$ aeq. zilvernitraat wordt gevonden. Dit is zeer waarschijnlijk te wijten aan een systematische fout bij de beoordeling van het punt der spontane vlokking. Bij latere proeven bleek namelijk,

²⁹⁾ S. A. Troelstra. Diss. Utrecht, 1941, blz. 126.

dat bij sneller en langduriger roeren de vlokking eerder plaats vond. Bij het sol IV, waar na elke toevoeging van zilvernitraat gedurende 2—3 minuten snel geroerd werd, is dit verschijnsel dan ook niet gevonden. Om hier het aantal aequivalenten te vinden dat door de totaal aanwezige J-ionen verbruikt is moeten we dus van de waarden der spontane vlokking, behalve de vloeistofcorrectie ($0,25 \mu$ aeq. boven 5 m mol/L.; 0,25 tot nul bij kleinere concentraties), ook nog deze 0,1 af te trekken. Het gevolg is dan, dat voor deze gecorrigeerde waarden (de gestippelde lijn in figuur 7) een constante verhouding gevonden wordt tusschen de J-ionen- en de AgJ concentratie, hetgeen tenslotte de eisch is voor een goede titratiemethode.



Figuur 7.

Het tot het punt van spontane vlokking, in 100 cc, verbruikte aantal μ aeq. AgNO_3 van een met barietloog geneutraliseerd AgJ sol als functie van de solconcentratie. De gestippelde lijn geeft de gecorrigeerde vlokwaarden.

7. Geleidingsvermogenmetingen.

Het schema van het geleidingsvermogenapparaat, de constructie der geleidingsvermogenencellen en de ijking daarvan ontleenden we aan de publicaties van Jones en zijn medewerkers^{30 t/m 37}).

³⁰) G. Jones en R. C. Josephs.

J. Am. Chem. Soc. **50**, 1049 (1928).

³¹) G. Jones en M. Bollinger.

J. Am. Chem. Soc. **51**, 2407 (1929).

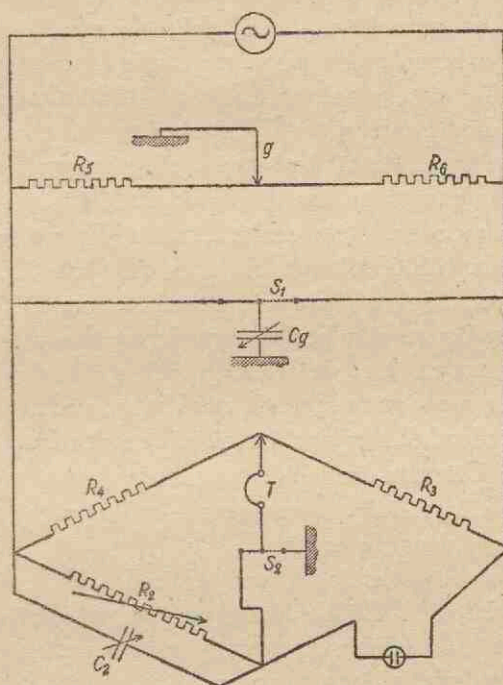
³²) G. Jones en M. Bollinger.

J. Am. Chem. Soc. **53**, 411 (1931).

³³) G. Jones en M. Bollinger.

J. Am. Chem. Soc. **53**, 1207 (1931).

Het geleidingsvermogenapparaat was in principe de bekende brugschakeling van Wheatstone. Als wisselstroombron gebruikten we een „Netzanschluss Schwebungssummer" Rel sum 28a van Siemens en Halske, waarbij de zwevingen tusschen twee trillingskringen een sinusvormige wisselspanning van 0,2 Volt leverde. De frequentie hiervan (50—10.000 Hertz) is binnen het gehoorgebied gelegen, zoodat een telefoon als nulinstrument gebruikt kon worden.



Figuur 8.

Schakelschema van de brug.

Daar de geleidingsvermogenencil behalve een Ohmsche- ook een capaciteve weerstand bezit (Polarisatie- en Parker-effect), is in de brug parallel aan de weerstandsbank (R_2) een variabele condensator (C_2) opgenomen, zooals uit het schema van figuur 8 blijkt. Bij gebruik van wisselspanning is uit de evenwichtsvoorwaarden voor de stroomlooze brug

³⁴⁾ G. Jones en C. Bradshaw. J. Am. Chem. Soc. **55**, 1780 (1933).

³⁵⁾ G. Jones en S. M. Christian. J. Am. Chem. Soc. **57**, 272 (1935).

³⁶⁾ G. Jones en M. Bollinger. J. Am. Chem. Soc. **57**, 280 (1935).

³⁷⁾ G. Jones en M. J. Prendergast. J. Am. Chem. Soc. **59**, 731 (1937).

in de Wheatstone schakeling af te leiden, dat de Ohmsche weerstand en de reactantie van de geleidingsvermogencel gelijk zijn aan die van R_2 en C_2 , indien deze voor de weerstanden R_3 en R_4 eveneens dezelfde zijn. Om capacatieve beïnvloeding tijdens de meting te voorkomen brengen we de telefoon op dezelfde potentiaal als die van de waarnemer, d.w.z. op die der aarde. Dit bereiken we door vóór de meting S_2 aan de aarde te leggen, waarna met behulp van het glijcontact g op de tusschen R_5 en R_6 gespannen manganiendraad, en de variabele condensator C_9 het geluidsminimum gezocht wordt. C_9 is hierbij noodig om de asymmetrie in capaciteit der toevoerdraden t.o.v. de aarde te compenseeren. R_3 , R_4 , R_5 en R_6 zijn alle vaste weerstanden van 10.000 Ohm.

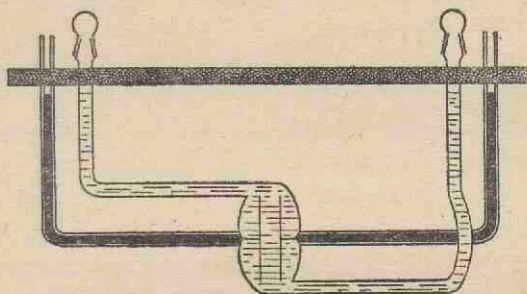
Als variabele draaicapacitor (C_2), gebruikten we een „General Radio” type 380—93, welke een bereik had van 1150 picofarad, waaraan bovendien nog blokcondensatoren van 1000 tot 10.000 picofarad parallel geschakeld konden worden. De weerstandsbank (R_2) was er een van Leeds en Northrup No. 160664, variabel van 0,1 tot 100.000 Ohm. Als telefoon was een „Allaphone” met een weerstand van 4000 Ohm genomen.

Het bleek noodig te zijn het vermogen van de wisselstroombron te versterken, daar anders met de telefoon het minimum niet voldoende scherp te bepalen was vanwege het zwakke geluid. Daarbij dient echter vermeden te worden, dat er aan de uiteinden der brug een te groote spanning komt. Dit zou immers aanleiding geven tot een te groote stroomsterkte in de geleidingsvermogencel en daarmee tot kans op merkbare verwarming tijdens de meting.

Met behulp van dit geleidingsvermogenapparaat kan men de weerstand zeer nauwkeurig bepalen. Bij de ijking van de geleidingsvermogencellen moeten we, vooral bij kleine electrolytweerstanden, er op bedacht zijn dat bij de weerstandsmeting een belangrijke fout kan optreden tengevolge van de polarisatie. Dit effect wordt veroorzaakt door een periodieke, niet volkomen reversibele, H_2 - en O_2 -vorming aan de electroden. Electrisch komt dit tot uiting als een weerstand en een capaciteit in serie met de ware electrolytweerstand. De invloed van het polarisatie-effect wordt kleiner indien men de electroden platineert en naarmate de electrolytweerstand grooter is. Een ijking of een onderlinge vergelijking van de celconstanten voert men dan ook het liefst uit bij weerstanden van ongeveer 5000 Ohm. Daar van een 0,01 N. KCl oplossing het specifiek geleidingsvermogen 10^{-3} , dat van het sol in zijn verschillende verdunningen 10^{-4} tot 10^{-6} , en dat van het geleidingsvermogenwater 10^{-7} Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ bedraagt, hebben wij een serie cellen van opeenvolgende constanten (70—0,007) gekozen. Bij eenzelfde electrolytvulling liggen de

weerstanden van de geleidingsvermogenscellen met twee opeenvolgende celconstanten dan niet al te ver uiteen.

Bovendien heeft Parker⁸⁸⁾ geconstateerd dat, ondanks het meten bij deze betrekkelijk hoge weerstanden, de „celconstanten” met het geleidingsvermogen varieren (Parker-effect). Jones en Bollinger⁸⁹⁾ lieten zien dat dit effect, hetwelk zich laat beschrijven als een extra capaciteit en weerstand parallel aan de ware electrolytweerstand, vermeden kan worden door een bepaalde celconstructie.



Figuur 9.

Geleidingsvermogenscel met nog slechts nauwelijks merkbaar Parker-effect.

Het Parker-effect blijkt namelijk hierdoor veroorzaakt te worden, dat bij de gewoonlijk gebruikte geleidingsvermogenscellen de vulbuizen en kwik-capillairen van tegengesteld teeken elkaar electricch beïnvloeden. De capaciteit van de zoo optredende shunt tusschen de electroden wordt, bij gebruik van olie als thermostaat-vloeistof, voornamelijk gevormd door de glaswanden en de olie tusschen vulbuizen en kwik-capillairen van tegengesteld teeken, terwijl de weerstand van de shunt neerkomt op die van de electrolyt in de vulbuizen welke zich dicht bij gedeelten van aan hen tegenstelde potentiaal bevinden. Bij een celconstructie nu, waar tusschen de vulbuizen en electrode-capillairen van tegengesteld teeken een afstand van minstens 15 cm bestaat, is het Parker-effect te verwaarloozen. De door ons gebruikte cellen waren overeenkomstig dit voorschrift geconstrueerd.

Daar bij de bepaling van de onderlinge verhoudingen der celconstanten niet steeds vermeden kon worden dat bij lage weerstanden gemeten werd, en de electroden bovendien niet geplatineerd waren, moesten we rekening houden met het polarisatie-effect, dat echter gelukkig geëlimineerd kan worden. Jones en Bollinger⁸⁹⁾ bevestigden namelijk het

⁸⁸⁾ H. C. Parker, J. Am. Chem. Soc. 45, 1366, 2017 (1923).

door Warburg⁸⁹⁾ reeds geconstateerde feit, dat het verschil tusschen de gemeten en de ware electrolytweerstand omgekeerd evenredig is met de wortel uit de frequentie der gebruikte wisselspanning. De ware electrolytweerstand wordt dan gevonden met behulp van de betrekking

$$R_{\gamma} - R_{4\gamma} = R_{4\gamma} - R_{\infty}$$

waarin γ de frequentie voorstelt.

Wij namen voor γ respectievelijk 500 en 1000, waardoor de metingen bij 500, 1000, 2000 en 4000 Hz. ons twee geëxtrapoleerde waarden opleverden, waarvan we het gemiddelde namen.

Een ander verschijnsel was, dat de weerstand van de celinhoud met de tijd veranderde, vooral bij verdunde oplossingen. We constateerden daarbij zowel een toe- als afneming. In verband met onze opmerking bij de conductometrische titraties, zou dit te verklaren zijn als een oplossen van het glas (afname van R) en een verder reageeren van het opgeloste silicaat met eventueel aanwezig koolzuur of HJ (toename van R). Uit onze metingen bleek, dat deze weerstandsverandering in eerste benadering een lineaire functie van de tijd is. We maten daarom de weerstand 30 minuten nadat de geleidingsvermogen cel in de thermostaat gebracht was (de inhoud van de cel is dan op de gewenschte temperatuur) en 30 minuten later, waarna naar de tijd nul geëxtrapoleerd werd.

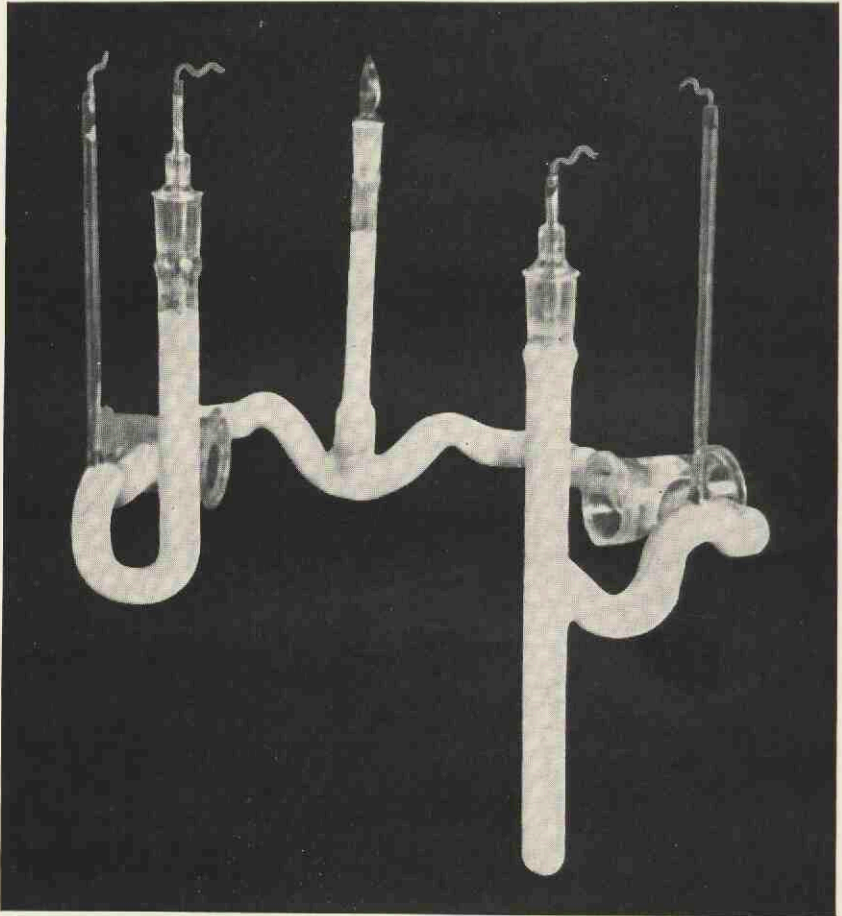
De onderlinge verhoudingen van de celconstanten (bij 25,00° C) bepaalden we met oplossingen van KCl. Bij de verschillende concentraties (0 — 0,1 N) vonden we vrijwel constante verhoudingen. Voor de beide cellen met de grootste celconstante, die we ook voor de absolute ijking gebruikten, was de variatie 0,05 % bij de anderen wisselend tot 0,4 %. De absolute waarden der celconstanten (celconstante = specifiek geleidingsvermogen maal weerstand) bepaalden we met 1, 0,1 en 0,01 normaal oplossingen van KCl (Kahlbaum), waarvan de samenstelling in vacuo door Jones en Prendergast⁸⁷⁾ als volgt is gegeven:

1 N. opl. bevat	71,3828	(71,352)	g KCl p. 1000	(999,025) g oplossing *)
0,1 N. „ „	7,43344	(7,4300)	„ „ „ „	(998,94) „ „
0,01 N. „ „	0,746558	(0,7462)	„ „ „ „	(998,92) „ „

waarvan het specifiek geleidingsvermogen respectievelijk 111733, 12886,2 en $1411,45 \cdot 10^{-6}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ is. Als oplosmiddel namen we 2 × gedestilleerd water dat in evenwicht was met de lucht en een specifiek geleidingsvermogen had van ongeveer 1×10^{-6} Ohm⁻¹ cm⁻¹.

⁸⁹⁾ E. Warburg, Wied. Ann. 67, 493 (1899). Drude Ann. Physik. 6, 125 (1901).

*) De tusschen haken gegeven waarden hebben betrekking op de weging in lucht met messinggewichten.



Het transporttoestel.

HOOFDSTUK III.

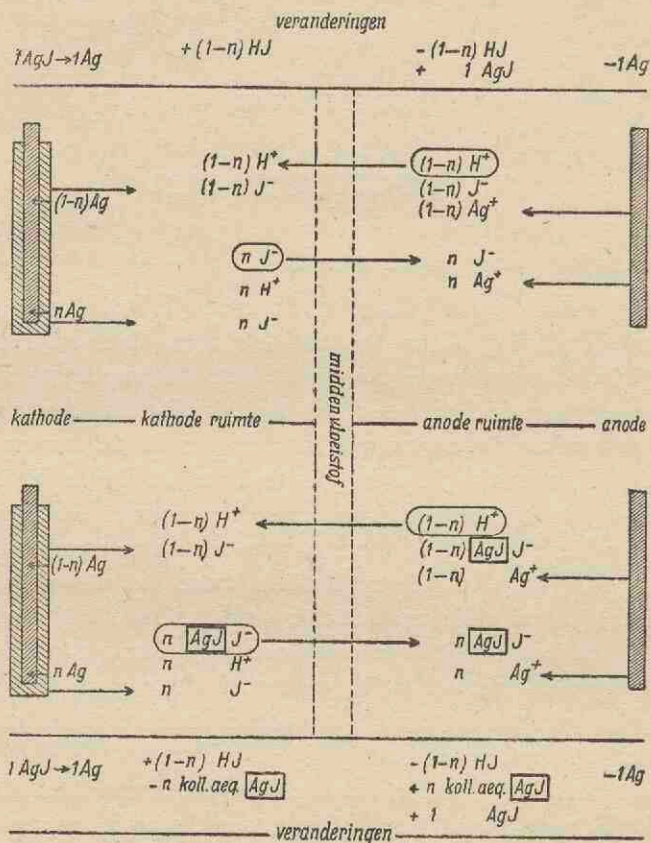
TRANSPORTMETINGEN.

1. *Het chemisme van het transport.*

Leiden we een elektrische stroom door een HJ oplossing dan vindt het transport der lading plaats doordat de J-ionen hiervan een gedeelte n als negatieve lading naar de positieve electrode (anode) vervoeren, de H-ionen het resterende deel $(1 - n)$ als positieve lading naar de kathode. Hierdoor wordt in de omgeving van de anode de concentratie aan H-ionen kleiner, evenals die der J-ionen aan de kathode. De mate, waarin deze ionen aan het transport meedoen zouden we experimenteel direct kunnen bepalen uit de verandering van de concentratie dezer ionen in de omgeving van de electroden, ware het niet dat er aan de electroden secundaire- of nevenreacties optraden. Om de invloed hiervan beter te kunnen beschrijven verdeelen we de oplossing in drie ruimten, zoodanig dat gedurende het ladingstransport de samenstelling van de middelste niet verandert, terwijl dit voor de andere twee (kathode- en anoderuimte) wel het geval is.

Bij gebruik van platina electroden zullen er secundaire reacties optreden (ontwikkeling van H_2 en J_2 resp. aan kathode en anode), waardoor zoowel in de anode- (tengevolge v.h. transport) als in de kathode-ruimte (er worden meer H-ionen ontleed dan aangevoerd) een vermindering in de H-ionenconcentratie zal optreden. Deze complicaties worden vermeden door het gebruik van omkeerbare electroden, die het voordeel hebben, dat de totale ionenconcentratie in de oplossing tijdens een ladingstransport niet veranderd. Wij gebruikten daarom een AgJ kathode en een Ag anode. De ladingsoverdracht van oplossing naar electrode en omgekeerd heeft dan plaats door middel van de J-ionen. Door de kathode worden er namelijk evenveel aequivalenten J-ionen in oplossing gestuurd als er aequivalenten ladingen getransporteerd worden, terwijl de anode een gelijk aantal aequivalenten ontladst onder vorming van AgJ. In de bovenste helft van figuur 10 vinden we het resultaat indien er

door een HJ oplossing 1 aequivalent lading (= 1 Faraday = 96500 Coulomb) gestuurd wordt. De onderste helft der figuur geeft hetzelfde voor een zuur AgJ sol.



Figuur 10.

Schema van het ladingstransport door een HJ oplossing (boven) en door een zuur AgJ sol (onder).

We zien daaruit, dat de getransporteerde J-ionen geen concentratieverandering in de elektroderuimten veroorzaken. In de kathoderuimte worden ze direct weer vervangen door de J-ionen, die door de kathode in oplossing gestuurd worden, terwijl ze in de anoderuimte de Ag anode jodeeren of door de in oplossing gezonden Ag-ionen geneutraliseerd worden.

De waargenomen concentratieveranderingen zijn enkel het gevolg van het transport der positief geladen ionen. Bij een ladingstransport van 1 Faraday door een HJ oplossing is de vermeerdering in de kathode-

en de vermindering in de anoderuimte $(1 - n)$ aequivalenten H-ionen of vanwege de electroneutraliteit $(1 - n)$ aeq. HJ. Aan de anode heeft zich tijdens het transport bovendien 1 grammolecule AgJ gevormd. In een AgJ sol, waarvan tengevolge van de hooge zuiveringsgraad het gehalte aan electrolyt te verwaarloozen is, zal het ladingstransport alleen plaats vinden door de soldeeltjes en de tegenionen. Volgens het schema in figuur 10 zien we, dat het transport door de, de J-ionen dragende, deeltjes geen verandering in ionenconcentratie met zich mee brengt. Eén aequivalent van deze ionen wordt gedragen door meerdere chemische aequivalenten AgJ, welk aantal gegeven is door het kolloidaequivalent k . Uit de kathoderuimte zullen nu tijdens het transport n kolloidaequivalenten $(AgJ)J^-$ verdwijnen, waarbij deze echter vervangen worden door n aequivalenten J-ionen der kathode. De J-ionen concentratie wordt hierdoor dus niet veranderd, echter wel de solconcentratie. Er zijn immers n kolloidaequivalenten AgJ verdwenen. Evenals bij het ladingstransport in een HJ oplossing, heeft het transport van $(1 - n)$ aeq. H-ionen uit de anoderuimte tot gevolg, dat het aantal aequivalenten HJ in de kathode met $(1 - n)$ toegenomen en in de anoderuimte met evenveel afgenomen is. De $(1 - n)$ aeq. J-ionen, die in de anoderuimte door de vertrekkende H-ionen achtergelaten zijn, vormen evenals de J-ionen van de binnenkomende n kolloidaeq. $(AgJ)J^-$, met de Ag-ionen der anode samen 1 grammolecule AgJ.

2. Transportgetal en beweeglijkheid.

Zoowel in de HJ oplossing als in het zure sol vinden we de mate, waarin de H-ionen aan het ladingstransport deelnemen door de toename in kathode- of de afname in de anoderuimte van het aantal aequivalenten HJ. Bij solen vinden we het door de soldeeltjes getransporteerde deel uit de vermeerdering in de anode- of de afname in de kathoderuimte van het aantal kolloidaequivalenten AgJ. Bij een ladingstransport van F Faraday is de fractie van de stroom, die door de afzonderlijke ladingdraggers getransporteerd wordt, experimenteel te vinden met behulp van de betrekking:

$$(1 - n) = \frac{\Delta H J}{F} \quad \text{en} \quad n = \frac{\Delta AgJ}{F} \quad (9)$$

Deze fractie heet het transportgetal; $(1 - n)$ voor de H-ionen en n voor de soldeeltjes. Daar op alle ladingdraggers eenzelfde electrisch veld werkt zal de deelneming van die ladingdraggers aan het transport evenredig zijn aan hun beweeglijkheden (U voor de H-ionen, V voor de negatieve ladingdraggers). De verhouding van de transportgetallen moet

dus tevens de verhouding der beweeglijkheden zijn. De som van de beweeglijkheden of wel het aequivalent-geleidingsvermogen is volgens betrekking (3) uit het specifiek geleidingsvermogen te bepalen. Met behulp hiervan en betrekking (9) kan voor de beweeglijkheden geschreven worden:

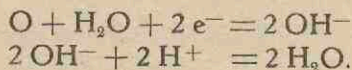
$$U = \frac{(1-n)}{U+V} = \frac{\Delta \text{HJ} \cdot \kappa_m}{F \cdot c_m} \quad V = \frac{n}{U+V} = \frac{\Delta \text{AgJ} \cdot \kappa_m}{F \cdot c_m} \quad (10)$$

Hierin is κ_m het specifiek geleidingsvermogen van het HJ of van het micellaire deel van het sol en c_m de concentratie der H-ionen per cc. Bij het sol is c_m dan tevens gelijk aan het aantal kolloïdaeq. (AgJ)⁻ per cc. In de betrekking voor V is dan zowel ΔAgJ als c_m in kolloïd-aequivalenten gegeven. Drukken we beide waarden uit in grammen, dan zien we dat voor de bepaling van de beweeglijkheid van het kolloïde deeltje de waarde voor het kolloïdaequivalent niet bekend hoeft te zijn.

3. Ontwikkeling en beschrijving van het transporttoestel.

De vorm van de bij deze metingen gebruikte transporttoestellen alsmede de methodiek werd langs experimenteele weg door Overbeek gevonden.

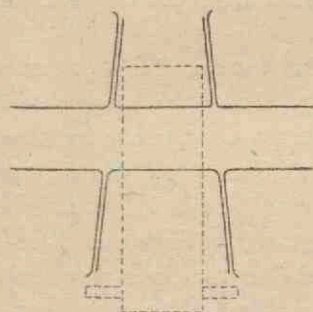
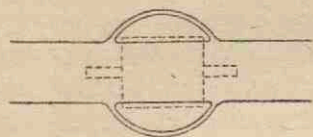
Hij verrichte zijn eerste transportmetingen aan het AgJ sol in een open toestel, bestaande uit 2 titratiebekers, die met elkaar verbonden waren door een omgekeerde U-buis. In die bekere, die de kathode- en anoderuimten bevatten, staken een AgJ en een Ag electrode. Bij de analyse na een transportmeting bleek, dat de toename van H-ionen aan de kathode niet zoo groot was als de afname aan de anode. Mede in verband met gelijksoortige ervaringen van Mc. Innes en Dole⁴⁰⁾ bij het transporteeren van KCl, leidde dit tot de veronderstelling, dat opgeloste zuurstof de oorzaak zou zijn. Dit geeft aan de kathode namelijk aanleiding tot de volgende reactie:



Inplaats van dat tijdens het transport J-ionen door de kathode in oplossing gestuurd worden, om met binnenkomende of achtergebleven H-ionen HJ te vormen, worden er dan via de kathode OH-ionen gevormd, die met de aanwezige H-ionen reageeren. In verband hiermede werd toen besloten om met een gesloten toestel te werken, dat dan tevens het voordeel had om in een thermostaat geplaatst te kunnen worden. Het euvel bleek nu wel minder, maar niet verdwenen te zijn. Zelfs zonder

⁴⁰⁾ D. A. Mc. Innes en M. Dole. J. Am. Chem. Soc. 53, 1357 (1931).

stroomdoorgang verdween er namelijk nog H-ion. Dit werd geweten aan het feit, dat het gebruikte toestel van gewoon glas gemaakt was. Inderdaad was bij gebruik van pyrex- of Jenaglas geen merkbaar verlies aan H-ionen te constateeren. Nog was het ideale transporttoestel niet gevonden. Wanneer het toestel met sol gevuld was, veranderde de samenstelling van de middenvloeistof zelfs als er geen stroom doorgegaan was, terwijl overigens de totale hoeveelheid H-ionen constant bleef. Het sol bleek gedeeltelijk bezonken te zijn; door de zwaarte was het naar de lager gelegen plaatsen van het toestel gelopen. Men kan dit voorkomen door kronkels ten weerszijden van de kranen aan te brengen en het toestel (te controleeren met de kathetometer) horizontaal te stellen. Het eventueel bezinkende sol bleef nu in zijn eigen compartiment. Daar er zich gedurende het transport veel AgJ in de anoderuimte ophoopte werd de Ag anode in een extra uitstulping zoo laag mogelijk geplaatst, zoodat de optredende dichtheidsverschillen zoo min mogelijk aanleiding zouden zijn voor een vermenging der verschillende compartimenten.



Figuur 11.

De „open” kranen van het transporttoestel. De stippellijn geeft de positie van de sleutel, waarmee de kranen gedraaid kunnen worden.

Het transporttoestel werd gemaakt van pyrexglas, dat naast zijn geringe chemische aantastbaarheid een groote mechanische sterkte bezit. De inwendige diameter was 1,3 cm en de totale afstand van de beide electroden 83 cm; gevuld bevatte het ongeveer 130 cc vloeistof. Uit de foto moge zijn constructie duidelijk blijken.

De diameter van de boring der kranen was dezelfde als die van het verdere toestel, waardoor de stroomsterkte bij een transportmeting overal even groot was en convectiestroommen, tengevolge van een ongelijkmatige verwarming, vermeden werden. Om de inhoud van het toestel overal op eenzelfde constante temperatuur te houden was in navolging van Mc. Innes en Dole ⁴¹⁾ het huis van de kranen voor het thermostaatwater toegankelijk gemaakt (zie figuur 11). Eventueel optredende convectiestroommen werden buitendien geremd door de bijna rechthoekige ombuigingen bij het begin van kathode- en anoderuimte.

⁴¹⁾ D. A. Mc. Innes en M. Dole. J. Am. Chem. Soc. 51, 1119 (1929).

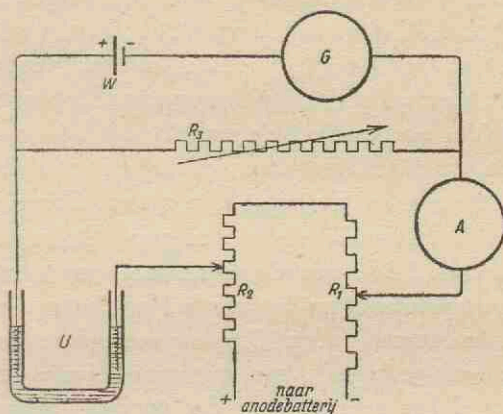
Om de trillingen, die een vermenging zouden begunstigen, zooveel mogelijk te voorkomen waren zowel de thermostaat als het transporttoestel afzonderlijk trillingsvrij opgesteld en de roerder dusdanig, dat hiervan geen trillingen op de thermostaat of het transporttoestel overgebracht konden worden. De roersnelheid was zoo gekozen, dat de roering geen merkbare trilling van de thermostaat veroorzaakte.

De elektroden waren van 1 mm dik platinadraad, opgerold tot een spiraal van 1 cm diameter, en hadden een oppervlak van ongeveer 6 cm². Ze waren ingesmolten in houders van Jenaglas 16^{III}, welke met slijpstukken in het transporttoestel geplaatst werden. Voor de verzilvering gebruikten we een zilverbeyanide oplossing, die gemaakt werd door 16 g AgNO₃, opgelost in 500 cc water, te voegen bij een oplossing van 19 g KCN in 500 cc en het geheel zoo lang te schudden tot alle zilverbeyanide in oplossing gegaan was (Langbein-Pfanhauser procedé). Het verzilveren duurde 16 uur bij een stroomsterkte van 5 m Amp., waarbij de electrode in 't centrum van een zilveren ring als tegenelectrode geplaatst was, om een gelijkmatige verzilvering te bevorderen. Nadat de anode afgespoeld was brachten we hem eerst een dag in een zeer verdunde HJ oplossing (etsen), daarna in gedestilleerd water onder stikstof (roeren). De kathode werd na het verzilveren met heet water afgespoeld en in 2 % KJ oplossing onder buitensluiting van licht geïodeerd. Als tegenelectrode gebruikten wij een met AgJ bedekte Ag ring, mede om het alkalisch worden van het bad te voorkomen. De stroomstrekke bedroeg gedurende 3 uren 5 Amp. Ook de kathode brachten wij eerst in een verdunde HJ oplossing (uitloogen) en daarna in gedestilleerd water onder doorleiden van stikstof.

De getransporteerde lading is in vele van onze transportmetingen zoo gering, dat ze niet voldoende nauwkeurig met de coulometer gemeten kan worden. Wij bepaalden deze lading daarom door een constante stroom gedurende een op de chronometer afgelezen tijd door het systeem te leiden. Het in figuur 12 weergegeven schakelschema stelt ons in staat om een nauwkeurig bepaalde stroomsterkte door het transporttoestel te sturen. Deze stroomsterkte is namelijk hierdoor bepaald, dat het door hem aan de uiteinden van R₃ veroorzaakte spanningsverschil gelijk en tegengesteld moet zijn aan die van het Weston normaalelement (W), althans wanneer de gevoelige galvanometer (G) in zijn nulstand staat. Deze nulstand wordt verkregen door een geschikte keuze van de spanning van een anodebatterij en verschuiving van de sleepcontacten van de weerstanden R₁ en R₂.

Het ladingtransport werd zoo groot gekozen, dat na de transport-

meting de verandering van het aantal aequivalenten H-ionen in de electroderuimten ongeveer 10 0/0 bedroeg. Daar wij het transport gedurende een tijd, varierend van 1—2 uur lieten plaats vinden, konden wij telkenmale berekenen welke stroomsterkte gewenscht was. Hierdoor was de waarde van de weerstand R_3 , een geijkte logarithmische weerstandsbank van de „General Radio” type 046 A serie no. 149, bepaald. De stroomsterkte bedroeg dan $1,018 : R_3$.



Figuur 12.

Schakelschema voor een constante stroomsterkte door het transporttoestel.

Gedurende de meting controleerden wij elke 5 minuten de stand van de galvanometer. Was deze van de nulstand afgeweken dan werd de stand gecorrigeerd met behulp van de variabele weerstanden R_1 en R_2 . Om lekweerstand te voorkomen waren alle instrumenten van het schema in figuur 12 door middel van paraffineblokken geïsoleerd.

4. De transportmeting.

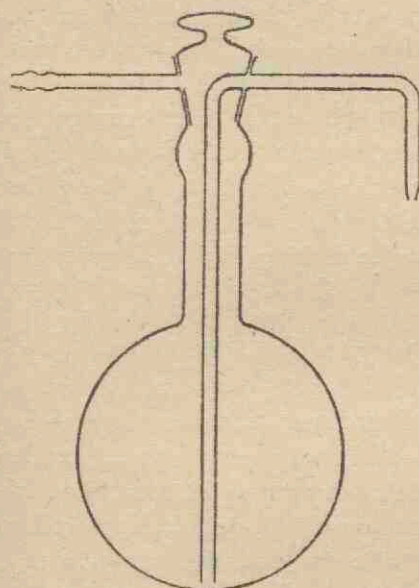
Na afloop van elke meting plaatsten wij het transporttoestel, nadat de vaseline van kranen en slijpstukken zorgvuldig verwijderd was, in een bad met chroomzuur. Na verloop van 1—2 dagen namen wij het toestel hieruit en spoelden alle deelen, voornamelijk de kranen, met heet water af. De laatste plekjes vaseline, kenbaar aan de nu bruine kleur, werden daardoor verwijderd. Gedurende 2—3 dagen spoelden wij het transporttoestel met gedestilleerd water, dat dagelijks ververscht werd.

Op de dag vóór de eigenlijke transportmeting droogden wij het toestel in een elektrische stoof, na oppervlakkig het aanhangende water verwijderd te hebben. Wanneer wij konden aannemen, dat alle waterdamp

uit de stoof verdreven was, zetten wij de verwarming af en lieten het toestel langzaam afkoelen, zoodat geen waterdamp op het glas kon condenseeren, waardoor een verkeerde weging van het ledige apparaat vermeden wordt.

Hierna werden de kranen met uitgekookte vaseline ingevet en voorzichtig geplaatst, zoodanig dat later zoo weinig mogelijk vaseline met het sol in aanraking kon komen. De electroden werden, na gedroogd te zijn met de föhn, gewogen en vervolgens met behulp van licht gevette slijpstukken in het transporttoestel gezet. Wij wogen de kathode- en anodehelften nu tot 0,01 g nauwkeurig, vetten het verbindingslijpstuk met vaseline in, waarna wij het toestel in elkaar zetten. Vervolgens schroefden wij dit vast in een daarvoor speciaal geconstrueerde houder. Deze houder stelde ons in de gelegenheid om het toestel horizontaal te stellen, hetgeen wij bereikten door iedere kraan afzonderlijk (onder contrôle van de kathetometer) horizontaal te zetten. Wanneer dit gebeurd was noteerden wij 3 kenmerkende punten van het toestel (o.a. van de kathode-, anode- en vulbuis), waardoor het transporttoestel de volgende dag in de thermostaat wederom horizontaal geplaatst kon worden. Ter verdrijving van alle zuurstof (vermijden van secundaire electrode-reacties, zie boven) leidden wij gedurende een uur zuurstofvrije stikstof door het toestel. Hierna werd het toestel voor de verdere behandeling op de volgende dag, afgesloten en weggezet. Om de AgJ electrode daarbij tegen de inwerking van licht te beschermen werd het kathodebeen met behulp van een koker in het donker gehouden. De volgende dag zetten wij de bewerkingen voor de transportmetingen voort. De titratiebekers, waarin de analyse van de beide contrôles, de midden-, kathode- en anodevloeistof plaats vindt, wogen we op 0,1 mg nauwkeurig, welke nauwkeurigheid een vereischte is voor de bepaling van de droogrest. Door het sol, dat voor de transportmeting gebruikt wordt, hadden wij gedurende enkele dagen een stikstofstroom geleid om alle in het sol aanwezige zuurstof en koolzuur te verdrijven: de zuurstof om secundaire electrode-reacties te voorkomen, het koolzuur om het juiste specifiek geleidingsvermogen te kunnen bepalen. Het sol bevindt zich daarbij in een draaikolf van Mc. Innes⁴¹), die zooals figuur 13 laat zien, door draaien van de kraan over 180°, ons in staat stelt dit sol onder stikstofdruk over te persen. Op deze wijze brachten wij ongeveer 25 g van het sol in de titratiebeker, en wogen het geheel tot in mg nauwkeurig (1e contrôle). Tevens bepaalden wij het geleidingsvermogen. Hierna werd de draaikolf met een gummidichting aan het transporttoestel gekoppeld, zoodat de stikstof die door het sol borrelt nu verder via de vulbuis door het transporttoestel geleid wordt. Na een uur, in welke

tijd de eerste contrôle getitreerd kan zijn, persten wij het sol uit de draaikolf over, er voor zorgend, dat nergens in het toestel stikstofbellen blijven zitten. Nadat de draaikolf afgekoppeld was namen wij van het hierin achtergebleven sol een 2e contrôle en maten wij nogmaals het geleidingsvermogen. Het transporttoestel brachten wij in de thermostaat, alwaar het met behulp van de nu nog zichtbare drie punten van de kathode-, anode- en vulbuis, onder contrôle van de kathetometer horizontaal werd gezet. Daar hier een half uur mee gemoeid was,



Figuur 13.
Draaikolf van Mc. Innes.

had de inhoud van het transporttoestel inmiddels de temperatuur van het thermostaatwater aangenomen ($25,00 \pm 0,01^\circ \text{C}$). Vervolgens legden wij de spanning aan, waardoor een stroom variërend tusschen 0,2 en 0,01 Amp. gedurende 1—2 uren door het sol werd geleid. Direct na dit ladingstransport sloten wij de kranen, waardoor de solvloeistof in 3 apart te analyseeren porties verdeeld werd. Met behulp van een pipet brachten we de middenvloeistof over in een titratiebeker, zoodat nu het transporttoestel in 2 helften gescheiden kon worden. Nadat de kathode- en anodehelften goed afgedroogd en het verbindingsslijpstuk van vaseline ontdaan was, werden beide compartimenten, nu met sol gevuld, tot op 10 mg nauwkeurig gewogen. De vorige dag waren dezelfde compar-

timenten leeg gewogen, zoodat nu het gewicht der electrodevloeistoffen bekend is tot op 10 mg. De electrodevloeistoffen brachten wij nu kwantitatief over in de, tot op 0,1 mg nauwkeurig gewogen, titratiebekers. Bij de anodevloeistof voegden wij ook het zich op de electrode afgezette AgJ. Bij de zure solen bepaalden wij daarna eerst de H-ionen concentratie door conductometrische titratie met loog, en vervolgens, evenals bij de neutrale solen, na veroudering de J-ionen concentratie met behulp van het met zilvernitraat verkregen punt der spontane vlokking. Na deze titraties werden alle porties tot droog ingedampt en na afkoeling de titratiebekers gewogen, waardoor de droogrest tot op 0,1 mg nauw-

keurig bekend is. Uit deze droogrest wordt dan, onder aftrek van het gewicht aan bij de titraties toegevoegd electrolyt, met inachtneming van de gewichtsverandering der electroden, het gewicht aan AgJ bepaald.

5. Berekening van transportgetal en beweeglijkheid.

In hoofdstuk III, 2 zijn betrekkingen afgeleid, met behulp waarvan de transportgetallen en de beweeglijkheden der H-ionen en AgJ deeltjes berekend kunnen worden. Hierbij was echter verondersteld, dat de AgJ solen uitsluitend uit de AgJ deeltjes en hun tegenionen (H-, Na- of Ba-ionen) zouden bestaan. Dit nu is in werkelijkheid niet het geval. Onze solen bevatten namelijk buitendien nog electrolyt van het verdunningswater en een geringe hoeveelheid vrij jodide (HJ, NaJ of BaJ₂). Het aantal kolloïdalequivalenten (AgJ) J⁻ per cc (c_m) zal zoodoende kleiner zijn dan het totaal aantal aanwezige aequivalenten J-ionen per cc (c_k), terwijl de som der transportgetallen der soldeeltjes (T_{AgJ}) en die der tegengesteld geladen ionen (T_H) kleiner zal zijn dan de éénheid. De transportgetallen blijven echter wel door betrekking (9) pag. 41 gegeven:

$$T_H = \frac{\Delta H J}{F} \quad \text{en} \quad T_{AgJ} = \frac{\Delta Ag J}{F} \quad (9)$$

De betrekkingen (10) op pag. 42, welke dienen voor de berekening van de beweeglijkheden, ondergaan echter wél een verandering. De afleiding berustte namelijk hierop, dat de concentratie der ionen van verschillende beweeglijkheid dezelfde was, hetgeen bij de door ons gebruikte solen niet meer het geval is (H-ionen, vrije en geadsorbeerde J-ionen).

Een meer algemeene afleiding is dan ook vereischt. Hiertoe beschouwen wij in een electrolytoplossing een rechthoekig parallelipedum, waarvan de lange ribben evenwijdig aan het aangelegde elektrische veld E zijn. Een bepaald ion met de loopsnelheid u krijgt onder invloed van dit veld een snelheid $u \times E$, zoodat in t seconden zooveel ionen het grondvlak \perp de stroomlijnen van het parallelipedum (oppervlak $O \text{ cm}^2$) zullen passeeren als er zich in $E \times u \times t \times O$ cc oplossing bevinden. Dit zijn $u \times E \times t \times O \times c$ aequivalenten, indien c het aantal aequivalenten van dit bepaalde ion per cc is. Dit moet nu echter juist gelijk zijn aan het aantal getransporteerde aequivalenten van het betreffende ion (Δx). Vervangen wij E door het quotient van stroomsterkte en geleidingsvermogen van de oplossing, dan vinden wij dat $\Delta x = u \times c \times O. i. t \times 1/\kappa$.

Het product $O. i. t$ is het aantal Coulomb lading, dat in de tijd t getransporteerd is. Deelen wij dit door 96500 en vermenigvuldigen wij

u met hetzelfde bedrag, dan is de getransporteerde lading uitgedrukt in Faraday en gaat de loopsnelheid u over in de beweeglijkheid U . Aldus vinden wij:

$$U = \frac{\Delta x}{c} \times \frac{\kappa}{F}$$

In het zure AgJ sol bevinden zich per cc c_k aequivalenten H-ionen en c_m kolloidaequivalenten soldeeltjes, terwijl het totale specifiek geleidingsvermogen gegeven is door κ_s . Hierdoor gaan de betrekkingen (10) tenslotte over in:

$$U_H = \frac{\Delta HJ}{c_k} \times \frac{\kappa_s}{F} \quad U_{AgJ} = \frac{\Delta AgJ}{c_m} \times \frac{\kappa_s}{F} \quad (10a)$$

Er is bij de berekening van de transportgetallen uitgegaan van de veronderstelling, dat door de ionen en de soldeeltjes geen watertransport heeft plaats gehad. Men zou nog een moment kunnen denken, dat het volumeververschil tusschen de getransporteerde tegenionen en de bij deze vergeleken omvangrijke soldeeltjes, tengevolge van de hierdoor opgewekte hydrostatische druk, een transport van anode naar kathode zou veroorzaken. Dit nu is niet het geval; wél wordt het sol in zijn geheel in die richting geschoven, maar transport van water t.o.v. het sol heeft daarbij niet plaats.

Wanneer men nu weet hoeveel grammen water er in de electrode-ruimten aanwezig is, kent men tevens het aantal aequivalenten H-ion en grammen AgJ dat men in die ruimten zou moeten verwachten voor het geval er geen ladingstransport had plaats gevonden. Het verschil van deze bedragen met die, welke na afloop van de transportmetingen gevonden worden, geeft ons de verandering van het aantal aequivalenten HJ en grammen AgJ (ΔHJ , ΔAgJ).

In tabel IV, die de resultaten bevat van de voor de transportmetingen benodigde bepalingen, zien wij voor een geconcentreerd zuur AgJ sol, dat bij elke gram water gemiddeld $1,123 \times 10^{-6}$ aequivalenten H-ion en 0,1092 gram AgJ behooren.

Van de kathodevloeistof vinden wij het aantal grammen sol uit het gewichtsverschil tusschen het ledige en het gevulde (na de transportmeting gewogen) kathodecompartiment, en vinden wij de hoeveelheid AgJ door middel van de droogrest. Het aantal grammen water in de kathoderuimte is dan ook bekend ($36,37 - 2,68 = 33,69$). Het aantal

μ equivalenten H-ion en grammen AgJ dat hierbij hoort is dan respectievelijk $33,69 \times 1,123 = 37,83$ en $33,69 \times 0,1092 = 3,679$. Wij vinden na de transportmeting $38,94 \mu$ aeq. H-ion en $2,681$ g AgJ. De veranderingen ΔHJ en ΔAgJ bedragen dientengevolge $+1,11 \mu$ equivalenten en $-0,998$ g. In tabel IV zijn tevens de gevonden veranderingen voor midden- en anodevloeistof aangegeven.

Om de transportgetallen te kunnen berekenen, moeten wij weten hoeveel lading er getransporteerd is. In ons voorbeeld is gedurende 90 minuten een stroom van $0,2036$ m Amp. en gedurende $7\frac{1}{2}$ minuut één van $0,1018$ m Amp. door het sol geleid. In totaal vertegenwoordigt dit een lading van $1,146$ Coulomb of $11,86$ Faraday.

In de betrekking voor T_{AgJ} moet ΔAgJ in kolloidaequivalenten worden uitgedrukt. Uit de tabel ziet men, dat in het sol op 454 m mol of wel op $106,8$ g AgJ 1094μ equivalenten H-ion gevonden worden (2μ aeq. vrij HJ), zoodat per gram AgJ $1094 \times 10^{-6}/106,8$ kolloidaequivalenten aanwezig zijn.

Met behulp van betrekking (9) berekenen wij aldus uit de veranderingen in de kathoderuimte voor T_H de waarde $0,09^4$ en voor T_{AgJ} die van $0,86^5$. Op dezelfde wijze vinden wij uit de veranderingen in de anoderuimte respectievelijk $0,09^8$ en $0,84^1$.

Voor de berekening van de beweeglijkheden is volgens de betrekking (10a) de kennis van de concentratie per cc sol een vereischte. Bij de omrekening van deze waarden uit die, welke per gram sol uitgedrukt zijn, moet het soortelijk gewicht van het sol bekend zijn. Dit wordt op zijn beurt gevonden door te veronderstellen dat het volume van het sol zich additief samenstelt uit dat van het water en dat van het AgJ (als s.g. van het AgJ is $5,65$ aangenomen).

Aldus vinden wij per cc sol $1,096 \mu$ aeq. H-ion en $0,1068$ g AgJ (resp. c_k en c_m). Uit de veranderingen in de kathode- en anoderuimten berekenen wij nu voor de beweeglijkheid van het H-ion respectievelijk 53^6 en 56^1 en voor die van de soldeeltjes 49^7 en 48^3 . Deelt men, de waarde van de beweeglijkheid der soldeeltjes door 96500 , dan krijgt men die der electrophoresesnelheid E.S. Hier wordt dit $5,15$ en $5,00 \times 10^{-4}$ cm/sec. per Volt/cm.

TABEL IV.

Het sol bevat 454 m mol AgJ/L. $1,096 \times 10^{-6}$ aeq. H-ion per cc (c_k).

De getransporteerde lading is 1,146 Coulomb = $11,86 \times 10^{-6}$ Faraday.

$T = 25,00^\circ \text{C.}$

$P_j = 5,74$

$a_j = 1,8 \times 10^{-6}$ aeq./L.

$1/d = 0,9217$

$c_m = 1,094$

$\kappa_{\text{sol}} = 63,06 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

	g sol	g water	μ aequivalenten H-ion			grammen AgJ		
			totaal	per g sol	per g water	totaal	per g sol	per g water
1e controle	26,566	23,947	26,93	1,014	1,125	2,6186	0,0986	0,1094
2e controle	23,424	21,116	23,65	1,010	1,120	2,3076	0,0985	0,1093
Midden	46,911	42,277	47,57	1,014	1,125	4,6344	0,0988	0,1096
Kathode	36,37	33,69	38,94			2,6811		
Anode	52,48	46,44	51,00			6,0410		
M + K + A	135,76	122,41	137,51	1,013	1,123	13,3565	0,0984	0,1091
Gemiddeld				1,013	1,123		0,0984	0,1092

Gem. 1,123	verwacht	ΔHJ	T_H	U_H		
Midden	47,47	+ 0,10				
Kathode	37,83	+ 1,11	0,09 ⁴	53 ⁶		
Anode	52,16	- 1,16	0,09 ⁸	56 ¹		
Gem. 0,1092	verwacht	ΔAgJ	T_{AgJ}	U_{AgJ}	E. S.	
Midden	4,616	+ 0,018				
Kathode	3,679 ¹	- 0,998	0,86 ⁵	49 ⁷	$5,15 \times 10^{-4}$ cm.	
Anode	5,071	+ 0,970	0,84 ¹	48 ³	$5,00 \times 10^{-4}$ cm.	

De gegevens van sol I_0 en de berekeningen die noodig zijn ter bepaling van transportgetal en beweeglijkheid.

HOOFDSTUK IV.

THEORIE.

1. Geleidingsvermogen.

Terugkeerende tot de voorstelling, dat de ionenverdeeling rondom het kolloïde deeltje het gevolg is van twee elkaar in evenwicht houdende invloeden, Coulombsche aantrekking en warmtebeweging, willen wij nagaan in hoeverre de theorie der sterke electrolyten van Debye—Hückel, Onsager en Falkenhagen^{42, 43, 44}) ons van dienst kan zijn bij het beschrijven van de experimenteële resultaten. Wij zullen ons daarbij echter slechts bezig houden met de berekening van het potentiaalveld en de ionenverdeeling.

Hiertoe beschouwen wij een electrolyt, bestaande uit de ionensoorten 1, 2, 3. . . i. . . s, waarbij de waardigheid van het i^{de} ion z_i , en de gemiddelde straal van alle ionen R is. n_i , het aantal ionen per cc, drukken wij uit in de practische concentratie c_i , d.w.z. het aantal gramionen per cc. n_i is dan gegeven door de betrekking:

$$n_i = c_i \times N \quad (11)$$

waarin N het getal van Avogadro is.

De verdeelingswet van Maxwell—Boltzmann bepaalt in een electrolytoplossing de bolvormige verdeling der ionen om een gekozen centraal ion, waarbij het potentiaalveld om dit ion gegeven is door de vergelijking van Poisson.

De waarschijnlijkheid om op een afstand r van het middelpunt van het centrale ion een ander ion met de lading z_i aan te treffen is gegeven door de betrekking:

$$n_i = n_i \cdot e^{-\frac{z_i e \psi}{k T}} \quad (12)$$

⁴²) P. Debye en E. Hückel. Physik. Z. 24 185, 305 (1923).

⁴³) L. Onsager. Physik. Z. 28, 277 (1927).

⁴⁴) P. Debye en H. Falkenhagen. Physik. Z. 29, 121, 401 (1928).

waarin ψ de gemiddelde potentiaal op afstand r van het centrale ion, n_i het gemiddelde aantal ionen per cc, k de constante van Boltzmann en T de absolute temperatuur voorstelt. Op groote afstand van het centrale ion is de ψ -potentiaal nul en wordt de waarde van de e -macht 1 en dientengevolge n_i gelijk aan n_i .

Wanneer alleen de lading van het centrale ion de ψ -potentiaal bepaalde, dan zou de ionenverdeling rond dit ion bekend zijn. Betrekking (12) voorspelt echter in de omgeving van het centrale ion een surplus aan tegengesteld geladen ionen, welke mede een bijdrage tot het potentiaalveld geven. De potentiaal is dan te vinden met behulp van de vergelijking van Poisson:

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi}{D} \rho \quad (13)$$

waarin D de diëlectriciteitsconstante van het oplosmiddel en ρ de ladingsdichtheid voorstelt. De ladingsdichtheid op een afstand r van het centrale ion vinden wij door het product van waardigheid en ionenconcentratie over alle soorten van ionen te sommeren:

$$\rho = N \sum_i c_i z_i \varepsilon \quad (14)$$

Worden de betrekkingen (14) en (12) in (13) ingevuld, dan resulteert een 2e-graads differentiaalvergelijking:

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi \varepsilon}{D} N \sum_i c_i z_i \cdot e^{-\frac{z_i \cdot \varepsilon \cdot \psi}{kT}} \quad (15)$$

die in ons geval aan de volgende randvoorwaarden moet voldoen:

$$1e. \text{ voor } r = \infty \quad \psi = 0 \quad \psi' = \frac{\delta \psi}{\delta r} = 0;$$

$$2e. \text{ voor } r = R \quad \frac{\delta \psi}{\delta r} = -\frac{z_k \cdot \varepsilon}{DR^2}$$

waarin $z_k \cdot \varepsilon$ de lading van het centrale ion is.

Een streng analytische oplossing is niet door Debye—Hückel gegeven. Door hen wordt de benaderde oplossing berekend voor het geval dat overal of over verreweg het grootste gebied aan de voorwaarde voldaan is, dat:

$$z_i \frac{\varepsilon \psi}{kT} \ll 1 \quad (16)$$

De e -macht is dan in een Taylor-reeks te ontwikkelen. Breekt men

deze na de eerste term af, dan is de e -macht als volgt te vereenvoudigen:

$$e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \psi}{k T}} = 1 - \frac{z_i \cdot e \cdot \psi}{k T}$$

Aldus wordt door hen voor de benaderde oplossing gevonden:

$$\psi = \frac{A \cdot e^{-\kappa r}}{r} \quad (17)$$

waarin κ , die de dimensie van een reciproke lengte heeft, gegeven is door de betrekking:

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi e^2}{D k T} N \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (18)$$

De uitdrukking (17) onderscheidt zich in de teller van die voor de potentiaal om één afzonderlijk ion; tengevolge van de tegenionen neemt de potentiaal dus veel sneller af. Beslissend hiervoor is de waarde van κ , die op haar beurt, volgens (18), bepaald wordt door de concentratie en de waardigheid der omringende ionen. De verdeling van de ionen om een gekozen centraal ion heet de ionenwolk. Ze bestaat uit ionen van gelijk en tegengesteld teeken, zoodanig echter dat de totale lading van de wolk even groot, maar tegengesteld van teeken is aan die van het centrale ion.

De elektrische werking van deze ruimtelijke ladingswolk is te beschrijven alsof de totale lading hiervan zich op een bolschaal met straal $1/\kappa$ bevond. De straal van deze bolschaal wordt kleiner naarmate de concentratie en de waardigheid der tegenionen in grootte toenemen. De ladingswolk vertoont bol-symmetrie zoo lang ze niet aan de invloed van uitwendige krachten onderworpen is. Is er echter, b.v. tijdens het meten van het geleidingsvermogen, een elektrisch veld aangelegd, dan wordt de ionen-atmosfeer wél vervormd, welke vervorming op het bewegende centrale ion een remmende werking uitoefent. Het centrale ion beweegt zich namelijk in een richting, tegenovergesteld aan die van de ionen der omringende ionenwolk. Door de warmtebeweging wordt dan de ionenwolk achter het centrale ion afgebroken en, tengevolge van de Coulombsche krachten, vóór het centrale ion opnieuw opgebouwd. Daar er voor dit afbreken en opbouwen een eindige tijd (de relaxatietijd) noodig is, zal het zwaartepunt van de ionenwolk iets bij de beweging van het centrale ion achterblijven. Hierdoor bevindt het centrale ion zich in een elektrisch veld dat kleiner is dan het aangelegde (relaxatieremming).

Daar de tegengesteld geladen ionenwolk zich in een richting beweegt, tegenovergesteld aan die van het centrale ion, terwijl het oplosmiddel daarbij gedeeltelijk wordt meegenomen, zal het centrale ion zich in een tegenstroom bewegen en in zijn normale beweeglijkheid geremd worden (electrophoretische remming).

Beide remmingen nemen toe met afnemende dikte der ionenwolk, dus met toenemende κ of wel evenredig met het product van de waardigheid en de wortel uit de concentratie der ionen. Voor 1-1-, 1-2- en 2-1-waardige electrolyten was dit experimenteel reeds door Kohlrausch ⁴⁵⁾ gevonden. Door hem werd bij kleine concentraties, voor de afname van het aequivalent-geleidingsvermogen (λ), ten opzichte van deze waarde bij oneindige verdunning (λ_∞), een evenredigheid met de wortel van de ionenconcentratie (c) geconstateerd:

$$\lambda = \lambda_\infty - k\sqrt{c} \quad (19)$$

De grootte van deze remmingen is niet meer met de Debye-Hückel benadering te berekenen indien de potentiaal in de omgeving van het centrale ion zeer groot is, daar dan over een groot gebied de voorwaarde (16) niet meer vervuld is.

Om in oplossingen van zeer kleine ionen of kolloïde deeltjes de effecten te kunnen beschrijven, zal men een meer exacte oplossing van de differentiaalvergelijking (15) moeten zoeken. Door Gronwall ⁴⁶⁾ en zijn medewerkers werden daartoe de hoogere benaderingen in de berekening mee opgenomen voor kleine waarden van het product κR .

Op groote afstand van het centrale ion is de potentiaal echter weer zoo laag, dat ze aan de voorwaarde van de eerste benadering voldoet. Van deze omstandigheid maakt Müller ⁴⁷⁾ een dankbaar gebruik om, met behulp van zijn grafische stapsgewijze integratie, tot een strengere oplossing van de differentiaalvergelijking te komen. Hij maakt daarbij gebruik van het principe, dat indien van een 2e-graads differentiaalvergelijking in een punt r_0 , de functiewaarde ψ en zijn afgeleide ψ' bekend zijn, de tweede afgeleide ψ'' in dat punt te berekenen is. Met behulp van deze gegevens is dan opnieuw de functiewaarde en de afgeleide in een naburig punt $r_0 + \Delta r$ met een willekeurige nauwkeurigheid te berekenen, indien Δr niet te groot genomen wordt. Door herhaling van deze bewerking, met nu als uitgangspunt $r_0 + \Delta r$, verkrijgt

⁴⁵⁾ F. Kohlrausch en M. E. Maltby, *Wiss. Abh. Techn. Reichsanstalt.* 3, 155 (1900).

⁴⁶⁾ T. H. Gronwall, V. La Mer en L. Greiff, *J. Phys. Chem.* 35, 2245 (1931).

T. H. Gronwall, V. La Mer en K. Sandved, *Physik. Z.* 29, 358 (1928).

⁴⁷⁾ H. Müller, *Kolloidchem. Beih.* 26, 274 (1928).

men de waarden voor een volgend naburig punt, waardoor het achter-eenvolgens mogelijk is de integratiekrommen van de vergelijking stapsgewijs te construeeren.

Als uitgangspunt neemt Müller een punt dat op dusdanige afstand van het deeltje is gelegen, dat de Debye-Hückel oplossing daar nog een goede benadering is.

Deze oplossing:

$$\psi = \frac{A \cdot e^{-\kappa r}}{r} \quad (17)$$

voldoet aan de 1e randvoorwaarde, waarbij de factor A bepaald wordt door de 2e randvoorwaarde.

Voor groote r , dus kleine ψ , is de A nog te berekenen, terwijl deze waarde dicht bij het kleine centrale ion of kolloïde deeltje, dus bij hooge ψ -waarden, onbekend is. Daarom construeert hij volgens vorenstaand proces integratiekrommen ψ en ψ' voor variëerende waarden van A , en kiest uit deze schaar van ψ' krommen degene, die aan de 2e randvoorwaarde voldoet:

$$\psi' = \frac{z_k \varepsilon}{D \cdot R^2}$$

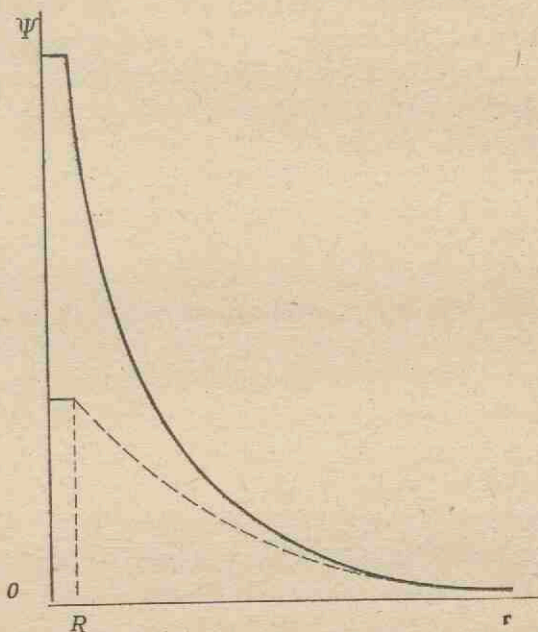
Dit zal door interpolatie steeds mogelijk zijn. Aldus is de A -waarde en daardoor de kromme, die het potentiaalverloop als functie van r aangeeft, gevonden. In fig. 14 is deze kromme weergegeven door de getrokken lijn. Wij zien hieruit, dat op groote afstand van het deeltje de kromme identiek is met die, welke berekend wordt met behulp van de Debye-Hückel benadering (stippellijn).

In het gebied van kleine r wijken de krommen sterk van elkaar af. Volgens de berekening van Müller heerscht het grootste potentiaalverschil vlak bij de wand, hetgeen er op wijst dat zich daar een dichte laag van tegengesteld geladen ionen bevindt.

Dit is in overeenstemming met de voorstelling van Bjerrum⁴⁸⁾, die voor het geval van zeer kleine ionen opmerkt, dat een gedeelte van de omringende, tegengesteld geladen ionen zich zoo dicht bij het centrale ion zal bevinden, dat er zelfs van associatie gesproken kan worden. Bij de op deze korte afstand heerschende hooge potentiaal is de Coulombsche aantrekking van die ionen vele malen grooter dan de kinetische energie, waardoor door hen een meer blijvende positie wordt ingenomen.

⁴⁸⁾ N. Bjerrum. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 5, 125 (1926).

Voor de kolloide oplossingen komt Stern ⁶⁾ tot eenzelfde voorstelling. Hij berekent de ladingsverdeling om een kolloid deeltje op grond van de onderstelling dat de kortste afstand, waarop de tegengestelde ladingen elkaar kunnen naderen, bepaald is door de straal van de tegenionen. Anderzijds wijst hij er op, dat bij deze berekening met het optreden van specifieke chemisch-fysische adsorptiekrachten tusschen de tegenionen en het deeltje, rekening gehouden moet worden. Volgens dit beeld



Figuur 14.

Potentiaal als functie van r :

a. volgens Müller (getrokken lijn);

b. volgens Debye-Hückel (gestippelde lijn).

zullen we dus een groote remming van het centrale ion of het kolloide deeltje door de omringende ionenwolk moeten verwachten. Deze gedachte wordt niet door Mc. Bain ⁴⁹⁾ onderschreven, die opmerkt, dat de ladingen op een kolloid deeltje ongeveer even ver van elkaar verwijderd zijn als de gelijkgeladen ionen in een normale zoutoplossing,

⁴⁹⁾ J. W. Mc. Bain e.a. J. Am. Chem. 57, 1905 (1935); J. Phys. Chem. 40, 493 (1936).

op welke gronden de invloed van de ionenwolk in beide gevallen op eenzelfde waarde geschat kan worden.

Naar aanleiding hiervan wijst Hartley ⁶⁰⁾ er zeer terecht op, dat een ion op een kolloïd deeltje zich van een vrij ion hierin onderscheidt, dat het zich in het potentiaalveld van dit geladen kolloïde deeltje bevindt. De potentiaal in de omgeving van dit ion is dus veel hooger dan die om een afzonderlijk vrij ion.

Om dit te illustreeren willen wij van deze twee soorten van ionen de potentiaal op de wand berekenen.

Door middel van de ultramicroscopische telling werd voor de straal van het AgJ deeltje 240 Å gevonden, terwijl volgens de titratie de lading 2400 elementair-ladingen bleek te bedragen. Als straal voor het J-ion nemen we 2 Å.

In een oneindig verdunde oplossing kunnen wij de potentiaal rond een geladen bol bij benadering berekenen door middel van de trekking:

$$\psi = \frac{z_k \cdot e}{D \cdot r}$$

waarin z_k de lading van het centrale ion is.

Voor de potentiaal aan de wand van het J-ion vinden wij dan:

$$\frac{4.8 \times 10^{-10}}{3 \times 10^9} \times \frac{1}{80} \times \frac{1}{2 \times 10^{-8} \cdot 10^{-12}} = 100 \text{ m Volt.}$$

Voor die aan het kolloïde deeltje berekenen wij op overeenkomstige wijze 500 mV., zoodat de potentiaal aan de wand van een op een kolloïd deeltje geadsorbeerd J-ion 600 mV. bedraagt.

Passen wij in een 1-1-waardige electrolytoplossing de berekening van Debye-Hückel op een enkel kolloïd deeltje toe, dan zullen wij te kleine effecten van de ionenwolk berekenen, aangezien de potentiaal over een groot gebied te hoog is voor deze benadering. Levine ⁶¹⁾, die hetzelfde probleem nader onderzocht, komt echter tot de conclusie, dat de berekening van Debye-Hückel toch tot een goed resultaat voert, omdat door hen niet met andere, in solen merkbare, krachten rekening gehouden is. Het verwaarloozen hiervan compenseert de fout, die ont-

⁶⁰⁾ S. Hartley. Kolloid-Z. 88, 22 (1939).

⁶¹⁾ S. Levine. Proc. Roy. Soc. London (A.) 170, 145, 165 (1939).

staat bij de toepassing van hun berekening voor hooge potentialen.

In het voorgaande is de veronderstelling gemaakt dat het kolloïde deeltje zich geheel alleen in een electrolyt-oplossing zou bevinden. In werkelijkheid hebben we echter met een sol te doen, zoodat bij de beschouwing van de ionenverdeeling om het deeltje, nu rekening gehouden moet worden met het feit, dat omringende „ionen” van gelijk ladingsteeken andere kolloïde deeltjes kunnen zijn.

In de Debye-Hückel theorie wordt daarmee rekening gehouden in betrekking (18), waar κ^2 evenredig blijkt te zijn met $\sum_i \bar{c}_i \cdot z_i^2$. Ofschoon in een sol de concentratie aan soldeeltjes (opgevat als polyvalent ion) een factor $1/z_k$ kleiner is dan in een overeenkomstige 1-1-waardige electrolytconcentratie, zorgt anderzijds het kwadraat van de waardigheid er voor, dat κ een grootere waarde krijgt, d.w.z. dat de dikte van de dubbellaag om het deeltje in het sol kleiner is.

Onder inachtneming van deze invloed zijn door Hartley⁶²⁾ eenige berekeningen uitgevoerd omtrent de ladingsverdeeling om een kolloïd deeltje, met behulp van de grafische integratiemethode van Müller. Het resultaat hiervan was, dat nu de effecten van de ionenwolk te groot berekend werden, met als gevolg dat een uitwisseling van éénwaardige, met het deeltje gelijk geladen ionen, tegen meerwaardige, in werkelijkheid een veel geringere toename van de effecten van de ionenwolk tengevolge heeft, dan zich uit de theorie laat berekenen. Ter verklaring hiervan merkt Hartley op, dat, indien z en z' de waardigheden van de ionen met respectievelijk tegengesteld en gelijk teeken voorstellen, de ladingsdichtheid evenredig is met $e^{z\psi} - e^{-z'\psi}$. In het gebied, waar ψ zeer groot is, blijkt dan de invloed van z' zeer gering te zijn en die van z zeer groot. Slechts daar, waar ψ klein is, is de invloed van z en z' van dezelfde orde. Aldus valt te constateeren, dat dit gezichtspunt in overeenstemming is met het bekende feit, dat de kolloïde deeltjes uiterst gevoelig zijn voor ionen met tegensteld ladingsteeken en betrekkelijk ongevoelig voor die van hetzelfde teeken.

2. Electrophorese.

De theorie van de electrophorese is door Overbeek¹⁸⁾ uitvoerig behandeld en verder ontwikkeld, waardoor veel van het volgende aan zijn dissertatie ontleend is. In het eerste hoofdstuk vermeldden wij, dat voor

⁶²⁾ G. S. Hartley. Trans. Farad. Soc. 31, 31 (1935).

de electrophoresesnelheid van een kolloid deeltje, op grond van de dubbellaagtheorie, de volgende betrekking gevonden werd:

$$u = \frac{D \cdot \zeta}{4 \pi \eta} \quad (5)$$

Nu zijn er direct twee in het oog loopende verschijnselen te constateeren, die doen vermoeden, dat deze formule niet geheel juist kan zijn.

1e. Het feit dat de electrophoresesnelheid, en dus daarmee ook de ζ -potentiaal, als functie van de hoeveelheid 1-1-waardig indifferent electrolyt een maximum vertoont, terwijl de dubbellaagtheorie in dit geval een continue afnemng van ζ voorspelt.

2e. Het reeds door v. Hévesy¹¹⁾ geconstateerde verschijnsel, dat de maximum electrophoresesnelheid van de meest uiteenloopende kolloide deeltjes $5 - 6 \times 10^{-4}$ cm²/V/sec. bedraagt, hetwelk zou inhouden, dat de elektrokinetische potentiaal geen hogere waarde dan ongeveer 70 mV. zou kunnen bedragen. Dit is niet in overeenstemming met de veel hogere, bij stroomingspotentialen⁵⁸⁾ gevonden ζ -waarden.

Uitgaande van het principe van de electrolyttheorie werd door Debye en Hückel⁵⁴⁾ een electrophorese-formule afgeleid, waarbij geconstateerd werd dat de factor „4” in de noemer van formule (5) door de vorm van het deeltje bepaald wordt. Voor een bolvormig deeltje zou dan gelden:

$$u = \frac{D \cdot \zeta}{6 \pi \eta} \quad (20)$$

Henry⁵⁵⁾ verbeterde deze berekening door de nadruk te leggen op de vervorming van het aangelegde elektrische veld in de omgeving van het kolloide deeltje welke plaats vindt indien de verhouding (μ) van het geleidingsvermogen van het deeltje tot die van de vloeistof niet de eenheid bedraagt. Zijn electrophorese-formule vertoont een afhankelijkheid van κR en van μ en wordt voor een bolvormig deeltje:

$$u = \frac{D \cdot \zeta}{6 \pi \eta} f(\kappa R, \mu) \quad (21)$$

⁵⁸⁾ A. J. Rutgers, E. Verlende en M. Moorkens, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 41, 763 (1938).

⁵⁴⁾ P. Debye en E. Hückel, Physik. Z. 25, 49 (1924). E. Hückel Physik. Z. 25, 204 (1924).

⁵⁵⁾ D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. London 133, (A) 106 (1931).

In het geval, dat de dikte van de dubbellaag klein is vergeleken met de straal van het deeltje, en κR dus groot, gaat voor een niet-geleidend deeltje ($\mu = 0$) de formule over in die van Helmholtz-Smoluchowski.

Is $\mu = 1$, dan vinden we, onafhankelijk van de waarde voor κR , de formule van Debye-Hückel. Dit is eveneens het geval als de dubbellaag groot en ijl is (κR zeer klein), waarbij de waarde van μ er dan niet meer toe doet.

Bij het berekenen van de electrophoresesnelheid is bij alle drie afleidingen rekening gehouden met de electrophoretische remming. De formules zijn echter niet volledig, zoolang de relaxatie nog verwaarloosd is. Door verschillende onderzoekers is getracht dit effect bij kolloïden te berekenen, in het bijzonder voor extreme gevallen: κR klein⁵⁶⁾ of groot^{57, 58, 59)}. Daar echter in verreweg de meeste gevallen voor kolloïde oplossingen het product κR tusschen deze twee uitersten in is gelegen, was het van groot belang het relaxatie-effect ook voor willekeurige waarden van κR te kunnen berekenen. Dit is door Overbeek in zijn dissertatie gedaan.

De electrophoreseformule van Overbeek kan schematisch geschreven worden als:

$$u = f(\kappa R, \zeta) = \frac{D \zeta}{6 n \eta} [f(\kappa R) + R(v) + R(s)] \quad (22)$$

waarin $f(\kappa R)$ identiek is met de $f(\kappa R, \mu)$ van Henry en de invloed van de electrophoretische remming beschrijft, terwijl $R(v)$ en $R(s)$, die functies zijn van $\frac{\varepsilon \psi}{k T}$ en $\left(\frac{\varepsilon \psi}{k T}\right)^2$, de invloed van de relaxatie weergeven.

Voor groote waarden van κR gaat de formule verrassenderwijze over in die van Helmholtz-Smoluchowski terwijl ze voor kleine waarden van κR overgaat in de betrekkingen, die door Debye-Hückel-Onsager⁶⁰⁾ voor de loopsnelheid van de ionen afgeleid zijn. Het relaxatie-effect blijkt het geringste te zijn bij kleine of groote waarden van κR . In het tusschenliggende gebied, dat voor de kolloidchemie het meest belangrijk is, is het relaxatie-effect groot, terwijl het met toenemende ζ potentiaal snel grooter wordt, zooals tabel V ons laat zien.

⁵⁶⁾ S. Komagata. Researches of the electrotechnical Laboratory No. 387 (1935).

⁵⁷⁾ M. Mooney. J. Phys. Chem. **35**, 331 (1931).

⁵⁸⁾ J. J. Bikerman. Z. Physik. Chem. A. **171**, 209 (1934).

⁵⁹⁾ J. J. Hermans. Phil. Mag. (7), **26**, 650 (1938).

⁶⁰⁾ L. Onsager. Physik. Z. **28**, 277 (1927).

Hierin zijn voor een negatief kolloid deeltje in een 1-1-, 2-1-electrolyt (beweeglijkheden van alle ionen 70 gesteld), de factoren $f(\kappa R)$, $R(v)$ en $R(s)$ der electrophoreseformule berekend voor verschillende waarden van κR en ζ .

$R(v)$ en $R(s)$ zijn beide negatieve correcties, die respectievelijk de invloed van het veld en van de vloeistof-tegenstroom op de ionenverdeling rondom het kolloide deeltje weergeven. In de formule voor de onsymmetrische electrolyten is bij de berekening van de relaxatie een tweede benadering verwaarloosd, hetgeen voor kleine κR wel, maar overigens niet geoorloofd is, aangezien deze verwaarloosde correctie bij $\kappa R = 1$ even groot kan worden als de $R(s)$. De berekening is dus voor onsymmetrische electrolyten minder correct dan voor de symmetrische. Wanneer we ons dan verder herinneren, dat de formules slechts exact

zijn, indien $\frac{\varepsilon \zeta}{k T} \ll 1$ of wel $\zeta \ll 25$ mV, dan moeten we aan de waarden voor hooge ζ noodgedwongen een kwalitatief karakter toekennen. Dit laatste zal misschien nog wel wat meevallen, aangezien hier analoog aan de berekening bij electrolyten (zie blz. 57, Levine) de effecten van de ionenwolk te klein berekend worden. Het blijkt namelijk, dat wanneer we bij kolloiden de formules zonder meer ook bij hooge ζ -potentialen toepassen, de resultaten goed met het experiment overeenkomen.

TABEL V.

1-1-waardig electrolyt.

	$\kappa R = 0,1$					$\kappa R = 1$				
<i>m</i> Volt	50	75	100	125	150	50	75	100	125	150
$f(\kappa R)$	1,001	1,001	1,001	1,001	1,001	1,027	1,027	1,027	1,027	1,027
$R(v)$	0,004	0,009	0,016	0,025	0,036	0,047	0,104	0,186	0,290	0,418
$R(s)$	0,008	0,018	0,032	0,050	0,072	0,028	0,064	0,113	0,178	0,256
$f(\kappa R, \zeta)$	0,99	0,97	0,95	0,93	0,89	0,95	0,86	0,73	0,56	0,35

2-1-waardig electrolyt.

	$\kappa R = 0,1$					$\kappa R = 1$				
<i>m</i> Volt	50	75	100	125	150	50	75	100	125	150
$f(\kappa R)$	1,001	1,001	1,001	1,001	1,001	1,027	1,027	1,027	1,027	1,027
$R(v)$	0,025	0,038	0,050	0,063	0,075	0,082	0,123	0,164	0,205	0,246
$R(s)$	0,013	0,030	0,053	0,083	0,119	0,048	0,107	0,190	0,298	0,428
$f(\kappa R, \zeta)$	0,96	0,93	0,90	0,85	0,81	0,99	0,80	0,67	0,52	0,35

Zoo volgt uit de berekeningen dat het relaxatie-effect dusdanig met ζ toeneemt, dat aan het toenemen van de electrophoresesnelheid met de ζ een grens gesteld wordt. Een maximum van $5 - 6 \times 10^{-4}$ cm²/V/sec. wordt dan berekend, in overeenstemming met het experimenteel gevondene. Dit wordt verder fraai geïllustreerd aan een door Troelstra⁶¹⁾ onderzocht AgJ sol, waarbij de electrophoresesnelheid met toenemende deeltjes-potentiaal (afnemende P_1) door een maximum gaat. Zoowel de maximum snelheid als de potentiaal zijn daarbij in overeenstemming met de door Overbeek uit de gegevens van het sol (straal en electrolytconcentratie) berekende waarden.

Ook de invloed van de aan solen toegevoegd electrolyt wordt door zijn berekeningen goed, soms kwantitatief, weergegeven.

3. De grootte der remmingen.

Zoals uit de behandeling van het geleidingsvermogen gebleken is zullen de tegenionen niet over hun volle beweeglijkheid beschikken tengevolge van de electrophoretische- en de relaxatie-remming.

Daar de remmingskracht die de tegenionen tengevolge van de relaxatie ondervinden in totaal even groot moet zijn (actie = reactie) als die welke het deeltje door de dubbellaag-ionen ondervindt, zal de bijdrage tot het geleidingsvermogen van de ionen hierdoor in dezelfde mate verminderd zijn als de electrophoresesnelheid van het deeltje door de relaxatie. Het geleidingsvermogen wordt hierdoor tot op $\frac{f(\kappa R, \zeta)}{f(\kappa R)}$ van de waarde gebracht, die de ionen zouden hebben tengevolge van de electrophoretische remming alleen.

Uit de tabel V zien we, dat de relaxatie-remming in groote mate van κR afhangt, en voor $\kappa R = 0,1$ enkele procenten, voor $\kappa R = 1$ en bij niet te lage potentiaal, tientallen procenten bedraagt.

Door Overbeek wordt na enkele vereenvoudigingen berekend, dat de electrophoretische remming gelijk is aan:

$$n z \varepsilon u \frac{\kappa R}{2(1 + \kappa R)} \quad (23)$$

waarin n het aantal soldeeltjes per cc, en $z \varepsilon$ de lading van de soldeeltjes voorstelt. Wanneer alle tegenionen over hun volle snelheid v

⁶¹⁾ S. A. Troelstra. Diss. Utrecht. 1941, blz. 101 en 104.

zouden beschikken, zou hun bijdrage tot het geleidingsvermogen $n z \varepsilon v$ zijn. Nu wordt ze gegeven door:

$$n z \varepsilon \left(v \frac{f(\kappa R, \zeta)}{f(\kappa R)} - u \frac{\kappa R}{2(1 + \kappa R)} \right) \quad (24)$$

Hierin is $n z \varepsilon$ het aantal ladingen per cc.

Als v groot is t.o.v. u , zooals bij het zure AgJ sol, dan zal het relaxatie-effect de hoofdrol spelen, terwijl bij neutrale solen beide termen belangrijk zullen zijn.

In hoofdstuk VI zal hierop nader ingegaan worden.

HOOFDSTUK V.

EXPERIMENTEELE RESULTATEN.

1. Geleidingsvermogen.

De gebruikte AgJ solen bevatten behalve de AgJ deeltjes en hun tegenionen nog een geringe hoeveelheid vrij jodide (bij de verschillende solen in de vorm van HJ, NaJ of BaJ₂), en tevens een weinig electrolyt uit het geleidingsvermogenwater dat voor het verdunnen gebruikt is.

Het aantal aequivalenten J-ionen in het sol dat wij titreerden (c_k) was dus voor een gedeelte afkomstig van de micellen waar het aan geadsorbeerd zat (c_m), terwijl de rest als vrije J-ionen aanwezig was.

In ons onderzoek bepaalden wij de concentratie aan vrije J-ionen (c_a) uit de activiteitsmetingen, waarbij wij de activiteitscoëfficiënt gelijk aan 1 stelden. Het aantal aequivalenten J-ionen dat door de AgJ deeltjes geadsorbeerd is berekenden wij uit de betrekking:

$$c_k = c_m + c_a. \quad (25)$$

Het gelijkstellen van de activiteit aan de concentratie der vrije J-ionen is voor zeer verdunde solen volkomen verantwoord; ook voor hogere solconcentraties, waar de activiteitscoëfficiënt der vrije J-ionen zeker kleiner is dan de eenheid, is het nog wel geoorloofd, daar in dit gebied de concentratie aan vrije J-ionen zeer klein is vergeleken bij de totaal aanwezige J-ionen.

Het specifiek geleidingsvermogen van de AgJ deeltjes en hun tegenionen (κ_m) vinden wij uit het specifiek geleidingsvermogen dat wij meten (κ_s), door hiervan af te trekken de waarden voor het speciek geleidingsvermogen van het geleidingsvermogenwater dat wij voor het verdunnen gebruikten (κ_w) en van het aanwezige vrije jodide (κ_a), of wel:

$$\kappa_m = \kappa_s - (\kappa_a + \kappa_w) \quad (26)$$

Analoog met de J-ionenconcentratie in betrekking (25) stelt het spe-

cifiek geleidingsvermogen van de eigenlijke kolloide oplossing (micellen en tegenionen met vrij jodide) zich samen uit de som van κ_m en κ_a .

De waarde van κ_a kunnen wij bij benadering berekenen door aan de ionen van het aanwezige vrije jodide de vrije beweeglijkheid toe te kennen. Wij hebben immers bij de conductometrische titraties gezien, dat de overmaat toegevoegd electrolyt (loog) minder sterk geremd wordt dan de tegenionen, terwijl bovendien de fout, welke wij bij deze benadering maken, gedeeltelijk gecompenseerd wordt door de fout in de bepaling van c_a .

Het is dus duidelijk dat men twee soorten van aequivalent-geleidingsvermogen kan onderscheiden, n.l. λ_m en λ_k .

TABEL VI.

Sol	c_{A_0}	$\sqrt[3]{c_{A_0}}$	P_j	c_a	c_k	c_m	κ_s	κ_w	κ_k	κ_a	κ_m	λ_k	$f(\lambda_k)$	λ_m
I_0	454	7.69	5.74	1.8	1.096	1.094	63.06	—	63.06	0.76	62.30	57 ⁵	0.13 ⁵	57 ⁶
I_3	151	5.33	5.18	6.6	0.354	0.348	26.48	0.30	25.92	2.82	23.10	73 ²	0.17 ²	66 ⁴
I_{10}	49 ⁶	3.67	5.06	8.7	0.113	0.104	14.27	0.30	13.69	3.69	10.00	121	0.28 ⁴	96 ²
I_{30}	16 ⁵	2.54	5.14	7.2	0.035	0.028	7.92	0.30	7.00	3.07	3.93	200	0.47 ⁹	143
I_{60}	6 ⁰³	1.82	5.50	3.3	0.012 ⁵	0.009 ³	4.15	0.42	3.59	1.41	2.18	284	0.66 ⁵	234
II_0	304	6.72	4.95	10.1	0.837	0.827	14.77	—	14.77	1.27	13.50	17 ⁷	0.13 ⁹	16 ³
II_3	94 ²	4.55	4.70	20.0	0.260	0.240	7.31	0.42	6.89	2.54	4.35	26 ⁵	0.20 ⁹	18 ¹
II_{10}	36 ²	3.30	4.76	17.4	0.098	0.080 ⁵	4.57	0.42	4.15	2.21	1.94	42 ³	0.33 ³	24 ¹
II_{30}	10 ⁴	2.18	5.01	9.8	0.028 ¹	0.018 ³	2.74	0.42	2.32	1.25	1.07	82 ⁶	0.65 ⁹	58 ⁵
II_{60}	6 ¹⁵	1.83	5.02	9.5	0.016 ⁵	0.007 ⁰	1.73	0.42	1.31	1.20	0.11	79 ⁴	0.62 ⁵	—
III_0	722	8.97	6.31	0.5	1.657	1.657	12.18	—	12.18	0.06	12.12	7 ⁴	0.05 ³	7 ³
III_3	228	6.10	6.00	1.0	0.526	0.525	3.91	0.18	3.73	0.14	3.59	7 ¹	0.05 ⁰	6 ⁸
III_{10}	82 ⁵	4.35	5.85	1.4	0.195	0.194	1.89	0.18	1.71	0.20	1.51	8 ⁸	0.06 ²	7 ⁸
III_{30}	30 ⁴	3.12	5.71	2.0	0.073	0.071	1.63	0.18	1.45	0.28	1.17	19 ⁹	0.14 ⁹	16 ⁵
III_{60}	12 ⁴	2.31	5.85	1.4	0.028 ³	0.026 ⁹	1.21	0.18	1.03	0.20	0.83	36 ⁴	0.25 ⁹	30 ⁹
III_{120}	6 ⁷⁸	1.89	—	1.1	0.015 ⁵	0.014 ⁵	1.39	0.22	1.17	0.17	1.00	75 ⁰	0.53 ⁴	69 ⁰
IV_0	400	7.37	5.46	3.5	0.777	0.773	42.20	—	39.01	1.50	37.51	50 ⁶	0.11 ⁸	49 ⁰
IV_3	125	5.00	5.14	7.2	0.243	0.236	20.00	0.49	18.89	3.07	15.82	75 ⁸	0.17 ⁷	65 ¹
IV_{10}	47	3.61	5.14	7.2	0.091 ³	0.084 ¹	11.13	0.43	10.30	3.07	7.23	113	0.26 ⁷	86 ⁰
IV_{30}	11 ⁶	2.27	5.68	2.1	0.016 ⁵	0.014 ⁴	4.43	0.45	3.29	0.89	2.40	199	0.46 ⁶	167

De waarde van λ_m is dan gelijk aan de beweeglijkheid van het kolloide deeltje vermeerderd met de gemiddelde beweeglijkheid van zijn tegenionen, en wordt gevonden uit het quotient van κ_m en c_m , terwijl λ_k op zijn beurt gevonden wordt uit het quotient van κ_k en c_k en gelijk moet zijn aan de som van de gemiddelde beweeglijkheid van de J-ionen (zoowel vrije als geadsorbeerde) en de tegengesteld geladen ionen (voor de verschillende solen: H-, Na- resp. ba-ionen).

Bij het berekenen van de λ -waarden moeten wij in het geval van de zure solen nog rekening houden met een complicatie. Een gedeelte van de aanwezige H-ionen heeft namelijk met het opgeloste silicaat van de glaswand gereageerd en daarmee het weinig gedissocieerde kiezelzuur gevormd, waardoor deze H-ionen geen bijdrage meer tot het geleidingsvermogen geven. Een even groote hoeveelheid Na-ionen heeft daarbij hun plaats ingenomen. Aangezien bij de reactie geen J-ionen verdwijnen vinden wij de concentratie van deze Na-ionen uit het verschil tusschen de getitreerde J-ionen- en de conductometrisch bepaalde H-ionenconcentratie. Uit de conductometrische titratie blijkt dat de Na-ionen in dezelfde verhouding door de kolloide deeltjes geremd worden als de H-ionen (vgl. pag. 30), zoodat nu precies berekend kan worden welk gedeelte van het specifiek geleidingsvermogen op het zuivere zure sol betrekking heeft. In tabel VI zijn voor de zure AgJ solen I en IV in de 10de kolom (voor κ_k) de aldus berekende waarden ingevuld.

De waarden, die wij voor het geleidingsvermogen van de AgJ solen en hun verschillende verdunningen vinden, hebben niet de nauwkeurigheid die bij metingen aan electrolytoplossingen gewoonlijk bereikt wordt. Ondanks zorgvuldig werken gelukte het ons namelijk niet om voor de verschillende vullingen van de geleidingsvermogen-cel met dezelfde sol-verdunning éézelfde weerstand te vinden. Bovendien vertoont de sol-verdunning, die in de draaikolf van Mc. Innes bewaard wordt, een daling van de weerstand met de tijd, hetgeen een gevolg is van het oplossen van de glaswand (zie pag. 28).

In tabel VI vindt men een overzicht van de verkregen resultaten. Sol I en IV zijn zure AgJ solen, sol II en III respectievelijk met natron- en barietloog geneutraliseerde AgJ solen. In de tweede kolom is aangegeven de concentratie van de solverdunningen in m mol AgJ per liter (c_{AgJ}) en in de derde kolom de derde machtswortel van dit bedrag. In kolom 4 en 5 vindt men de P_J waarden en de daaruit berekende concentraties aan vrije J-ionen (c_a) in μ aequivalenten per l. De totale concentraties aan H-ionen (bij de zure solen) of aan J-ionen (bij de neutrale solen), c_k , staan in kolom 6 vermeld, en de concentraties van de tegenionen c_m in kolom 7, beide in μ aequivalenten per cc. De kolommen 8, 9, 10, 11 en 12 geven de verschillende soorten van specifiek geleidingsvermogen in 10^{-6} Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ weer, respectievelijk van het sol, het geleidingsvermogenwater, de eigenlijke kolloide oplossing, het vrije jodide en het micellaire deel van het sol. In kolom 13 en 15 vindt men het aequivalent-geleidingsvermogen, terwijl in kolom 14 de λ_k waarden gedeeld zijn door de som van de beweeglijkheden van het vrije jodide

bij oneindige verdunning $f(\lambda_k)$. In zeer groote verdunning is er namelijk geen noemenswaardige hoeveelheid J-ionen door de AgJ deeltjes ge-adsorbeerd; alle J-ionen zijn dan in de vorm van vrij jodide aanwezig. De grootheid $f(\lambda_k)$ leent zich uitstekend voor een onderlinge vergelijking van de resultaten bij de verschillende solen.

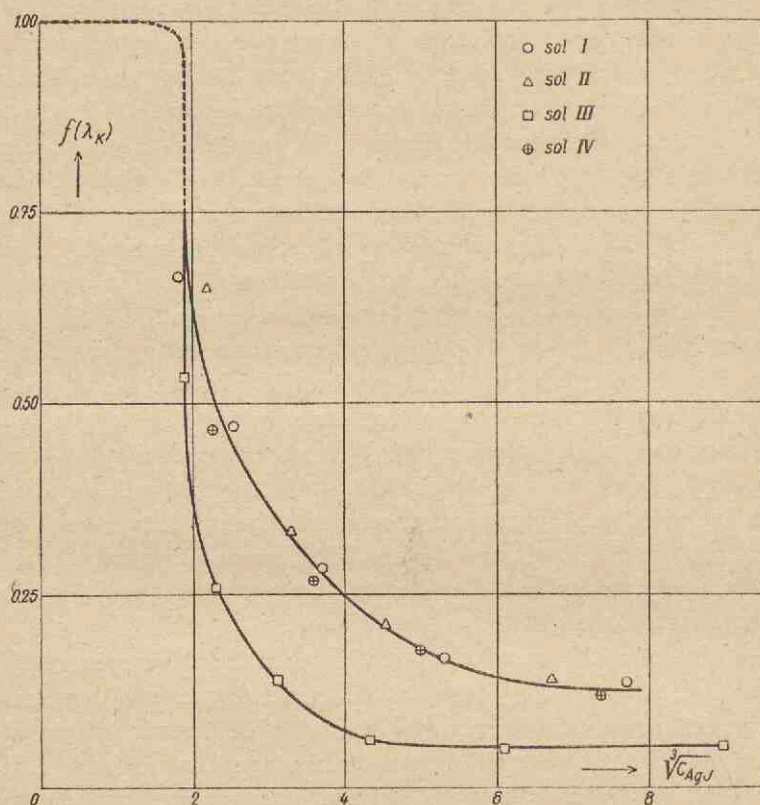


Fig. 15. De waarden van het aequivalent-geleidingsvermogen gedeeld door de som van de vrije beweeglijkheden der ionen van het jodide bij oneindige verdunning, als functie van de derde machtswortel uit de solconcentratie.

In figuur 15 zijn de $f(\lambda_k)$ -waarden van de vier onderzochte solen als functie van de derde machtswortel uit de solconcentratie uitgezet. De derde machtswortel is daarom gekozen omdat dan het gebied van de grootere verdunning, dat hier het meest interessant is, uitgerekt wordt. Het eerste wat ons opvalt is dat de krommen alle dezelfde gedaante vertoonen. De $f(\lambda_k)$ -waarden zijn over een groot concentratiegebied constant om vervolgens beneden een concentratie van 100 m mol AgJ per liter dusdanig sterk toe te nemen, dat reeds bij een concentratie

van 6 m mol de volle beweeglijkheid bereikt is. Bij nog grotere verdunning zijn geen bepalingen van het geleidingsvermogen uitgevoerd, aangezien de metingen dan zeer onbetrouwbaar worden, zooals ook Hamaker en de Miranda⁶³⁾ moesten constateeren. Het aequivalentgeleidingsvermogen zal hier, waar de J-ionenconcentratie kleiner dan 10^{-5} aequivalenten per liter is, wel evenals bij de normale electrolyten, van uit de oneindige verdunning evenredig met de vierkantswortel uit de concentratie afnemen, hetgeen in onze figuur schetsmatig met stippellijnen is aangegeven.

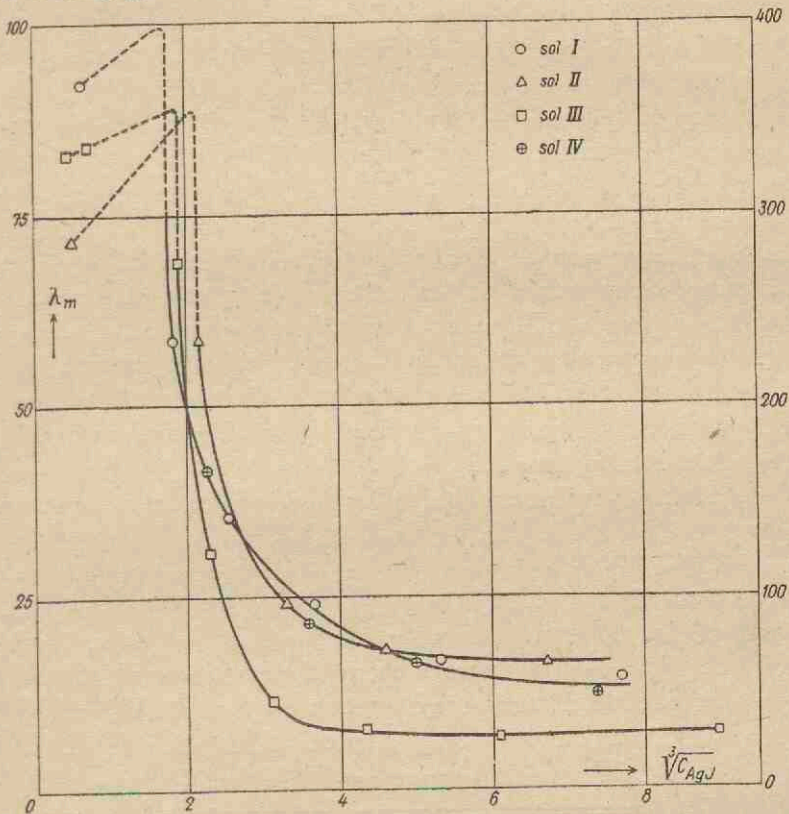


Fig. 16. De som van de beweeglijkheden van het soldeeltje en zijn tegenionen, als functie van de derde machtswortel uit de solconcentratie.

Opmerkelijk is dat voor de zure- en de met natronloog geneutraliseerde AgJ solen (I, II en IV) de krommen over het geheele concentratiegebied samenvallen, terwijl de $f(\lambda_k)$ -waarden van het met barietloog geneutraliseerde AgJ sol steeds kleiner zijn dan van de zure solen. De volle be-

⁶³⁾ J. Hamaker en J. de Miranda. Niet gepubliceerd.

weeglijkheid wordt daarentegen ook hier bij dezelfde verdunning bereikt. Interessant is het verder dat in de zeer groote solconcentraties het aequivalent-geleidingsvermogen weer een weinig toeneemt.

Figuur 16 geeft ons de λ_m -waarden als functie van de derde machts-wortel uit de solconcentratie. De gedaante der kromme is dezelfde als in figuur 15, waarbij wij echter zien dat de som van de beweeglijk-heden van deeltje en tegenionen bij de zure solen niet meer precies dezelfde is als bij de met natronloog geneutraliseerde AgJ solen. Overigens zijn ook hier de λ_m -waarden van sol III over het geheele concentratie-gebied kleiner dan voor de solen I, II en IV.

In groote verdunning zijn de krommen zoo steil dat aangenomen kan worden dat de tegenionen over hun volle beweeglijkheid beschikken bij een solconcentratie van 6—10 m mol AgJ per liter. De λ_m -waarden, die gegeven zijn door de som van deze beweeglijkheid en die van het kolloide deeltje, worden dan voor de solen I, II en III respectievelijk $350 + 50$, $50 + 64$ en $64 + 25$.

Uit de metingen van de electrophoresesnelheid met behulp van de ultra-microscopische methode blijkt echter dat bij zeer groote verdunning ($c_{AgJ} = 0,2$ m mol AgJ/L.) de beweeglijkheid van de AgJ deeltjes in alle 3 soorten van solen ongeveer 20 moet zijn. De λ_m -waarden moeten hier dan respectievelijk 370, 70 en 85 worden. Deze punten zijn in figuur 16 eveneens geteekend, terwijl het denkbeeldige verloop van de functie met een stippellijn is aangegeven.

In hoofdstuk VI zullen de figuren 15 en 16 nader besproken worden.

2. Transportmetingen.

Alvorens tot de transportmetingen aan AgJ solen over te gaan be-paalden wij de transportgetallen in verdund HJ (ongeveer 10^{-3} N.), waarmee de methodiek op betrouwbaarheid getoetst werd. Tabel VII geeft een overzicht van verkregen transportgetallen der H-ionen, zooals deze berekend zijn uit de veranderingen in de kathode- en anodevloeistof.

TABEL VII.

Kathode	0,76	0,75	0,81 ²	0,81 ⁴
Anode	0,81 ⁷	0,81 ⁹	0,82 ²	0,82 ⁹

T_H -waarden in 10^{-3} HJ bij $25,00^\circ$ C.

Uit de ionenbeweeglijkheid bij $25,00^\circ$ C in oneindige verdunning laat zich voor T_H de waarde 0,82⁰ berekenen. Dientengevolge leert tabel VII ons dat de anode als een betrouwbare omkeerbare electrode te be-

beschouwen is, terwijl dit met de kathode niet het geval is. Aan de kathode wordt ondanks onze voorzorgen nog een geringe hoeveelheid H-ionen ontleed. Bij de transportbepalingen in zure AgJ solen zullen de T_H - en de U_H -waarden, welke uit de veranderingen aan de anode berekend zijn, het meest betrouwbaar wezen.

In de tabellen VIII t/m XI zijn resp. voor de solen I, II, III en IV de transportgetallen en de beweeglijkheden vermeld welke uit de transportmetingen berekend zijn, alsmede de gegevens van de solverduunningen die volgens de betrekkingen (9) en (10a) voor deze berekeningen benodigd zijn.

$$T_X = \frac{\Delta XJ}{F} \qquad T_{AgJ} = \frac{\Delta AgJ}{F} \qquad (9)$$

$$U_X = \frac{\Delta XJ}{c_k} \times \frac{\kappa_s}{F} \qquad U_{AgJ} = \frac{\Delta AgJ}{c_m} \times \frac{\kappa_s}{F} \qquad (10a)$$

Hierin wordt het symbool X voor de verschillende solen vervangen door H, Na of ba. ΔHJ wordt in de zure solen bepaald door de verandering in de H-ionenconcentratie, en bovendien in sol IV — zooals trouwens ook in de neutrale solen ΔNaJ of ΔBaJ_2 wordt bepaald — door de verandering in de J-ionenconcentratie (kolom 8). Voor de berekening van T_{AgJ} moeten de veranderingen van het AgJ in kolloid-aequivalenten bekend zijn, waartoe behalve de veranderingen in grammen AgJ (kolom 9) nog het aantal kolloid-aequivalenten per gram AgJ (kolom 7) gegeven is. Dit bedrag vinden wij uit de verhouding van het per cc sol aanwezige aantal aequivalenten tegenion (c_m) tot het aantal grammen AgJ (kolom 5). Het aantal aequivalenten getransporteerde lading in 10^{-6} Faraday en het gemeten specifiek geleidingsvermogen van het sol (κ_s) in 10^{-6} Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ zijn respectievelijk in de kolommen 4 en 3 vermeld. Ter berekening van de beweeglijkheid is de concentratie der H-, Na- of ba-ionen in μ aequivalenten per cc sol (c_k) en die van het AgJ in grammen (c_m) in kolom 6 en 5 gegeven. In elke solverduunning (kolom 1) zijn twee transportmetingen (kolom 2) uitgevoerd, waarvan de veranderingen in de kathode- en anodevloei-stof en de daaruit berekende transportgetallen (kolom 10 en 11) en beweeglijkheden (kolom 12 en 13) respectievelijk in de bovenste en onderste rij vermeld zijn. In de laatste kolom zijn de electrophoresesnelheden in 10^{-4} cm/sec per Volt/cm gegeven zooals deze uit de beweeglijkheden van de AgJ deeltjes berekend worden.

In tabel XII tenslotte vindt men de resultaten van electrophorese-metingen, zooals deze volgens de ultramicroscopische methode aan uiterst verdunde solen verkregen zijn.

TABEL XII.

sol	c_{AgJ}	$\sqrt[3]{c_{AgJ}}$	E. S.	U_{AgJ}
I ₁₉₀₀	0,24	0,62	1,93	18,7
II ₂₅₀₀	0,12	0,50	2,24	21,6
III ₂₂₀₀	0,33	0,69	2,09	19,4
III ₈₈₀₀	0,08	0,43	1,90	18,3

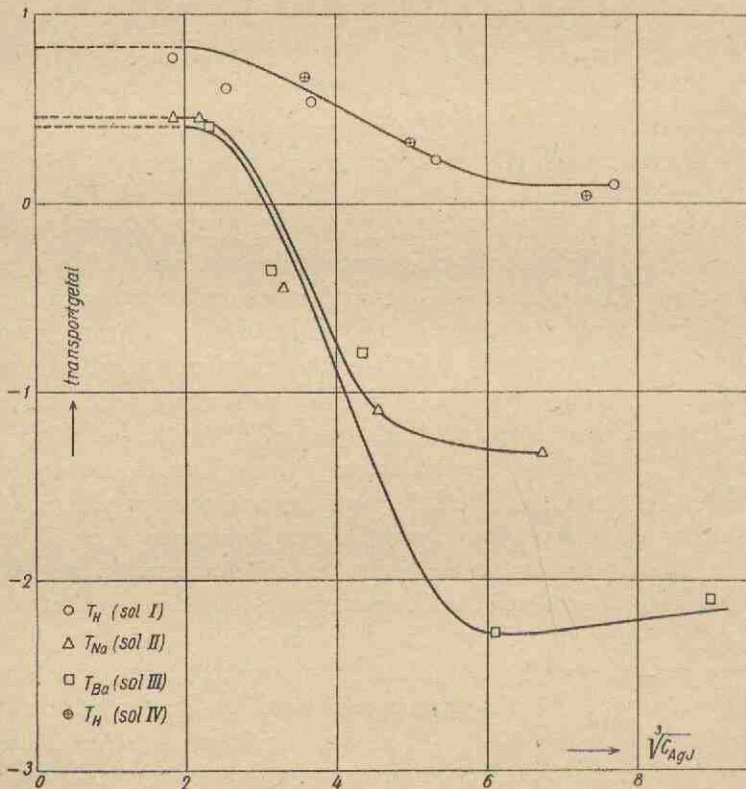


Fig. 17. De transportgetallen van de ionen wier lading tegengesteld is aan die van het soldeeltje, als functie van de derde machtswortel uit de in mmol/l uitgedrukte sol-concentratie.

De figuren 17, 18 en 19 geven achtereenvolgens van de onderzochte vier solen de transportgetallen, de gemiddelde beweeglijkheid der ionen wier lading tegengesteld is aan die van de soldeeltjes, en de electrophorese-

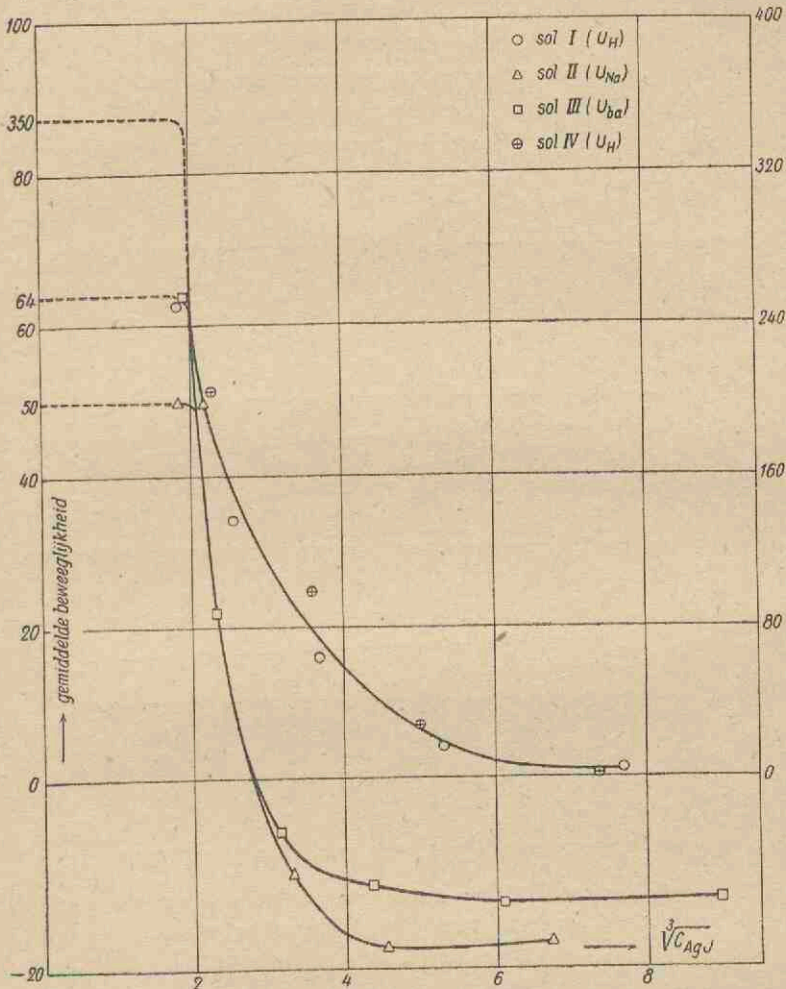


Fig. 18. De gemiddelde beweeglijkheid van de ionen wier lading tegengesteld is aan die van het soldeeltje, als functie van de derde machtswortel uit de in mmol/l uitgedrukte solconcentratie.

snelheid, alle als functie van de derde machtswortel uit de solconcentratie weer. Evenals bij de krommen voor het geleidingsvermogen zien wij ook weer in figuur 18 dat bij groote concentratie (groeter dan 100 m mol) de gemiddelde beweeglijkheid van de ionen met een lading tegen-

gesteld aan die van het deeltje, vrijwel constant is, daarna bij grotere verdunning snel toeneemt om bij een concentratie van 7—8 m mol AgJ/l. reeds de maximale waarde te bereiken. Deze maximale waarde is gelijk aan de vrije beweeglijkheid van het vrije ion (350 voor het H-, 50 voor het Na- en 64 voor het ba-ion). De stijging begint bij het zure sol bij een hogere concentratie dan bij het Ba-sol en hier weer eerder dan bij het met natronloog geneutraliseerde sol. Deze volgorde wordt hierdoor veroorzaakt dat voor de Na-ionen de vrije beweeglijkheid kleiner is dan voor het ba-ion, zoodat een directe verge-

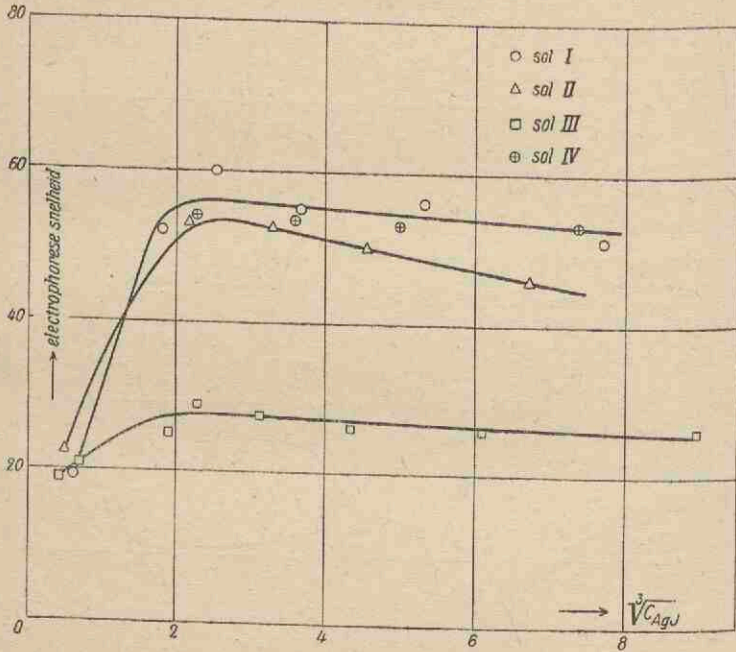


Fig. 19. De electrophoresesnelheid van de soldeeltjes, als functie van de derde machts-wortel uit de in mmol/l uitgedrukte solconcentratie.

lijking niet mogelijk is. Toch vindt bij alle 3 soorten van solen de maximale stijging bij éénzelfde concentratie plaats. De transportgetallen moeten hetzelfde beeld vertoonen, daar de electrophoresesnelheid volgens figuur 19 over het gemeten concentratiegebied constant is of zeer langzaam in waarde toeneemt met de verdunning. Tengevolge van de verontreiniging van het sol met opgelost silicaat is het niet verwonderlijk dat de experimenteel gevonden waarden der transportgetallen onnauwkeurig zijn, terwijl bovendien in het gebied, waar deze getallen klein zijn (zoowel

positief als negatief) de fout in de bepaling van de getransporteerde hoeveelheden een woordje meesprekt. In figuur 19 zijn tevens de electrophoresesnelheden aangegeven die met behulp van de ultramicroscopische methode gevonden zijn.

In het volgende hoofdstuk zullen de verkregen resultaten nader besproken worden.

TABEL VIII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sol verdunn.	Transp. meting no.	Specifiek gel. verm. (κ) $\times 10^6$	Getransp. lading in Paraday $\times 10^6$	g AgJ p. cc sol (c_m)	μ aeq. H ⁺ per cc sol (c_k)	μ koll. aeq. per g AgJ	Δ H-ion in μ aeq.	Δ AgJ in grammen	T_H	T_{AgJ}	U_H	U_{AgJ}	E.S. in μ cm
I_0	6	63,06	11,86	0,1068	1,099	10,28	+ 1,11 - 1,16	- 0,998 + 0,970	0,09 0,10	0,87 0,84	5 ⁴ 5 ⁶	50 48	5,2 5,0
I_0	7	63,06	15,29	0,1068	1,099	10,28	+ 1,14 -	- 1,124 + 1,130	0,09 -	0,87 0,86	4 ⁹ -	50 49	5,2 5,1
I_3	8	26,48	3,813	0,0356	0,0354	10,09	+ 0,82 - 0,94	- 0,2817 + 0,2781	0,22 0,25	0,75 0,74	16 18	55 54	5,7 5,6
I_3	9	26,48	3,854	0,0356	0,0354	10,09	- -	- 0,2745 -	- -	0,72 -	- -	53 -	5,5 -
I_{10}	10	14,24	1,898	0,0117	0,0113	9,49	+ 0,50 - 0,99	- 0,0868 + 0,0835	0,26 0,52	0,43 0,42	- 66	56 54	5,8 5,6
I_{10}	11	14,24	1,898	0,0117	0,0113	9,49	+ 1,2 - 0,93	- 0,0814 + 0,0795	0,54 0,49	0,41 0,40	68 62	52 51	5,4 5,3
I_{30}	12	7,92	0,759	0,0038 ⁷	-	8,53	- -	- 0,0226 + 0,0207	- -	0,25 0,23	- -	61 56	6,3 5,8
I_{30}	13	7,92	0,785	0,0038 ⁷	0,0035	8,53	- - 0,47	- 0,0227 + 0,0210	- 0,60	0,25 0,23	- 136	59 55	6,1 5,7
I_{60}	14	4,15	0,253	0,0014	-	7,71	- -	- 0,0043 + 0,0442	- -	0,13 0,13	- -	50 49	5,2 5,1
I_{60}	15	4,15	0,253	0,0014	0,0012 ⁶	7,71	+ 0,22 - 0,17	- 0,0039 + 0,0058	0,87 0,66	0,12 0,18	283 218	46 68	4,7 7,0

Resultaten van de transportmetingen bij sol I (zuur AgJ sol) en de voor de berekening benodigde gegevens. Van elke meting heeft de bovenste rij getallen in de rechter helft der tabel betrekking op de kathode vloeistof, de onderste rij op de anode vloeistof.

TABEL IX.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sol verdunn.	Transp. meting no.	Specifiek gel. verm. ($\%$) $\times 10^6$	Getransp. lading in Faraday $\times 10^6$	g AgJ p. cc sol (c_m)	μ aeq. J per cc sol (c_k)	μ koll. aeq. per g AgJ	Δ J-ion in μ aeq.	Δ AgJ in grammen	T_{Na}	T_{AgJ}	U_{Na}	U_{AgJ}	E.S. in μ cm
II ₀	16	14,77	6,170	0,0713	0,837	11,60	-	- 1,1720 + 1,3200	-	2,20 2,48	-	39	4,1 4,6
II ₀	17	14,77	4,748	0,0713	0,837	11,60	- 6,81 + 5,41	- 1,0200 + 1,0180	- 1,43 - 1,14	2,49 2,49	- 25 - 20	44 44	4,6 4,6
II ₃	18	7,31	1,520	0,0222	0,254	10,54	- 1,30 + 1,99	- 0,2346 + 0,2327	- 0,86 - 1,31	1,63 1,61	- 25 - 39	51 50	5,3 5,2
II ₃	19	7,31	1,620	0,0222	0,266	11,98	- 1,16 + 2,18	- 0,2299 + 0,2295	- 0,72 - 1,35	1,70 1,70	- 20 - 37	47 47	4,8 4,8
II ₁₀	20	4,57	0,633	0,0084 ⁷	0,096 ⁴	9,33	- 0,29 + 0,32	- 0,0653 + 0,0601	- 0,46 - 0,51	0,96 0,89	- 22 - 24	66 51	5,8 5,3
II ₁₀	21	4,57	0,633	0,0084 ⁷	0,099 ⁵	9,69	+ 0,12 -	- 0,0534 + 0,0612	+ 0,19 -	0,94 0,82	+ 9 -	46 52	4,7 5,4
II ₃₀	22	2,74	0,253	0,0024 ⁴	0,028 ³	7,58	+ 0,23 - 0,16	- 0,0089 + 0,0075	-	0,36 0,31	-	53 44	5,5 4,6
II ₃₀	23	2,74	0,190	0,0024 ⁴	0,027 ⁹	7,38	+ 0,17 - 0,08	- 0,0092 + 0,0107	+ 0,67 -	0,27 0,31	+ 66 -	41 48	4,2 4,9
II ₆₀	24	1,73	0,126	0,0014 ⁴	0,0165	4,86	+ 0,08 - 0,12	- 0,0049 + 0,0043	+ 0,63 + 0,95	0,19 0,17	+ 66 -	47 41	4,8 4,3
II ₆₀	25	1,73	0,128	0,0014 ²	0,0165	4,90	+ 0,07 - 0,18	- 0,0037 + 0,0040	+ 0,55 0,15	0,14 0,15	+ 57 -	35 38	3,7 3,9

Resultaten van de transportmetingen bij sol II (met natriumloog geneutraliseerd AgJ sol) en de voor de berekening benodigde gegevens. Voor iedere meting heeft de bovenste rij getallen in de rechter helft der tabel betrekking op de kathode-, de onderste rij op op de anode vloeistof.

TABEL X.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sol verdunn.	Transp. meting no.	Specifiek gel. verm. (γ_s) $\times 10^6$	Getransp. lading in Faraday $\times 10^6$	g AgJ p. cc sol (c_m)	μ aeq. J per cc sol (c_k)	μ koll. aeq. per g AgJ	ΔJ -ion in μ aeq.	ΔAgJ in grammen	T_{ba}	T_{AgJ}	U_{ba}	U_{AgJ}	E.S. in μ cm
III ₀	26	12,18	5,698	0,1697	1,657	9,76	- 11,86 + 11,97	- 1,9717 + 1,9684	- 2,08 - 2,07	3,39 3,37	- 15 - 15	25 25	2,6 2,6
III ₀	27	12,18	3,797	0,1697	1,657	9,76	- 8,68	- 1,3461	- 2,29	3,46	- 17	25	2,6
III ₉	28	3,91	1,649	0,0532	0,526	9,88	- 3,60 + 3,74	- 0,5590 + 0,5660	- 2,19 - 2,27	3,35 3,39	- 16 - 17	25 25	2,6 2,6
III ₉	29	3,91	1,145	0,0532	0,526	9,88	- 2,74	- 0,3750	- 2,39	3,24	- 18	25	2,6
III ₁₀	30	3,80	0,570	0,0198	0,195	9,85	- 0,38 + 0,52	- 0,0742 + 0,0700	- 0,67 - 0,91	1,28 1,21	- 13 - 18	25 24	2,6 2,5
III ₁₀	31	4,20	0,760	0,0198	0,195	9,85	- 0,10 + 0,49	- 0,0850 + 0,0806	-	1,10 1,04	-	24 23	2,5 2,3
III ₃₀	32	1,63	0,317	0,0074	0,0073	9,52	- 0,10 + 0,13	+ 0,0387 - 0,0303	- 0,32 - 0,41	1,16 0,91	- 7 - 11	27 27	2,8 2,8
III ₃₀	33	2,02	0,317	0,0071 ⁴	0,0073	9,52	-	+ 0,0289	-	0,87	-	26	2,7
III ₆₀	34	1,40	0,135	0,0028 ⁹	0,0028 ³	9,51	+ 0,06 - 0,06	- 0,0071 + 0,0077	+ 0,44 + 0,44	0,50 0,54	+ 22 + 22	26 28	2,6 2,9
III ₆₀	35	1,40	0,124	0,0029 ³	0,0028 ³	9,51	+ 0,05 - 0,07	- 0,0078 + 0,0074	+ 0,40 + 0,56	0,60 0,57	+ 20 + 28	30 29	3,1 3,0
III ₁₂₀	36	1,39	0,063 ³	0,0015 ⁹	0,015 ⁶	9,13	+ 0,02 - 0,08	- 0,0016 + 0,0019	-	0,23 0,27	+ 70 + 70	22 26	2,3 2,7

Resultaten van de transportmetingen bij sol III (met barietloog geneutraliseerd AgJ sol) en de voor de berekening benodigde gegevens. Voor iedere meting heeft de bovenste rij getallen in de rechter helft der tabel betrekking op de kathode-, de onderste rij op de anode vloeistof.

TABEL XI.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Sol verdunn.	Transp. meting no.	Specifiek gel. verm. ($\frac{z}{s}$) $\times 10^6$	Getransp. lading in Faraday $\times 10^6$	g AgJ p. cc sol (c_m)	μ aeq. H ⁺ per cc sol (c_k)	μ koll. aeq. per g AgJ	Δ H-ion in μ aeq.	Δ AgJ in grammen	T_H	T_{AgJ}	U_H	U_{AgJ}	E.S. $\times 10^4$	
IV ₀	38	42,20	5,698	0,0941	0,777	8,21	- 0,67 - 0,21	- 0,647 + 0,652	- + 0,04	0,93 0,94	- + 2 ⁰	51 51	5,3 5,3	
IV ₃	39	20,00	2,260	0,0294	0,227	8,01	- - 0,73	- 0,168 + 0,173	+ + 0,32	0,60 0,61	+ + 28	51 52	5,2 5,4	
IV ₁₀	40	11,13	0,785	0,0110 ³	0,077 ⁴	7,62	+ 0,52 - 0,73	- 0,0406 + 0,0394	+ 0,66 -	0,39 0,38	+ -	99 51	5,4 5,3	
IV ₃₀	41	4,43	0,242	0,0027 ⁵	0,016 ⁵	7,46	+ 0,18 -	- 0,0077 + 0,0779	+ 0,74 -	0,31 0,32	+ -	205 53	5,3 5,3	
Sol verdunn.	Transp. meting no.	Specifiek gel. verm. ($\frac{z}{s}$) $\times 10^6$	Getransp. lading in Faraday $\times 10^6$	g AgJ p. cc sol (c_m)	μ aeq. J ⁻ per cc sol (c_k)	μ koll. aeq. per g AgJ	Δ J-ion in μ aeq.	Δ AgJ in grammen	$T_{pos. ion}$	T_{AgJ}	$U_{pos. ion}$	U_{AgJ}	E.S. $\times 10^4$	
IV ₀	38	42,20	5,698	0,0941	0,966	10,23	+ 0,74 + 0,36	- 0,647 + 0,625	+ 0,13 - 0,06	1,16 1,17	+ -	57 2 ⁸	51 51	5,3 5,3
IV ₃	39	20,00	2,260	0,0294	0,291	9,66	+ 0,43 - 0,55	- 0,168 + 0,173	+ 0,19 + 0,24	0,72 0,74	+ +	13 17	51 52	5,2 5,4
IV ₁₀	40	11,13	0,785	0,0110 ³	0,100	8,42	+ 0,47 - 0,60	- 0,0406 + 0,0394	+ 0,51 + 0,74	0,44 0,42	+ +	67 85	52 51	5,4 5,3
IV ₃₀	41	4,43	0,242	0,0027 ⁵	0,028 ²	9,71	+ 0,11 - 0,14	- 0,0077 + 0,0079	+ 0,45 + 0,58	0,31 0,32	+ +	71 91	51 53	5,3 5,5

Resultaten van de transportmetingen bij sol IV (zuur AgJ sol) en de voor de berekening benodigde gegevens. Voor iedere meting heeft de bovenste rij getallen in de rechter helft der tabel betrekking op de kathode-, de onderste rij op de anode vloeistof.

HOOFDSTUK VI.

BESCHOUWING VAN DE VERKREGEN RESULTATEN.

1. *Theorie van Debye en Hückel.*

De onderlinge beïnvloeding van de verschillende ladingsdragers in de oplossingen komt tot uiting in de kromme welke het aequivalentgeleidingsvermogen als functie van de concentratie weergeeft. In oplossingen van gewone electrolyten daalt deze functie, vanaf de oneindige verdunning tot aan concentraties van 10^{-8} N. toe, langzaam en lineair met de vierkantswortel uit de concentratie.

Het aequivalentgeleidingsvermogen van AgJ solen blijft, blijkens de experimenteele resultaten van hoofdstuk V, vanaf oneindige verdunning vrijwel constant tot aan een concentratie van 7—8 m mol AgJ/l. (concentratie der H-, Na- of Ba-ionen ongeveer 20μ aeq./l.). Het is alsof men hier met een volkomen gedissocieerd jodide te maken heeft.

Bij grooter wordende concentratie is de dan optredende daling van het aequivalentgeleidingsvermogen een zeer scherpe, hetgeen er op wijst dat de deeltjes en de ionen van aan elkaar tegengestelde lading elkaar in veel sterker mate beïnvloeden, dan bij gewone electrolyten. Om dit te begrijpen is het noodzakelijk om zich een model van de soldeeltjes en hun omgeving voor oogen te stellen. In hoofdstuk IV hebben wij daartoe verondersteld dat de kolloïde oplossing te beschouwen zou zijn als een electrolytoplossing waarvan een der ionensoorten groot en polyvalent is. De ionen, welke hieraan tegengesteld geladen zijn, vormen daarbij niet meer een atmosfeer van langzaam afnemende dichtheid maar een dichte laag, vlak op de wand van het soldeeltje, ten gevolge van de rond dit deeltje heerschende hooge potentiaal. Dit beeld vertoont gelijkenis met dat van de Stern- en Gouy-laag uit de theorie der elektrische dubbellaag.

De „ionenwolk” rond het kolloïde deeltje heeft een kleine straal, m.a.w. ze is sterk ontwikkeld. De κR -waarden zullen dus groot en de relaxatie- en de electrophoretische remming dientengevolge belangrijk zijn. In betrekking (22) is door Overbeek, bij de berekening van de

electrophoresesnelheid van soldeeltjes, met beide remmingen rekening gehouden.

Deze formule, die alleen voor lage potentialen een goede benadering levert, is afgeleid in de veronderstelling, dat de tegenionen zich rond het kolloide deeltje diffuus verdeelen. Bij een constante ζ -potentialaal blijkt dan de relaxatie-remming bij zeer groote en zeer kleine waarden van κR het kleinst te zijn, om echter in het tusschenliggende gebied belangrijk te worden. Bovendien blijkt de relaxatie-remming met de potentialaal sterk toe te nemen, zoo sterk, dat de electrophoresesnelheid als functie van ζ een grenswaarde bereikt. Deze functie vindt men in de figuur op pag. 99 van de dissertatie van Overbeek¹⁸). Hieruit ziet men, dat voor $\kappa a (= \kappa R)$ -waarden, die grooter zijn dan 1, de electrophoresesnelheid zijn grenswaarde reeds bij 100 m Volt bereikt en vrijwel constant blijft tot 150 m Volt. Deze krommen vertoonen groote gelijkenis met die in onze figuur 19 op pag. 74, waar de electrophoresesnelheid als functie van de derde machtswortel uit de solconcentratie is uitgezet. De snelheden variëren slechts weinig met de solconcentratie, alleen in uiterste verdunningen nemen ze snel in waarde af.

Gaat men van de geconcentreerde solen over naar kleinere concentraties, dan zal κR afnemen en ook de potentialaal een weinig dalen (J-ionen adsorptie is constant of neemt langzaam met de verdunning af). Naar aanleiding van de theoretische resultaten van Overbeek valt te veronderstellen, dat voor het concentratiegebied, waar de electrophoresesnelheid vrijwel constant is, de potentialaal nog zeer hoog moet zijn, zoodat de grenswaarde van de electrophoresesnelheid nog gemeten wordt.

In het met barietloog geneutraliseerde sol is de snelheid van de deeltjes ongeveer de helft van die in de solen I en II. In tabel V ziet men, dat voor $\kappa R = 1$ en bij lage potentialen (50 en 75 m Volt), de relaxatie sterk toeneemt, indien men van een 1—1-waardig electrolyt-milieu tot een 1—2-waardig overgaat. Dat dit bij hooge potentialen niet meer het geval is komt doordat in de electrophoreseformule van Overbeek voor onsymmetrische electrolyten een tweede benadering (evenredig met ζ^2) verwaarloosd is, hetgeen zich bij hooge potentialen (200 m Volt) wreekt. De relaxatie-remming zal hier dan ongetwijfeld zoo groot worden, dat de lagere electrophoresesnelheid daardoor te verklaren is.

In de uiterste solverdunning, waar de lage electrophoresesnelheden gemeten zijn, zal κR evenals de potentialaal kleiner geworden zijn. Uit de zoo juist geciteerde figuur uit de dissertatie van Overbeek blijkt, dat de electrophoresesnelheid in het gebied der lage potentialen vrijwel lineair met deze afneemt, terwijl de waarde van κR van weinig invloed

is op de relaxatie-remming. De potentiaal op de wand van het deeltje is daardoor de bepalende factor. Ten behoeve van de ultramicroscopische meting van de electrophoresesnelheid moeten de solen zeer verdund worden, en daar deze verdunning met water heeft plaats gevonden zijn daarbij veel J-ionen gedesorbeerd. Hierdoor krijgen de soldeeltjes een kleinere lading en een dienovereenkomstige lagere ζ -potentiaal, waardoor de gemeten lage waarde der electrophoresesnelheid te begrijpen is. Op te merken is echter, dat deze gemeten lage waarden gedeeltelijk een gevolg kunnen zijn van een fout, welke aan de methodiek eigen is. In het ultramicroscop neemt men namelijk alleen de grotere soldeeltjes waar, welke een lading dragen die in verhouding tot die van de amicronen klein is, terwijl bij de transportmetingen de gemiddelde electrophoresesnelheid van groote en kleine soldeeltjes wordt bepaald. Daarom moeten wij aan deze lage waarden van de electrophoresesnelheid bij groote solverdunding geen essentiele betekenis toekennen.

Door deze beschouwingen hebben wij een indruk gekregen van de relaxatie-remming der tegenionen, daar deze gelijk moet zijn aan die van de soldeeltjes (actie = reactie).

In betrekking (24) op pag. 64 vindt men een uitdrukking, die aangeeft in welke mate de tegenionen, ondanks de relaxatie- en de electrophoretische remming, nog een bijdrage leveren tot het geleidingsvermogen. Overbeek toetst deze betrekking aan twee gevallen, namelijk aan één, waarbij de volle snelheid van het tegenion 34×10^{-4} cm per Volt/cm bedraagt (H-ion), en aan één waarbij deze waarde 5×10^{-4} is (Na-ion), terwijl in beide gevallen de electrophoresesnelheid van het deeltje gelijk 5 gesteld wordt. Wanneer nu de verhouding van $f(\kappa R, \zeta)$ tot $f(\kappa R)$ gelijk is aan 0,5 en κR gelijk aan 1, dan wordt voor de gemiddelde snelheid der tegenionen respectievelijk $34 \times 0,5 - 5 \times \frac{1}{4} = 15,75$ en $5 \times 0,5 - 5 \times \frac{1}{4} = 1,25$ gevonden. Dit resultaat laat zien dat de relaxatie-remming bij de snelle ionen de hoofdrol speelt en de electrophoretische remming alleen bij de langzame ionen van betekenis wordt. Experimenteel vinden wij bij het zure sol in een concentratie van ongeveer 150 mmol AgJ/l. voor de gemiddelde snelheid van de H-ionen 0,5 en bij het met natronloog geneutraliseerde sol voor de Na-ionen — $2,2 \times 10^{-4}$ cm per Volt/cm (zie fig. 18).

Wanneer wij nu naar aanleiding van de kromme in fig. 15 en 16 veronderstellen dat de factoren zoowel van relaxatie- als electrophoretische remming in beide soorten van solen dezelfde zijn, dan berekenen wij uit deze experimentele gegevens voor de verhouding van $f(\kappa R, \zeta)$ tot $f(\kappa R)$ de waarde 0,1 en vinden dan dat κR groot moet

zijn. Met behulp van deze nieuwe waarden wordt dan voor de gemiddelde snelheid van de H-ionen $34 \times 0,1 - 5 \times 0,5 = 0,9$ en voor de Na-ionen $5 \times 0,1 - 5 \times 0,5 = -2,0 \times 10^{-4}$ cm per Volt/cm berekend. Hieruit kunnen wij concludeeren dat voor beide soorten van ionen de relaxatie-remming verreweg de hoofdrol speelt. Deze groote waarde van de relaxatie-remming wordt niet door de electrophorese-formule van Overbeek voorspeld, hetgeen samenhangt met de te eenvoudige veronderstellingen (zie boven), die aan zijn berekening ten grondslag liggen. Voor het met barietloog geneutraliseerde AgJ sol berekenden wij op overeenkomstige wijze voor de gemiddelde snelheid van het Ba-ion: $-0,5 (6 \times 0,1 - 2,2 \times 0,5)$. Experimenteel werd een nog grootere negatieve waarde gevonden; dit zal grootendeels het gevolg zijn van de grootere relaxatie-remming, aangezien deze voor de AgJ deeltjes in dit sol ook grooter gevonden werd dan bij de solen I en II.

Wanneer men de figuren 15 en 16 op pag. 68 en 69 met elkaar vergelijkt, dan ziet men dat in alle 3 solen de waarden voor λ_k en λ_m (d.i. de beweeglijkheid van het soldeeltje met zijn tegenionen vermeerderd met die van het aanwezige jodide, respectievelijk die van het soldeeltje met zijn tegenionen alleen) in wezen dezelfde afhankelijkheid van de concentratie vertoonen. Dit wil zeggen dat de gemiddelde beweeglijkheid van alle aan het deeltje tegengesteld geladen ionen niet veel verschilt van de gemiddelde beweeglijkheid der tegenionen.

Uit de getallen voor het aequivalent-geleidingsvermogen zijn geen nadere gevolgtrekkingen te maken, aangezien deze waarden uit meerdere bijdragen zijn samengesteld, die ieder op hun beurt op verschillende wijze van de concentratie afhankelijk zijn. Het feit dat de krommen voor de solen I en II bijna of geheel samenvallen en dat dus de totale remming in beide procentueel dezelfde is, wijst er op, dat de H- en Na-ionen zich op overeenkomstige wijze rond het kolloide deeltje verdeelen. De lineaire daling van de neutralisatie-tak bij de conductometrische H-ionen titratie deed dit reeds vermoeden.

Door middel van de transportmetingen worden de grootheden die het aequivalent-geleidingsvermogen van het sol samenstellen afzonderlijk bepaald. In figuur 18 op pag. 73 zijn de gemiddelde beweeglijkheden en in figuur 19 de electrophoresesnelheden als functie van de derde machtswortel uit de solconcentratie uitgezet. Uit de berekeningen met behulp van betrekking (24) zagen wij, dat in middelmatige solconcentraties de relaxatie-remming veel aanzienlijker is dan de electrophoretische. Bij verdunning zullen beide remmingen in grootte afnemen, waarbij het snel toenemen van de gemiddelde beweeglijkheid bij nog grootere verdun-

ning van het sol, het gevolg moet zijn van de sterke vermindering van de relaxatie-remming, die dan ook bij een solconcentratie van 7—8 m mol geheel verdwenen blijkt te zijn. In hoeverre de kleinere electrophoretische remming bij toenemende verdunning zal veranderen is niet uit de experimenteele gegevens te concludeeren. Bij de toepassing van formule (24) is gebleken, dat de beweeglijkheden der H- en Na-ionen uit de gemeten waarden berekend kunnen worden door hierbij voor de ionensoorten dezelfde factor voor relaxatie- en electrophoretische remming aan te nemen. Om bij ba-ionen de formule in overeenstemming te brengen met het experiment moest de factor voor de relaxatie-remming grooter genomen worden dan voor de H- en Na-ionen. De gemiddelde beweeglijkheid van de ba-ionen is minder sterk negatief dan die voor de Na-ionen, hetgeen veroorzaakt wordt doordat, tengevolge van de geringe snelheid van het kolloide deeltje, de absolute waarde van de remming toch kleiner wordt. Om dezelfde reden bereiken daarentegen de transportgetallen van de ba-ionen een grootere negatieve waarde dan die der Na-ionen. De transportgetallen worden immers volgens betrekking (10) pag. 42 gevonden uit de verhouding van de beweeglijkheid van het betreffende ion tot de som van de beweeglijkheden.

In zeer groote solconcentraties blijkt het aequivalent-geleidingsvermogen weer een weinig toe te nemen met de concentratie. Dit vindt zijn oorsprong in een grooter worden van de beweeglijkheid van de aan de soldeeltjes tegengesteld geladen ionen (zie fig. 18), aangezien bij die concentraties de electrophoresesnelheid van de soldeeltjes zelf geen verandering vertoont.

Dit verschijnsel, dat eveneens door andere onderzoekers, o.a. Hartley⁵⁰⁾, bij solen gevonden is, lijkt typeerend voor kolloide oplossingen te zijn. Met Hartley meenen wij dan ook, dat de uitgebreidheid van de ionenwolken hiervan de oorzaak is. Bij grootere concentraties zullen deze elkaar meer en meer doordringen, waardoor het aequivalent-geleidingsvermogen tenslotte overgaat in het wand-geleidingsvermogen van de kolloide deeltjes.

2. Theorie van de dubbellaag.

Ook in deze theorie stelt men zich de soldeeltjes voor als omgeven door een sfeer van tegengesteld geladen ionen (tegenionen), die te zamen met de lading van het deeltje de electriche dubbellaag vormt. In de loop der tijd zijn van deze dubbellaag verschillende modellen de revue gepasseerd. Bij het model dat tegenwoordig algemeen aanvaard wordt bevindt zich vlak op de wand van het deeltje een dichte laag van tegen-

ionen (Stern-laag), waar zich naar buiten een diffuse ionensfeer (Gouy-laag) bij aansluit. Dit model komt overeen met dat, wat aan de hand van de Debye-Hückel-theorie voor solen ontwikkeld is. Een verschil is echter, dat bij de dubbellaagtheorie verondersteld wordt dat door de beweging van het deeltje de bolvormige ionenverdeling er omheen niet wordt veranderd, m.a.w. er is hier geen relaxatie-remming. De eenige remming die het deeltje en de tegenionen op elkaar uitoefenen treedt op tengevolge van de viscositeit van het water. Het resultaat van de electrophoretische remming zal zijn, dat het lijkt alsof een gedeelte a van de tegenionen zich nog met de volle beweeglijkheid V_∞ beweegt, terwijl de rest $(1 - a)$ geheel door het deeltje wordt meegenomen en de beweeglijkheid $-U$ heeft. Wanneer V de experimenteel gevonden waarde voorstelt, vinden wij uit de volgende betrekking de waarde voor a :

$$V = a V_\infty - (1 - a) U \quad (27)$$

of wanneer beide termen aan weerszijden van het gelijkteken met U vermeerderd worden:

$$U + V = a (U + V_\infty)$$

Hierin is $U + V$ gelijk aan het gemeten aequivalent-geleidingsvermogen, terwijl $U + V_\infty$ dat van het sol bij oneindige verdunning zou zijn, indien U de vrije beweeglijkheid van het J-ion voorstelde. De kromme, die a als functie van de solconcentratie geeft, moet dan vrijwel analoog zijn met die van $f(\lambda_k)$ in figuur 15 (zie pag. 68).

Boven een middelmatige solconcentratie (100 m mol) is het gedeelte der tegenionen dat over zijn vrije beweeglijkheid beschikt dus vrijwel constant, om daarna beneden die concentratie bij verdunning sterk toe te nemen. In dit gebied is dientengevolge het aantal ionen, die zich in de Stern-laag bevinden en dat voor een volkomen meeslepen door het soldeeltje in aanmerking komt, sterk van de concentratie afhankelijk. Dat alleen door het verdunnen van het sol de Stern-laag zoo snel in een diffuse Gouy-laag zou kunnen overgaan zou nog te verklaren zijn, maar dan zou toch ook de electrophoresesnelheid van het kolloide deeltje een grootere afhankelijkheid van de solconcentratie moeten vertoonen. Van de totale lading van het deeltje is namelijk tengevolge van de afscherming door de Stern-laag slechts het gedeelte a effectief. Aldus zouden wij dan bij steeds geconcentreerder solen een tot nul naderende deeltjeslading en een dienovereenkomstige afname de electrophoresesnelheid moeten ver-

wachten, terwijl bij groote verdunning de totale lading van het deeltje tot uiting zou moeten komen. Aangezien dit niet door het experiment bevestigd wordt, komen wij tot de conclusie, dat dit model voor ons geval de ware toestand niet juist beschrijft.

Ook wanneer men dit model gaat uitbreiden door te veronderstellen, dat het kolloïde deeltje een vastklevende waterlaag (Smoluchowski-laag) met de zich daarin bevindende ionen zou voeren, verkrijgt men hier geen verbetering. Integendeel, want de Smoluchowski-laag zal grooter zijn dan de Stern-laag, zoodat wij bij toenemende verdunning een nog sterker uitdijen van de dubbellaag zouden moeten aannemen. Evenzoo zou de electrophoresesnelheid bij dit model sterk met de verdunning moeten toenemen.

Door Rutgers en Overbeek¹³⁾ is nu verondersteld, dat de ionen in de Smoluchowski-laag vrij beweeglijk zijn ten opzichte van de vastklevende waterlaag, terwijl deeltje en tegenion elkaar tengevolge van de electrophoretische remming zullen beïnvloeden. Wanneer z' het aantal ionen in de Smoluchowski-laag is en z die in het vrije water, dan is volgens de formule van Stokes de electrophoresesnelheid gegeven door:

$$u = \frac{(z + z') e E}{6 \pi \eta R}$$

Tengevolge van de electrophoretische remming door de tegenionen van de Smoluchowski-laag wordt deze uitdrukking teruggebracht tot:

$$u = \frac{z e E}{6 \pi \eta R}$$

en door de ionen van het vrije water nog eens met de factor $1/(1 + \kappa R)$ vermenigvuldigd. Laten wij deze laatste factor buiten beschouwing, dan ziet men, dat de electrophoresesnelheid bepaald wordt door de lading die zich buiten de Smoluchowski-laag bevindt.

Voor een AgJ sol, waarvan de straal van het deeltje $2,7 \times 10^{-6}$ cm en de lading 2860 elementairladingen bedraagt, berekenden wij volgens Stokes voor de electrophoresesnelheid:

$$u = \frac{2860 \times 4,8 \times 10^{-10}}{6 \pi \times 0,01 \times 300 \times 2,6 \times 10^{-6}} = 90 \times 10^{-4} \text{ cm per Volt/cm.}$$

Aangezien bij de zure solen experimenteel een snelheid van ongeveer

5×10^{-4} cm gevonden wordt, zou dit willen zeggen, dat hier ongeveer 5% van de tegenionen zich buiten de Smoluchowski-laag bevindt. Voor het met barietloog geneutraliseerde sol bedraagt dit dan ongeveer 3%.

Om de constante electrophoresesnelheid te verklaren behoeven wij dan slechts aan te nemen, dat het aantal tegenionen, dat zich in de vrije waterlaag bevindt, over het gemeten concentratiegebied vrijwel niet verandert.

Het totale stroomtransport I wordt dan volgens dit model bewerkstelligd door drie categoriën ladingsdragers, n.l. door:

1. de soldeeltjes, die een lading $(z + z')\epsilon$ met de snelheid u , overbrengen;
2. de tegenionen in de Smoluchowski-laag, die een lading $-z'\epsilon$ met de snelheid $u - v$ vervoeren;
3. de tegenionen in het vrije water, die een lading $-z\epsilon$ met de snelheid $-v$ transporteeren.

Dit leidt tot de betrekking:

$$\begin{aligned} I &= (z + z')\epsilon u - z'\epsilon(u - v) + z\epsilon v \\ &= z\epsilon u + (z + z')\epsilon v. \end{aligned}$$

Het is dus alsof de soldeeltjes de electrophoretische lading $z\epsilon$ met de electrophoresesnelheid u transporteeren en de tegenionen hun lading $-\epsilon$ met de vrije snelheid v . Daar volgens de gemeten electrophoresesnelheid de waarde van z klein is vergeleken met z' , heeft het stroomtransport dus volgens deze berekening voornamelijk plaats door middel van de zich volkomen vrij bewegende tegenionen, die zich met hun volledige snelheid verplaatsen. Hierbij is echter nog geen rekening gehouden met de electrophoretische remming door het soldeeltje. Deze remming, welke in betrekking (23) gegeven is, wordt bepaald door de grootte van u en van κR .

Bij een sterk verdund sol zal de remming gering zijn vanwege de kleine waarde van κR , terwijl in de groote solconcentraties de factor $\kappa R/2(1 + \kappa R)$ van betrekking (24) bij toenemende κR maximaal de waarde 0,5 kan krijgen. De remming wordt dus hoogstens de helft van de snelheid van het kolloide deeltje. Met deze betrekking (23) kunnen wij echter de krommen van figuur 18 niet verklaren aangezien de gemeten daling van de gemiddelde beweeglijkheid veel groter is. Men zou dan kunnen opmerken, dat betrekking (23) alleen geldig is voor niet al te groote potentialen en κR -waarden, waardoor de factor in werkelijkheid belangrijk hooger kan worden. Maar dan moet men wel bedenken, dat de remming altijd evenredig met de electrophoresesnelheid

van het deeltje zal blijven. Bij de H-ionen zou de factor dan ongeveer 7, bij Na-ionen 1,5 en bij de Ba-ionen 3 moeten zijn. Deze uiteenlopende waarden zijn volkomen in strijd met de gangbare opvatting over de structuur van de dubbellaag.

Resumeerende kunnen wij dus zeggen, dat onze experimenteele resultaten het beste aansluiten bij de voor solen uitgebreide theorie van Debye-Hückel, zooals die voornamelijk door Overbeek verder is ontwikkeld. Tengevolge van de door hem vereenvoudigde onderstellingen is de theorie niet steeds kwantitatief met het experiment in overeenstemming, hetgeen niet wegneemt dat de effecten wél kwantitatief voorspeld kunnen worden.

Tenslotte herinneren wij nog aan de paradox (zie hoofdst. II), dat in een sol de getitreerde lading per deeltje (z_f) grooter is dan de lading welke uit het geleidingsvermogen met behulp van betrekking (3) berekend wordt (z_g) en dat deze op haar beurt weer grooter is dan die, welke met behulp van de formule van Stokes uit de electrophoresesnelheid wordt berekend (z_e).

Uit onze resultaten blijkt nu dat de betrekking (3) tengevolge van de relaxatie- en electrophoretische remming in het algemeen onbruikbaar is. Alleen in de zeer verdunde solen is zij bruikbaar en dan vinden wij ook voor z_g een even groote waarde als voor z_f . Tengevolge van de remming (voornamelijk relaxatie-remming) door de ionenwolk op het deeltje uitgeoefend, blijkt de formule van Stokes voorloopig niet bruikbaar te zijn om uit de electrophoresesnelheid de lading te bepalen.

SUMMARY.

In colloid chemistry we find the remarkable paradox that the electrical charge of the micelle, which is calculated by Stokes' formula from the electrophoretic velocity (z_e), is considerably smaller than that resulting from the conductivity of the micellar part of the sol (z_g). The latter in its turn is again smaller than that which is determined by titration (z_t).

In Chapter i it is pointed out that in determining the micellar conductance serious errors may creep in, on account of which it is probable that actually the said paradox is not of so great an extent as it is usually assumed.

The aim of these researches was to find out, by studying the well-defined and simply-structured AgI-sol, the exact value of the micellar conductance and its composing parts. For that purpose, besides those regarding conductivity, measurements regarding transport numbers were carried out. This required a specially constructed transport apparatus (Ch. iii), while at the same time a finer method of determining the concentration of H- and I-ions had to be developed (Ch. ii, 5 and 6).

From these measurements it appears that, whereas the concentration of the sol hardly affects the electrophoretic velocity, it does affect the mobility of the counter-ions to a high degree (fig. 15, 16, 18 and 19). These curves can be well described by the theory of Debye and Hückel, in the form to which it has been developed on colloids by Overbeek in his thesis. The relaxation effect for the various counter-ions, however, appears to be larger than what would be expected from this theory.

As a result of the high potential in the neighbourhood of a micelle this relaxation effect is so great that the electrophoretic velocity shrinks to about 5% of that which is calculated by Stokes' formula from the titrated charge of the micelles. This explains that z_g is much larger than z_e . Further it is clear that formula 3 is too primitively framed. Only to highly diluted sols (7-8 m mol AgI and 20 μ aeq I-ion/l.) it can be applied, in which case z_t equals z_g .

STELLINGEN.

I.

De groote ionenstroomen die Finkelstein opgeeft te kunnen produceeren zijn in wezen probe stroomen. Als zoodanig zijn ze niet opzienbarend hoog.

T. Finkelstein. *Rev. Sc. Instr.* 11, 94 (1940).

II.

De resultaten van de „evenwichtstheorie” van Gorin voor het ionaal geleidingsvermogen hebben slechts een toevallige beteekenis, aangezien ze door de theorie der sterke electrolyten verklaard worden.

M. H. Gorin. *J. Chem. Phys.* 7, 405 (1939).

III.

De methode van Lottermoser om bij ijzeroxydsolen slechts uit de transportmetingen het percentage ingesloten chloor te bepalen is onjuist. De verkregen waarden zijn de verhoudingen van de na het transport in de kathode- resp. anoderuimte gevonden chloorveranderingen.

A. Lottermoser en H. Fritsche. *Kolloid-Z.* 80, 166 (1937).

IV.

Met het toestel van De Bruyn worden alleen dan goede P_j metingen verkregen, indien men de tusschenvloeistof tot in de verwijding van de capillair laat opstijgen. Men heeft dan geen last van het capillaireffect.

H. de Bruyn. *Diss. Utrecht* 1938.

M. A. M. Klompé. *Diss. Utrecht* 1941.

R. Loosjes. *Diss. Utrecht* 1942.

V.

De wijze waarop Kolthoff en Lingane het ladingsnulpunt van AgJ bepalen is aan bedenkingen onderhevig.

I. M. Kolthoff en J. J. Lingane. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1528 (1936).

VI.

De bedenkingen die Langmuir aanvoert tegen de voorstelling van Hamaker over de stabiliteit van solen zijn niet te handhaven.

I. Langmuir. *J. Chem. Phys.* 6, 873 (1938).

VII.

Uit de proeven van Ivanovics mag niet worden geconcludeerd dat salicylzuur een antagonist van pantotheenzuur is.

G. Ivanovics. *Naturwiss.* 30, 104 (1942).

R. Kuhn, T. Wieland en E. F. Möller. *Ber.* 74, 1605 (1941).

VIII.

Alhoewel het zeer gewenscht is, dat zij die het laatste academische examen in de exacte vakken hebben afgelegd de Universiteit met een titel verlaten, is „doctorandus” als titel ongewenscht, daar dit een ingeslopen misbruik officieel zou sanctioneeren. Het bezwaar tegen „magister” (Mg.) als titel is niet zoo groot.

Chem. Weekbl. 38, 255, 281, 690 (1941).

IX.

Het is gewenscht dat de research centraal geleid wordt door een lichaam, dat een verbinding tot stand brengt tusschen academie en industrie, opdat deze laatste de vruchten kan plukken van de aldus in grootere mate mobiel te maken kennis der academici.

U
1