



# Vorming en veroudering van verdunde zilverbromidesolen

<https://hdl.handle.net/1874/363399>

op. 192, 1943

VORMING EN VEROUDERING VAN  
VERDUNDE ZILVERBROMIDESOLEN

G. H. JONKER Jr.

s.  
ht  
3











VORMING EN VEROUDERING VAN VERDUNDE  
ZILVERBROMIDESOLEN



RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT  
BIBLIOTHEEK

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



1298 5911

# VORMING EN VEROUDERING VAN VERDUNDE ZILVERBROMIDESOLEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
L. VAN VUUREN, HOOGLERAAR IN DE  
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-  
GEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE SE-  
NAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE  
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER  
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN  
OP MAANDAG 24 MEI 1943 DES  
NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

GERARD HEINRICH JONKER Jr.

GEBOREN TE UTRECHT

KEMINK EN ZOON N.V. - OVER DEN DOM - UTRECHT



AAN MIJN OUDERS



De voltooiing van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid U, Oud-Hoogleraren, Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn hartelijke dank te betuigen voor hetgeen Gij tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

Allereerst gaan mijn gedachten naar wijlen den Hoogleraar *O r n s t e i n*, onder wiens leiding ik het onderzoek over de vorming van kolloïden ben begonnen. Dank zij zijn voortdurende belangstelling en aanmoediging zijn de eerste resultaten tot stand gekomen.

Hooggeleerde *K r u y t*, Hooggeachte Promotor, in het bijzonder ben ik U dank verschuldigd. Uw boeiende colleges hebben reeds vroeg mijn belangstelling voor de kolloïdchemie gewekt. Ik ben U dan ook zeer dankbaar, dat ik enkele jaren Uw assistent mocht zijn, waardoor ik in de gelegenheid was, mijn als candidaat begonnen onderzoek onder Uw leiding te voltooien.

Zeergeleerde *S t r e n g e r s*, met groot genoegen denk ik terug aan de leerzame jaren van mijn assistentschap in Uw laboratorium, waardoor mijn kennis van de analytische chemie sterk is uitgebreid.

Tenslotte dank ik allen, die mij door hun belangstelling en hun critiek hebben aangemoedigd de mij gestelde problemen tot oplossing te brengen.



## INHOUD.

	Blz.
INLEIDING . . . . .	1
EXPERIMENTEEL GEDEELTE.	
I Extinctiemetingen . . . . .	7
II Solbereiding . . . . .	11
III De oplosbaarheid van zilverbromide . . . . .	12
IV Geleidingsvermogenonderzoek . . . . .	14
V Invloed van de solconcentratie . . . . .	17
VI Vorm van de extinctie-tijkromme . . . . .	19
VII Invloed van de bereidingsmethode . . . . .	20
VIII Invloed van neutrale zouten . . . . .	24
IX Invloed van hydrophiele kolloïden . . . . .	28
X Electroforesemetingen . . . . .	30
XI Röntgenografisch onderzoek . . . . .	35
XII Solen van AgCl en AgJ . . . . .	36
XIII Invloed van de temperatuur . . . . .	41
XIV Overzicht van het experimentele gedeelte . . . . .	43
THEORETISCH GEDEELTE.	
I Rekristallisatie . . . . .	47
II Vlokking . . . . .	61
III Langzame vlokking . . . . .	67
IV Verschuiving van het ladingsnulpunt . . . . .	68
V Slotbeschouwing . . . . .	71
LITERATUURLIJST . . . . .	73





## INLEIDING.

De vorming van kolloïden en neerslagen van slecht oplosbare stoffen verloopt zo snel, dat de kristalletjes aanvankelijk een zeer onregelmatige structuur bezitten. Door het groot aantal roosterfouten en het aanzienlijk oppervlak verkeren de deeltjes in een toestand van hoge vrije energie. Het gevolg is, dat gedurende lange tijd allerlei veranderingen optreden, waardoor het systeem langzamerhand in een meer stabiele toestand overgaat. Van deze verouderingsverschijnselen valt de vergroving van de in het begin zeer kleine deeltjes het meest op. Deze kan op twee manieren geschieden: door rekristallisatie en door vlokking.

Bij rekristallisatie lossen sommige deeltjes op, terwijl andere aangroeien; onregelmatigheden van de kristallen verdwijnen en metastabiele vormen gaan over in stabiele.

Bij vlokking klonteren reeds bestaande deeltjes samen, doordat de aantrekking tengevolge van London-v. d. Waals-krachten de elektrische afstoting overtreft.

Beide soorten van vergroving treden meestal gelijktijdig op en komen op de lange duur vanzelf practisch tot stilstand. Men probeert soms deze eindtoestand op snelle wijze te bereiken door het sol enige tijd te verhitten. Omgekeerd is het echter ook mogelijk de begintoestand te behouden door de veroudering te remmen, bijvoorbeeld door de solen in een ijskast te bewaren, door beschermende kolloïden toe te voegen of door zuivering door middel van dialyse, waardoor men stoffen kan verwijderen, die de oplosbaarheid verhogen of de vlokking bevorderen.

Zilverhalogenidesolen zijn direct na de bereiding doorzichtig, maar ten gevolge van de toenemende deeltjesgrootte worden ze steeds troebeler. De veroudering van deze solen is reeds door verscheidene onderzoekers bestudeerd. Jablczynski<sup>1)</sup> meende aanvankelijk het proces der vergroving uitsluitend als rekristallisatie te moeten opvatten en verklaarde de invloed van in overmaat toegevoegde ionen op de snelheid van de vergroving als volgt:

De oplosbaarheid van zilverhalogeniden wordt door toevoeging van zilver- of halogeënenionen verlaagd en hierdoor wordt de rekristallisatie sterk vertraagd. Zowel een overmaat van zilverzout als van halogenide is dus in staat aan een sol een zekere stabiliteit te verlenen. In een geconcentreerde oplossing is tengevolge van complexvorming de oplosbaarheid echter veel groter en daardoor treedt in solen met grote overmaat van een der ionen weer sterke vergroving op.

Tijdens de rekristallisatie worden de deeltjes niet alleen groter maar ook gaver, waardoor ingesloten en geadsorbeerd electrolyt vrijkomt. Dit is door Verwey en Kruyt<sup>2)</sup> en later zeer uitvoerig door Kolthoff<sup>3)</sup> bestudeerd.

Bij zilverchloride, het meest oplosbare der zilverhalogeniden, is de rekristallisatie goed waarneembaar. In solen van enkele dagen oud kan men kristalletjes van 0,5 tot 1  $\mu$  waarnemen.

Van fotografische zilverhalogenideemulsies is dit reeds lang bekend. Deze laat men opzettelijk bij hoge temperatuur rekristalliseren onder toevoeging van stoffen, die de oplosbaarheid verhogen. (Trivelli en Sheppard, Sheppard en Lambert<sup>4)</sup>).

Volgens andere onderzoekers is de vergroving het gevolg van vlokking (Schneller<sup>5)</sup>, Jablczynski<sup>6)</sup>, Težak<sup>7)</sup>). Met de tegenwoordige kennis omtrent de stabiliteitsvoorwaarden van zilverhalogenidesolen is deze vlokking gemakkelijk te verklaren. Deze verklaring zullen wij toepassen voor het zilverbromidesol, omdat dit sol het onderwerp is geweest van de meeste onzer onderzoekingen.

Zilverbromide-kristalletjes zijn in staat uit de oplossing  $\text{Ag}^+$  of  $\text{Br}^-$  ionen te adsorberen; de geadsorbeerde ionen vormen op het oppervlak a.h.w. een voortzetting van het kristalrooster en geven het kristalletje een positieve of negatieve lading. De bijbehorende tegengesteld geladen ionen (tegenionen) worden hierdoor aangetrokken, maar ten gevolge van hun thermische beweging worden zij als een „atmosfeer” om het kristalletje verdeeld. Het potentiaalverschil, dat tengevolge van deze elektrische dubbellaag bestaat tussen het kristalletje en de omringende vloeistof, is volgens Nernst bij 25° C

$$\varepsilon = 0.0591 \log \frac{a_0}{a_{\text{Ag}}} V,$$

waarin  $a_{Ag}$  de activiteit van de zilverionen in de oplossing voorstelt (deze wordt voor oplossingen met overmaat KBr berekend met behulp van het oplosbaarheidsproduct) en  $a_0$  de zilverionenactiviteit bij het ladingsnulpunt. Niet deze  $\epsilon$ -potentialiaal maar een gedeelte ervan,  $\xi$ , is belangrijk als maatstaf voor de stabiliteit van de solen. Deze  $\xi$ -potentialiaal is de potentialiaal aan de grens van het waterlaagje, dat aan het deeltje is gebonden en bepaalt o.m. de grootte van de elektrokinetische verschijnselen. Het hangt geheel van de electrolytconcentratie af of  $\xi$  een groot of slechts een klein deel van  $\epsilon$  is.

De elektrische dubbellaag is oorzaak, dat de deeltjes elkaar afstoten, zodra de diffuse tegenionenlagen elkaar doordringen. Bij het ladingsnulpunt is deze afstoting afwezig, zodat tengevolge van de aantrekkende London-v. d. Waals-krachten vlokking optreedt.

Wanneer twee geladen deeltjes elkaar naderen, treedt dus enerzijds een energieverlies op tengevolge van de afstotende werking van de dubbellen, anderzijds een energiewinst tengevolge van de aantrekkende krachten volgens London-v. d. Waals. We kunnen nu voor solen met verschillend gehalte aan KBr volgens Hamaker<sup>8)</sup> de volgende potentiaalfiguren tekenen. (Fig. 1).

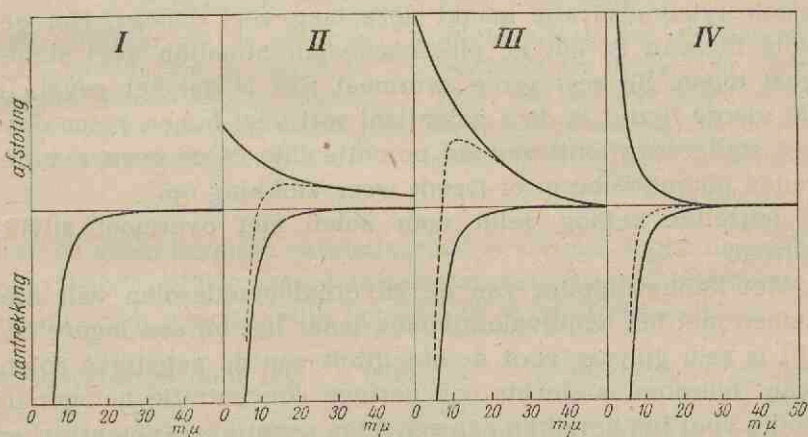


FIG. 1

Potentiaalfiguur volgens Hamaker.

Op de verticale assen is naar boven het energieverlies door afstoting, naar beneden de energiewinst door aantrekking uit-

gezet en op de horizontale as naar rechts de afstand van de deeltjes.

*De eerste figuur* geeft een beeld van de toestand in het ladingsnulpunt. Er is alleen aantrekking, zodat de botsing van twee deeltjes altijd leidt tot verkleving: het gevolg is snelle vlokking.

*De tweede figuur* geldt voor zwak geladen solen (weinig KBr). De sommering van de twee potentiaallijnen geeft nu een lijn met een klein maximum. Dit betekent, dat deeltjes, die elkaar naderen met een kleine kinetische energie en dus deze „potentiaalberg“ niet kunnen overwinnen, elkaar weer verlaten; snelle deeltjes kunnen elkaar echter dichter naderen, zodat ze wel verkleven. Hier treedt de zogenaamde langzame vlokking op.

*De derde figuur* is getekend voor deeltjes, die door verhoogde KBr concentratie een grotere lading hebben verkregen. De resulterende potentiaallijn vertoont een grotere berg, zodat alleen de allersnelste deeltjes voldoende energie hebben om deze te overwinnen. Het resultaat is een praktisch stabiel sol.

De diffuse tegenionenlaag is zeer gevoelig voor de totale electrolytconcentratie in de oplossing, onverschillig of dit potentiaal bepalend of neutraal electrolyt is. Verhoging van de electrolytconcentratie maakt deze laag veel dichter. Het gevolg hiervan is, dat de elektrische potentiaallijn veel steiler gaat lopen. Bij zeer grote overmaat KBr is dat het geval. In *de vierde figuur* is de  $\varepsilon$  potentiaal wel veel hoger, maar door het steilere verloop van de potentiaallijn is er geen resulterende potentiaalberg: er treedt weer vlokking op.

Eenzelfde betoog geldt voor solen met overmaat zilvernitraat.

Het ladingsnulpunt van de zilverhalogenidesolen valt niet samen met het aequivalentiepunt, maar ligt bij een lagere  $p_{Ag}$ . Dit is zeer gunstig voor de stabiliteit van de negatieve solen, want hierdoor is slechts een geringe concentratie halogenide nodig voor het bereiken van een hoge negatieve  $\varepsilon$ -potentiaal en tegelijk is hierdoor  $\zeta$  hoog.

Voor eenzelfde positieve waarde van  $\varepsilon$  is een veel grotere concentratie van  $AgNO_3$  nodig, waardoor  $\zeta$  een veel kleiner gedeelte van  $\varepsilon$  is.

Door deze asymmetrie is het gebied van stabiele negatieve solen veel groter dan dat van stabiele positieve solen. Zelfs is het beste positieve sol niet bijzonder stabiel, hetgeen vooral bij de meer oplosbare zilverhalogeniden tot uiting komt. In fig. 2 vindt men de resultaten van Sch n e l l e r, gemeten aan een sol met 1 mmol AgBr per liter. De na een bepaalde tijd

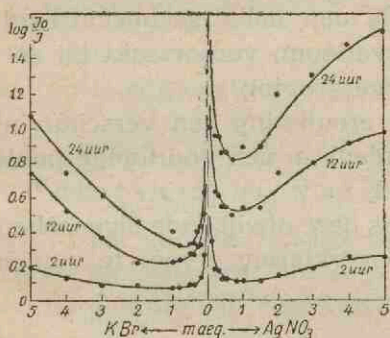


FIG. 2

Afhankelijkheid van de extinctie van AgBr-solen van de tijd en de overmaat KBr of AgNO<sub>3</sub>, volgens Sch n e l l e r. Solconcentratie 1 mmol AgBr per liter.

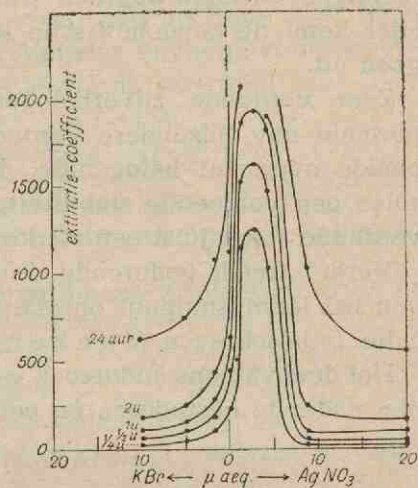


FIG. 3

Afhankelijkheid van de extinctie-coëfficiënt van de tijd voor AgBr-solen, die met zeer kleine overmaat KBr of AgNO<sub>3</sub> zijn bereid. Solconcentratie 1 mmol AgBr per liter

door de solen bereikte extinctiegraad is uitgezet tegen de overmaat AgNO<sub>3</sub> of KBr waarmee de solen bereid zijn. De extinctie, die bij solen voornamelijk het gevolg is van lichtverstrooiing,

is voorgesteld door  $\log \frac{I_0}{I}$ . Hierin is  $I_0$  de intensiteit van het invallende licht en  $I$  van het doorgelaten licht. Een grote waarde van  $\log \frac{I_0}{I}$  betekent dus een sterke lichtverstrooiing, die,

zoals in het volgende hoofdstuk nader uiteengezet wordt, veroorzaakt wordt door grote deeltjesafmetingen.

Aan weerskanten van het aequivalentiepunt ligt bij kleine overmaat een gebied van stabiele solen, gevolgd door een gebied van vlokkende solen bij grotere overmaat. Het minimum is aan de Br-kant lager dan aan de Ag-kant, hetgeen wijst op een hogere stabiliteit van de negatieve solen.

Fig. 3 geeft voor een sol met  $200 \mu$  mol AgBr/l volgens eigen metingen extinctiewaarden dicht om het aequivalentiepunt. Hier komt de asymmetrische ligging van het ladingsnulpunt goed uit.

Zeer verdunde zilverhalogenidesolen vertonen naast de normale nog bijzondere verouderingsverschijnselen. Een bepaalde overmaat halogenide, die aan meer geconcentreerde solen een voldoende stabiliteit verleent, veroorzaakt bij zeer verdunde solen juist een sterke vergroving.

Verder treedt gedurende de veroudering een verschuiving van het ladingsnulpunt op, die reeds in een voorlopige publicatie is beschreven (Jonker, Kruyt en Ornstein<sup>9</sup>).

Het doel van ons onderzoek was deze afwijkende eigenschappen nader te bestuderen en een verklaring ervoor te vinden.

## EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

### I. EXTINCTIE METINGEN.

De eigenschap van zeer kleine deeltjes, dat ze het opvallende licht kunnen verstrooien, levert een methode voor de bepaling van de deeltjesgrootte. Volgens Rayleigh is de hoeveelheid licht, die door een deeltje wordt verstrooid

$$i_1 = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda'^4} \left( \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right)^2 v^2.$$

$I_0$  = de intensiteit van het opvallende licht.

$\lambda'$  = de golflengte van het licht in het medium om het deeltje,

dus  $\lambda' = \frac{\lambda}{n_0}$  als  $\lambda$  = de golflengte in lucht en  $n_0$  de brekingsindex van water.

$v$  = het volume van het deeltje.

$m'$  = de complexe brekingsindex deeltje-medium.

Bij gebruik van licht van een golflengte waarvoor de absorptie 0 is kan  $m'$  vervangen worden door  $n' = \frac{n_0}{n}$ , waarin  $n'$  is de brekingsindex deeltje-medium en  $n$  de brekingsindex deeltje-lucht.

Zijn er in  $1 \text{ cm}^3$   $N$  deeltjes en is overal de intensiteit van het licht  $I_0$ , dan is de hoeveelheid verstrooid licht

$$i_N = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda'^4} \left( \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \right)^2 Nv^2$$

De intensiteitsvermindering van het licht door een laag  $dx$ , die  $N$  deeltjes per  $\text{cm}^3$  bevat, is dan

$$dl = -I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda'^4} \left( \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \right)^2 Nv^2 dx$$

of door een laag  $x$  wordt de intensiteit verminderd tot

$$I = I_0 e^{-\frac{24\pi^3}{\lambda'^4} \left( \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \right)^2 Nv^2 x}$$

Volgens Gribnau<sup>10)</sup> kan de wet van Lambert-Beer toegepast worden op verdunde solen. Deze luidt:



$$I = I_0 e^{-kcx}$$

$k$  = de extinctiecoëfficiënt

$c$  = de concentratie in mol/liter

$x$  = de in het sol doorlopen lichtweg.

Combineren we deze formule met die volgens Rayleigh en zetten we voor  $c = \frac{Nv}{M\rho} 1000$  ( $\rho$  = dichtheid en  $M$  = het mol. gewicht van de gedispergeerde stof)

$$\text{dan vinden we } k = \frac{24\pi}{1000 \lambda'^4} \left( \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \right)^2 \frac{Mv}{\rho}$$

$$\text{Voor het AgBr sol bij } 25^\circ \text{ C en } \lambda = 6500 \text{ \AA} \text{ is } M = 187,8; \\ \rho = 6,4; n = 2,237; n_0 = 1,333; n' = \frac{2,237}{1,333}; \lambda' = \frac{6500}{1,333}$$

Met deze gegevens krijgen we

$$k = 5,51 \cdot 10^{17} v.$$

of voor bolvormige deeltjes met middellijn  $a$

$$k = 5,51 \cdot 10^{17} \cdot \frac{1}{6} \pi a^3 = 2,88 \cdot 10^{17} a^3$$

$$a = 1,51 \cdot 10^{-6} \sqrt[3]{k}.$$

Tabel 1 geeft een aantal bij elkaar behorende waarden van  $a$  en  $k$ .

TABEL 1.

$a$ in $m\mu$	$k$	$a$ in $m\mu$	$k$
5	0,036	80	152
10	0,288	90	210
20	2,31	100	288
30	7,78	120	497
40	18,5	140	790
50	36,0	160	1180
60	62,2	180	1680
70	98,8	200	2310

De formule heeft slechts geldigheid onder de volgende voorwaarden:

$a$ : de deeltjes zijn bolvormig,

- b: de deeltjes zijn klein t.o.v. de golflengte van het gebruikte licht,  
 c: de deeltjes zijn alle even groot (homodispersiteit v.h. sol),  
 d: de deeltjes zijn massief,  
 e: de deeltjes vertonen geen lichtabsorptie (gebruik van  $n'$  i.p.v.  $m'$ ).

Vaak wordt aan geen enkele voorwaarde voldaan.

a. Kristallijne deeltjes zijn niet bolvormig. Geringe afwijking hindert echter niet veel.

b. Voor grote deeltjes geldt de formule van Rayleigh niet meer. De extinctiecoëfficiënt wordt dan zelfs weer kleiner. In deze gevallen moet men de theorie van Mie toepassen, die een uitbreiding heeft gegeven voor grote deeltjes.

c. Bij vlokkende solen bestaat in het geheel geen homodispersiteit. Sheppard en Lambert<sup>11)</sup> hebben bij rekristalliserende solen waargenomen, dat de grootteverdeling voldoet aan de formule van Gauss met een logaritmische exponent.

De formule voor de extinctiecoëfficiënt is voor heterodisperse solen ingewikkelder. In plaats van  $v$  komt er een soort gemiddeld volume van de deeltjes in voor, namelijk  $\frac{\sum N_i v_i^2}{\sum N_i v_i}$ .

d. De deeltjes van goed gekristalliseerde solen zijn massief, maar vlokt een sol, dan ontstaan allerlei losse structuren. Het verstrooiend vermogen hiervan ligt tussen dat van de som der afzonderlijke deeltjes en dat van het als een geheel gedachte deeltje in (Troelstra<sup>12)</sup>).

Bij grotere vlokken treden zeer sterke afwijkingen op van de formule van Rayleigh. Daardoor zijn ze als vlokken te herkennen.

e. Zilverhalogenidesolen vertonen slechts geringe absorptie van het zichtbare licht. Daar we steeds rood licht gebruikten, hoefden we hiermede in het geheel geen rekening te houden. We konden de solen als wit beschouwen. Bij gekleurde solen moet men in de formule in plaats van  $n'$  de complexe brekingsindex  $m'$  gebruiken.

Al deze voorwaarden maken, dat men aan de extinctiemetingen in de regel slechts kwalitatieve beschouwingen over de deeltjesgrootte kan vastknopen. Een grote extinctie-

coëfficiënt betekent, dat de feitelijk verstrooiende deeltjes groot zijn. De extinctiecoëfficiënt bereikt echter een maximum en daalt, als de deeltjes verder groeien. De hoogte van dit maximum geeft nog aanwijzingen over de structuur van de deeltjes. Solen met compacte deeltjes hebben een extinctiecoëfficiënt, die weinig van de theoretische afwijkt. Voor vlokken is de extinctiecoëfficiënt steeds veel lager, zodat ook het maximum lager is dan bij compacte deeltjes. Een hoog maximum betekent dus: compacte deeltjes, een laag maximum: vlokken.

Indien men van een reeks verouderende solen de extinctiecoëfficiënten vergelijkt, vindt men aanvankelijk de hoogste waarde hiervan bij het sol, dat het snelst vergroot. Van dit sol bereikt de extinctiecoëfficiënt echter ook het eerst zijn maximale waarde en daalt dan vrij snel. Het gevolg is, dat op den duur de minder sterk vergrootte solen de grootste extinctiecoëfficiënt hebben. Om een juist inzicht te krijgen in de betekenis van de metingen moet men dus steeds de solen van het begin af volgen. Daarom hebben we ook steeds ten minste twee metingen aan de solen verricht. Indien men niet op deze manier te werk gaat, komt men tot totaal verkeerde conclusies, zoals het geval is bij het onderzoek van T e ž a k over AgCl-solen. Deze onderzoeker mat de extinctie van een reeks solen met opklimmend gehalte aan KCl en meende een periodiciteit in de vergroving te ontdekken, terwijl hij in werkelijkheid had te maken met enige in tweeën gesplitste gebieden van sterke vergroving.

Voor het meten van de extinctie werd een extinctiemeter volgens Moll gebruikt. Op de schaal hiervan kan men de extinctie in % en het product  $kcx$  aflezen. (Beschrijving, zie Troelstra<sup>12</sup>). Uit het product  $kcx$  kan de extinctiecoëfficiënt  $k$  gemakkelijk berekend worden.

Bij het gebruik van wit licht is de gemeten extinctiecoëfficiënt een zeer toevallige. Deze hangt geheel af van de gebruikte lamp en laat geen berekening van de deeltjesgrootte toe. Wij gebruikten als lichtfilters cuvetten van 1 cm lang, gevuld met een verzadigde oplossing van Ponceau-rood: Deze oplossing laat volgens T r o e l s t r a een golflengte gebied van 5900 tot 6000 Å door, volgens ons 6300 Å en hoger. Zelfs de

K-lijn van  $7700 \text{ \AA}$  is duidelijk door de cuvet te zien. Het doorgelaten licht was dus niet monochromatisch, maar voor ons doel wel bruikbaar.

Ook in verband met de lichtgevoeligheid van AgBr is het nuttig rood licht te gebruiken. Het sol moet in het donker bewaard worden. In wit licht wordt het sol grijs en geeft dan een hogere extinctiecoëfficiënt, daar behalve verstrooiing ook absorptie van het licht optreedt.

Wij gebruikten een gedeelte van de solen voor de vulling van het cuvetje van de extinctiemeter. Hierin werd het sol op konstante temperatuur gehouden door een waterstroom, die uit de thermostaat door een in de cuvet geplaatst glazen spiraaltje gepompt werd.

De eerste meting van de extinctie voerden we zo snel mogelijk na de solbereiding uit, daarna telkens na een paar minuten, indien de extinctie snel veranderde en vervolgens met langere tussenpozen. Na enkele uren veranderde de extinctie gewoonlijk slechts zeer langzaam. Dan werd de meting beëindigd. De volgende dag maten we dan nog eenmaal, dus als het sol 20 à 24 uur oud was. Aanvankelijk werd om de 20 minuten de inhoud van de cuvet met de solvoorraad gemengd. De veroudering bleef namelijk in de cuvet soms iets achter.

## II. SOLBEREIDING.

De bereidingswijze heeft grote invloed op de eigenschappen van de solen. Daarom bespreken we de meest toegepaste methoden hier uitvoerig.

De zilvernitraat- en kaliumbromideoplossingen van gelijke concentratie pipetteerden we afzonderlijk in bekersglasjes van  $150 \text{ cm}^3$ , die, zoals al ons glaswerk, zorgvuldig met heet chroomzuur ontvet en daarna uitgestoomd waren. We gebruikten hiervoor pipetten van  $50 \text{ cm}^3$  met een 2 mm wijde capillair als bovenstuk, zodat zeer nauwkeurig aequivalente hoeveelheden afgemeten konden worden. Aan een van de oplossingen voegden we een overmaat KBr of  $\text{AgNO}_3$  toe en vulden deze aan tot  $60 \text{ cm}^3$ . We bedekten de bekersglasjes met stanniol en zetten ze ongeveer een half uur in een thermostaat van  $25^\circ \text{ C}$ .

Indien we overmaat  $\text{AgNO}_3$  gebruikten, mengden we de oplossingen door de  $\text{KBr}$  oplossing in de andere te gieten en dan voor de volledigheid nog enige malen heen en weer te schenken. Voor solen met overmaat  $\text{KBr}$  begonnen we andersom. Bij elk sol had dus de vorming van het  $\text{AgBr}$  plaats in een milieu, waarin van begin tot einde hetzelfde zout in overmaat aanwezig was. We bewaarden de solen in de thermostaat onder uitsluiting van het licht.

Voor grote series pasten we later een andere bereidingswijze toe. Ter bereiding van solen met overmaat  $\text{KBr}$  zetten we een reeks kolfjes met  $60 \text{ cm}^3$   $\text{KBr}$ -oplossing in de thermostaat en lieten de  $\text{AgNO}_3$ -oplossing uit de pipet direct toevloeien, terwijl we het mengsel voortdurend schudden. Voor solen met  $\text{AgNO}_3$  in overmaat deden we het omgekeerde. Deze manier van bereiding gaat veel vlugger, maar de resultaten zijn iets anders dan bij de vorige methode. Dit wordt uitvoeriger in hoofdstuk V beschreven.

In de pas gevormde solen zijn de deeltjes zo klein, dat aanvankelijk geen troebeling te zien is. Deze verschijnt pas langzamerhand. Het lijkt alsof het enige tijd duurt eer al het  $\text{AgBr}$  uitgekristalliseerd is. In het volgende zal echter blijken, dat dit niet het geval is.

### III. DE OPLOSBAARHEID VAN ZILVERBROMIDE.

Er bestaat een nauw verband tussen kristallisatie, rekristallisatie en oplosbaarheid van vaste stoffen. Daarom moesten we de oplosbaarheid  $l$  van  $\text{AgBr}$  bij  $25^\circ\text{C}$ , de temperatuur waarbij de meeste van onze onderzoeken werden uitgevoerd, weten. We konden dan tevens de negatieve logaritme van de oplosbaarheid gebruiken om het verband tussen de  $p_{\text{Br}}$  ( $= -\log c_{\text{Br}}$ ) en  $p_{\text{Ag}}$  ( $= -\log c_{\text{Ag}}$ ) van de onderzochte oplossingen en solen te kennen.

$$p_{\text{Ag}} + p_{\text{Br}} = -2 \log l.$$

De oplosbaarheid van de zilverhalogeniden is vaak bepaald door de EMK van de volgende cel te meten:

$\text{Ag} \cdot \text{AgHal} \mid \text{aN KHal} \mid \text{hevel} \mid \text{aN AgNO}_3 \mid \text{AgHal} \cdot \text{Ag}$ ,  
waarin dus oplossingen van gelijke concentratie  $a$  gebruikt worden.

Wij volgden in principe dezelfde methode, maar verdeelden de cel in twee stukken, nl.:

Ag . AgBr | aN KBr | hevel | 0,1 N KCl | HgCl . Hg . Pt en  
Pt . Hg . HgCl | 0,1 N KCl | hevel | aN AgNO<sub>3</sub> | AgBr . Ag

De hevel was gevuld met een oplossing, die 1,7 mol KNO<sub>3</sub> en 0,3 mol NaNO<sub>3</sub> per liter bevatte.

De EMK bepalingen voerden we uit met een meetcel voor activiteitsmetingen volgens de Bruyn<sup>13</sup>), waarbij om het vat, dat met de te onderzoeken vloeistof gevuld was, een verwarmingsmantel was aangebracht, waardoor water van 25° C uit een Höppler-thermostaat gepompt werd.

De bepaling van de oplosbaarheid gaat als volgt.

Indien de vaatjes gevuld worden met een verzadigde oplossing van AgBr (conc. l) zijn de cellen identiek en hebben beide een EMK E<sub>1</sub>. Vullen we daarna het vat van de eerste cel met aN KBr, dan wordt de EMK van deze cel

$$E_2 = E_1 - 0,0591 \log \frac{a}{l}$$

De EMK van de tweede cel, gevuld met aN AgNO<sub>3</sub> wordt

$$E_3 = E_1 + 0,0591 \log \frac{a}{l}$$

Kombinatie van E<sub>2</sub> en E<sub>3</sub> levert

$$E_3 - E_2 = 2 \cdot 0,0591 \log \frac{a}{l}$$

Hieruit kan l berekend worden, terwijl de meting van E<sub>1</sub> onnodig is. Met AgNO<sub>3</sub>- en KBr-oplossingen van 10<sup>-4</sup> en 10<sup>-5</sup> N vonden we de in tabel 2 vermelde resultaten.

TABEL 2.

a in mol/l	E <sub>2</sub> (KBr) in V	E <sub>3</sub> (AgNO <sub>3</sub> ) in V	E <sub>3</sub> - E <sub>2</sub>	log l	l
10 <sup>-4</sup>	0,0254	0,2290	0,2544	-6,154	7,01.10 <sup>-7</sup>
10 <sup>-5</sup>	0,0338	0,1690	0,1352	-6,144	7,18.10 <sup>-7</sup>

Als gemiddelde gebruikten we  $l = 7,1 \cdot 10^{-7}$  en voor  $p_{Ag} + p_{Br} = -2 \log l = 12,30$ . In een zeer verdund aequivalent

sol is dan  $p_{Ag} = p_{Br} = 6,15$ . Het oplosbaarheidsproduct van AgBr is dus  $5,04 \cdot 10^{-13}$ .

Later vonden we een uitvoerige publicatie van Owen en Brinkley<sup>14)</sup>, die zeer nauwkeurige waarden voor de oplosbaarheid van AgCl, AgBr en AgJ bij verschillende temperaturen hebben bepaald, door de normaalpotentialen van Ag-AgCl-, Ag-AgBr- en Ag-AgJ- elektroden te vergelijken met die van een Ag-electrode.

Hun resultaten geven we weer in tabel 3.

TABEL 3.

Temperatuur °C	Oplosbaarheid in gr mol/liter		
	AgCl $c \times 10^5$	AgBr $c \times 10^6$	AgJ $c \times 10^8$
0		0,143	
5	0,506	0,203	0,178
15	0,842	0,308	0,417
25	1,337	0,704	0,908
35	2,038	1,213	1,859
45	3,002	1,997	3,599
55		2,551	

De activiteitsmeetcel volgens de Bruyn gebruikten we in het algemeen voor metingen van de  $p_{Ag}$  van oplossingen en solen, na ijking van de electrode met bekende oplossingen. In den regel konden we de  $p_{Ag}$  van zeer verdunde solen wel berekenen uit de samenstelling, daar de adsorptie te verwaarlozen was. Van ongeveer aequivalente solen kon de  $p_{Ag}$  alleen door meting bepaald worden.

#### IV. GELEIDINGSVERMOGENONDERZOEK.

Door meting van het geleidingsvermogen van verdunde solen probeerden we na te gaan of kleine AgBr-kristalletjes een hogere oplosbaarheid hebben dan grote kristallen.

Een verzadigde oplossing van AgBr levert in het geleidings-

vermogen een bijdrage van ongeveer  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , zodat veranderingen nog goed meetbaar zijn.

Voor dit onderzoek bereidden we de solen geheel onder afsluiting van de lucht. Twee rondbodemkolven van 1 liter werden met elkaar in verbinding gebracht door een tot aan de bodem van beide kolven reikende hevel. In beide kolven werd een cel voor de meting van het geleidingsvermogen en een buisje voor toe- of afvoer van  $\text{CO}_2$ -vrije stikstof geplaatst. De hevel was in het midden voorzien van een zijbuis met kraan, waardoor aanvankelijk aan beide kolven  $\text{CO}_2$ -vrije stikstof werd toegevoerd om de oplossing van koolzuur te bevrijden. In de ene kolf werd  $500 \text{ cm}^3$  KBr-oplossing gebracht, in de andere  $500 \text{ cm}^3$   $\text{AgNO}_3$ -oplossing. De kolven werden in een met olie gevulde thermostaat van  $25,00^\circ \pm 0,01 \text{ C}$  geplaatst en met elkaar verbonden. Door controle van het geleidingsvermogen konden we nagaan, of met behulp van de gezuiverde stikstof al het koolzuur uit de oplossing verdreven was. Gewoonlijk duurde het enkele uren, voordat het geleidingsvermogen konstant was. Dan werd de ene oplossing door de hevel naar de andere overgeperst en vervolgens het mengsel weer naar de eerste kolf geperst. Dit nam ongeveer 4 minuten in beslag. Zo vlug mogelijk na de menging maten we het geleidingsvermogen en volgden dit gedurende een dag, terwijl nog voortdurend langzaam stikstof doorgeleid werd.

Als voorbeeld geven we de metingen van twee verdunde solen ( $22 \mu \text{ mol AgBr/l}$ ), een met  $4,4 \mu \text{ mol KBr/l}$  overmaat en een met  $4,4 \mu \text{ mol AgNO}_3/\text{l}$  overmaat. Uit de tabellen 4 en 5 blijkt, dat het geleidingsvermogen niet geheel konstant bleef, maar inplaats van de verwachte daling kwam er een stijging. Van het sol met  $4,4 \mu \text{ mol AgNO}_3$  veranderde het met slechts  $0,024 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Een dergelijke geringe stijging vonden we ook bij de geconcentreerde solen. Bij het sol met  $4,4 \mu \text{ mol KBr}$  was de stijging veel groter, nl.  $0,07 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Bij in glazen vaten bewaarde oplossingen vindt men gewoonlijk ook een stijging van het geleidingsvermogen tengevolge van de afgifte van electrolyt door het glas. In solen komt hierbij nog een extra stijging door de rekristallisatie. Hierdoor komt op twee manieren electrolyt vrij. In de eerste plaats de bij de snelle kristallisatie ingesloten zouten ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ , KBr). In



de tweede plaats de geadsorbeerde zouten (KBr,  $\text{AgNO}_3$ ). Tengevolge van de rekristallisatie wordt het oppervlak veel kleiner, zodat een deel van het geadsorbeerde potentiaal-bepalende electrolyt vrij komt. Blijkbaar heeft bij het sol met KBr deze rekristallisatie in veel sterker mate plaats dan bij het sol met  $\text{AgNO}_3$ . De verlaging van het geleidingsvermogen door de verminderde oplosbaarheid wordt geheel overheerst door de verhoging tengevolge van de vrijkomen-de zouten.

TABEL 4.

Tijd	Geleidingvermogen
5 min	$4,049 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
13 min	4,050 „ „
23 min	4,052 „ „
34 min	4,055 „ „
6 uur	4,065 „ „
11 uur	4,094 „ „
24 uur	4,121 „ „

Sol met  $2,2 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{AgBr/l}$  en  $4,4 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{AgNO}_3/\text{l}$ .

Uit  $500 \text{ cm}^3$   $4,4 \cdot 10^{-5}$  N KBr ( $\kappa = 6,744 \cdot 10^{-6}$ ) en  $500 \text{ cm}^3$   $5,28 \cdot 10^{-5}$  N  $\text{AgNO}_3$  ( $\kappa = 7,079 \cdot 10^{-6}$ ).

TABEL 5.

Tijd	Geleidingvermogen
4 min	$3,913 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
6 min	3,910 „ „
23 min	3,910 „ „
3 uur	3,914 „ „
17 uur	3,937 „ „

Sol met  $2,2 \cdot 10^{-5}$  mol  $\text{AgBr/l}$  en  $4,4 \cdot 10^{-6}$  mol  $\text{KBr/l}$ .

Uit  $500 \text{ cm}^3$   $5,28 \cdot 10^{-5}$  N KBr ( $\kappa = 8,037 \cdot 10^{-6}$ ) en  $500 \text{ cm}^3$   $4,4 \cdot 10^{-5}$  N  $\text{AgNO}_3$  ( $\kappa = 6,032 \cdot 10^{-6}$ ).

Uit het feit, dat het geleidingsvermogen van de solen direct na de bereiding zo weinig verandert, konden we toch een belangrijke conclusie trekken. Het bewijst namelijk, dat het uitkristalliseren van het  $\text{AgBr}$  in zeer korte tijd is afgelopen. Dit is van belang voor de interpretatie van de extinctiemetingen.

Indien het uitkristalliseren lange tijd in beslag nam, zou de stijging van de extinctiecoëfficiënt in de eerste plaats hierdoor bepaald worden. Voor we dus met behulp van de formule van Rayleigh de deeltjesgrootte kunnen berekenen, moeten we zeker weten, dat er steeds een konstante hoeveelheid vast  $\text{AgBr}$  aanwezig is. Uit de konstantheid van de geleidingsvermogenmetingen volgt, dat dit werkelijk het geval is. Het is onwaarschijnlijk, dat het  $\text{AgBr}$  eerst in moleculaire toestand gevormd wordt en zich zo aan het geleidingsvermogen onttrekt.

Vast AgBr heeft, zoals de meeste zouten, een ionenrooster, zodat het ook uit deze bouwstenen direct opgebouwd wordt.

Ruyssen en Boone-van den Haute <sup>15)</sup> waren bij hun onderzoek van BaSO<sub>4</sub>-solen van andere mening. Zij volgden de extinctie van hun solen en meenden, dat de stijging het gevolg was van het langzame uitkristalliseren.

Om dit te controleren maten we op de bovenbeschreven manier het geleidingsvermogen van een verouderend BaSO<sub>4</sub>-sol en vonden ook hier, dat reeds na de eerste meting nog slechts zo geringe veranderingen optraden, dat deze waarschijnlijk juist als bij het AgBr aan rekristalliseren en niet aan het uitkristalliseren toegeschreven moesten worden.

## V. INVLOED VAN DE SOLCONCENTRATIE.

In de inleiding beschreven we de normale vergroevingsverschijnselen van geconcentreerde en matig verdunde zilverbromidesolen. Bij het ladingsnulpunt, dat dicht bij het aequiva-

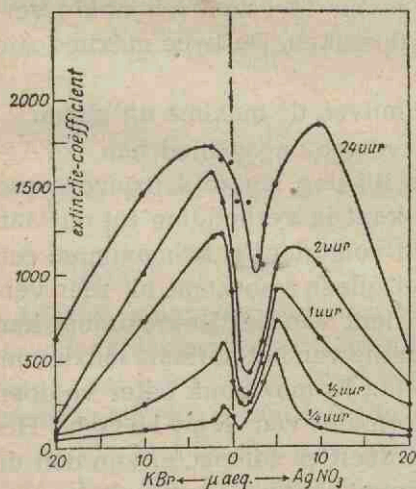


FIG. 4

Afhankelijkheid van de extinctie-coëfficient van de overmaat KBr of AgNO<sub>3</sub>, op verschillende tijden gemeten. Solconcentratie 20 μ mol AgBr per liter.

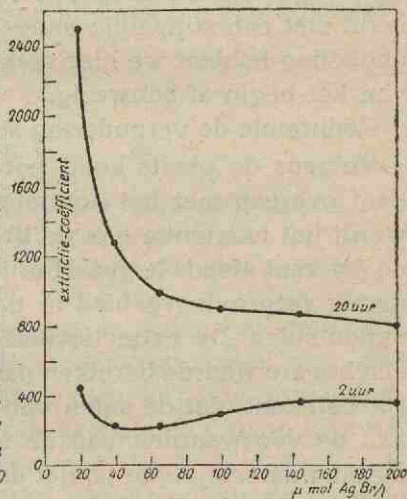


FIG. 5

Extinctiecoëfficienten van 2 uur en 20 uur oude AgBr-solen van verschillende concentratie, met 4 μ mol KBr per liter overmaat.

lentiepunt ligt, trad sterke vlokking op. Voor de solconcentratie van  $200 \mu$  mol per liter is in fig. 3 het gedeelte van de extinctie figuur dicht om het aequivalentiepunt op grotere schaal weergegeven.

We onderzochten hierna solen van lagere concentratie. Een voordeel is, dat dan de vergroving veel langzamer verloopt en dus gemakkelijker te volgen is. Het merkwaardige van de verdunde solen is, dat, naarmate we ze bij steeds lagere concentratie bereiden, zich aan de broomkant van het aequivalentiepunt een tweede vergroavingsgebied ontwikkelt. Solen met  $60 \mu$  mol AgBr/l vertoonden dit heel flauw, die met  $40 \mu$  mol/l duidelijker en bij  $20 \mu$  mol/l was dit vergroavingsgebied ongeveer gelijkwaardig aan het normale aan de zilverkant (Fig. 4). Voor de duidelijkheid wijzen we er op, dat bij geconcentreerde solen wel eens schijnbaar een dubbel vergroavingsgebied ontstaat, doordat in de extinctiefiguur, zoals fig. 3, een maximumgebied zich op de duur in tweeën splitst. Dat komt, doordat de extinctiecoëfficiënt van de sterkst vergroofde solen weer lager wordt. In verschillende van de volgende grafieken is dit met een stippellijn aangegeven. Met zo'n schijnbare verdubbeling hebben we hier niet te maken. De twee maxima zijn van het begin af aanwezig.

Gedurende de veroudering schuiven de maxima uit elkaar.

Volgens de plaats komt het vergroavingsgebied aan de Ag-kant overeen met het normale. Bij nog lagere solconcentratie wordt het maximum aan de Br-kant in verhouding tot dat aan de Ag-kant steeds hoger. Hieruit volgt dat het Br-maximum een nieuw vergroavingsgebied is, dat alleen voorkomt bij zeer verdunde solen. De extinctiecoëfficiënt van het Br-maximum kan een hogere waarde bereiken dan die van het normale maximum. Dit betekent, dat de solen van het Br-maximum beter voldoen aan de voorwaarden van de formule van Rayleigh. Het meest waarschijnlijke is, dat de deeltjes compacter zijn dan de vlokken, die bij het ladingsnulpunt worden gevormd.

Om te kunnen nagaan bij welke concentratie dit bijzondere verschijnsel het eerst optreedt, bereidden we een reeks solen van verschillende concentratie met dezelfde overmaat van  $4 \mu$  mol KBr/l en bepaalden de extinctiecoëfficiënten na 2 uur en na 20 uur. (Fig. 5). Het sol met  $60 \mu$  mol AgBr/l vormt on-

geveer de grens tussen de weinig en de sterk vergroevende solen.

## VI. VORM VAN DE EXTINCTIE-TIJD KROMME.

Voor een sol, dat vlokt met een snelheid, die voldoet aan de formule van Von Smoluchowski, is door Troelstra<sup>12)</sup> afgeleid, hoe de vorm van de extinctie-tijd kromme moet zijn.

Voor een heterodispers sol geldt de volgende formule voor de extinctiecoëfficiënt

$$k = \frac{24 \pi^3}{1000 \lambda'^4} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)^2 \frac{M \Sigma n_i v_i^2}{\rho \Sigma n_i v_i}$$

Voor homodisperse solen is de factor  $\frac{\Sigma n_i v_i^2}{\Sigma n_i v_i} = v$ , maar bij een oorspronkelijk homodispers sol, dat vlokt, is volgens Troelstra  $\Sigma n_i v_i^2 = n_0 v_0^2 (1 + 2\alpha n_0 t)$ , waarin  $n_0$  en  $v_0$  betrekking hebben op het oorspronkelijke sol,  $\alpha$  een konstante is  $\left( \frac{1}{4\pi\rho D} \right)$  en  $t$  de tijd.

$$\text{Daar } \Sigma n_i v_i = n_0 v_0 \text{ is } \frac{\Sigma n_i v_i^2}{\Sigma n_i v_i} = v_0 (1 + 2\alpha n_0 t).$$

Vullen we dit in in de formule van  $k$ , dan krijgen we:

$$k = \frac{24\pi^3}{1000\lambda'^4} \left( \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \right)^2 \frac{M v_0}{\rho} (1 + 2\alpha n_0 t).$$

Hieruit volgt, dat  $k$  evenredig met de tijd moet toenemen, terwijl de snelheid van toeneming evenredig is met  $n_0 v_0$ , dus met de solconcentratie. Inderdaad vonden we bij normaal vlokende solen een verandering van de  $k$ , die in het begin tamelijk evenredig met de tijd was, maar al spoedig minder sterk toenam. (Fig. 6 I). Dit kan zowel door afwijking van de formule van Smoluchowski als van die van Rayleigh worden veroorzaakt.

In de voorlopige publicatie over ons onderzoek<sup>9)</sup> beschreven we reeds deze vorm van de  $k$ - $t$  krommen voor solen met  $100 \mu$  mol AgBr per liter. Ook Schneller vond hetzelfde

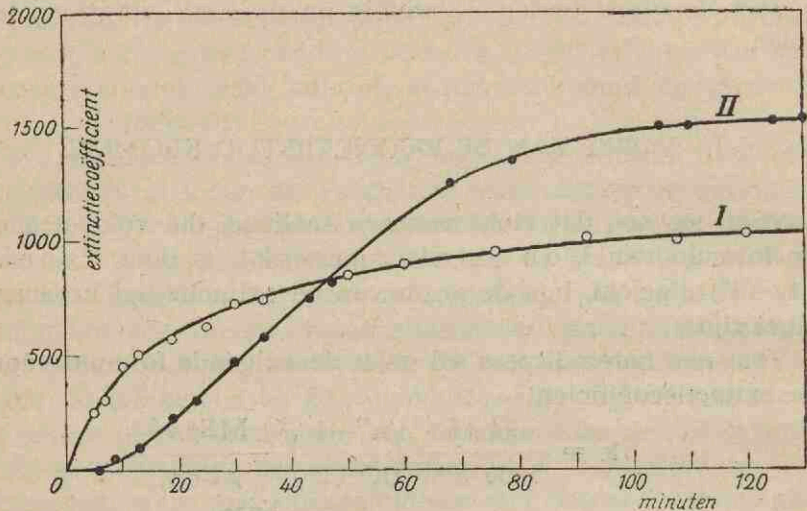


FIG. 6

Extinctie-tijd krommen van solen met  $20 \mu$  mol AgBr per liter.

I sol met  $5 \mu$  mol AgNO<sub>3</sub>

II sol met  $2 \mu$  mol KBr.

verloop bij solen met 1 mmol AgBr per liter. Bij de zeer verdunde solen vertonen echter alleen de k-t-krommen van het normale vlokgebied dit karakter. De abnormaal vergroevende solen laten iets heel anders zien. (Fig. 6 II). Gedurende 5 tot 10 minuten blijft de extinctie heel laag en dan begint een sterke stijging, terwijl aan het eind het verloop met het normale overeenkomt. Dit type extinctie-tijd kromme is bij allerlei solen gevonden. Sommige onderzoekers vonden hierin aanleiding om aan het vlokproces een autokatalytisch verloop toe te kennen. Wij vonden slechts in dit zeer bijzondere geval, waar we een stabiel sol verwacht hadden, de S-vormige kromme. Later zal blijken, dat deze solen inderdaad aanvankelijk stabiel zijn, maar na korte tijd hun stabiliteit verliezen.

## VII. INVLOED VAN DE BEREIDINGSMETHODE.

De meeste onderzoekers van zilverhalogenidesolen geven precies aan, op welke manier ze hun solen bereiden. Terecht, want andere bereidingsmethoden geven andere resultaten.

Meestal passen zij een snelle menging toe. Ook wij ondervonden aanvankelijk grote moeite met het verkrijgen van reproduceerbare resultaten, totdat we een konstante bereidingswijze toepasten. Het bleek zelfs noodzakelijk steeds hetzelfde soort glaswerk te gebruiken.

Wij varieerden nu opzettelijk de mengmethode om na te gaan, welke invloed deze heeft op het gevormde sol. Dit onderzoek was ook wenselijk om een andere reden. Tot nu toe bereidden we onze solen in aanwezigheid van een overmaat  $\text{AgNO}_3$  of  $\text{KBr}$ . Zou nu niet een verschillende kristalvorm kunnen optreden, speciaal bij lage solconcentratie, die de bijzondere vergroving van de solen met overmaat  $\text{KBr}$  veroorzaakt? We begonnen met dit laatste probleem. We maakten een grote hoeveelheid van een sol en verdeelden dit in porties van  $50 \text{ cm}^3$ , waaraan we de overmaat van een der zouten toevoegden. Hiervoor kozen we het sol van  $20 \mu \text{ mol AgBr/l}$  met  $2 \mu \text{ mol AgNO}_3$  overmaat. Dit sol ligt op de grens van de twee vergroavingsgebieden en is dus vrij stabiel. Van dit sol pipetteerden we op verschillende tijden, namelijk 5, 10 en 45 minuten na de bereiding, telkens  $50 \text{ cm}^3$  in een reeks glaasjes, die de overmaat bevatten. Zo verkregen we dus drie reeksen solen, die alle uit gelijksoortige deeltjes bestonden. Bij elke reeks ontstonden weer de twee maxima in de extinctiekromme, al waren de plaats en de hoogte anders. We konden hieruit besluiten, dat het maximum aan de Br-kant niet door een andere kristalvorm van het  $\text{AgBr}$  wordt veroorzaakt.

Vervolgens maakten we een sol met  $200 \mu \text{ mol AgBr/l}$  en  $4 \mu \text{ mol KBr/l}$  overmaat, een normaal stabiel sol. Dit sol verdunnen we op verschillende tijdstippen met een oplossing van  $4 \mu \text{ mol KBr/l}$  tot  $1/10$  van de oorspronkelijke concentratie en maten  $2\frac{1}{2}$  en 20 uur na het verdunnen de extinctie. De resultaten van deze metingen zijn vermeld in tabel 6. Hieruit blijkt dat de vergroving bij alle zes solen op dezelfde manier verlopen is.

De extinctiecoëfficiënt van een sol van dezelfde samenstelling, dat rechtstreeks bij deze concentratie bereid is, is na  $2\frac{1}{2}$  en 20 uur resp. 1500 en 1725.

Door een sol achteraf te verdunnen verliest het zijn eigenschappen niet. Sterke vergroving treedt alleen op bij solen die direct uit zeer verdunde oplossingen bereid zijn.

TABEL 6.

Tijdstip van verdunnen	extinctie-coëfficiënt na 2 1/2 uur	extinctie-coëfficiënt na 20 uur
na 1/2 min.	500	825
„ 5 „	725	800
„ 15 „	525	825
„ 30 „	525	775
„ 2 1/2 uur	—	775
„ 20 „	—	775

Toch was het mogelijk geconcentreerde solen te maken, die de eigenschappen van de verdunde hadden. De voorwaarde hebben we boven reeds aangegeven. Het AgBr-sol moet in verdunde toestand ontstaan, hetgeen te bereiken is door de oplossingen heel langzaam te mengen.

Dit hebben we toegepast voor een eindconcentratie van 60  $\mu$  mol/liter. Indien men door snelle menging solen met overmaat

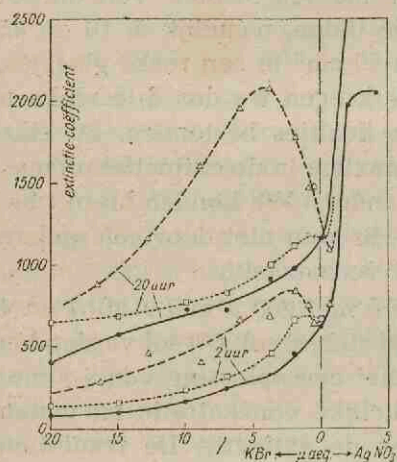


FIG. 7

Afhankelijkheid van de extinctie-coëfficiënt van 2 uur en 20 uur oude AgBr solen van de overmaat KBr of AgNO<sub>3</sub>. Solconcentratie 60  $\mu$  mol AgBr per liter.

- snelle menging.
- - - - - menging uit 1 buret.
- · - · - menging uit 2 buretten

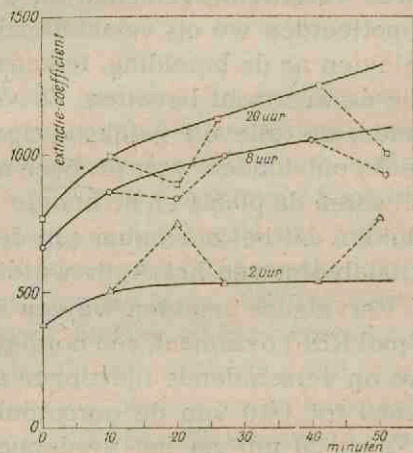


FIG. 8

Invloed van de duur van het mengen op de extinctiecoëfficiënt van solen met 200  $\mu$  mol AgBr per liter met een overmaat van 5,2  $\mu$  mol KBr per liter.

Br<sup>-</sup> van deze concentratie maakt, is er nauwelijks iets te merken van een bijzondere vergroving. We vulden echter een buret met een van de oplossingen en lieten deze met matige snelheid leeglopen in de andere oplossing. De mengtijd was hierdoor verlengd tot ongeveer 3 minuten. We kregen dan een reeks solen, waarvan de extinctie ook aan de Br-kant een maximum vertoonde.

Vervolgens brachten we aequivalente oplossingen in 2 buretten en lieten uit beide 50 cm<sup>3</sup> met zoveel mogelijk gelijke snelheid in 8 minuten druppelen in een bekersglasje, dat 10 cm<sup>3</sup> water met overmaat AgNO<sub>3</sub> of KBr bevatte. In het bekersglasje werd voortdurend geroerd. Bij deze zeer langzame menging ontstond nu aan de Br-kant een hoog tweede maximum.

De resultaten van deze drie bereidingsmethoden zijn getekend in fig. 7.

Ook bij nog hogere concentraties lukte het de vergroving van solen met overmaat Br<sup>-</sup> aanzienlijk te versterken. Dit was alleen mogelijk door de mengtijd nog meer te verlengen. De bovengenoemde 3de methode pasten we toe op solen met 200 μ mol AgBr/l met een overmaat van 5,2 μ mol KBr/l. Aanvankelijk kregen we zeer onregelmatige resultaten. Bij verlenging van de mengtijd trad nu eens sterkere, dan weer zwakkere vergroving op. Dit vond zijn oorzaak in de verhouding van de druppelsnelheden van de twee buretten. De kranen moesten telkens bijgeregeld worden, maar het gebeurde wel, dat er tijdelijk een geringe overmaat AgNO<sub>3</sub> in de oplossing aanwezig was. Dan verkeerde het reeds gevormde sol tijdelijk in een toestand van normale snelle vlokking. Het bleek daarna niet meer mogelijk de bijzondere vergroving te verkrijgen. In fig. 8 zijn de na 2 uur, na 8 uur en na 20 uur bereikte extinctiecoëfficiënten uitgezet tegen de mengtijd. In het algemeen neemt de coëfficiënt flink toe, maar het derde en zesde sol vertonen grote afwijkingen. Bij deze solen was de druppelsnelheid van de buret met AgNO<sub>3</sub> te groot geweest. Daardoor had een tijd lang snelle vlokking plaats, waardoor de extinctie naar verhouding sneller steeg dan bij de andere solen. Daarna verliep de vergroving nog slechts langzaam. Blijkbaar zijn vlokken niet in staat op de andere manier te vergroven.



## VIII. INVLOED VAN NEUTRALE ZOUTEN.

Alvorens de invloed van toegevoegde zouten op de stabiliteit van de solen na te gaan, bereidden wij eerst enige reeksen, die geheel vrij waren van vreemde electrolyten. We gingen daarbij uit van oplossingen van  $\text{Ag}_2\text{O}$  en  $\text{HBr}$ . Het  $\text{Ag}_2\text{O}$  bereidden we volgens voorschrift van Kohlshütter<sup>16)</sup>, door bij  $80^\circ \text{C}$   $500 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ N}$   $\text{AgNO}_3$  oplossing te mengen met  $500 \text{ cm}^3$   $0,11 \text{ N}$  koolzuurvrije loog. Het gevormde lichtbruine zilveroxyde werd gezuiverd, door een paar weken lang elke dag 1 liter uitgekookt dubbelgedestilleerd water toe te voegen en na bezinking te decanteren. Gedurende deze bewerking werd de kleur donkerbruin. Volgens Johnston, Cuta en Garrel<sup>17)</sup> is de oplosbaarheid van  $\text{Ag}_2\text{O}$  in water bij  $25^\circ \text{C}$   $2,22 \cdot 10^{-4}$  aeq./liter. Bij meting van het geleidingsvermogen vindt men slechts  $1,4 \cdot 10^{-4}$  aeq./l., waaruit volgt, dat een groot deel ongedissocieerd of complex in oplossing is.

De verdunde  $\text{HBr}$  oplossing bereidden we door een geconcentreerde oplossing twee maal te destilleren en bij de tweede destillatie het konstant kokende mengsel in dubbelgedestilleerd water op te vangen.

Van beide oplossingen bepaalden we de concentratie door electrometrische titratie met  $\text{KBr}$  of  $\text{AgNO}_3$ .

De oplosbaarheid van het  $\text{Ag}_2\text{O}$  is juist voldoende voor de bereiding van solen met  $100 \mu \text{ mol AgBr/liter}$ . De met deze oplossingen bereide solen vertoonden geen verschil met de in het voorgaande besproken solen. De reeks met  $100 \mu \text{ mol AgBr/l}$  vertoonde slechts het normale extinctiemaximum bij het ladingsnulpunt, terwijl bij de reeks met  $20 \mu \text{ mol/l}$  weer het bekende dubbele maximum optrad. De kleine hoeveelheid  $\text{KNO}_3$ , die bij de menging van  $\text{AgNO}_3$  en  $\text{KBr}$  ontstaat, had dus geen merkbare invloed op de veroudering, terwijl het ook geen verschil maakte, dat een groot deel van het  $\text{Ag}_2\text{O}$  in de oplossing geen  $\text{Ag}$ -ionen leverde. Het is natuurlijk mogelijk, dat de omzetting in  $\text{AgBr}$  iets langzamer verliep, maar dat kan voor het optreden van het bijzondere vergrotingsverschijnsel slechts gunstig zijn.

We onderzochten vervolgens de invloed van opzettelijk, van

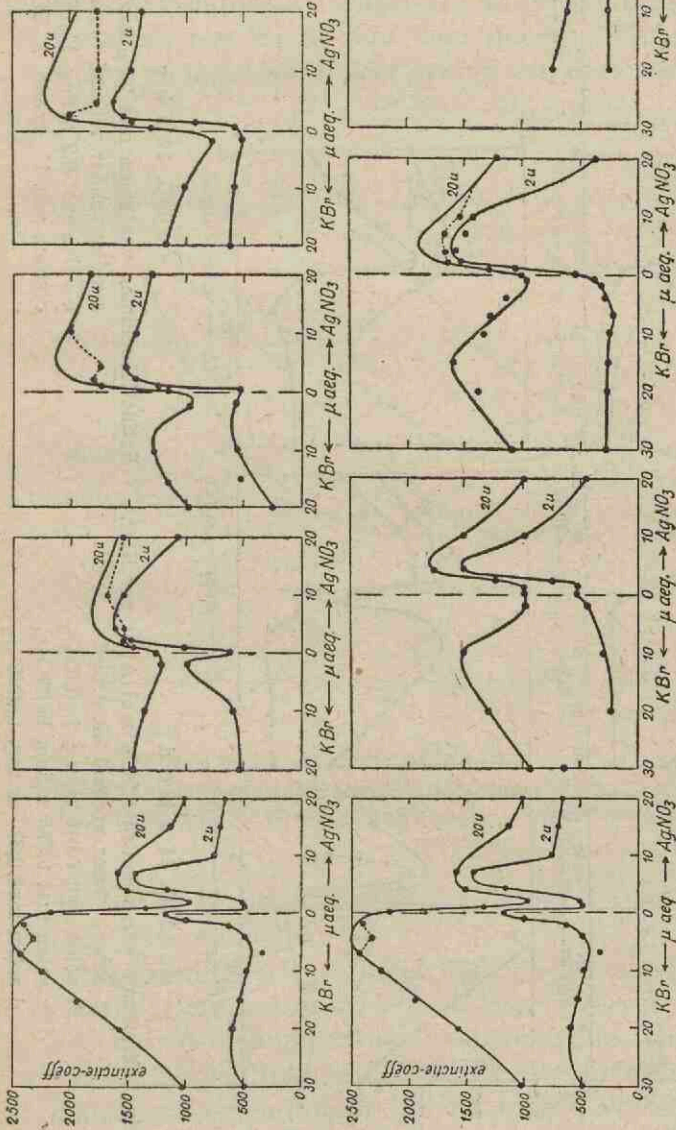


FIG. 9.

FIG. 10.

FIG. 9 a b c d

Extinctiekrommen van solen met 20 μ mol AgBr p. liter.

- a solen zonder vreemd electrolyt
- b solen met 1 m.aeq. KNO<sub>3</sub>
- c solen met 2,5 m.aeq. KNO<sub>3</sub>
- d solen met 5 m.aeq. KNO<sub>3</sub>

FIG. 10 a b c d

Extinctiekrommen van solen met 20 μ mol AgBr per liter.

- a solen zonder vreemd electrolyt
- b solen met 0,1 m.aeq. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- c solen met 0,5 m.aeq. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- d solen met 1 m.aeq. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

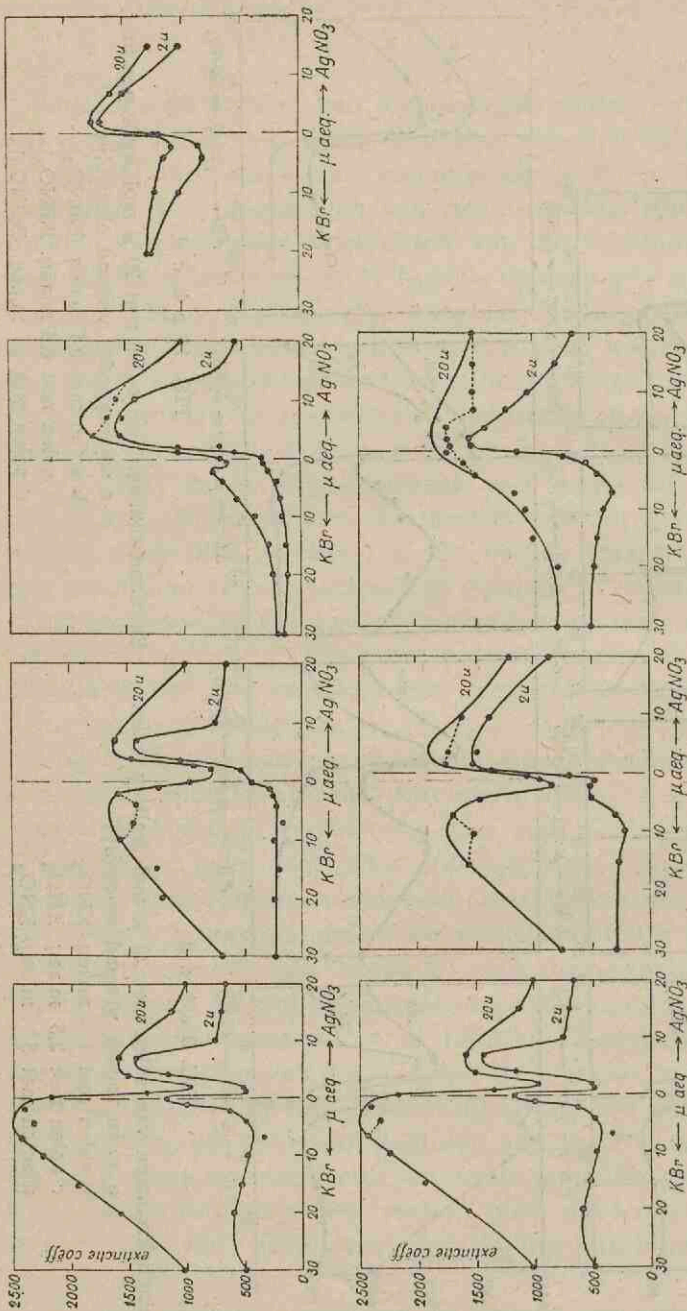


FIG. 11.

FIG. 12.

FIG. 11 a b c d

Extinctiekrommen van solen met  $20 \mu$  mol AgBr per liter.

- a solen zonder vreemd electrolyt
- b solen met 0,019 m.aeq.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
- c solen met 0,075 m.aeq.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
- d solen met 0,37 m.aeq.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

FIG. 12 a b c

Extinctiekrommen van solen met  $20 \mu$  mol AgBr per liter.

- a solen zonder vreemd electrolyt
- b solen met 0,2 m.aeq.  $\text{K}_2\text{SO}_4$
- c solen met 1 m.aeq.  $\text{K}_2\text{SO}_4$

te voren toegevoegde hoeveelheden  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  en  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Voor verschillende concentraties van elk dezer zouten maakten we een reeks solen met  $20 \mu \text{ mol AgBr/l.}$  (Fig. 9, 10, 11, 12).

Alle onderzochte zouten beïnvloeden de extinctiekromme sterk. Het normale vlokgebied wordt verbreed, terwijl het maximum aan de Br-kant naar hogere  $\text{Br}^-$ -concentratie verschuift en lager wordt. Het gevolg van deze verschuivingen is,

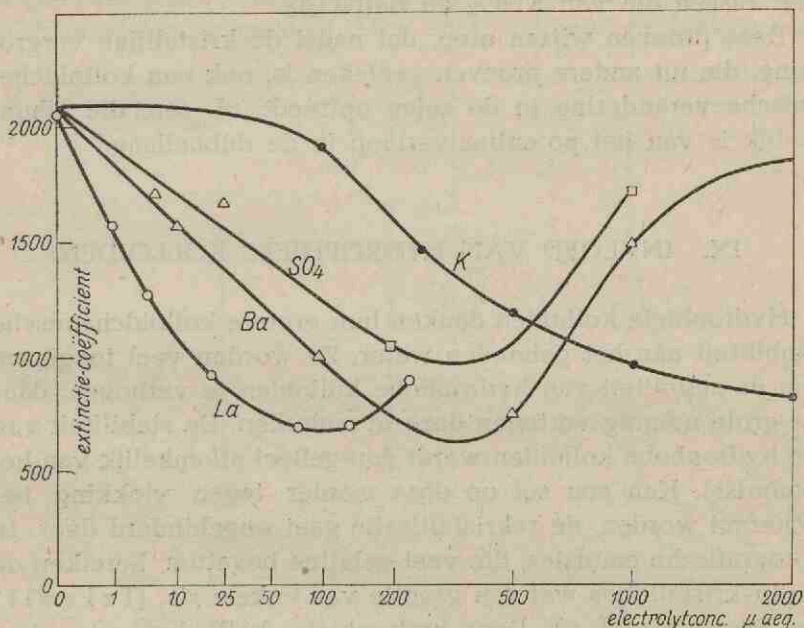


FIG. 13

Afhankelijkheid van de extinctie van aequivalente solen van bij de bereiding toegevoegde vreemde electrolyten. Solconcentratie  $20 \mu \text{ mol AgBr}$  per liter.

dat het minimum aan de andere kant van het aequivalentiepunt komt te liggen.

Merkwaardigerwijze bleek hier de Schulze-Hardy-regel de electrolyt-involed te beheersen. Van hogerwaardige zouten is, in aequivalenten uitgedrukt, veel minder nodig om het  $\text{Br}^-$ -maximum te onderdrukken dan van eenwaardige. Dit wordt duidelijk geïllustreerd door fig. 13. waarin verschillende punten van de fig. 9, 10, 11, 12 met enkele andere metingen zijn ver-

enigd. Hierin zijn nl. de extinctiewaarden van de aequivalente solen met stijgende electrolytgehalten uitgezet. Het aequivalente sol behoort oorspronkelijk tot de solen, die de bijzondere vergroving vertonen. Door de verschuivingen komt het achtereenvolgens in het gebied van de weinig en van de normaal vergroevende solen te liggen. Vandaar, dat in fig. 13 de extinctiewaarde eerst daalt en daarna weer stijgt. Uit deze figuur blijkt de bekende volgorde van invloed La-Ba-K. De lijn voor  $K_2SO_4$  ligt tussen die van  $KNO_3$  en  $Ba(NO_3)_2$ .

Deze proeven wijzen erop, dat naast de kristallijne vergroving, die uit andere proeven gebleken is, ook een kolloidchemische verandering in de solen optreedt, nl. een, die afhankelijk is van het potentiaalverloop in de dubbellaag.

## IX. INVLOED VAN HYDROPHIELE KOLLOIDEN.

Hydrophiele kolloïden danken hun grotere kolloidchemische stabiliteit aan het gebonden water. Ze worden veel toegepast om de stabiliteit van hydrophobe kolloïden te verhogen, daar ze grote neiging vertonen deze te omhullen. De stabiliteit van de hydrophobe kolloïden wordt dan geheel afhankelijk van het omhulsel. Kan een sol op deze manier tegen vlokking beschermd worden, de rekristallisatie gaat ongehinderd door. In fotografische emulsies, die veel gelatine bevatten, bereiken de AgBr-kristalletjes wel een grootte van enkele  $\mu$ 's. (Trivelli en Sheppard<sup>4)</sup>). Door hydrophiele kolloïden aan onze solen toe te voegen hoopten we te kunnen onderscheiden, of er in het Br-maximum vlokking of rekristallisatie optrad. We gebruikten hiervoor eerst gelatine. Reeds vroeger<sup>9)</sup> hadden we gevonden, dat door 0,5% gelatine de vergroving van solen met overmaat  $Br^-$  tegengehouden kon worden.

Wij bepaalden nu nog eens de extinctiecoëfficiënten van een reeks solen, waarbij van te voren 1‰ gelatine was toegevoegd. De ontwikkeling van het normale maximum werd hierdoor sterk, die van het Br-maximum weinig geremd. (Fig. 14).

De gebruikte gelatine was niet gezuiverd en bevatte een weinig chloride. Aangezien dit invloed heeft op de solen met weinig  $Br^-$  of  $Ag^+$ -overmaat bereidden we een soortgelijke

reeks met 1<sup>0/00</sup> Arabische gom, die gezuiverd was door herhaaldelijk neerslaan met NaNO<sub>3</sub> en uitwassen met alcohol (Bungenberg de Jong<sup>18</sup>). Bij deze reeks vonden we, dat het normale maximum geheel was verdwenen en dat het Br-maximum nog hoger was geworden. (Fig. 15). Ook 10<sup>0/00</sup> gom was niet in staat de bijzondere vergroving te voorkomen.

Dit tegenstrijdige resultaat kon niet meewerken om opheldering over het Br-maximum te verkrijgen. Alleen vonden we nog eens een bevestiging voor de opvatting, dat bij het ladingsnulpunt vlokking optreedt. Men hoeft hier niet te denken aan

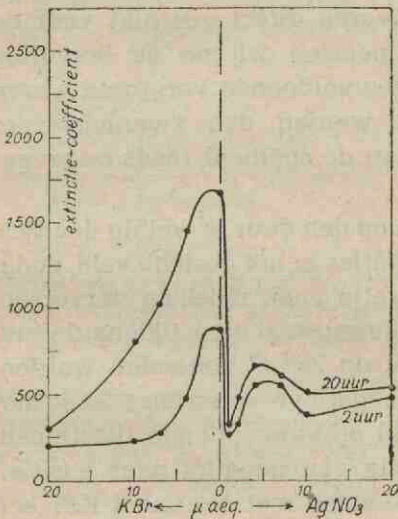


FIG. 14

Extinctie van solen, die 1<sup>0/00</sup> gelatine bevatten. Solconcentratie 20 μ mol AgBr per liter

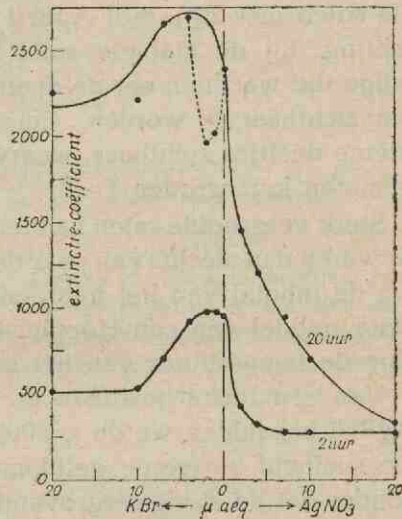


FIG. 15

Extinctie van solen, die 1<sup>0/00</sup> Arabische gom bevatten. Solconcentratie 20 μ mol AgBr per liter.

sensibilisatie, waarbij zeer kleine hoeveelheden hydrophil kolloid de stabiliteit van een hydrophoob sol verlagen. Dit verschijnsel treedt op bij veel lagere concentraties, b.v. 10<sup>-4</sup> 0/0 gom. Troelstra<sup>12) 19)</sup>).

Ook Kolthoff<sup>20)</sup> vond zeer verschillende resultaten bij het gebruik van gelatine. De rekristallisatie van AgBr werd erdoor belemmerd, maar niet die van BaSO<sub>4</sub>.

## X. ELECTROFORESEMETINGEN.

Teneinde een dieper inzicht te verkrijgen in de stabiliteit van de verdunde AgBr-solen gingen wij over tot het meten van de electroforetische snelheid. Wij wensten namelijk na te gaan of het dubbele vergroevingsgebied van de zeer verdunde solen soms het gevolg was van een dubbel ladingsnulpunt. Hiervoor pasten wij de micromethode volgens van Gils<sup>21)</sup> toe met de door Troelstra<sup>12)</sup> 22) beschreven wijzigingen.

In verband met de lichtgevoeligheid van het AgBr gebruikten wij rood licht voor de verlichting van het microcuvetje. De solen met 20  $\mu$  mol AgBr/l waren direct geschikt voor de meting. Bij de stabiele solen moesten wij na de bereiding enige tijd wachten, eer de deeltjes voldoende vergroefd waren om zichtbaar te worden. Eerst werden dan zwermen zeer kleine deeltjes zichtbaar, waarvan de snelheid reeds ongeveer gemeten kon worden.

Sterk vergroefde solen hadden op den duur te weinig deeltjes. Er waren dan slechts een paar deeltjes in het gezichtsveld, zodat we de inhoud van het microcuvetje vaak moesten verversen. Door middel van een Höppler-thermostaat kon tijdens de meting de temperatuur van het sol op 25° C gehouden worden.

Van een reeks positieve en negatieve solen met 20  $\mu$  mol AgBr/l bepaalden we de snelheid op verschillende tijdstippen. De snelheid varieerde gelijkmatig van negatief naar positief, zonder dat de sterk vergroevende solen met overmaat KBr een uitzondering vormden. (Fig. 16). Wel kwamen enige bijzonderheden voor den dag, die bij meer geconcentreerde solen niet voorkwamen. De electroforetische snelheid was namelijk niet konstant. Gedurende de veroudering verplaatste het ladingsnulpunt zich naar hogere Ag-concentratie met als gevolg, dat een deel van de aanvankelijk positieve solen in negatieve veranderden. Dit verschijnsel vonden we thans niet in zo sterke mate als vroeger.<sup>9)</sup> Het ladingsnulpunt lag steeds bij betrekkelijk lage AgNO<sub>3</sub>-concentratie, terwijl we vroeger vonden, dat zelfs solen met 180  $\mu$  mol AgNO<sub>3</sub> na een dag negatief geworden waren.

De verschuiving van het ladingsnulpunt werd ook door Julien<sup>23)</sup> gevonden bij zijn meting van stromingspoten-

tialen aan AgBr-capillairen. Indien de wand van de capillairen met een vers neerslag van AgBr bedekt werd, was het mogelijk, deze met weinig AgNO<sub>3</sub> een positieve lading te geven. Liet hij dit neerslag enige tijd verouderen, dan bleef de wand zelfs met hoge AgNO<sub>3</sub>-concentratie negatief. Een volledige verklaring voor dit verschijnsel, dat in het algemeen voorkomt bij goed gekristalliseerde oppervlakken, is nog niet gevonden.

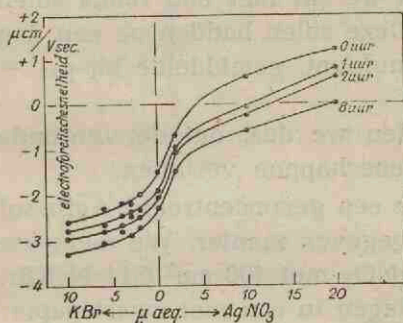


FIG. 16

Invloed van de bij de bereiding gebruikte overmaat KBr of AgNO<sub>3</sub> op de electrofretische snelheid van solen.

Verschuiving van het ladingsnulpunt gedurende de veroudering. Solconcentratie 20 μ mol AgBr per liter.

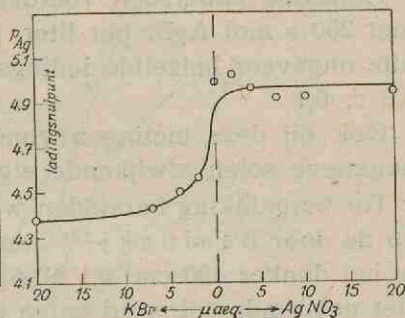


FIG. 17

Ligging van het ladingsnulpunt van 24 uur oude solen, die met verschillende overmaat KBr of AgNO<sub>3</sub> zijn bereid. Solconcentratie 20 μ mol AgBr per liter.

De verschuiving van het ladingsnulpunt geeft de verklaring voor de verschuiving van het normale vlokingsmaximum. (Fig. 4). Het laatste volgt de verplaatsing van het eerste.

Van een nieuwe reeks solen bepaalden we na een dag de ligging van het ladingsnulpunt van elk sol afzonderlijk. Dit deden we, door de negatieve solen te titreren met AgNO<sub>3</sub>-oplossing onder contrôle van de electrofretische snelheid. Solen, bereid met overmaat KBr, zouden hierbij vers AgBr leveren. Om dit te voorkomen lieten we de solen rustig bezinken, goten de bovenstaande oplossing af en vulden aan met dubbelgedestilleerd water. Om dezelfde reden titreerden we de positieve solen niet met KBr, maar verlaagden de AgNO<sub>3</sub>-concentratie door met water te verdunnen.



Het resultaat van deze metingen is weergegeven in fig. 17. Men ziet hieruit, dat de solen, die behoorden tot het Br-maximum, hun ladingsnulpunt bij een veel lagere  $p_{Ag}$  hadden dan de solen, die tot het normale maximum behoren.

De sterkere verschuiving van het ladingsnulpunt van de solen met KBr wijst erop, dat bij deze solen de rekristallisatie het meest gevorderd is.

Hetzelfde onderzoek voerden we uit met een reeks solen met  $200 \mu$  mol AgBr per liter. Deze solen hadden na een dag alle ongeveer hetzelfde ladingsnulpunt, gemiddelde bij  $p_{Ag} = 5,3 \pm 0,1$ .

Ook bij deze metingen vonden we dus, dat de verdunde negatieve solen afwijkende eigenschappen vertonen.

Ter vergelijking bereidden we een geconcentreerd AgBr-sol op de door Basinski<sup>24)</sup> aangegeven manier. We mengden in het donker  $400 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ N AgNO}_3$  met  $400 \text{ cm}^3$   $0,11 \text{ N KBr}$ . Het gevormde sol werd enige dagen in een met zwart papier beplakte electro-dialysator gedialyseerd, om het te zuiveren van het gevormde  $\text{KNO}_3$ . Vervolgens werd het door electro-decantatie geconcentreerd. Zo verkregen we een stabiel sol, dat  $175 \text{ m mol AgBr}$  per liter bevatte. Volgens Basinski heeft een dergelijk sol een ladingsnulpunt bij  $p_{Ag} = 5,3 \text{ à } 5,5$ .

Een gedeelte van dit sol verdunden we tot  $20 \mu$  mol/l, zodat het overeenkwam met de door ons het meest onderzochte solen. Van dit verdunde sol bepaalden we de electroforetische snelheid bij verschillende KBr- en  $\text{AgNO}_3$ -concentraties (Fig. 18 I). In overeenstemming met Basinski vonden we het ladingsnulpunt bij  $p_{Ag} = 5,4$ . Ook bij langer bewaren van het verdunde sol bleef het ladingsnulpunt hetzelfde. Het blijkt overeen te komen met de aanvangswaarde van het ladingsnulpunt van oorspronkelijke verdunde solen.

De electroforesekromme vertoont een maximum bij  $p_{Ag} = 2,5$ . Ondanks de nog steeds stijgende  $\epsilon$ -potential wordt de  $\zeta$ -potential bij verdere verhoging van de  $\text{AgNO}_3$ -concentratie weer kleiner. Tengevolge van de asymmetrische ligging van het ladingsnulpunt ligt het maximum niet ver hiervan verwijderd. (2,9 eenheden van de  $p_{Ag}$  schaal). Anders is het aan de Br-kant van het aequivalentiepunt. Het negatieve maximum, dat waarschijnlijk bij  $p_{Br} = 2,5$  d.i.  $p_{Ag} = 10,8$  bereikt wordt,

ligt op een afstand van 5,4 eenheden van het ladingsnulpunt. Het gevolg is, dat de solen een veel grotere negatieve dan positieve electroforetische snelheid kunnen bereiken. Hiermede hangt nauw samen, dat de stabiliteit van negatieve solen hoger is dan die van positieve.

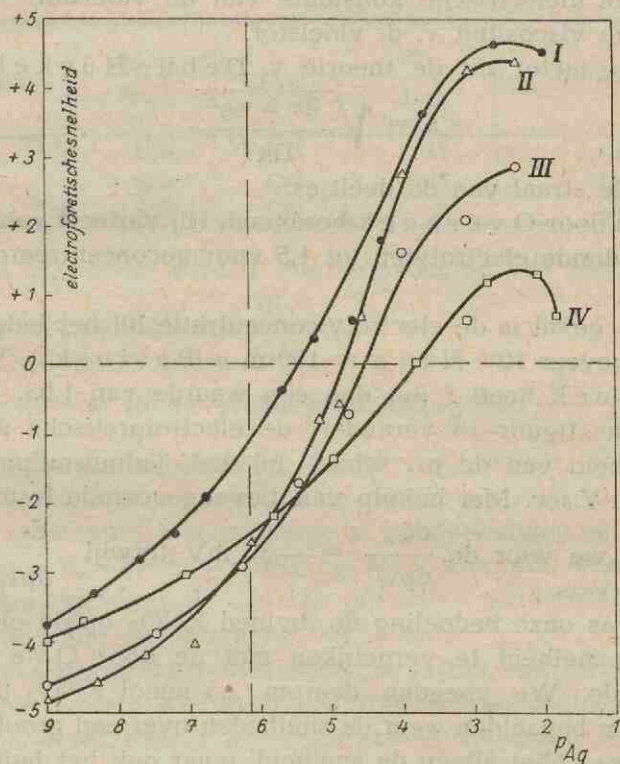


FIG. 18

Invloed van de  $p_{Ag}$  op de electroforetische snelheid.

I, II en III: sol volgens Basinski, verdund tot  $20 \mu$  mol per liter.

I: zonder vreemd electrolyt.

II: met  $2,5 \text{ mmol KNO}_3$

III: met  $10 \text{ mmol KNO}_3$

IV: in verdunde toestand ( $20 \mu$  mol AgBr per liter) bereid sol, na 12 dagen.

Het verband tussen de electroforetische snelheid en de  $\zeta$  potentiaal is zeer gecompliceerd tengevolge van twee remmingsverschijnselen: de electroforetische remming en het relaxatie-effect.

Volgens Overbeek<sup>25</sup>) kan het relaxatie-effect verwaar-

loosd worden, indien  $\zeta < 25$  mV, d.w.z. in de buurt van het ladingsnulpunt. De formule voor de snelheid luidt dan

$$v = \frac{D \zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a)$$

D = de diëlectrische konstante van de vloeistof.

$\eta$  = de viscositeit v. d. vloeistof.

$\kappa$  = de factor uit de theorie v. Debye-Hückel.

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi \sum v_i \epsilon_i^2}{DkT}}$$

a = de straal van de deeltjes.

$f(\kappa a)$  is door Overbeek berekend. Hij varieert van 1 voor zeer verdunde electrolyten tot 1,5 voor geconcentreerde electrolyten.

In ons geval is de electrolytconcentratie bij het ladingsnulpunt ongeveer  $10^{-5}$  N en  $a = 100$  m  $\mu$  (Basinski). Volgens Overbeek heeft  $f(\kappa a)$  dan een waarde van 1,03.

Volgens figuur 18 verandert de electroforetische snelheid per eenheid van de  $p_{Ag}$  schaal bij het ladingsnulpunt met  $1,78 \mu\text{cm}/\text{V}\cdot\text{sec}$ . Met behulp van bovengenoemde formule be-

rekenen we voor de  $\frac{d\zeta}{dp_{Ag}} = -37$  mV terwijl  $\frac{de}{dp_{Ag}}$  hier  $-59,1$  mV is.

Het was onze bedoeling de invloed  $\text{KNO}_3$  op de electroforetische snelheid te vergelijken met de door Overbeek berekende. We voegden daarom  $2,5$  mmol  $\text{KNO}_3$  per liter sol toe en bepaalden weer de snelheden over een groot traject van de  $p_{Ag}$ . Niet alleen de snelheid, maar ook het ladingsnulpunt was hierdoor veranderd. Dit laatste lag nu bij  $p_{Ag} = 4,8$ . Met  $10$  m mol  $\text{KNO}_3$  verschoof het verder naar  $p_{Ag} = 4,5$ . Een dergelijke verschuiving is ook door v. Laar gevonden. Daar het door deze verschuiving niet mogelijk is, de waarden van de electroforetische snelheid zelf te gebruiken om de theorie van Overbeek te toetsen, gebruiken we de helling van de electroforese-krommen. Een andere mogelijkheid is de krommen naar het oorspronkelijke ladingsnulpunt terug te schuiven.

De helling van de electroforese lijnen is door de toevoeging van  $\text{KNO}_3$  veel groter geworden.

In tabel 7 zijn de waarden van  $\frac{dv}{dp_{Ag}}$  en de met behulp van

de door Overbeek gegeven waarden voor  $f(\kappa a)$  hieruit berekende waarden van  $\frac{d\zeta}{dp_{Ag}}$  samengevat.

TABEL 7.

mmol $KNO_3$	$\frac{dv}{dp_{Ag}}$	$f(\kappa a)$	$\frac{d\zeta}{dp_{Ag}}$	$p_{Ag}$ ladingsnulpunt
0	-1,78	1,03	-37	5,4
2,5	-2,65	1,33	-43	4,8
10	-2,65	1,40	-42	4,5

In het algemeen wordt  $\zeta$  door toevoeging van electrolyten verlaagd en hiermede ook  $\frac{d\zeta}{dp_{Ag}}$ .

In plaats van de te verwachten daling van  $\frac{d\zeta}{dp_{Ag}}$  vertoont deze grootheid een maximum. Hieruit volgt, dat de theorie van Overbeek niet toegepast kan worden op stelsels, waarbij het ladingsnulpunt niet konstant is. De dubbellaag zelf ondergaat waarschijnlijk een wijziging door adsorptie van andere ionen dan  $Ag^+$  en  $Br^-$ . Deze kwestie wordt door van Laar (nog niet gepubliceerd) behandeld.

Een gevolg van de verschuiving is verder, dat bij positieve solen door weinig  $KNO_3$  de electroforetische snelheid direct verkleind wordt, terwijl die van negatieve solen zeer sterk ver groot wordt.

In dezelfde grafiek is de electroforesekromme van een 12 dagen oud sol, dat direct in verdunde toestand ( $20 \mu$  mol/l) bereid was met  $2 \mu$  mol  $AgNO_3$  overmaat. Het ladingsnulpunt is hiervan zeer ver verschoven tot  $p_{Ag} = 3,8$ . Aan de positieve kant kon hierdoor slechts een kleine snelheid bereikt worden.

## XI. RÖNTGENOGRAFISCH ONDERZOEK \*).

Zilverjodidesolen bestaan gewoonlijk uit een mengsel van

\*) Dr. J. A. Lely, die de Röntgenopnamen voor ons maakte, betuigen wij op deze plaats onze hartelijke dank.

kubische en hexagonale kristalletjes. Het hangt van de bereiding af, welke vorm hoofdzakelijk voorkomt. Met overmaat KJ ontstaan solen met overwegend hexagonale deeltjes, met overmaat  $\text{AgNO}_3$  solen met kubische deeltjes (Bokhoven, niet gepubliceerd).

Van AgBr is tot nu toe slechts één modificatie bekend. Toch gebruikten we De bij-e-Scherrer-opnamen van op verschillende manier bereide AgBr-solen, naast de in Hoofdstuk VII beschreven proeven, om na te gaan of niet een afwijkende kristalvorm de oorzaak was van het bijzondere gedrag van de zeer verdunde negatieve solen. Zowel verse positieve als verse negatieve solen met  $20 \mu \text{ mol AgBr/l}$  leverden echter hetzelfde beeld als een oud geconcentreerd sol, zodat we kunnen bevestigen, dat bij het AgBr geen andere modificaties optreden. Deze opnamen wilden we tevens gebruiken, om iets van de grootte der deeltjes te weten te komen. Door rekristallisatie ontstaan grote enkelvoudige kristallen, die scherpe interferentielijnen geven, terwijl vlokken, bestaande uit kleine kristalletjes, verbreding van de lijnen veroorzaken. Van deze lijnverbreding was echter bij geen van onze solen iets te bemerken. Blijkbaar waren in alle solen de kristalletjes groot. Bij vlokken is dit mogelijk door de inwendige rekristallisatie, die volgens Koltzoff<sup>20b)</sup> bij AgBr zelfs zonder aanwezigheid van een oplosmiddel kan plaats hebben. Het röntgenografisch onderzoek heeft ons dus niets opgeleverd.

## XII. SOLEN VAN AgCl EN AgJ.

We hebben tot nu toe steeds de eigenschappen van de verdunde AgBr-solen besproken. Hieruit volgt niet, dat alleen AgBr-solen in verdunde toestand zulke bijzonderheden vertonen. Vergelijking met andere solen is dus zeer gewenst. We hebben hiervoor het AgCl-sol en het AgJ-sol gekozen, die eigenlijk alleen in eigenschappen met het AgBr-sol verschillen door de grotere resp. kleinere oplosbaarheid van de deeltjes.

### A. Het AgCl-sol.

Het lukt niet goed stabiele AgCl-solen te maken. Zowel po-

sitieve als negatieve solen vertonen zo'n sterke vergroving, dat ze snel bezinken. Deze vergroving is het gevolg van rekristallisatie. In een sol van enkele dagen oud kan men kristalletjes van ongeveer  $1 \mu$  waarnemen. Daarom kan men bij het AgCl beter van suspensies spreken (Zie b.v. Basinski<sup>26</sup>).

Toch kan men door de eigenschappen van pas gevormde solen en de verandering ervan te bestuderen vinden, dat ze kwalitatief dezelfde eigenschappen bezitten als het AgBr-sol. Ter vergelijking met het AgBr-sol hebben we de extincties gemeten van een reeks solen met 2 mmol AgCl per liter met verschillende overmaat KCl. De bij deze metingen behorende

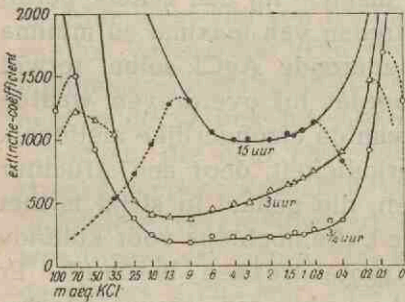


FIG. 19

Extinctie van AgCl-solen in afhankelijkheid van de overmaat KCl. Solconcentratie van 2 mmol AgCl per liter.

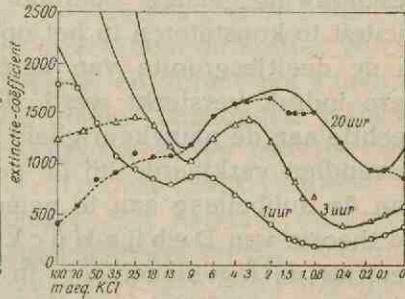


FIG. 20

Extinctie van AgCl-solen in afhankelijkheid van de overmaat KCl. Solconcentratie 0,2 mmol AgCl per liter.

figuur 19 komt overeen met de linker helft van fig. 2 van het AgBr. Direct valt op, dat ook in het minimum na een dag de extinctiecoëfficiënt zeer hoog geworden is. Bij de meeste solen waren de deeltjes zo groot geworden, dat de extinctie weer lager werd. Daardoor werd het minimum tenslotte schijnbaar een maximum. Om in de figuur de verhoudingen van de deeltjesgrootte duidelijk te laten uitkomen zijn de krommen in het vlakgebied naar boven doorgetrokken. Overigens is deze extinctiefiguur normaal. Dicht bij het aequivalentiepunt en bij grote overmaat KCl is het sol instabiel. Er tussen ligt een gebied van betrekkelijke stabiliteit.

Verdunde solen vertonen evenals bij het AgBr een tweede

vergrovingsgebied, maar de concentratie behoeft niet zo laag te zijn als bij het AgBr. Reeds solen met  $200 \mu \text{ mol AgCl/l}$  laten dit duidelijk zien. Doordat de vergroving hier zo sterk is, is het lastig de extinctiefiguur juist te interpreteren (Fig. 20).

Men moet steeds de krommen onderling vergelijken om door de ontwikkeling de betekenis ervan te begrijpen. Een sol, dat snel vergroot, heeft aanvankelijk een hogere, later een lagere extinctiecoëfficiënt. Voor de duidelijkheid hebben we ook bij deze figuur vrij sterk van de gemeten punten afwijkende krommen getekend, die een beeld geven van de deeltjesgrootte.

Ons resultaat is anders dan dat van Težak<sup>27</sup>). Težak heeft de afwijkingen van de formule van Rayleigh buiten beschouwing gelaten. Daardoor meende hij een zekere periodiciteit te konstaten in het optreden van maxima en minima in de deeltjesgrootte van verouderende AgCl solen, terwijl deze indruk versterkt werd, doordat hij overdreven waarde hechtte aan de nauwkeurigheid van de afzonderlijke metingen. Bovendien verklaarde hij de periodiciteit, door een structuur van de dubbellaag aan te nemen, die geheel in strijd is met de theorie van Debye-Hückel, die nochtans voor kolloïde deeltjes de tegenionenlaag in grote trekken beschrijft. Er treedt, evenals bij het AgBr-sol, slechts één nieuw vergroavingsgebied op.

Het nieuwe vergroavingsmaximum ligt voor AgCl bij een overmaat van 1 à 3 mmol KCl/l. In AgCl-solen werkt men in het algemeen met veel hogere electrolytconcentraties dan bij AgBr-solen. Door de grote oplosbaarheid van het AgCl is in het aequivalente sol al  $13 \mu \text{ aeq. Cl}^-$  aanwezig, zodat men om de  $p_{\text{Ag}}$  b.v. met 2 eenheden te veranderen de concentratie van het  $\text{Cl}^-$  moet verhogen tot  $1300 \mu \text{ mol}$ , terwijl men voor dezelfde verandering bij het aequivalente AgBr-sol, dat  $0,7 \mu \text{ aeq. Br}^-$  bevat, slechts  $70 \mu \text{ mol KBr}$  hoeft te voegen.

#### B. Het AgJ-sol.

Van de zilverhalogeniden levert het AgJ de stabielste solen. Door de geringe oplosbaarheid ( $0,9 \cdot 10^{-8}$ ) heeft er haast geen rekristallisatie plaats, zodat de deeltjes klein blijven. In de met fig. 2 van het AgBr overeenkomende figuur voor AgJ

vond S c h n e l l e r <sup>5)</sup> dan ook veel lagere minima. Zeer kleine hoeveelheden KJ en  $\text{AgNO}_3$  geven al een grote verandering in de  $p_{\text{Ag}}$ . Voor een aequivalent sol is slechts  $0,9 \mu$  mol KJ nodig om de  $p_{\text{Ag}}$  met 2 te veranderen. Om een overzichtelijke grafiek te krijgen hebben we van het AgJ-sol de extinctiewaarden uitgezet tegen de  $p_{\text{Ag}}$  in plaats van tegen de concentratie.

Een reeks solen met  $20 \mu$  mol AgJ per liter had slechts één vergroingsgebied, nl. het normale vlokgebied, liggende tussen  $p_{\text{Ag}} = 6$  en  $p_{\text{Ag}} = 5$ . We maakten daarom een reeks met  $2 \mu$  mol AgJ/l. Deze solen waren zo verdund, dat het niet mogelijk was de extinctie ervan met de extinctiemeter volgens M o l l te meten. De enige mogelijkheid was de extincties te schatten. We zetten de kolfjes achtereenvolgens in een smalle lichtbundel van een booglamp en vergeleken de helderheid van het verstrooide licht. We rangschikten de kolfjes volgens opklimmend verstrooiend vermogen en zetten het rangnummer in de grafiek uit. Op die manier ontstonden extinctiekrommen, die heel goed vergelijkbaar waren met de rechtstreeks gemeten krommen. (Fig. 21). Deze reeks vertoonde het bijzondere vergroingsverschijnsel. Het normale vlokgebied was tevens veranderd. Het begon nog wel bij  $p_{\text{Ag}} = 6$ , maar de andere grens was verdwenen. Het leek alsof het ineens overging in het vlokgebied van hoge  $\text{AgNO}_3$ -concentratie. Tussen  $p_{\text{Ag}} = 6$  en  $p_{\text{Ag}} = 11$  (d.i.  $p_{\text{J}} = 5$ ) lag het bijzondere vergroingsgebied, terwijl bij  $p_{\text{Ag}} = 11$  het vlokgebied van hoge KJ-concentratie begon. Na een dag waren van de grofste solen van het gewone en het bijzondere vergroingsgebied de deeltjes zo groot, dat de reflexies ervan in de lichtbundel van de booglamp met het blote oog waargenomen konden worden. Toch was in die solen van bezinking niets te merken. Bovendien waren de deeltjes met de gewone microscoop niet te zien, alleen met opvallend licht. Waarschijnlijk waren het dus zeer dunne plaatjes. Vooral voor het normale vlokgebied is dit zeer merkwaardig.

Figuur 21 geeft een overzicht van de zilverhalogenidesolen met een  $p_{\text{Ag}}$  schaal als abscis. De overeenkomst is groot. Het linkse maximum ligt 2 à 3 eenheden van de  $p_{\text{Ag}}$  schaal van het rechtse verwijderd. Bij het meest oplosbare komt de bijzondere vergroving bij de hoogste solconcentratie voor.



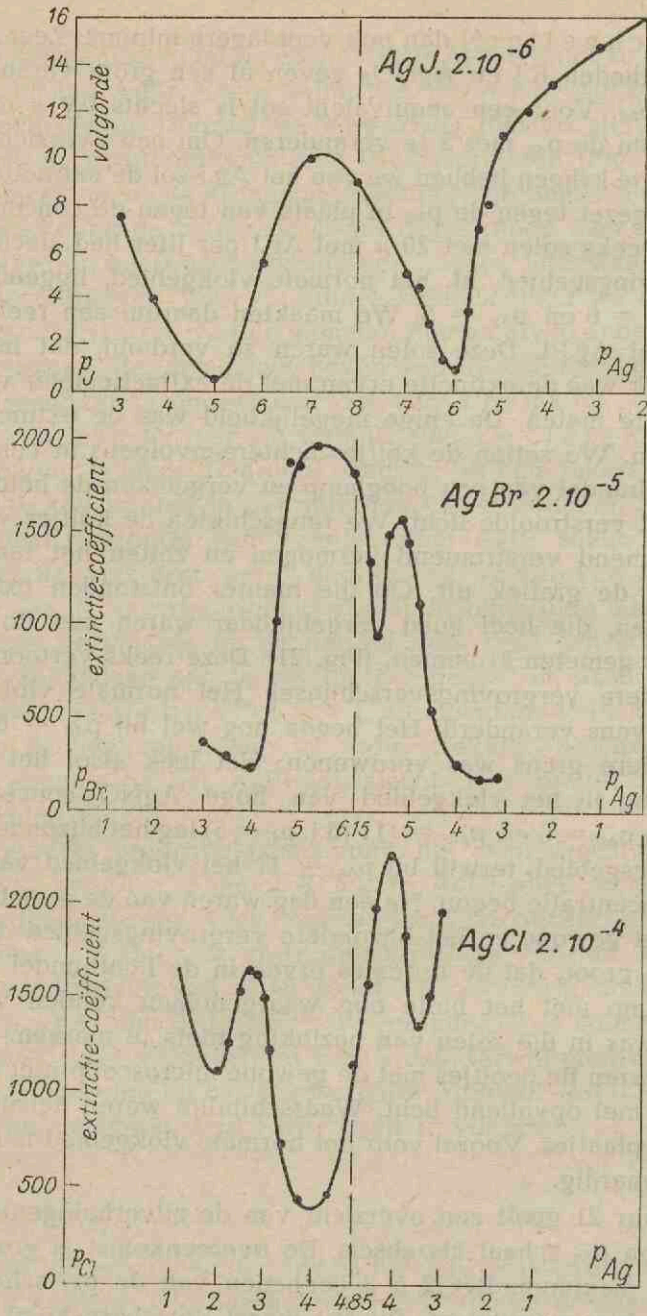


FIG. 21

Extinctie —  $p_{Ag}$  krommen van 20 uur oude verdunde zilverhalogenidesolen.

## XIII. INVLOED VAN DE TEMPERATUUR.

Uit het vorige hoofdstuk blijkt, dat het van de oplosbaarheid afhangt, bij welke solconcentratie het bijzondere vergroevingsverschijnsel het eerst optreedt. Deze conclusie hebben we nader gecontroleerd door van AgBr solen bij verschillende temperaturen te maken. Volgens Owen (vgl. tabel 3) is de oplosbaarheid van AgBr bij 0°, bij 25° en 50° C resp.  $0,142 \cdot 10^{-6}$ ,  $0,707 \cdot 10^{-6}$  en  $2,54 \cdot 10^{-6}$  mol/l.

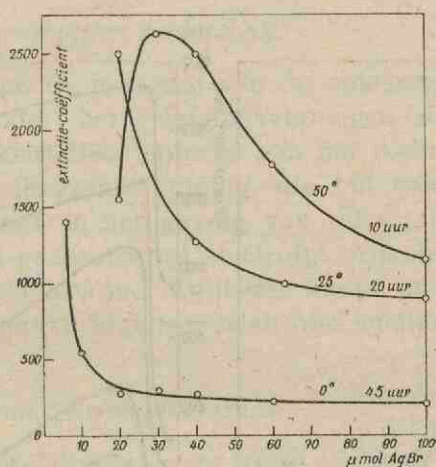


FIG. 22

Extinctie van AgBr-solen van verschillende concentratie, die bij verschillende temperaturen zijn bereid, met  $4 \mu$  mol KBr overmaat.

We bereidden weer reeksen solen van opklimmende concentratie, alle met  $4 \mu$  mol KBr/l overmaat. De snelheid van de vergroving is bij hogere temperatuur veel groter, zodat we in fig. 22 de resultaten van de extinctiemetingen weergeven voor de solen bij 50° C na 10 uur, bij 25° C na 20 uur en bij 0° C na 45 uur.

Uit deze proef blijkt, dat de vergroving inderdaad van de oplosbaarheid afhangt. Tevens blijkt er uit, dat het verschijnsel toch ingewikkelder is, daar bij 50° C de reeks een maximum vertoont. De verandering van deze laatste extinctiekromme met de tijd is in fig. 23 te zien. Het is te begrijpen, dat de kromme in het begin een maximum vertoont. Er zijn

namelijk twee tegenstrijdige invloeden. De vergroving wordt pas mogelijk bij lage solconcentratie, maar de vorm van de extinctie-tijd kromme gaat zodra de bijzondere vergroving optreedt in een steeds sterker S-vormig type over. Hierdoor blijft de vergroving van de verdunde solen aanvankelijk achter, maar langzamerhand wordt de achterstand ingehaald. Het maximum verschuift naar lagere solconcentratie. Men verwacht, dat de meest verdunde solen tenslotte de hoogste extinctiecoëfficiënt zullen hebben, maar dat blijkt niet het geval te zijn.

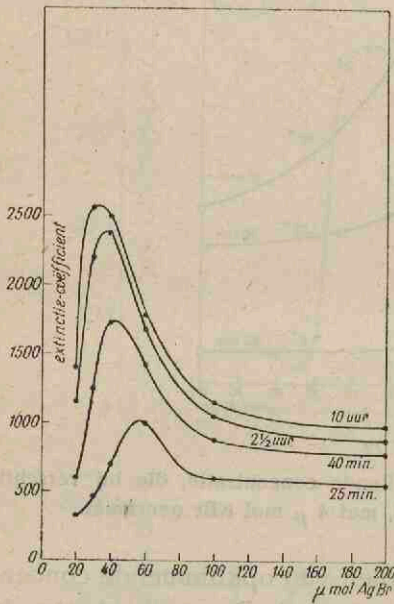


FIG. 23

Extinctie van AgBr-solen van verschillende concentratie, met  $4 \mu\text{ mol KCl}$  overmaat, bij  $50^\circ\text{ C}$  bereid, op verschillende tijden.

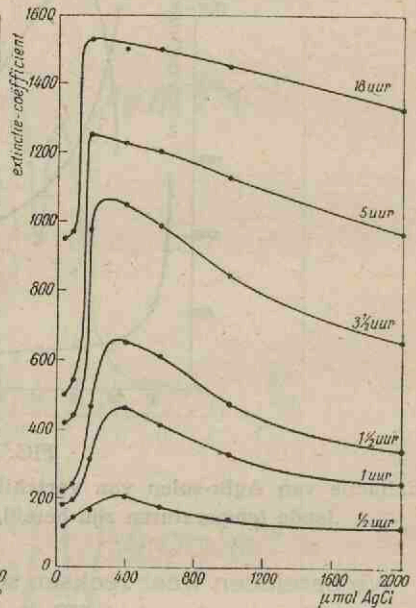


FIG. 24

Extinctie van AgCl-solen van verschillende concentratie, met  $1 \text{ mmol KCl}$  overmaat,  $25^\circ\text{ C}$  bereid, op verschillende tijden.

Waarschijnlijk komt hetzelfde verschijnsel ook bij lagere temperatuur voor, maar dan bij zo lage solconcentratie, dat de meting van de extinctie niet meer mogelijk is.

Ter vergelijking maakten we een reeks Ag Cl-solen van ver-

schillende concentratie, alle met 1 mmol KCl overmaat, bij 25° C. (Fig. 24). Ook deze reeks vertoonde een maximum van de extinctiecoëfficiënt, dat gedurende enige uren naar lagere solconcentratie verschoof, maar tenslotte bij het sol met 200  $\mu$  mol AgCl/l bleef bestaan. Ook hier was dus de vergroving bij de meest verdunde solen weer geringer.

#### XIV. OVERZICHT VAN HET EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

##### 1. Geleidingsvermogen onderzoek.

Korte tijd na de menging van de oplossingen van KBr en AgNO<sub>3</sub> verandert het geleidingsvermogen nog slechts zeer weinig. Het kristallisatieproces van het AgBr is in korte tijd voltooid. De langzame stijging, die het geleidingsvermogen daarna vertoont, is het gevolg van rekrystallisatie waardoor ingesloten en geadsorbeerd electrolyt vrijkomt.

Bij solen met 20  $\mu$  mol AgBr met kleine overmaat KBr is de stijging het sterkst. Blijkbaar heeft hier snellere rekrystallisatie plaats.

##### 2. Invloed van de solconcentratie.

Dicht bij het ladingsnulpunt treedt vlokking op, waardoor de solen sterk vergroven. Bij solen, waarvan de AgBr-concentratie kleiner is dan 60  $\mu$  mol per liter en die bereid zijn met een kleine overmaat KBr, treedt een bijzonder vergroavingsverschijnsel op. De gevormde grove deeltjes zijn compacter dan vlokken.

##### 3. Vorm van de extinctie-tijd kromme.

De extinctie-tijd kromme van normale solen voldoet aanvankelijk aan de door Troelstra door combinatie van de formules van von Smoluchowski en Rayleigh gevonden regel. Na enige tijd verloopt de toeneming van de extinctie langzamer.

De extinctie-tijd-kromme van solen, die de bijzondere vergroving vertonen, is S-vormig.

##### 4. Invloed van de bereidingsmethode.

De bijzondere vergroving treedt alleen op, indien het AgBr-

sol in verdunde toestand ontstaat. Dit kan verwezenlijkt worden door van zeer verdunde oplossingen uit te gaan, door meer geconcentreerde oplossingen langzaam te mengen of door ze langzaam in weinig water te druppelen. De bijzondere vergroving wordt niet veroorzaakt door afwijkende eigenschappen van het AgBr, dat in aanwezigheid van overmaat KBr kristalliseert.

Indien een sol tijdelijk in het normale vlokgebied verkeert, is de bijzondere vergroving niet meer mogelijk.

#### 5. Invloed van neutrale zouten.

Door neutrale zouten wordt het normale vlokgebied verbreed. Het bijzondere vlokgebied verschuift naar hogere KBr-concentratie en wordt tegelijkertijd onderdrukt. De invloed van de zouten volgt de regel van Schulze-Hardy.

#### 6. Invloed van hydrophiele kolloïden.

Gelatine en Arabische gom werken beschermend, zodat kleine hoeveelheden voldoende zijn om de normale vlokking te voorkomen. De bijzondere vergroving wordt door gelatine tegengegaan, door gom zelfs iets versterkt.

#### 7. Electroforesemetingen.

Het ladingsnulpunt van verouderende zeer verdunde solen is niet konstant, maar verschuift naar steeds lagere  $p_{Ag}$ . Direct na de bereiding ligt het ongeveer bij  $p_{Ag} = 5,3$ . De verschuiving is het sterkst bij solen, die de bijzondere vergroving vertonen. Dit wijst op een sterkere rekristallisatie van deze solen. Het ladingsnulpunt van een volgens Basinski bereid geconcentreerd AgBr-sol ligt bij  $p_{Ag} = 5,4$ . De negatieve AgBr-solen kunnen een veel grotere electroforetische snelheid verkrijgen dan de positieve, dank zij de asymmetrische ligging van het ladingsnulpunt.

Door toevoeging van  $KNO_3$  aan het sol verschuift het ladingsnulpunt naar lagere  $p_{Ag}$ .

#### 8. Röntgenografisch onderzoek.

Alle AgBr-solen vertonen dezelfde interferentielijnen bij opnamen volgens Debye-Scherrer. Bij pas gevormde ver-

dunde positieve of negatieve solen treedt op de foto's geen lijnverbreding op.

#### 9. *Het AgCl- en het AgJ-sol.*

Het bijzondere vergrotingsverschijnsel treedt ook bij deze solen op en wel, overeenkomstig de oplosbaarheid, bij AgCl bij hogere, bij AgJ bij lagere solconcentratie. In de AgJ-solen worden zeer dunne plaatsjes gevormd, zowel bij de normale, als bij de bijzondere vergroving.

#### 10. *Invloed van de temperatuur.*

De afhankelijkheid van de bijzondere vergroving van de oplosbaarheid blijkt ook uit de onderzoeken van AgBr-solen bij 0°, 25° en 50° C. De meest verdunde AgBr- en AgCl-solen vertonen geringere vergroving.

Vele van onze resultaten wijzen erop, dat de rekristallisatie een zeer belangrijke rol speelt bij de bijzondere vergroving van de verdunde negatieve solen. Enkele resultaten duiden echter op vlokking.

In het volgende overzicht hebben we de resultaten gerangschikt naar hun betekenis voor de rekristallisatie en voor de vlokking.

### BIJZONDERE VERGROVING.

#### Rekristallisatie.

Sterke stijging van het geleidingsvermogen.  
 Vorming van compacte deeltjes.  
 Optreden alleen bij bereiding in verdunde toestand.  
 Geen verhindering door Arabische gom.  
 Sterkere verschuiving van het ladingsnulpunt.  
 Afhangelijkheid van de oplosbaarheid.

#### Vlokking.

Optreden bij bepaalde  $p_{Ag}$ .  
 Verhindering door neutrale electrolyten volgens de regel van Schulze en Hardy.  
 Verhindering door gelatine.

In het volgende zullen we eerst trachten de bijzondere ver-  
groving met behulp van een rekristallisatietheorie te verklaren  
en vervolgens de mogelijkheden voor vlokking onderzoeken.

# THEORETISCH GEDEELTE

## I. REKRISTALLISATIE.

In de inleiding merkten we reeds op, dat rekrystallisatie een van de belangrijkste verouderingsverschijnselen is. De rekrystallisatie heeft zowel uitwendig als inwendig plaats. Een snel gevormd kristal is zo los van structuur, dat zelfs de binnenste ionen nog uitwisselbaar zijn, zoals gebleken is uit proeven van K o l t h o f f <sup>28)</sup> met behulp van radioactieve isotopen. Bovendien wordt door rekrystallisatie de adsorptie tengevolge van verkleining van het oppervlak sterk verlaagd, hetgeen voor de kolloidchemische eigenschappen natuurlijk zeer belangrijk is. Deze verlaging constateerden bij voorbeeld F r e u n d l i c h en S c h u c h t <sup>29)</sup> aan de adsorptie van kleurstoffen aan HgS, V e r w e y en K r u y t <sup>8)</sup> aan de adsorptie van J<sup>-</sup> bij het AgJ-sol en K o l t h o f f <sup>3)</sup> bij zijn uitvoerige bestudering van de adsorptie van wolviolet aan allerlei kolloide neerslagen.

Deze verlaging is niet alleen het gevolg van fatsoenering van de kristalletjes, maar ook van vergroving. Sommige kristallen groeien nl. ten koste van andere, die dan geheel in oplossing gaan, tengevolge van het verschil in oplosbaarheid van grote en kleine en ook van goed en slecht gevormde kristallen. Bij kleine en bij slecht gevormde is het oppervlak zeer groot. Hierdoor hebben deze kristallen een grotere vrije energie dan grote en gave, waardoor de oplosbaarheid groter is.

De uitdrukking voor de vrije enthalpie Z\*) bevat een speciale term  $O\sigma$ , waarmee de vrije energie van het oppervlak wordt aangegeven.

$$Z = c(\mu_0 + RT \ln c) + m\mu_s + O\sigma + m_w \left\{ \mu_w + RT \ln \left( 1 - \frac{c}{m_w + c} \right) \right\}$$

$c$  = aantal molen opgeloste stof per liter

\*) In veel leerboeken wordt Z thermodynamische potentiaal genoemd. In navolging van Z e r n i k e <sup>30)</sup> gebruiken we de term vrije enthalpie, al kunnen we in vloeibare en vaste systemen praktisch evengoed van vrije energie spreken.



$m$  = aantal molen vaste stof per liter.

$O$  = oppervlak van de vaste stof.

$m_w$  = aantal molen water per liter.

$\mu_o$  = konstante van de opgeloste stof.

$\mu_s$  = thermodynamische potentiaal van de vaste stof.

$\mu_w$  = thermodynamische potentiaal van water.

$\sigma$  = vrije oppervlakte-energie per  $cm^2$ .

In verband met de kleine waarde van  $c$  kan de bijdrage van het water geschreven worden als  $m_w \mu_w - RTc$ .

In de evenwichtstoestand verandert  $Z$  in eerste benadering niet bij overgang van een kleine hoeveelheid vaste stof naar de vloeibare phase of omgekeerd.

$$\frac{dZ}{dm} = 0 = (\mu_o + RT \ln c) \frac{dc}{dm} + c \cdot RT \frac{1}{c} \frac{dc}{dm} + \mu_s + \sigma \frac{dO}{dm} - RT \frac{dc}{dm}$$

Hierin is  $\frac{dc}{dm} = -1$ , zodat we krijgen

$$0 = -\mu_o - RT \ln c + \mu_s + \sigma \frac{dO}{dm}$$

Deze evenwichtsvergelijking stelt ons in staat de oplosbaarheid  $x$  als functie van de vrije oppervlakte energie uit te drukken.

$$\ln x = \frac{\mu_s - \mu_o}{RT} + \frac{\sigma}{RT} \frac{dO}{dm}$$

Indien er geen vrije oppervlakte-energie was, zou deze vergelijking overgaan in  $\ln x_o = \frac{\mu_s - \mu_o}{RT}$ , waarin  $x_o$  de oplosbaarheid van oneindig grote kristallen voorstelt. Dit ingevuld levert

$$\ln x = \ln x_o + \frac{\sigma}{RT} \frac{dO}{dm}$$

$$\text{of} \quad x = x_o e^{\frac{\sigma}{RT} \frac{dO}{dm}}$$

Deze formule komt overeen met die van Gibbs-Thomson voor de dampdrukverhoging van kleine druppeltjes.

Over de geldigheid van deze formule is veel gediscussieerd.

Een van de belangrijkste discussies is die tussen K o s s e l<sup>31)</sup> en V o l m e r<sup>32)</sup>. K o s s e l merkt op, dat het bij kristallen, anders dan bij druppels, verschil uitmaakt, van welke plaats op het oppervlak men een molecuul wegneemt. Het kost evenveel energie of men een molecuul uit het midden van een vlak van een groot kristal of van een klein kristal wegneemt. Hetzelfde geldt voor elke overeenkomstige andere plaats, b.v. op een ribbe of een hoekpunt. Bij kleine kristalletjes komt het alleen in verhouding vaker voor, dat een molecuul op een ribbe of een hoekpunt ligt en dus gemakkelijker kan worden weggenomen. In thermodynamische beschouwingen let men er in het geheel niet op, of er een kwalitatief verschil tussen de moleculen bestaat en daarom kan deze hier niet toegepast worden. Slechts een kinetische beschouwing kan tot juiste resultaten leiden.

V o l m e r meent, dat de thermodynamische methode wel toegepast kan worden, omdat men in evenwichtsbeschouwingen weliswaar kleine hoeveelheden materie van de ene phase naar de andere laat overgaan, maar deze toch zo groot neemt, dat geen toevalskwesties de grootte van de verandering der vrije energie kunnen beïnvloeden. Op deze wijze heeft men steeds te maken met de gemiddelde energie, noodig om een molecuul van een kristal weg te nemen en deze hangt af van de grootte van het kristal. Overigens erkent V o l m e r, dat kinetische methoden een veel beter inzicht leveren in het proces van de groei of het oplossen van kristallen. Het is dan ook een grote verdienste van S t r a n s k i en K a i s c h e w<sup>33)</sup>, dat zij erin geslaagd zijn op deze wijze eenzelfde uitdrukking voor de vergroting van dampdruk en oplosbaarheid van kleine kristallen af te leiden.

Inplaats van de vergroting van de vrije oppervlakte-energie, die plaats heeft bij het overbrengen van een hoeveelheid stof van een oneindig groot naar een klein kristal, berekenden zij de energie, nodig om een vlak van een kristal te bedekken met een nieuwe laag moleculen, indien deze één voor één van een oneindig groot kristal naar het kleine worden overgebracht, waarbij zij rekening hielden met het verschil van de benodigde energie voor het overbrengen van een molecuul naar een hoekplaats, een plaats aan de rand of in het midden van een vlak.

Een belangrijk experimenteel argument tegen het bestaan van een verschillende oplosbaarheid van grote en kleine kristallen noemt *Balarew*<sup>34)</sup>: het is nog nooit met zekerheid geconstateerd. Op de meeste proeven, die bedoelen de grotere oplosbaarheid aan te tonen, valt veel aan te merken. De grote moeilijkheid is, een zuivere stof in fijn verdeelde toestand te verkrijgen. Steeds komen bij het fijnmalen van grote kristallen ingesloten stoffen vrij. Soms wordt zelfs de samenstelling van de vaste stof door het malen veranderd (gips).

Er valt echter evengoed aanmerking te maken op de proeven waarbij gepoogd is het tegendeel aan te tonen. Door malen is het niet mogelijk, een stof in deeltjes van gelijke grootte te verdelen. Zeven helpt ook niet, want elke zeef laat een fractie door, waarvan de gemiddelde grootte wel door de maaswijdte bepaald wordt, maar waarvan de grootte der afzonderlijke deeltjes toch belangrijk uiteen loopt. Wel is een verdere scheiding mogelijk door gebruik te maken van het verschil in bezinkingssnelheid van deeltjes van verschillende grootte, maar ook deze methode wordt onbruikbaar, indien men deeltjes, die veel kleiner zijn dan  $1 \mu$ , wil scheiden; de bezinkingssnelheid wordt dan te klein. Men zou juist graag deeltjes kleiner dan  $100 m\mu$  willen gebruiken, omdat daarvan de oplosbaarheid belangrijk vergroot wordt.

Een overzicht van de onderzoekingen op dit gebied geeft *Blekkingsh*<sup>35)</sup>.

Door het mislukken van de oplosbaarheidsmetingen is de vrije oppervlakte-energie van de meeste vaste stoffen onbekend gebleven. Het is *Fricke*<sup>36)</sup> gelukt voor metalen  $\sigma$  te berekenen uit de atomaire sublimatiewarmte en daarbij bleek, dat  $\sigma$  zeer groot kan zijn:  $700-4000 \text{ erg/cm}^2$ . Indien ook andere vaste stoffen dergelijke vrije oppervlakte-energieën bezitten, moet het verschil in oplosbaarheid toch in een of andere eigenschap tot uiting komen.

*Volmer*<sup>37)</sup> wijst er in zijn boek op, dat men met het toepassen van de thermodynamica op kleine druppeltjes of kristalletjes voorzichtig moet zijn, omdat er niet altijd een stabiele evenwichtstoestand tussen deeltje en oplossing of damp mogelijk is. Alleen indien om het deeltje slechts een kleine ruimte aanwezig is, is men er zeker van, dat na evenwichtsverschui-

vingen inderdaad de oorspronkelijke toestand teruggevormd wordt. Indien toch van het deeltje iets in oplossing gaat, dan wordt de concentratie van de omringende vloeistof wel groter, maar ook de oplosbaarheid van het deeltje stijgt. Het kan dus gebeuren, indien het deeltje in een grote hoeveelheid vloeistof zweeft, dat de oplosbaarheid sterker toeneemt dan de concentratie van de oplossing, zodat het deeltje verder oplost, totdat het geheel verdwenen is. Omgekeerd kan een klein deeltje, dat in evenwicht is met een grote hoeveelheid verzadigde oplossing, ook aangroeien, doordat de oplosbaarheid dan sterker afneemt dan de concentratie van de oplossing.

Balarew<sup>34)</sup> heeft bij zijn BaSO<sub>4</sub>-suspensies nooit iets van een dergelijke labiliteit kunnen merken en steunt o.a. hierop zijn uitspraak, dat de oplosbaarheid van kristallen niet door de grootte bepaald wordt.

In het volgende zullen we precies nagaan aan welke voorwaarden de labiele toestand gebonden is, omdat misschien voor onze zeer verdunde zilverhalogenidesolen hiermee de oorzaak van de sterke vergroving gevonden is.

De vergelijking voor de oplosbaarheid

$$x = x_0 e^{\frac{\sigma}{RT} \frac{dO}{dm}}$$

zullen we toepassen op een sol met  $p$  mol AgBr per liter, waarvan de deeltjes kubusvormig zijn, met een ribbelengte van  $a$  cm. Er is  $(p-c)$  mol vast AgBr per liter en  $c$  mol opgelost, overeenkomend met een oplosbaarheid  $x$ .

$$\text{Het aantal deeltjes in het sol is } N = \frac{(p-c)M}{\rho a^3}$$

Hierin is  $M$  het mol gewicht en  $\rho$  de dichtheid van AgBr. Het oppervlak van de deeltjes  $O = 6 Na^2$ , de inhoud  $I = Na^3$ .

Nu moeten we weten, hoe sterk het oppervlak verandert, indien de deeltjes aangroeien met een kleine hoeveelheid AgBr, bij konstant blijvend deeltjesaantal.

$$\begin{aligned} \left( \frac{dO}{d(p-c)} \right) N &= \left( \frac{dO}{da} \right) N \cdot \left( \frac{da}{d(p-c)} \right) N = \left( \frac{dO}{da} \right) N \frac{M}{\rho} \left( \frac{da}{dI} \right) N = \\ &= 12 Na \cdot \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{3 Na^2} = \frac{4M}{\rho a} \end{aligned}$$

Hiermee vinden we

$$x = x_0 e^{\frac{4M\sigma}{RT\rho a}}$$

en

$$\frac{dx}{da} = -x_0 e^{\frac{4M\sigma}{RT\rho a}} \frac{4M\sigma}{RT\rho a^2}$$

Deze betrekkingen geven aan, hoe de oplosbaarheid met de deeltjesgrootte verandert. (Tabel 9, Fig. 25).

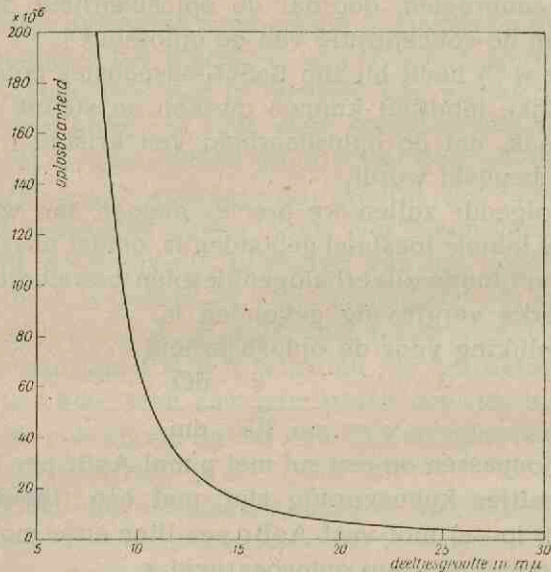


FIG. 25.

Oplosbaarheid van AgBr bij 25° C.

Van hetzelfde sol kunnen we ook berekenen, hoe de concentratie van de oplossing verandert, indien de deeltjes een weinig aangroeiën of oplossen.

$$\left(\frac{dc}{da}\right)_N = -\left(\frac{d(p-c)}{da}\right)_N = -\frac{3(p-c)}{a}$$

Voor een stabiel evenwicht is het noodzakelijk dat  $\frac{dc}{da} > \frac{dx}{da}$ . Dit is het meest normale geval. Als er van de kristalletjes iets oplost, wordt de oplossing oververzadigd, zodat het teveel direct weer uitkristalliseert. Gaat het uitkristalliseren te ver,

dan wordt de oplossing onverzadigd, zodat het teveel weer oplost.

De reeds genoemde labiele toestand treedt op indien  $\frac{dc}{da} < \frac{dx}{da}$ .

Met behulp van het quotient  $Q = \frac{\left(\frac{dc}{da}\right)N}{\frac{dx}{da}}$  kunnen de voorwaar-

den voor de labiele toestand het best bepaald worden.

$$Q = \frac{\frac{3(p-c)}{a}}{\frac{4M\sigma}{x_0 e^{RT_{\rho}a}} \cdot \frac{4M\sigma}{RT_{\rho}a^2}} = \frac{3RT_{\rho}a}{4M\sigma} \cdot \frac{p-x_0 e^{\frac{4M\sigma}{RT_{\rho}a}}}{x_0 e^{\frac{4M\sigma}{RT_{\rho}a}}}$$

$Q > 1$ : stabiel

$Q < 1$ : labiel.

Uit deze formule valt reeds af te lezen, in welke omstandigheden de labiele toestand optreedt, nl. indien een groot deel van het AgBr opgelost is. Hiervoor is nodig, dat  $p$  en  $a$  klein zijn, hetgeen betekent: verdunde solen met kleine deeltjes. Indien  $\sigma$  en  $x_0$  voldoende groot zijn, treedt de labiliteit ook bij hogere concentratie en grotere deeltjesafmetingen op.

Voor AgBr hebben de verschillende konstanten bij 25° C de volgende waarden:

$$\rho = 6,4; M = 188; x_0 = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

$$\text{Verder is } R = 8,31 \cdot 10^{-7} \text{ erg/graad; } T = 298^\circ \text{ K.}$$

Drukken we  $p$  uit in  $\mu$  mol per liter en  $a$  in  $m\mu$ , dan is

$$Q = \frac{90p}{\frac{0,02\sigma}{\frac{\sigma}{10} a}} = \frac{63,2}{\frac{\sigma}{a}}$$

De enige moeilijkheid is nu nog de juiste waarde voor  $\sigma$  te weten te komen. Dit is niet mogelijk, we kunnen slechts een waarde kiezen. Naar aanleiding van de grote vrije oppervlakte-energie, die voor metalen is berekend, hebben we voor  $\sigma$  de waarde 1000 erg/cm<sup>2</sup> ingevuld.

Tabel 8 geeft de waarden van  $Q$  bij enige door ons bestudeerde solconcentraties.

TABEL 8.

$p = 2 \mu\text{mol/l}$		$p = 20 \mu\text{mol/l}$		$p = 200 \mu\text{mol/l}$	
a in $m\mu$	$Q$	a in $m\mu$	$Q$	a in $m\mu$	$Q$
40	-0,25	12,5	-0,23	8	-0,05
45	+0,07	15	+0,31	9	0,40
50	0,42	17,2	1,0	9,8	1,0
58,7	1,0	17,5	1,16	10	1,17
60	1,22	20	2,34	12,5	4,79

De waarde van  $Q = 0$  betekent, dat de deeltjes zo klein zijn, dat hun oplosbaarheid gelijk is aan  $p$ ; zijn de deeltjes nog kleiner, dan is  $Q$  negatief. De waarde van  $Q = 1$  ligt bij des te grotere waarde van  $a$ , naarmate het sol een geringere concentratie heeft. Dit betekent, dat een verdund sol pas bij grotere deeltjesafmetingen enigszins stabiel wordt.

Teneinde het inzicht in de stabiliteit nog te verbeteren, hebben wij voor allerlei gevallen de grootte van de vrije enthalpie berekend. Hierbij hebben wij verondersteld, dat een sol uit deeltjes van gelijke grootte bestaat, in evenwicht met een verzadigde oplossing. Wij controleerden tevens, of aan de evenwichtsvoorwaarden werd voldaan en of het evenwicht labiel of stabiel was, d.w.z. of  $Z$  een maximale of minimale waarde had.

In de eerste plaats hadden we hiervoor nodig het aantal der deeltjes in het sol bij elke kristalgrootte. Bij de berekening hiervan moesten wij rekening houden met de verhoogde oplosbaarheid van de kleine deeltjes.

$$\text{Het aantal } N = \frac{(p-x)M}{\rho a^3}$$

$N$  heeft bij een bepaalde waarde van  $a$  een maximum, afhankelijk van de solconcentratie. Indien de deeltjes namelijk zeer klein zijn, is slechts een klein deel van  $p$  in vaste vorm aanwezig, zodat ook het deeltjesaantal klein is.

Tabel 9 geeft de resultaten van de berekening.

In een sol met 200  $\mu\text{mol}$  AgBr per liter is  $N_{\text{max}} = 38,5 \cdot 10^{14}$  voor  $a = 9,8 \text{ m}\mu$ , in een sol met 20  $\mu\text{mol}$  per liter is  $N_{\text{max}} = 5,70 \cdot 10^{13}$  voor  $a = 17,2 \text{ m}\mu$ .

De berekening van de vrije enthalpie is als volgt:

$$\begin{aligned} Z &= x(\mu_o + RT \ln x) + (p-x)\mu_s + O\sigma + m_w \mu_w - RTx \\ &= xRT \ln x + x(\mu_o - \mu_s) + p\mu_s + O\sigma + m_w \mu_w - RTx \\ &= xRT \ln x - xRT \ln x_o + p\mu_s + O\sigma + m_w \mu_w - RTx \\ &= RTx (\ln x - \ln x_o - 1) + p\mu_s + O\sigma + m_w \mu_w \end{aligned}$$

Hiervan interesseert ons alleen de eerste en de derde term, de rest is konstant.

$$Z' = RTx (\ln x - \ln x_o - 1) + O\sigma.$$

Het gezamenlijk oppervlak van de deeltjes is  $6 \text{ Na}^2$ .

Om verschillende solen te kunnen vergelijken hebben we de berekening per mol AgBr uitgevoerd.

$$\frac{Z'}{p} = RT \frac{x}{p} (\ln x - \ln x_o - 1) + \frac{6 \text{ Na}^2}{p} \sigma.$$

Deze grootte geeft dus aan, hoeveel de vrije enthalpie per mol groter is dan die van een geconcentreerd sol met grote kristallen, indien men voor dit laatste de term  $RT \frac{x}{p}$  verwaar-

loost ten opzichte van  $\mu_s + \frac{m_w \mu_w}{p}$ .

De waarden van  $\frac{Z'}{p}$  vindt men in tabel 9 aangegeven en in

figuur 26 uitgezet. Het blijkt, dat ook  $\frac{Z'}{p}$  een maximale waarde heeft en dat deze samenvalt met het maximum van het deeltjesaantal. De kromme begint bij die deeltjesgrootte, waarbij de oplosbaarheid juist overeenkomt met de totale solconcentratie.

Om te weten of we te maken hebben met een labiel of een stabiel evenwicht, moeten we nagaan hoe  $Z$  verandert, indien bij konstant blijvend deeltjesaantal een deel van het AgBr van de ene phase naar de andere overgaat.

We gaan weer evenals boven uit van

$$Z = c(\mu_o + RT \ln c) + (p-c)\mu_s + O\sigma + M_w \mu_w - RTc$$



TABEL 9.

		p = 20 $\mu$ mol		p = 200 $\mu$ mol	
Deeltjes- grootte a in m $\mu$	Oplos- baarheid x in $\mu$ mol/l	Deeltjes- aantal N	Vrije enthal- pie per mol, uitgedrukt in RT	Deeltjes- aantal N	Vrije enthal- pie per mol, uitgedrukt in RT
40	2,21	0,82.10 <sup>13</sup>	1,60	0,91.10 <sup>14</sup>	1,76
35	2,61	1,18	1,80	1,35	2,01
30	3,25	1,82	2,07	2,14	2,35
25	4,42	2,93	2,43	3,68	2,80
23	5,18	3,59	2,57	4,71	3,05
22	5,68	3,94	2,63		
21	6,27	4,35	2,70		
20	7,00	4,77	2,77	7,08	3,48
19	7,90	5,18	2,83		
18	9,04	5,52	2,88	9,61	3,85
17	10,51	5,67	2,88		
16	12,45	5,41	2,85		
15	15,08	4,28	2,73	16,1	4,54
14	18,78	1,31	2,46	19,8	4,92
13,75	20,00	0,00	2,36		
13	24,18			23,5	5,11
12	32,49			28,5	5,33
11	46,06			33,9	5,71
10	70,00			38,2	5,88
9	116,8			33,5	5,63
8,5	158,0			20,1	5,26
8,14	200,0			0,0	4,66
8	221,4				

en gebruiken c in plaats van x, omdat er concentratieveranderingen plaats hebben, die het gevolg zijn van de verschuiving uit de evenwichtstoestand.

$$\left(\frac{dZ}{da}\right)_N = (\mu_o + RT \ln c) \left(\frac{dc}{da}\right)_N + cRT \frac{1}{c} \left(\frac{dc}{da}\right)_N + \mu_s \left(\frac{d(p-c)}{da}\right)_N + \sigma \left(\frac{dO}{da}\right)_N - RT \frac{dc}{da}$$

$$\left(\frac{dc}{da}\right)_N = -\left(\frac{d(p-c)}{da}\right)_N = -\frac{3(p-c)}{a}$$

$$\left(\frac{dO}{da}\right)_N = \frac{2O}{a} = \frac{12(p-c)M}{\rho a^2}$$

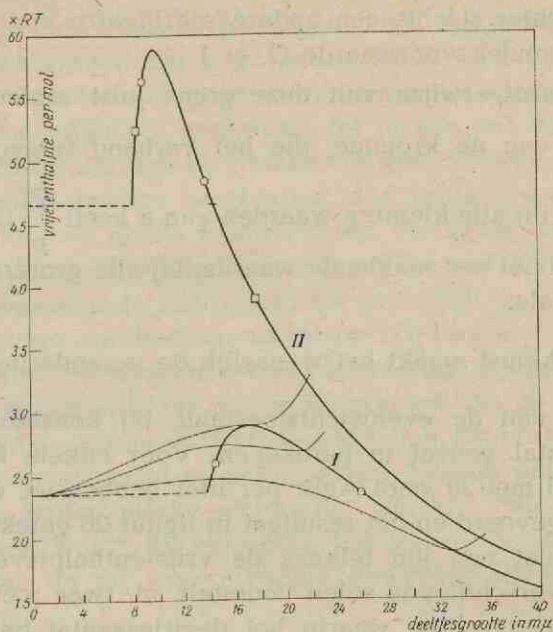


FIG. 26.

Vrije enthalpie per mol AgBr van homo-disperse AgBr-solen in de evenwichtstoestand, uitgedrukt in RT.

I. Solconcentratie 20  $\mu\text{mol}$  per liter.

De snijlijnen geven aan hoe de vrij enthalpie verandert indien de evenwichtstoestand verstoord wordt bij constante N.

I. Solconcentratie 200  $\mu\text{mol}$  per liter.

Invullen en samenvoegen levert

$$\left(\frac{dZ}{da}\right)_N = \frac{3p}{a} \left\{ -(\mu_0 + RT \ln c) + \mu_s + \frac{4M\sigma}{\rho a} \right\} = 0$$

Hier staat nog eens de reeds gevonden evenwichtsvoorwaarde. De tweede afgeleide moet voor een stabiel evenwicht positief, voor een labiel evenwicht negatief zijn.

$$\left(\frac{d^2Z}{da^2}\right)_N = \frac{3p}{a} \left\{ \frac{RT}{c} \cdot \frac{3(p-c)}{a} - \frac{4M\sigma}{\rho a^2} \right\}$$

De grens tussen de labiele en stabiele toestanden wordt gegeven door de vergelijking

$$\frac{RT}{c} \frac{3(p-c)}{a} = \frac{4M\sigma}{\rho a^2}$$

Dit is echter slechts een andere schrijfwijze voor de reeds eerder gevonden voorwaarde  $Q = 1$ .

Merkwaardigerwijze valt deze grens juist samen met het maximum van de kromme, die het verband tussen  $\frac{Z'}{p}$  en  $a$  weergeeft. Bij alle kleinere waarden van  $a$  heeft  $\frac{Z'}{p}$  in de evenwichtstoestand een maximale waarde, bij alle grotere waarden een minimale.

Deze uitkomst maakt het wenselijk de verandering van  $\frac{Z'}{p}$ , uitgaande van de evenwichtstoestand, bij konstant blijvend deeltjesaantal geheel te berekenen. Voor enkele toestanden van het sol met  $20 \mu\text{mol AgBr}$  per liter hebben we deze berekening uitgevoerd en het resultaat in figuur 26 getekend. Hierbij blijkt, dat een lijn telkens de vrije-enthalpieverandering van twee verschillende solen voorstelt, nl. twee met verschillende deeltjesgrootte, waarin het deeltjesaantal hetzelfde is. Een aantal van deze overeenstemmende punten hebben we in de figuur met gelijke tekenjes gemerkt.

Zolang de deeltjes kleiner zijn dan  $26 m\mu$ , is de waarde van  $\frac{Z'}{p}$  groter dan die van de begintoestand, waarin al het  $\text{AgBr}$  opgelost is. Solen met deeltjes van  $13,75$  tot  $17,2 m\mu$  zijn labiel, die met deeltjes van  $17,2$  tot  $26 m\mu$  zijn metastabiel.

Wanneer de deeltjes groter zijn dan  $26 m\mu$  kunnen we pas spreken van „echte” stabiliteit, zoals bv. in de figuur is aangegeven voor het sol met deeltjes van  $33 m\mu$ .

Een overeenkomstige berekening voor solen met  $200 \mu\text{mol AgBr}$  per liter leert ons, dat alleen solen waarvan de deeltjes groter zijn dan  $14,5 m\mu$ , echte stabiliteit vertonen.

Voor solen met  $2 \mu\text{mol AgBr}$  per liter ligt deze grens bij  $90 m\mu$ . Indien wij aannemen, dat de rekristallisatie snel verloopt, zolang geen stabiele toestand is ingetreden, begrijpen we, dat in een verdund sol spoedig grote kristalafmetingen bereikt worden.

Onze beschouwingen zijn echter te simplistisch. Wij hebben nagegaan, hoe de vrije enthalpie verandert van een homo-

dispers sol, waarvan alle deeltjes tegelijk een verandering in grootte ondergingen. Dit komt natuurlijk in werkelijkheid niet voor. Sommige deeltjes gaan in oplossing, terwijl andere aangroeien. We zullen nu aantonen, dat in een sol, waarvan de deeltjes groter zijn dan de berekende grenswaarde en dat we dus als stabiel hebben beschouwd, nog grote evenwichtsverstoringen kunnen plaats hebben onder verlaging van de vrije enthalpie. Hiervoor beschouwen wij een sol met  $200 \mu\text{mol AgBr}$  per liter, waarvan de deeltjes  $16 m\mu$  groot zijn en dat dus volgens de vorige berekening stabiel is. Wij kiezen nu  $10\%$  van de deeltjes uit en laten deze een verandering in grootte ondergaan. Het is dus alsof we nu verder een sol van  $20 \mu\text{mol AgBr}$  per liter met deeltjes van  $16 m\mu$  beschouwen. Dit verkeert in een labiele toestand, zodat er grote neiging bestaat om geheel op te lossen, onder sterke verlaging van de vrije enthalpie. Nog sterker wordt de verlaging indien wij de rest van de deeltjes in de nu oververzadigd geworden oplossing laten aangroeien.

We kunnen dus een deel van het sol laten oplossen en vervolgens de rest laten aangroeien, waardoor het deeltjesaantal met  $10\%$  vermindert, terwijl beide stappen een verlaging van de vrije enthalpie opleveren. Zolang dit mogelijk is kan een sol niet stabiel genoemd worden. Indien de deeltjes van dit sol groter zijn dan  $26 m\mu$ , kan dit proces niet meer met  $10\%$  van het sol, maar nog wel met een geringer percentage plaats hebben.

Uit eenzelfde beschouwing van een sol met  $20 \mu\text{mol AgBr}$  per liter volgt, dat pas als de deeltjes van dit sol groter dan  $90 m\mu$  zijn, een verlaging van het deeltjesaantal met  $10\%$  niet meer onder verlaging van de vrije enthalpie, dus vanzelf, verloopt.

Wij kunnen van beide solen nagaan, hoe groot de deeltjes moeten zijn, opdat achtereenvolgens een vermindering van het deeltjesaantal met  $50\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  en  $1\%$  nog net zonder belemmering mogelijk is (solen die nog „voor  $50\%$ ,  $10\%$ ,  $5\%$  of  $1\%$  labiel" zijn) en dan blijkt, dat de deeltjes van het meest verdunde sol tenslotte zeer veel groter moeten zijn dan die van het geconcentreerde.

Tenslotte moeten wij nog de normale rekristallisatie nagaan, die zo verloopt, dat sommige deeltjes oplossen onder verhoging van de vrije enthalpie, terwijl andere ten koste van de eerste aangroeien, waardoor in totaal  $Z$  toch verlaagd wordt. Dit is een proces, dat waarschijnlijk in solen van elke concentratie even gemakkelijk verloopt. Al de voorgaande beschouwingen betreffen de stabiliteit van homodisperse solen. In werkelijkheid zijn de deeltjes verschillend van grootte. Ook hierdoor treedt rekristallisatie op. Er is echter geen reden te veronderstellen, dat deze in verdunde solen anders zou verlopen dan in geconcentreerde.

Samenvattend kunnen we dus vaststellen, dat een sol steeds in een labiele toestand verkeert, die bij het groeien der deeltjes steeds meer de stabiele eindtoestand benadert. Om een gelijke graad van stabiliteit te bereiken, moet de rekristallisatie in een verdund sol zeer veel verder doorgaan dan in een geconcentreerd sol.

Uit de experimenten volgt, dat in verdunde solen de deeltjesgrootte inderdaad in korte tijd een waarde van 50 tot 100  $m\mu$  kan bereiken, hetgeen omgekeerd bevestigt, dat de gekozen waarde voor  $\sigma$  niet onwaarschijnlijk is. Mocht het later blijken, dat  $\sigma$  een andere waarde heeft, dan kunnen de gevonden resultaten gemakkelijk opnieuw berekend worden, daar in alle berekeningen steeds  $\sigma$  en  $a$  gezamenlijk voorkomen als het quotient  $\frac{\sigma}{a}$ .

TABEL 10.

	$p = 2 \mu\text{mol}$	$p = 20 \mu\text{mol}$	$p = 200 \mu\text{mol}$	$p = 2000 \mu\text{mol}$	$p = 20000 \mu\text{mol}$
	$a$ in $m\mu$	$a$ in $m\mu$	$a$ in $m\mu$	$a$ in $m\mu$	$a$ in $m\mu$
AgCl	—	90	28	15	10
AgBr	90	26	14,5	10	8
AgJ	22	15	11	8	7,5

Voor de andere zilverhalogenidesolen kunnen dezelfde berekeningen uitgevoerd worden.

Ter vergelijking is het het gemakkelijkst de grens van de algehele instabiliteit te berekenen, die voor AgBr solen met 200, 20 en 2  $\mu\text{mol}$  AgBr per liter achtereenvolgens bij  $a = 14,5$ ,  $a = 26$  en  $a = 90 \text{ m}\mu$  ligt.

Het resultaat is in tabel 10 samengevat.

Hieruit volgt, dat juist zoals experimenteel gevonden is, een ongeveer even sterke rekristallisatie voor het AgCl-sol bij 200  $\mu\text{mol}$ , voor het AgBr-sol bij 20  $\mu\text{mol}$  en voor het AgJ-sol bij 2  $\mu\text{mol}$  per liter plaats heeft.

## II. VLOKKING.

De rekristallisatietheorie heeft een belangrijke bijdrage geleverd voor de verklaring van de bijzondere eigenschappen van verdunde solen. Toch is deze niet voldoende, daar de grootte der kristalletjes volgens de experimenten boven 200  $\text{m}\mu$  kan liggen. Belangrijker is echter, dat volgens de rekristallisatietheorie in alle verdunde solen, onafhankelijk van de overmaat zilver- of halogeënenionen, even sterke vergroving moet optreden, zodat dit geen verklaring levert voor een vergroving, die beperkt is tot solen met kleine overmaat halogeënenionen. Daarom hebben wij gezocht, of op andere wijze een verklaring gevonden kon worden.

Naast rekristallisatie bestaat slechts één andere mogelijkheid voor vergroving, nl. vlokking, maar wij hebben deze reeds gebruikt voor de verklaring van de normale vergroving van solen, waarvan de deeltjes ongeladen zijn. Toch zou ook de bijzondere vergroving misschien het gevolg van vlokking kunnen zijn. Daartoe hebben wij de in de inleiding besproken theorie van Hamaker aan een nader onderzoek onderworpen. Hamaker<sup>38)</sup> heeft zelf reeds opgemerkt, dat voor niet-bolvormige deeltjes geen bepaalde potentiaalfiguur bestaat, maar dat deze afhankelijk is van de orientatie van de deeltjes

ten opzichte van elkaar. Het maakt groot verschil of bijvoorbeeld twee kristalletjes een vlak of een hoekpunt naar elkaar toe keren; in het eerste geval is het aantal atomen, dat in elkaars nabijheid verkeert, veel groter dan in het tweede en zulks is van invloed op de aantrekking, die evenredig is met de zesde macht van de afstand.

Nu menen wij, dat de sterke rekristallisatie in zeer verdunde solen niet alleen een vergroting, maar ook een vervolmaking van de kristalletjes tot gevolg heeft, waardoor na korte tijd het sol uit grote, goed gevormde kristallen bestaat. Ter vereenvoudiging hebben wij aangenomen, dat deze kristallen kubusvormig zijn, met een ribbelengte van  $50 \text{ m}\mu$ . Wij berekenden de aantrekkingsenergie van twee kubusjes, en wel in twee standen, namelijk één, waarbij ze een vlak (rechte orientatie) en één, waarbij ze een ribbe (scheve orientatie) naar elkaar toe keren.

De energie, die het gevolg is van de London-v. d. Waalskrachten is

$$E = - \int_V dv_1 \int_V dv_2 \frac{q^2 \lambda}{r^6}$$

$dv_1$  en  $dv_2$  zijn volume-elementjes van de deeltjes;

$V$  = volume van de deeltjes;

$\lambda$  = constante;

$q$  = aantal atomen per  $\text{cm}^3$ ;

$r$  = afstand tussen  $dv_1$  en  $dv_2$ .

Voor onze deeltjes hebben we de berekening uitgevoerd, door de kubusjes in een aantal delen te verdelen en voor alle combinaties van telkens twee delen de energie te berekenen. Voor kleine afstanden verdeelden we de kubusjes in 64 delen, voor grotere afstanden kon met een geringer aantal volstaan worden. Het resultaat van de berekeningen was, dat bij niet te kleine afstanden de aantrekkingsenergie onafhankelijk was van de orientatie, maar afhankelijk van de afstand tussen de zwaartepunten van de deeltjes. Op zeer kleine afstand is echter bij gelijke afstand der zwaartepunten de aantrekking in een

scheve stand groter, daar dan onderdelen van de kubusjes elkaar dichter genaderd zijn. Bij onze beschouwing hebben we

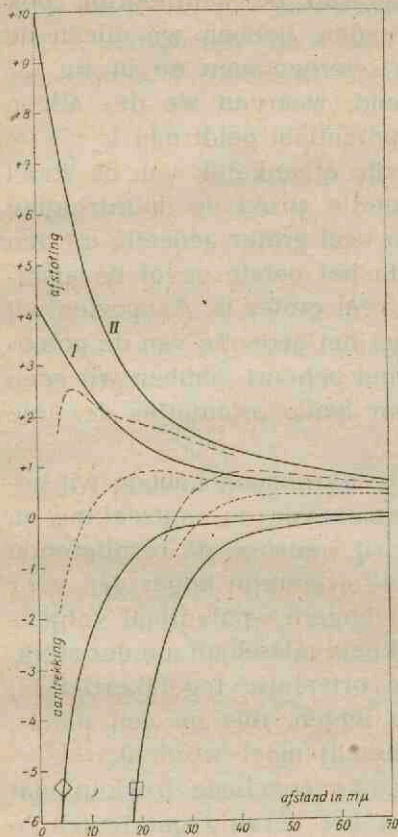


FIG. 27.

Potentialaalfiguur volgens Hamaker. Energie uitgedrukt in willekeurige eenheden.

- Aantrekking bij rechte orientatie.
- ◇ Aantrekking bij scheve orientatie.
- I. Afstoting bij lage wandpotentialaal.
- II. Afstoting bij hoge wandpotentialaal.
- Som van I met □ en ◇
- Som van II met □ en ◇

echter niet de afstand van de zwaartepunten, maar de kortste afstand  $d$  tussen de oppervlakken nodig, omdat hierdoor bepaald wordt, hoe ver de elektrische dubbellen elkaar doordringen. Dit betekent, dat in de door ons gekozen scheve stand de afstand  $50\sqrt{2}-50 = 21 \text{ m}\mu$  kleiner was dan in de rechte stand. Indien dus de aantrekkingsenergie bij rechte orientatie in een grafiek wordt uitgezet tegen de afstand, behoeft men slechts de kromme over een afstand van  $21 \text{ m}\mu$  te verschuiven, om de aantrekkingsenergie bij scheve orientatie te vinden. Dit hebben we in figuur 27 toegepast. Alleen hebben we om bovenvermelde reden bij kleine  $d$  de lijn voor de scheve orientatie iets steiler getekend. Een moeilijkheid is het onbekend zijn van de waarde van  $\lambda$ , die volgens Hamaker varieert tussen  $400 \cdot 10^{-60}$  en  $1 \cdot 10^{-60}$  erg. Hierdoor kan deze beschouwing slechts halfkwantitatief blijven.

Met de elektrische afstoting is het evenzo gesteld. Verwey<sup>39)</sup> heeft de verandering van de vrije energie berekend van de elektrische dubbellen van twee vlakke platen, die

elkaar naderen. De door hem berekende potentiële energie



hebben we voor onze deeltjes overgenomen. Daar in zijn publicatie de energie slechts in willekeurige eenheden is uitgedrukt en wij bij onze berekening van de aantrekking ook slechts verhoudingen konden bepalen, hebben wij alleen de vorm van de potentiaalkromme overgenomen en in fig. 27 twee van deze krommen getekend, waarvan we dus alleen weten, dat II voor een hogere  $\epsilon$ -potentiaal geldt dan I.

Ook deze potentiaalkrommen zijn afhankelijk van de stand van de deeltjes. Bij rechte orientatie strekt de doordringing van de dubbellen zich over een veel groter gedeelte uit dan bij scheve orientatie, waardoor in het eerste geval de afstoting, vooral bij kleine afstanden, veel groter is. Aangezien wij voornamelijk te maken hebben met het gedeelte van de potentiaalkromme, dat bij grotere afstand behoort, hebben wij geen correcties aangebracht, maar voor beide orientaties dezelfde kromme gebruikt.

Elk van deze elektrische-potentiaalkrommen hebben wij gesommeerd met de potentiaalkrommen van de aantrekking en hierbij kwam voor den dag wat wij wensten: de resulterende potentiaalberg was voor de scheve orientatie hoger dan voor de rechte. Het verschil neemt bij hogere  $\epsilon$ -potentiaal volgens de tekening sterk toe (in werkelijkheid misschien minder sterk, daar het maximum voor scheve orientatie tegelijkertijd bij kleinere deeltjesafstand komt te liggen, dus op een plaats, waarvoor enige correctie aangebracht moet worden).

Wij kunnen hieruit de belangrijke conclusie trekken, dat vlokking bij rechte orientatie (in het vervolg georiënteerde vlokking genoemd) nog mogelijk is, indien deze bij scheve orientatie niet meer kan plaats hebben.

Wij kunnen dus figuur 1 van Schneller afzonderlijk tekenen voor een sol, waarin vlokking in elke stand, en voor een sol, waarin alleen georiënteerde vlokking mogelijk is (Fig. 28). De tweede extinctielijn moet dan ver boven de eerste liggen. Wanneer we deze twee lijnen sommeren, moeten we bedenken, dat indien in een sol gewone vlokking voorkomt, deeltjes van onregelmatige structuur ontstaan, die niet tot georiënteerd vlokken in staat zijn. Vandaar, dat de georiënteerde vlokking alleen optreedt bij de stabielste solen, hetgeen in de figuur door een horizontale lijn is aangegeven. Nu blijkt ook

weer het gevolg van de asymmetrische ligging van het ladingsnulpunt: ook bij de meest stabiele positieve solen is de vlokking zo sterk, dat georiënteerde vlokking niet mogelijk is.

Het voorgaande geeft dus tevens de verklaring voor het feit, dat de bijzondere vergroving alleen in negatieve solen

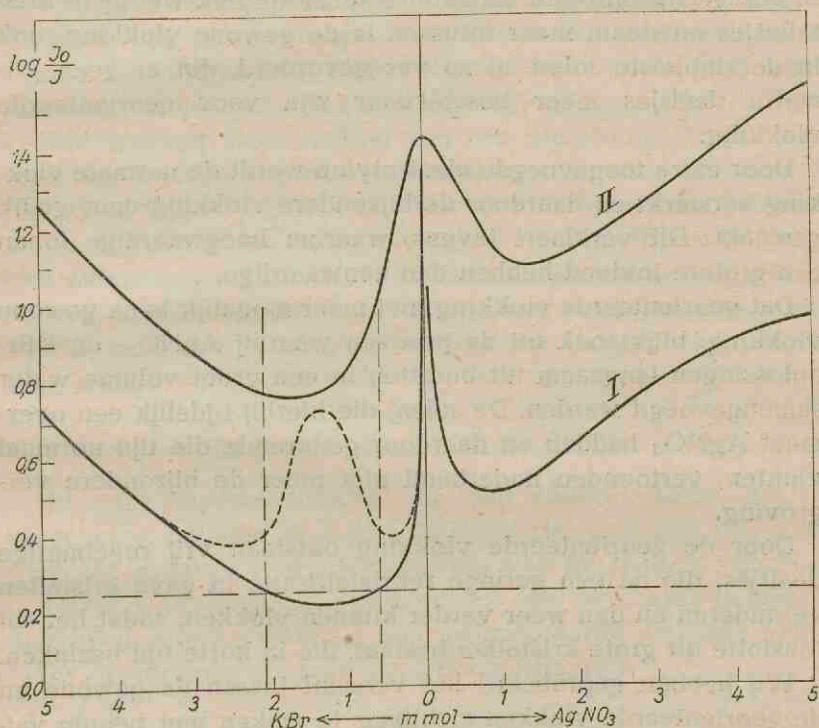


FIG. 28.

Extinctiefiguur.

- I. Normale vlokking (experimenteel overeenkomstig Schneller).  
 II. Georiënteerde vlokking (theoretisch).

De horizontale streeplijn geeft aan tot welke mate van vlokking georiënteerde vlokking mogelijk is.

----- Resultaat van de samenwerking van I en II.

optreedt. Alleen bij het  $AgJ$ , waarvan ook de geconcentreerde positieve solen vrij stabiel zijn, hebben we waargenomen, dat in de het sterkst vergroevende positieve en negatieve solen zeer dunne, grote plaatjes ontstonden. Hierbij gaat dan aan de

positieve kant het gewone vergroevingsgebied blijkbaar in eens over in het bijzondere.

De verdunde solen verkeren voor de georiënteerde vlokking nog in een bijzonder gunstige positie, daar de normale vlokking ervan zo langzaam verloopt, dat er tijd is voor rekristallisatie. In een geconcentreerd sol zouden tenslotte ook wel gave kristalletjes ontstaan, maar intussen is de gewone vlokking, ook in de stabielste solen, al zo ver gevorderd, dat er geen primaire deeltjes meer beschikbaar zijn voor georiënteerde vlokking.

Door extra toegevoegde electrolyten wordt de normale vlokking versterkt en daardoor de bijzondere vlokking onmogelijk gemaakt. Dit verklaart tevens, waarom hoogwaardige ionen een grotere invloed hebben dan eenwaardige.

Dat georiënteerde vlokking niet meer mogelijk is na gewone vlokking, blijkt ook uit de proeven waarbij  $\text{AgNO}_3$ - en  $\text{KBr}$ -oplossingen langzaam uit buretten in een groot volume water samengevoegd werden. De solen, die hierbij tijdelijk een overmaat  $\text{AgNO}_3$  hadden en daardoor gedurende die tijd normaal vlokten, vertoonden naderhand niet meer de bijzondere vergroving.

Door de georiënteerde vlokking ontstaan vrij regelmatige deeltjes, die na een geringe rekristallisatie in gave kristallen veranderen en dan weer verder kunnen vlokken, zodat het sol tenslotte uit grote kristallen bestaat, die in korte tijd bezinken.

Wij hebben geprobeerd het verschil tussen de gewone en de georiënteerde vlokken zichtbaar te maken met behulp van een electronenmicroscop<sup>\*)</sup>. Bij een zeer voorlopig onderzoek vertoonde een sol met  $20 \mu\text{mol}$   $\text{AgBr}$  per liter met overmaat  $\text{AgNO}_3$  inderdaad onregelmatige deeltjes, terwijl een sol van dezelfde concentratie met een overmaat van  $4 \mu\text{mol}$   $\text{KBr}$  per liter uit compacte deeltjes scheen te bestaan, die soms, voor zover te beoordelen viel, een regelmatige begrenzing vertoonden. Daar de ontwikkeling van de gebruikte electronenmicros-

<sup>\*)</sup> Wij betuigen hier onze hartelijke dank aan Prof. Dr. H. B. Dorgelo voor de verleende gastvrijheid in zijn laboratorium en aan de heren Ir. Le Poole en Ir. de Heer voor hun bereidwilligheid de nodige preparaten van de solen te vervaardigen en in de electronenmicroscop te demonstreren.

coop nog niet geheel voltooid was, konden we geen nadere bijzonderheden waarnemen. Wij hopen echter binnenkort deze methode van onderzoek weer te kunnen opnemen.

Wij meenden aanvankelijk, dat de georiënteerde vlokking iets nieuws was. Wij vonden echter een uitvoerige studie van Heller<sup>40)</sup> over  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -solen, waarin hij over geordende langzame vlokking van de anisotrope deeltjes spreekt. Zijn verklaring, hoewel niet uitgewerkt, komt eveneens neer op de grote aantrekking van deeltjes, die elkaar naderen met naar elkaar toegekeerde vlakken. Door middel van een literatuuroverzicht van Heller vonden wij nog een aantal publicaties (Freundlich e.m.<sup>41)</sup>, Wiegner en Marshall<sup>42)</sup>), waarin georiënteerde vlokking van solen met goed gekristalliseerde deeltjes wordt besproken, o.a. van benzopurpurine en vanadium-pentoxyde. Steeds blijkt deze mogelijk in zwak stabiele solen, terwijl volledige instabiliteit slechts tot ongeordende vlokking leidt.

### III. LANGZAME VLOKKING.

Uit onze experimenten en die van anderen blijkt, dat de vergroving, behalve bij het ladingsnulpunt, na enige tijd praktisch tot stilstand komt. Met behulp van de theorie van Hamaker is het mogelijk, ook hiervoor een verklaring te geven, die zowel voor normale als voor georiënteerde vlokking geldt.

Uit de formule voor de aantrekkingsenergie

$$E = - \int_V dv_1 \int_V dv_2 \frac{q^2 \lambda}{r^6}$$

volgt, dat indien wij de deeltjesafmetingen en de afstand met eenzelfde factor vermenigvuldigen,  $E$  onveranderd blijft. Voor de constructie van de potentiaalkromme komt dat hierop neer, dat voor deeltjes, waarvan de ribbe bv. tweemaal zo groot is, gelijke waarden van  $E$  op tweemaal zo grote afstand uitgezet worden.

De vrije energie van de elektrische dubbellaag is echter evenredig met het oppervlak van de deeltjes, zodat ook de verandering, die deze ondergaat, indien de deeltjes elkaar naderen, ongeveer evenredig met het kwadraat van de ribbe-

lengte is. De elektrische-potentiaalkromme van tweemaal zo grote deeltjes moet dus zo geconstrueerd worden, dat bij bepaalde afstanden viermaal zo grote energieën behoren. In figuur 29 zien wij, wat het resultaat is voor de potentiaalberg, die door sommering ontstaat. Voor de grote deeltjes is deze veel hoger, hetgeen betekent, dat gedurende de vergroving het sol steeds stabielier wordt en dus na enige tijd ophoudt te vlokken.

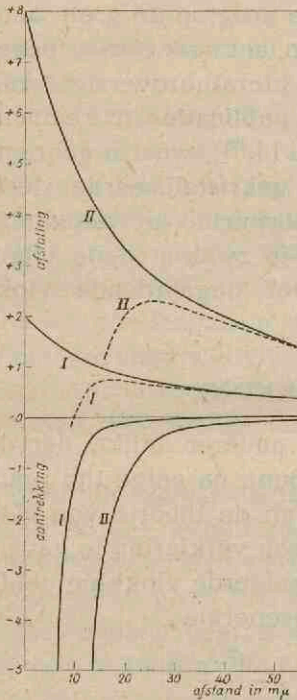


FIG. 29.

Potentiaalfiguur volgens Hamaker.

I voor de deeltjes van de grootte  $a$

II voor de deeltjes van de grootte  $2a$

Energie in willekeurige eenheden.

Met deze theorie hebben we een eenvoudige verklaring gevonden voor het feit, dat de langzame vlokking niet beschreven wordt door de vlokkingstheorie van von Smoluchowski, waarin een factor  $\alpha$  de verminderde kleefkans van deeltjes, die nog een geringe lading hebben, tot uitdrukking brengt. Volgens het bovenstaande moet de factor  $\alpha$  steeds kleiner worden, zoals ook gevonden is door Kruyt en van Arkel<sup>43)</sup>.

Indien men de vlokking volgt, door de extinctie van het sol te meten, vindt men de vertraging in versterkte mate, doordat de lichtverstrooiing van vlokken geringer is dan de formule van Rayleigh doet verwachten

#### IV. VERSCHUIVING VAN HET LADINGSNULPUNT.

In zeer verdunde solen is het ladingsnulpunt van de AgBr-deeltjes niet constant; aanvankelijk is het gelijk aan dat van geconcentreerde solen, maar het verschuift naar lagere  $p_{Ag}$ . Deze verschuiving is het gevolg van rekristallisatie, zoals Julien<sup>23)</sup> bij zijn onderzoek van stromingspo-

tentialen aan AgBr-capillairen vond. Daarom meenden wij ook, dat de sterke verschuiving van het ladingsnulpunt in solen, die de bijzondere vergroving vertonen, wees op een extra sterke rekristallisatie. Uit de voorgaande hoofdstukken is gebleken, dat wij in dit geval te maken hadden met samenwerking van rekristallisatie en georiënteerde vlokking.

Voor de verschuiving van het ladingsnulpunt bestaat nog steeds geen verklaring. Het is niet moeilijk duidelijk te maken, dat de meeste stoffen een asymmetrisch ladingsnulpunt hebben, en wel zo dat in een oplossing, die aequivalente hoeveelheden van de positieve en negatieve ionen bevat, een negatieve wandpotentiaal optreedt. Negatieve ionen zijn beter polariseerbaar dan positieve, wat maakt, dat ze aan het oppervlak sterker gebonden worden. Een berekening hierover heeft Rutgers<sup>14)</sup> gegeven.

De polarisatie is des te sterker naarmate de ionen door een kleiner aantal positieve ionen omgeven zijn, dus het sterkst op hoekpunten, minder op ribben, nog minder op vlakken en het minst binnen in het kristal. Indien de deeltjes klein zijn of onregelmatig van structuur, is er dus een groot aantal plaatsen, waar negatieve ionen sterk gepolariseerd, dus sterk gebonden worden; men verwacht, dat de negatieve potentiaal in dat geval groter zal zijn. Met deze eenvoudige redenering komen we tot hetzelfde resultaat als met de volgende berekening:

$$\mu_{s+} + \sigma_+ \frac{dO}{dm} + F\varepsilon = \mu_{o+} + RT \ln c_+$$

$$\mu_{s-} + \sigma_- \frac{dO}{dm} - F\varepsilon = \mu_{o-} + RT \ln c_-$$

$\mu_{s+}$  = thermodynamische potentiaal van de positieve ionen in de vaste stof.

$\mu_{s-}$  = thermodynamische potentiaal van de negatieve ionen in de vaste stof.

$\mu_{o+}$  = konstante van de positieve ionen in oplossing.

$\mu_{o-}$  = konstante van de negatieve ionen in oplossing.

$\sigma_+$  = bijdrage van de positieve ionen tot de vrije oppervlakte-energie per  $\text{cm}^2$ .

$\sigma_-$  = bijdrage van de negatieve ionen tot de vrije oppervlakte-energie per  $\text{cm}^2$ .

$F$  = lading van 1 gramion.

$\varepsilon$  = potentiaal van de vaste stof t.o.v. de oplossing.

Deze beide vergelijkingen geven aan, dat de thermodynamische potentiaal van de ionen in de vaste en vloeibare phase gelijk is.

Aftrekking en herleiding levert

$$2\varepsilon = \frac{\mu_{o+} - \mu_{o-} - \mu_{s+} + \mu_{s-}}{F} - \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{F} \frac{dO}{dm} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_+}{c_-}$$

of  $2\varepsilon = \frac{\mu_{o+} - \mu_{o-} - \mu_{s+} + \mu_{s-}}{F} + \frac{RT}{F} \ln c_+^2 - \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{F} \frac{dO}{dm} - \frac{RT}{F} \ln L.$

$L$  = oplosbaarheidsproduct.

Volgens Rutgers is de eerste tem negatief, zodat bij het aequivalentiepunt ( $c_+ = c_-$ ) van een groot kristal ( $\frac{dO}{dm} \sim 0$ ) de wandpotentiaal negatief is. Voor een fijn verdeelde of slecht gekristalliseerde stof wordt de afwijking van  $\varepsilon$  bepaald door de verandering van de laatste twee termen

$$- \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{F} \frac{dO}{dm} - \frac{RT}{F} \ln L$$

Door de polariseerbaarheid van de negatieve ionen is de bijdrage van deze tot de vrije oppervlakte-energie niet zo groot als die van de positieve ionen.  $\sigma_+ - \sigma_-$  is dus positief.

$\frac{dO}{dm}$  en  $L$  zijn bij aanwezigheid van een groot oppervlak groter dan bij een klein oppervlak, zodat  $\varepsilon$  kleiner is, d.w.z. minder positief of sterker negatief.

Dit resultaat is geheel in strijd met de ervaring; juist van goed gekristalliseerde deeltjes is de potentiaal lager. Wij zijn er niet in geslaagd dit te verklaren.

Het ladingsnulpunt wordt door vreemde electrolyten beïnvloed, zoals blijkt uit de proeven waarbij  $KNO_3$  aan het sol werd toegevoegd. Het kan dus zijn, dat ook  $H^+$ - en  $OH^-$ -ionen van het water de verandering van  $\varepsilon$  gedurende de veroudering veroorzaken, maar het blijft onbegrijpelijk, hoe dit zou moeten gebeuren.

## V. SLOTBESCHOUWING

In het theoretisch gedeelte zijn wij erin geslaagd een verklaring te vinden voor de bijzondere vergroving van de zeer verdunde, negatieve zilverhalogenidesolen. Wij hebben geheel buiten beschouwing gelaten op welke wijze een sol uit de samengevoegde componenten ontstaat en hoe de rekristallisatie geschiedt — hoewel dit een veel beter inzicht zou geven — en slechts met behulp van thermodynamische evenwichtsbeschouwingen aangetoond, dat een sol tengevolge van het grote oppervlak van de deeltjes steeds in een labiele toestand verkeert en dientengevolge door rekristallisatie vergroot, waardoor langzaam een stabiele eindtoestand benaderd wordt. Een verdund sol verkeert, vergeleken met een geconcentreerd sol met deeltjes van dezelfde grootte, in een veel labielere toestand, waardoor de rekristallisatie naar verhouding veel sneller verloopt.

In de analytische chemie is het ontstaan van goed gekristalliseerde neerslagen uit zeer verdunde oplossingen reeds bekend door het onderzoek van H a h n <sup>45</sup>). Deze onderzoeker bereidde BaSO<sub>4</sub>-neerslagen door K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- en Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-oplossingen in een grote hoeveelheid water te druppelen en verkreeg zo neerslagen waarvan de kristalletjes ongeveer 10 $\mu$  groot waren, terwijl insluiting van andere electrolyten, wat bij BaSO<sub>4</sub> zo vaak voorkomt, achterwege bleef.

Onze resultaten komen overeen met de regels van v o n W e i m a r n <sup>46</sup>), die door zijn uitvoerige onderzoekingen vond, dat het aantal deeltjes, dat bij het uitkristalliseren ontstaat, afhankelijk is van de oplosbaarheid en de mate van oververzadiging. De telling van het aantal had bij de proeven van v o n W e i m a r n evenals bij die van andere onderzoekers pas enige tijd na de vorming van het neerslag plaats, zodat zijn regels eigenlijk niet afgeleid zijn voor de grootte der primaire kristalletjes. Ook voor dit aantal gelden echter dezelfde regels, daar V o l m e r <sup>(37)</sup> blz. 212) berekend heeft, dat de grootte van de primaire deeltjes bepaald wordt door de verhouding van  $c$ , de concentratie van de oplossing, en  $x$ , de oplosbaarheid; als  $\frac{c}{x}$  groot is, zijn de deeltjes klein. V o l m e r



refereert proeven van Wolff<sup>47)</sup> met  $\text{BaSO}_4$  ter bevestiging van zijn theorie, hoewel ook hierbij achteraf pas de deeltjesgrootte vergeleken werd.

Tr a u b e<sup>48)</sup> onderzocht het oplossen van kristallen microscopisch en vond, dat een kristal uiteenvalt in zeer kleine deeltjes, die pas na enige tijd verder oplossen. Hij meende waar te nemen, dat de vorming van kristallen op omgekeerde wijze plaats had: eerst vorming van ultramicronen en hieruit door coagulatie vorming van grote kristallen. Hoewel wij ditzelfde beeld in het speciale geval van de zeer verdunde, negatieve solen gebruikt hebben lijkt ons de bewering van Tr a u b e, dat kristallisatie in het algemeen zo plaats heeft, onjuist. Ook uit vlokken ontstaan vaak regelmatige kristallen, zoals men gemakkelijk kan waarnemen aan neerslagen van  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  en het lijkt ons, dat dit ook het geval was bij de proeven van Tr a u b e over de kristallisatie van  $\text{PbCl}_2$ .

V o n W e i m a r n vond bij de kristallisatie van tal van stoffen, dat de deeltjesgrootte bij een bepaalde concentratie van de samengevoegde oplossingen maximaal is, dat het maximum met de tijd hoger wordt, tevens naar lagere concentratie verschuift en tenslotte — soms pas na maanden — verdwijnt. Dit komt overeen met onze in hoofdstuk XIII beschreven resultaten, al hebben wij blijkbaar onze solen niet lang genoeg bewaard om het verdwijnen van het maximum te kunnen waarnemen. Volgens v o n W e i m a r n treden deze veranderingen op tijdens het uitkristalliseren, terwijl wij hebben aangetoond, dat ze pas na het kristallisatieproces door rekristallisatie en georiënteerde vlokking veroorzaakt worden.

De resultaten van het onderzoek van H e r m a n n<sup>49)</sup> over de deeltjesgrootte in  $\text{AgJ}$ -solen zijn juist tegengesteld aan de regels van v o n W e i m a r n. Dit is echter het gevolg van vlokking, daar de solen steeds een met de hoeveelheid  $\text{AgJ}$  aequivalente hoeveelheid  $\text{KNO}_3$  bevatten, zodat de meest geconcentreerde solen het minst stabiel waren.

## LITERATUURLIJST.

- |  |  |                      |        |
|--|--|----------------------|--------|
| 1. K. Jablczyński                                | Bull. soc. chim. [4]   | <b>33</b> , 1392     | (1923) |
|  | " " "  | [4] <b>35</b> , 1286 | (1924) |
| 2. E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt                | Z. physik. Chem. (A)   | <b>155</b> , 29      | (1931) |
| 3. I. M. Kolthoff e.m.                           | J. Am. Chem. Soc.  | <b>56</b> , 1264     | (1934) |
|  |  | <b>57</b> , 2577     | (1935) |
|  |  | <b>59</b> , 1215     | (1937) |
|  |  | <b>61</b> , 191      | (1939) |
|  |  | <b>61</b> , 195      | (1939) |
|  |  | <b>61</b> , 3409     | (1939) |
|  |  | <b>61</b> , 3414     | (1939) |
| 4. A. P. H. Trivelli en S. E. Sheppard           | The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions. New York | 1921.                |        |
| S. E. Sheppard en R. H. Lambert                  | Colloid Symp. Mon.   | <b>4</b> , 281       | (1926) |
| 5. H. Schneller                                  | Kolloid-Z.   | <b>71</b> , 180      | (1935) |
| 6. K. Jablczyński                                | Kolloid-Z.   | <b>54</b> , 164      | (1931) |
| 7. B. Težák                                      | Kolloid-Z.   | <b>68</b> , 60       | (1934) |
|  | Z. physik. Chem. (A)   | <b>175</b> , 219     | (1936) |
| 8. H. C. Hamaker                                 | Rec. trav. chim.   | <b>55</b> , 1015     | (1936) |
|  | " " "  | <b>56</b> , 3        | (1937) |
| 9. G. H. Jonker, H. R. Kruyt en L. S. Ornstein   | Proc. Acad. Sci. A'dam                                       | <b>42</b> , 444      | (1939) |
| 10. F. B. Gribnau, H. R. Kruyt en L. S. Ornstein | Kolloid-Z.   | <b>75</b> , 262      | (1936) |
| F. B. Gribnau                                    | " "  | <b>77</b> , 289      | (1936) |
|  | " "  | <b>82</b> , 15       | (1936) |
|  | " "  | <b>82</b> , 158      | (1936) |
| 11. S. E. Sheppard en R. H. Lambert              | Colloid Symp. Mon.   | <b>6</b> , 265       | (1928) |
| 12. S. A. Troelstra                              | Dissertatie Utrecht  | 1941                 |        |
| S. A. Troelstra en H. R. Kruyt                   | Kolloidchem. Beihefte  | <b>54</b> , 225      | (1943) |
| 13. H. de Bruyn                                  | Dissertatie Utrecht  | 1938                 |        |
|  | Rec. trav. chim.   | <b>61</b> , 5        | (1942) |
| 14. B. B. Owen en S. R. Brinkley Jr.             | J. Am. Chem. Soc.  | <b>60</b> , 2233     | (1938) |
| 15. R. Ruyssen en J. Boone—van den Haute         | Med. Kon. Vlaamsche Acad. v. Wet.                            | 1941 No. 3           |        |
| 16. V. Kohlschütter                              | Z. Elektrochem.  | <b>14</b> , 49       | (1908) |
| 17. H. L. Johnston, F. Cuta en A. B. Garret      | J. Am. Chem. Soc.  | <b>55</b> , 2311     | (1933) |
| 18. Bungenberg de Jong en P. H. Teunissen        | Kolloidchem. Beihefte  | <b>47</b> , 254      | (1935) |
| 19. S. A. Troelstra en H. R. Kruyt               | Kolloidchem. Beihefte  | <b>54</b> , 225      | (1943) |

- |  |  |              |        |        |
|--|--|--------------|--------|--------|
| 20. a. I. M. Kolthoff en G. E. Noponen     | J. Am. Chem. Soc.                                      | <b>60</b> ,  | 505    | (1938) |
| b. I. M. Kolthoff en A. S. O'Brien         | " " " "  | <b>61</b> ,  | 3409   | (1939) |
|  | " " " "  | <b>61</b> ,  | 3414   | (1939) |
| 21. G. E. van Gils                         | Dissertatie Utrecht                                    |              |        | 1936   |
| G. E. van Gils en H. R. Kruyt              | Kolloidchem.   |              |        |        |
|  | Beihefte   | <b>45</b> ,  | 60     | (1936) |
| 22. S. A. Troelstra en H. R. Kruyt         | Kolloid-Z.   | <b>101</b> , | 182    | (1942) |
| 23. P. F. J. A. Julien                     | Dissertatie Utrecht                                    |              |        | 1933   |
| 24. A. Basinski                            | Rec. trav. chim.                                       | <b>59</b> ,  | 331    | (1940) |
|  | " " "  | <b>60</b> ,  | 267    | (1941) |
| 25. J. Th. G. Overbeck                     | Dissertatie Utrecht                                    |              |        | 1941   |
|  | Kolloidchem.   |              |        |        |
|  | Beihefte   | <b>54</b> ,  | 287    | (1943) |
| 26. A. Basinski                            | Kolloidchem.   |              |        |        |
|  | Beihefte   | <b>36</b> ,  | 257    | (1932) |
| 27. B. Tezak                               | Z. physik. Chem. (A)                                   | <b>190</b> , | 257    | (1942) |
|  | " " " "  | <b>191</b> , | 270    | (1942) |
| 28. I. M. Kolthoff en Ch. Rosenblum        | J. Am. Chem. Soc.                                      | <b>56</b> ,  | 1264   | (1934) |
| 29. H. Freundlich en H. Schucht            | Z. physik. Chem.                                       | <b>85</b> ,  | 660    | (1913) |
| 30. J. Zernike                             | Thermodynamica en Statistiek in de<br>Chemie. Deventer |              |        | 1942.  |
| 31. W. Kossel                              | Ann. Physik [5]  | <b>21</b> ,  | 457    | (1934) |
|  | " "  | <b>23</b> ,  | 47, 50 | (1935) |
| 32. M. Volmer                              | Ann. Physik [5]  | <b>23</b> ,  | 44, 49 | (1935) |
| 33. R. Kaischew en I. M. Stranski          | Z. physik. Chem. (B)                                   | <b>26</b> ,  | 114    | (1934) |
| 34. D. Balarew                             | Kolloid-Z.   | <b>98</b> ,  | 43     | (1942) |
| 35. J. J. A. Blekkingh Jr.                 | Dissertatie Utrecht                                    |              |        | 1938   |
| 36. R. Fricke                              | Kolloid-Z.   | <b>96</b> ,  | 211    | (1941) |
| 37. M. Volmer                              | Kinetik der Phasenbildung. Dresden en<br>Leipzig       |              |        | 1939.  |
| 38. H. C. Hamaker                          | Physica  | <b>4</b> ,   | 1058   | (1937) |
| 39. E. J. W. Verwey                        | Chem. Weekblad   | <b>39</b> ,  | 563    | (1942) |
| 40. W. Heller                              | J. Phys. Chem.   | <b>41</b> ,  | 1041   | (1937) |
| 41. H. Freundlich en H. Dannenberg         | Z. Physik. Chem.                                       | <b>119</b> , | 96     | (1926) |
| H. Freundlich, C. Schuster en<br>H. Zocher | " " "  | <b>105</b> , | 119    | (1923) |
| 42. G. Wiegner en C. E. Marshall           | Z. physik. Chem. (A)                                   | <b>140</b> , | 39     | (1929) |
| 43. H. R. Kruyt en A. E. van Arkel         | Rec. trav. chim.                                       | <b>39</b> ,  | 656    | (1920) |
|  | " " "  | <b>40</b> ,  | 169    | (1921) |
| 44. A. J. Rutgers                          | Physica  | <b>5</b> ,   | 54     | (1938) |
| 45. F. L. Hahn                             | Z. anorg. allgem.<br>Chem.                             | <b>126</b> , | 257    | (1923) |
| 46. P. P. von Weimarn                      | Kolloid-Z.   | <b>42</b> ,  | 305    | (1927) |
| 47. K. Wolff                               | Referaat van Volmer, zie 37, blz. 213                  |              |        |        |
| 48. J. Traube en W. v. Behren              | Z. physik. Chem. (A)                                   | <b>138</b> , | 85     | (1928) |
|  | " " " "  | <b>146</b> , | 1      | (1930) |
| 49. F. J. Hermann                          | Dissertatie Utrecht                                    |              |        | 1938   |





## VII.

Bij een bepaalde concentratie van een oplossing, waaruit een zout kristalliseert, ontstaan deeltjes van maximale grootte tengevolge van een maximale vergroevingsnelheid, niet ten gevolge van een maximale grootte der primaire kristalletjes.

## STELLINGEN.

### I.

De proeven van Schales en Tamamushi leveren geen bewijs voor het optreden van chemofluorescentie.

O. Schales: Berichte **72**, 1155 (1939)

B. Tamamushi: Naturwissenschaften **28**, 722 (1940)

### II.

De door Riegel en Hathaway aangenomen formule voor het condensatieproduct van furfurol, aniline en anilinehydrochloride moet als onjuist worden beschouwd.

G. Williams en C. L. Wilson: J. Chem. Soc. (1942) 506.

### III.

De kritiek op de thermodynamische behandeling van diffusiepotentialen kan niet geleverd worden aan de hand van het door Hermans en Oosterhoff gegeven model.

J. J. Hermans en L. J. Oosterhoff: Phil. Mag. **24**, 304 (1937).

### IV.

Bij de bepaling van het intermicellaire geleidingsvermogen heeft Tattje geen rekening gehouden met de invloed van het solconcentratie-effect op de meting van  $p_{11}$  en  $p_{12}$ .

P. H. E. Tattje: Dissertatie, Utrecht, 1942.

### V.

De adsorptieregel van Paneth en Fajans en die van Kruyt en v. d. Willigen dienen te worden gecombineerd.

### VI.

Zolang geen methode is gevonden, die het mogelijk maakt afzonderlijke ionenactiviteiten te meten, is het niet mogelijk de theorie van het Donnan-evenwicht experimenteel te toetsen.









D  
Utr  
19