Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Bijdrage tot de kennis van het uitvlokkingsproces

https://hdl.handle.net/1874/267477

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET UITVLOKKINGSPROCES

DOOR JAC. VAN DER SPEK

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

A. qu.
192

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET UITVLOKKINGSPROCES.

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2375 436 3

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET UITVLOKKINGSPROCES

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTORMAGNIFICUS DR. P. VAN ROMBURGH, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 16 APRIL 1918, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR

JACOBUS VAN DER SPEK,

GEBOREN TE ST. ANTHONIEPOLDER (GEM. MAASDAM).

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

A. H. KRUYT — UITGEVER — AMSTERDAM.

AAN MIJN OUDERS
EN AAN MIJN VROUW.

Bij de voltooiing van mijn proefschrift is het mij een aangename taak, U, Hoogleeraren in de Wis- en Natuurkundige Faculteit aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, mijn dank te betuigen voor het onderwijs, van U ontvangen.

U, Hooggeleerde COHEN en Hooggeleerde VAN ROMBURGH, ben ik in het bijzonder erkentelijk voor al datgene, wat ik door Uw onderricht heb geleerd.

Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, dat ik de eerste ben, die onder Uw leiding een proefschrift bewerkte, acht ik een buitengewoon voorrecht.

Den steun en de voorlichting, die ik bij mijn werk steeds van U mocht ontvangen, Uw vriendschappelijken omgang en de belangstelling, die Gij mij bij voortduring hebt betoond, zal ik steeds op hoogen prijs blijven stellen.

Zeer veel heb ik van U geleerd, dat mij in mijn verder leven van groot nut zal zijn.

Mogen nog velen na mij U, als Promotor, aanspreken.

INHOUD.

HET VERBAND TUSSCHEN DE GRENSWAARDE EN DE CONCENTRATIE VAN HET SOL.

Bladz.

HOOFDSTUK I.

Inleiding. Vooronderzoek 1

HOOFDSTUK II.

Onderzoekingen aan het As_2S_3-sol 10

HOOFDSTUK III.

Over het mechanisme van het uitvlokkingsproces . . . 18

HOOFDSTUK IV.

Oudere onderzoekingen 27

HOOFDSTUK V.

1. Onderzoekingen aan het Fe_2O_3-sol 36
2. Oudere onderzoekingen 42
3. Onregelmatige reeksen 45

INHOUD.

DE UITVLOKKINGSWARMTE.

Bladz.

HOOFDSTUK VI.

Inleiding. Oudere onderzoekingen 56

HOOFDSTUK VII.

Calorimetrische bepalingen 65

1. De calorimeter-inrichting 65
2. Algemeene gang der bepalingen 67
3. Yking van den calorifeer 71
4. Bepalingen aan het As_2S_3-sol 74
5. Bepalingen aan het Fe_2O_3-sol 84
6. Adsorptiewarmte 89

HOOFDSTUK VIII.

Beschouwing over de warmte-ontwikkeling bij de uitvlokking van een sol 94

Samenvatting 98

HET VERBAND TUSSCHEN DE GRENSWAARDE EN DE CONCENTRATIE VAN HET SOL.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING. VOORONDERZOEK.

Eenige jaren geleden hebben H. R. KRUYT en JAC. VAN DER SPEK [1]) een onderzoek gepubliceerd „Over het verband tusschen grenswaarde en concentratie van Arseentrisulfidesolen."

In die verhandeling is vooropgesteld, hoe men zich van te voren een denkbeeld zou kunnen vormen aangaande dat verband, wanneer men tevens een eenvoudig beeld van het uitvlokkingsproces als juist aanneemt. Bovendien wordt er in aangenomen, dat de solen slechts in concentratie, maar niet in deeltjesgrootte verschillen.

De grenswaarde γ nu is de concentratie, waarbij zóóveel van het uitvlokkende kation door adsorptie onttrokken wordt, dat de electrische lading van het deeltje voldoende (verg. blz. 19) verlaagd wordt, om volledige uitvlokking na twee uur te veroorzaken. Voor de grenswaarde is dus de geadsorbeerde hoeveelheid kation per deeltje karakteristiek. Deze is voor een één-, twee- en driewaardige electrolyt aequivalent. Wordt dus van een éénwaardige electrolyt per deeltje een hoeveelheid kation a (in gramionen uitgedrukt) geadsorbeerd, dan is deze hoeveelheid voor een twee- en driewaardige resp. $\frac{1}{2}a$ en $\frac{1}{3}a$. De geadsorbeerde hoeveelheid hangt weer samen met de concentratie χ aan kation in de oplossing na de uitvlokking volgens de vergelijking

$$a = k\chi^{\frac{1}{n}}$$

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 23, 1104 (1915).

zoodat dus voor elke electrolyt ook χ karakteristiek is voor de grenswaarde, *onafhankelijk van de concentratie van het sol.* Daar men voor de grenswaarde γ eenvoudig de totaal toegevoegde electrolythoeveelheid in rekening brengt, is γ in het algemeen niet onafhankelijk van de concentratie.

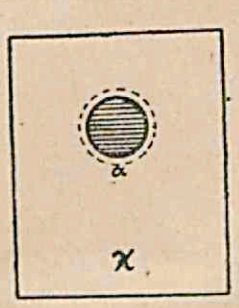


Fig. 1.

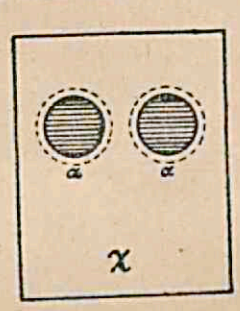


Fig. 2.

In de fig. 1 en 2 zijn schetsmatig twee solen voorgesteld, waarbij het tweede de dubbele concentratie van het eerste heeft. Bij geschikte keuze der eenheden is voor een éénwaardige electrolyt in fig. 1: $\gamma_1' = \chi' + \alpha$, in fig. 2: $\gamma_2' = \chi' + 2\alpha$, voor een twee- en driewaardige resp. in fig. 1:

$$\gamma_1'' = \chi'' + \tfrac{1}{2}\alpha \text{ en } \gamma_1''' = \chi''' + \tfrac{1}{3}\alpha,$$

in fig. 2:

$$\gamma_2'' = \chi'' + \alpha \text{ en } \gamma_2''' = \chi''' + \tfrac{2}{3}\alpha.$$

Volgens dezen gedachtengang zou dus de invloed der concentratie aan kolloid zich meer doen gelden in de grenswaarde γ, naarmate de totaal geadsorbeerde hoeveelheid grooter is t. o. v. de niet geadsorbeerde hoeveelheid χ.

Onderzoekingen van FREUNDLICH [1]) hebben n.l. aan het licht gebracht, dat alle kationen van de lichte metalen (zoowel één-, twee- als driewaardige) in gelijke moleculair concentraties nagenoeg even sterk geadsorbeerd worden. De adsorptie van alle kationen van de lichte metalen wordt dus door één en dezelfde kromme voorgesteld. Fig. 3 geeft deze kromme schematisch weer. De in die figuur geteekende ordinaten geven de geadsorbeerde hoeveelheden voor één-, twee- en drie-

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 385 (1910).

waardige kationen aan, welke hoeveelheden, om even sterk te ontladen, aequivalent moeten zijn en zich dus zullen moeten verhouden als $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$.

Uit de figuur ziet men nu terstond, dat bij eenwaardige kationen de geadsorbeerde hoeveelheid klein is t.o.v. de niet geadsorbeerde. Volgens het bovenstaande zal de grenswaarde daar dus zeer zwak (wellicht niet merkbaar) moeten

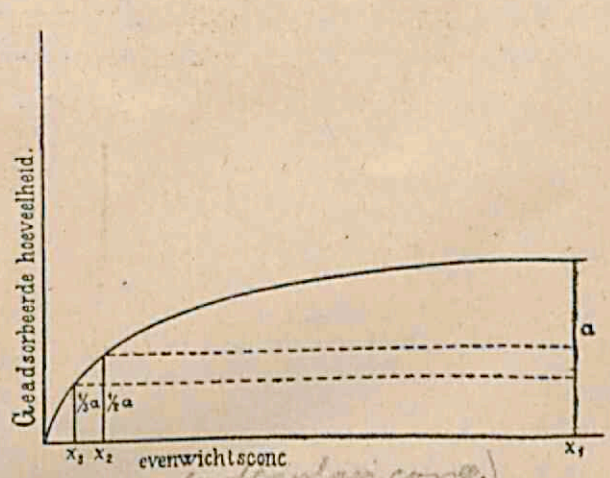


Fig. 3.

stijgen bij toenemende kolloidconcentratie. Bij tweewaardige kationen blijkt de geadsorbeerde hoeveelheid relatief grooter te zijn in vergelijking met de niet geadsorbeerde, bij driewaardige kationen blijkt dat in nog sterker mate het geval te zijn. De grenswaarde voor een tweewaardig kation zal dus merkbaar stijgen met de kolloidconcentratie, die voor een driewaardig kation in nog sterker mate.

Experimenteel gingen KRUYT en VAN DER SPEK aldus te werk: Van verschillend geconcentreerde As_2S_3-solen werden met KCl, $BaCl_2$ en $AlK(SO_4)_2$ de grenswaarden bepaald.

De As_2S_3-solen werden op de gebruikelijke manier volgens LINDER en PICTON [1]) gemaakt. Wegens de geringe oplosbaarheid van As_2O_3 in water kunnen op deze wijze As_2S_3-solen

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895).

slechts tot een bepaalde concentratie worden bereid. Meer geconcentreerde solen kan men maken volgens een methode, door SCHULZE [1]) aangegeven.

In een op de gewone manier bereid sol kan men opnieuw As_2O_3 oplossen en daarna H_2S inleiden. Deze handeling kan men eenige malen herhalen en aldus het As_2S_3-gehalte vergrooten. De bepaling der grenswaarde voor zulke geconcentreerde solen moet eenigszins gewijzigd worden t. o. v. de gebruikelijke (verg. blz. 13). Eenvoudig omschudden der

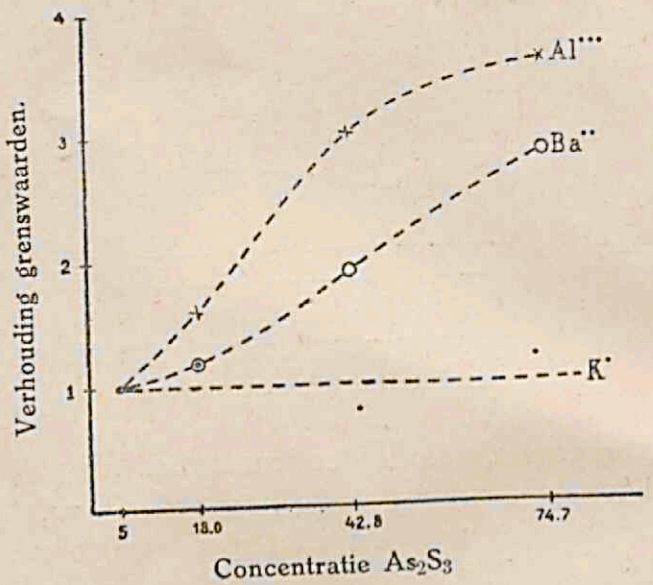


Fig. 4.

glaasjes is onvoldoende; men kan hen na de uitvlokking ondersteboven plaatsen, zonder dat er iets uitvloeit. Daarom werd er voor en na de vereischte twee uren met roerstaafjes geroerd. Bij eenwaardige kationen kleven de vlokken hardnekkig aan den glaswand, wat de beoordeeling bemoeilijkt.

In de eerste vijf kolommen der hier volgende tabel 1 vindt men de uitkomsten eener serie metingen. De bepalingen werden met dezelfde meetinstrumenten, standaardoplossingen, proefinrichtingen, kortom onder zooveel mogelijk gelijke om-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 25, 431 (1882).

standigheden uitgevoerd. *Het sol werd voor elke concentratie afzonderlijk bereid.*

De bepaling der concentratrie geschiedde door het As_2S_3 met HCl neer te slaan en op een GOOCH-filter bij 80° te drogen en te wegen.

In tabel 1 zijn alle concentraties *eind*concentraties, d. w. z. betrokken op het volume na toevoeging der electrolytoplossing.

TABEL 1.

No.	gr. As_2S_3 per K.G. Sol	Grenswaarde			Telling der deeltjes		
		KCl	$BaCl_2$	$AlK(SO_4)_2$	Gebruikte verdunning	20 maal het aantal	Aantal berekend voor 1 : 2000
1[1])	5	56	0.99	0.183	—	—	—
2[2])	18.0	69	1.20	0.291	2.10^4	38	19
3	42.8	50	1.92	0.540	1.10^5	22	55
4	74.7	59	2.87	0.649	2.10^5	37	185

[1]) No. 1 is ontleend aan het onderzoek van KRUYT en VAN DUIN, Koll. Beih. 5, 275 (1914) Tabel X. In genoemd onderzoek wordt de grenswaarde van het sol bepaald door aan 10 ccm van het sol eerst 5 ccm water toe te voegen en daarna 1 ccm van de electrolytoplossing.

[2]) Sol no. 2 was ongeveer één uur verwarmd.

In fig. 4 zijn deze uitkomsten zoodanig in beeld gebracht, dat de grenswaarde van proef 1 telkens voor elke electrolyt gelijk 1.00 gesteld is. Men ziet daaruit hoe de uitkomsten de juistheid van den gedachtengang der vorige bladzijden in het algemeen bevestigen.

Om eenig inzicht te verkrijgen of aan de praemisse, dat de dispersiteitsgraad der solen steeds dezelfde was, voldaan werd, is deze laatste bepaald. Daartoe telt men in het ultramikroskoop het aantal deeltjes in een bepaald volume-element.

Dergelijke bepalingen zijn o.a. aan goudsolen door ZSIGMONDY [1]), aan olie-emulsies door WIEGNER [2]) verricht.

Gebruikt werd het spleetmikroskoop (lichtbron: zelfreguleerende booglamp volgens WEULE, spleetwijdte 5, objectief ZEISS D*, kompensatieoculair 18, tubuslengte 16, EHRLICH'sche blende 17). Verdunningen werden zoodanig gemaakt, dat er nooit meer dan 5 deeltjes tegelijk in het gezichtsveld waren.

Ten gevolge van de BROWNsche beweging moest het gemiddelde uit een aantal waarnemingen genomen worden. Gewoonlijk werd viermaal een serie van 20 waarnemingen gedaan. Hier is in tabel 2 van één sol (no. 3) de lijst der tellingen gegeven, voor de overige solen vindt men in tabel 1 de einduitkomsten.

TABEL 2.

1 1 2 1	1 1 0 2	1 0 2 2	3 2 1 1
2 0 1 0	2 1 1 1	2 0 2 2	2 2 2 1
2 1 2 0	1 1 1 0	1 0 1 2	2 0 0 1
1 1 1 1	1 1 2 0	1 1 1 0	1 1 1 0
1 2 1 3	2 0 1 1	0 3 0 1	0 1 0 1
totaal 24	totaal 20	totaal 22	totaal 22
generaal gemiddelde van 20 metingen 22			

Deze uitkomsten kunnen niet op dezelfde wijze geïnterpreteerd worden als die bij goudsolen. Daar toch ziet men de lichtende deeltjes tegen een volkomen donkeren achtergrond. Hier daarentegen ziet men behalve de deeltjes een ondifferentieerbare lichtblauwe verlichting van het veld. Er zijn dus deeltjes van ongelijke grootte in het sol en *alleen*

[1]) Ann. de Phys. [4] *10*, 16 (1903).

[2]) Koll. Beih. 2, 213 (1911).

de groote deeltjes worden geteld. Was nu bij de verschillende concentraties alles m.m. gelijk, dan zou men door de uitkomsten om te rekenen op één vergelijkingsverdunning, getallen moeten vinden, die evenredig met de concentratie stijgen. Zulke getallen vindt men in de laatste kolom van tabel 1; zij zijn zoo gekozen, dat concentratie en vergelijkingsgetal bij proef 2 ongeveer gelijk zijn. Men ziet nu terstond, dat het aantal groote deeltjes sterker stijgt dan de concentratie; waarschijnlijk zijn dus de geconcentreerde solen van geringeren gemiddelden dispersiteitsgraad dan de verdunde. Dit zou zeer goed te begrijpen zijn, daar het herhaalde opkoken om nieuw As_2O_3 op te lossen, allicht tot vergrooting van deeltjes voert.

Nochtans verzwakt deze uitkomst de waarde der bevestigingsproeven niet; integendeel bij een *geringere* dispersiteit behoort een *lagere* grenswaarde. Ware dus de dispersiteit bij al deze proeven dezelfde geweest, het verschil tusschen het $K^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ en $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-ion ware nog sprekender te voorschijn getreden.

Om intusschen de complicatie van verschil in dispersiteitsgraad geheel uit te sluiten, werd nog een andere serie proeven gedaan.

Een groote hoeveelheid van een geconcentreerd sol werd gemaakt en daaruit werden door verdunning met water drie solen van andere concentratie bereid. Van deze vier solen, die dus van dezelfde uitgangsvloeistof stammen en ongetwijfeld [1]) dezelfde gemiddelde deeltjesgrootte vertoonen, werden wederom met KCl, $BaCl_2$ en $AlK(SO_4)_2$ de grenswaarden bepaald. Om alle verschillen uit te sluiten, die door den tijd zouden kunnen optreden, zijn alle bepalingen binnen 38 uur geschied. Tabel 3 geeft de uitkomsten weer.

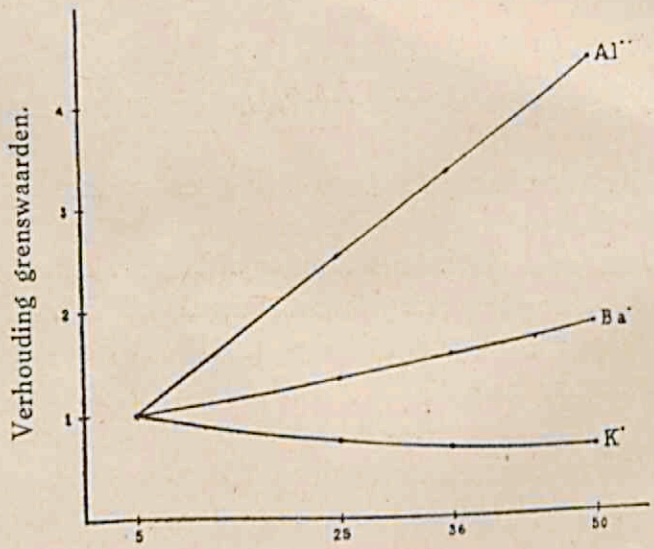
---

[1]) Dat de verdunning invloed op de *deeltjesgrootte* uit zou oefenen is wel niet absoluut zeker te ontkennen, maar als zulk een invloed al bestaat, is hij zeker van lager orde. Intusschen zal later blijken (verg. Hfdst. III), dat verdunning van het sol van verder strekkenden invloed is, dan men a priori zou vermoeden.

TABEL 3.

No.	gr. As_2S_3 per K.G. sol	Grenswaarde		
		KCl	$BaCl_2$	$AlK(SO_4)_2$
1	5	81	1.35	0.106
2	25	61	1.79	0.266
3	36	56	2.11	0.350
4	50	53	2.53	0.442

In fig. 5 zijn de uitkomsten wederom graphisch voorgesteld met de grenswaarde voor het sol No. 1 als eenheid. De uitslag stemt goed met de verwachting overeen, alleen vertoonen de grenswaarden voor $K^{\cdot}$ een onmiskenbare daling bij stijgende sulfideconcentratie.



Concentratie As_2S_3.
Fig. 5.

Om deze uitkomsten gemakkelijker met die uit de volgende bladzijden te kunnen vergelijken, geeft fig. 6 een graphisch

beeld daarvan met de grenswaarde voor het sol No. 4 als eenheid.

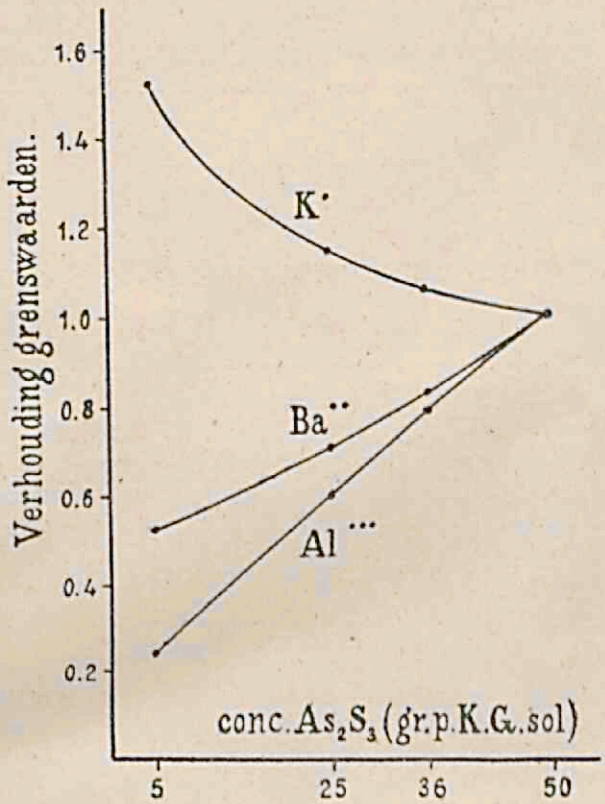


Fig. 6.

Tengevolge van de tijdsomstandigheden moest dit onderzoek destijds afgebroken worden. Thans hebben wij onze proeven voortgezet en de verkregen resultaten vindt men in de volgende bladzijden.

HOOFDSTUK II.

ONDERZOEKINGEN AAN HET As_2S_3-SOL.

Op grond van onze vroegere uitkomsten kwam het ons wenschelijker voor het verband tusschen grenswaarde en concentratie voor minder geconcentreerde solen na te gaan en daarnaast afzonderlijk den invloed te bestudeeren, dien verwarmen der solen op de grenswaarde heeft. Het voorgaande onderzoek toch had ons ervan overtuigd, dat door het koken van een As_2S_3-sol een vergrooting der deeltjes plaats heeft (lichtabsorptie, ultramikroskopisch beeld).

De As_2S_3-solen werden weer op de gebruikelijke manier volgens LINDER en PICTON [1]) gemaakt.

Een oplossing van As_2O_3 (KAHLBAUM, „Zur Analyse") lieten wij in water druppelen, waardoor een H_2S-stroom werd gevoerd. Dit gas werd gezuiverd door het te laten stroomen door twee waschfleschjes, een met water en een met een verdunde kalihydraat-oplossing. Nadat de As_2O_3-oplossing bijgedruppeld was, werd nog gedurende een kwartier H_2S doorgevoerd. Het overtollige H_2S werd daarna door het inleiden van zuivere waterstof verwijderd. De uit Zn en H_2SO_4 bereide waterstof stroomde ter zuivering door oplossingen van $KMnO_4$, $HgCl_2$ en water.

Daar de grenswaarde afhankelijk is van de voorgeschiedenis van het sol, hebben wij getracht steeds zooveel mogelijk onder dezelfde condities te werken. Daartoe lieten wij de As_2O_3-oplossing niet uit een scheitrechter druppelen in het H_2S-

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895).

houdende water resp. het reeds gemaakte sol, daar op die wijze de druppelsnelheid niet constant en moeilijk te reproduceeren is. Wij lieten het onder constanten druk (principe der flesch van MARIOTTE) bijdruppelen (fig. 7). Aan buis B

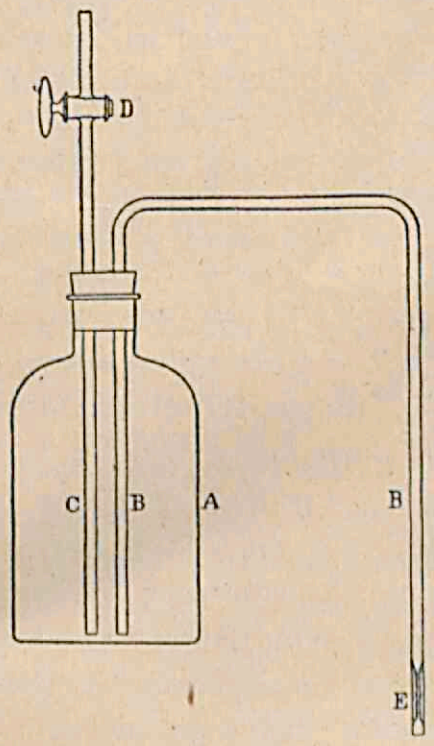


Fig. 7.

van de geteekende flesch was een stukje capillair E gezet van zoodanige lengte en doorsnede, dat een liter oplossing in vier uur bijdruppelde.

Verkieselijk ware het geweest ook een automatisch constanten zwavelwaterstofstroom te gebruiken, maar daar deze nog al lastig te verkrijgen was, hebben wij ons tevreden gesteld met een onafgebroken *krachtigen* H_2S-stroom. Er was dan steeds een overmaat van H_2S aanwezig.

Als uitvlokkingselectrolyten gebruikten wij oplossingen, die verkregen werden door inwegen der zuivere praeparaten van KAHLBAUM n.l. KCl, $BaCl_2 . 2 H_2O$, $AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$, en op-

lossen in gedistilleerd water. Het KCl werd eerst boven de vrije vlam gedroogd en in een exsiccator bewaard.

Er werd nu als volgt gewerkt:

Wij maakten een liter As_2O_3-oplossing bevattende 5 à 6 gr. As_2O_3. Deze oplossing werd na filtratie in de flesch van MARIOTTE gebracht. Wij lieten haar bij 200 ccm gedistilleerd water druppelen, waardoor een krachtige H_2S-stroom werd gevoerd. Het inleiden van zuivere waterstof zetten wij zoo lang voort, totdat het sol bijna niet meer naar H_2S rook. Daarna werd het sol gefiltreerd. Hiervoor gebruikten wij filtreerpapier no. 595 SCHLEICHER en SCHÜLL; later bleek voor meer geconcentreerde solen no. 520*a* beter te voldoen.

Van de eene helft van dit gefiltreerde sol maakten wij met een maatglas van 100 ccm de volgende verdunningen:

200 ccm	sol	verdund	met	100 ccm	gedist.	water
120 ccm	„	„	„	180 ccm	„	„
60 ccm	„	„	„	240 ccm	„	„
30 ccm	„	„	„	270 ccm	„	„

Den volgenden morgen bepaalden wij van het oorspronkelijke sol en van bovenstaande verdunningen voor één van de drie genoemde electrolyten de grenswaarde.

De andere helft van het sol verwarmden wij in een met alcoholische kali gespoelde en daarna uitgestoomde JENA-rondkolf met opstaanden koeler gedurende drie uur in een oliebad van 102 à 105 graden. Nadat het sol afgekoeld was, werd het nogmaals gefiltreerd en van dit gefiltreerde sol maakten wij weer bovengenoemde verdunningen.

Den volgenden morgen werd ook van dit verwarmde sol en zijn verdunningen voor dezelfde electrolyt de grenswaarde bepaald.

Vervolgens bereidden wij een driemaal sterker sol. Dit sol werd op dezelfde wijze als boven beschreven is, behandeld; alleen werden er andere verdunningen van gemaakt, ten einde solen te verkrijgen van dezelfde concentratie als boven (maar

natuurlijk met een andere deeltjesgrootte). Deze verdunningen waren:

100 ccm	sol	verdund	met	200 ccm	gedist.	water	
66 ccm	„	„	„	234 ccm	„	„	
40 ccm	„	„	„	260 ccm	„	„	
20 ccm	„	„	„	280 ccm	„	„	
10 ccm	„	„	„	290 ccm	„	„	

Zoowel van het oorspronkelijke als van het verwarmde sol maakten wij telkens twee analyses. 10 ccm van het sol werden afgepipetteerd en gewogen. Vervolgens werd het As_2S_3 neergeslagen met verdund HCl. Het neergeslagen As_2S_3 werd daarna op een GOOCH-filter verzameld, bij 80° gedroogd en gewogen.

Voor elk van de drie genoemde electrolyten bepaalden wij op dezelfde wijze de grenswaarden.

De bepaling der grenswaarde geschiedde als volgt:

In elk glas van een serie hooge bekerglaasjes van Resistenzglas (GREINER en FRIEDRICHS, R), die met alcoholische kali gespoeld en uitgestoomd waren, werd 10 ccm sol afgepipetteerd. Daarna voegden wij 1 ccm electrolytoplossing toe, die in elk glaasje van verschillende concentratie was. Deze verschillend geconcentreerde electrolytoplossingen verkregen wij door aan 5 ccm van een standaardoplossing de berekende hoeveelheid water uit een buret toe te voegen. Na toevoeging van de electrolyt werden de glaasjes steeds op dezelfde wijze omgeschud en gedurende twee uur aan zich zelf overgelaten. Dan werden zij weer omgeschud en nadat het uitgevlokte As_2S_3 bezonken was, stelden wij vast of de bovenstaande vloeistof helder of troebel was. Op deze wijze bepaalden wij de grenzen, waartusschen de grens- of uitvlokkingswaarde lag.

De bepaling dezer grenzen was niet altijd even gemakkelijk. Vooral niet bij de zeer verdunde solen. Bij deze toch werd de bovenstaande vloeistof niet heelemaal helder, maar vertoonde een blauwachtige troebeling. Daar het scheen, alsof

er in die bovenstaande vloeistof nog heel kleine uitgevlokte deeltjes zweefden, hebben wij met het ultramikroskoopw aargenomen, dat in die blauwachtige vloeistof zoo goed als geen deeltjes in BROWNsche beweging te zien zijn, maar wel groote lichtende vlokken. Wij hebben nu die bovenstaande vloeistoffen slechts dan voor troebel gehouden, indien zij nog een duidelijke, groenige tint vertoonden.

Wanneer wij van een versch bereid sol een gedeelte met een of andere electrolyt uitvlokten en wij leidden na filtratie van dat uitgevlokte sol in het heldere filtraat nog eens H_2S, dan bleef de vloeistof helder. Herhaalden wij dezelfde bewerking den volgenden morgen, dan werd het heldere filtraat troebel. Er was dus nu vrij As_2O_3 in het filtraat aanwezig. In de tusschenliggende uren moet er dus hydrolyse plaats gevonden hebben.

Dat er in een As_2S_3-sol hydrolyse plaats vindt, heeft FREUNDLICH [1]) reeds medegedeeld en deze hydrolyse zou verloopen volgens de vergelijking:

$$As_2S_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 3\,H_2S.$$

In de tabellen 4, 5 en 6 vindt men een overzicht van de grenswaarden, die wij voor de drie electrolyten KCl, $BaCl_2$ en $AlK(SO_4)_2$ gevonden hebben. De in die tabellen voorkomende concentraties zijn *eind*concentraties, d.w.z. betrokken op het volume na toevoeging der electrolytoplossing. De concentratie van het sol is opgegeven in gr. As_2S_3 per K.G. sol.

In de figuren 8, 9 en 10 zijn deze uitkomsten in beeld gebracht. De getrokken lijnen behooren steeds tot het onverwarmde sol, de gestippelde tot het verwarmde. De dikke lijnen hebben betrekking op het sol van ongeveer 5 gr. As_2S_3, de dunne op het sol, bereid uit een driemaal sterkere oplossing.

Bovenstaande proevenseries zijn herhaaldelijk verricht; steeds hebben wij hetzelfde verloop der grenswaarden gevonden.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. *44*, 129 (1903).

TABEL 4.

No.	KCl.							
	onverwarmd		verwarmd		onverwarmd		verwarmd	
	conc.	grensw.	conc.	grensw.	conc.	grensw.	conc.	grensw.
1	—	—	—	—	18.0	52	17.2	75
2	5.6	52	5.4	75	6.0	67	5.7	91
3	3.7	57	3.6	84	3.96	74	3.78	97
4	2.24	62	2.16	96	2.40	79	2.29	103
5	1.12	72	1.08	114	1.20	84	1.14	109
6	0.56	86	0.54	134	0.60	94	0.57	116

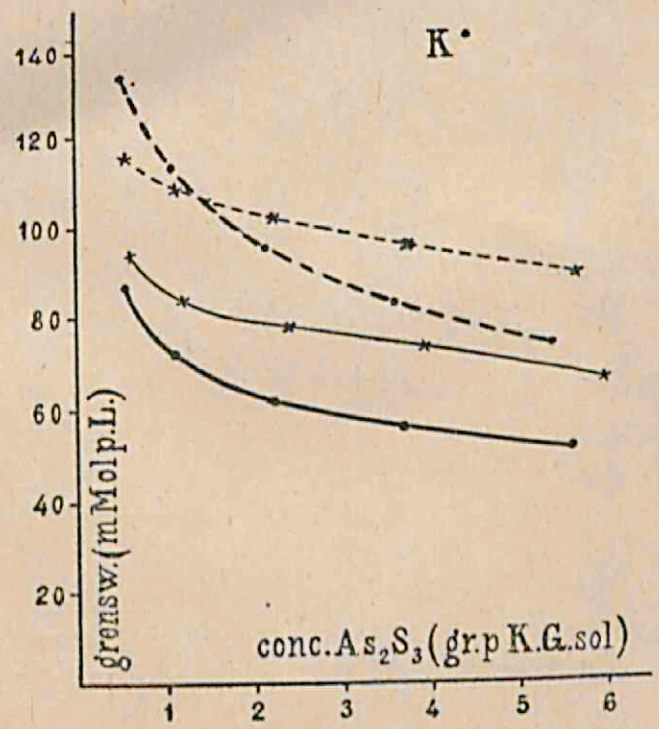


Fig. 8

TABEL 5.

No.	$BaCl_2$.							
	onverwarmd		verwarmd		onverwarmd		verwarmd	
	conc.	grensw.	conc.	grensw.	conc.	grensw.	conc.	grensw.
1	—	—	—	—	16.0	1.16	16.0	1.16
2	5.3	0.75	5.5	0.76	5.3	0.90	5.3	0.98
3	3.5	0.67	3.66	0.75	3.5	0.86	3.5	0.96
4	2.12	0.61	2.2	0.73	2.12	0.85	2.12	0.97
5	1.06	0.59	1.1	0.74	1.06	0.84	1.06	1.03
6	0.53	0.57	0.55	0.75	0.53	0.84	0.53	1.07

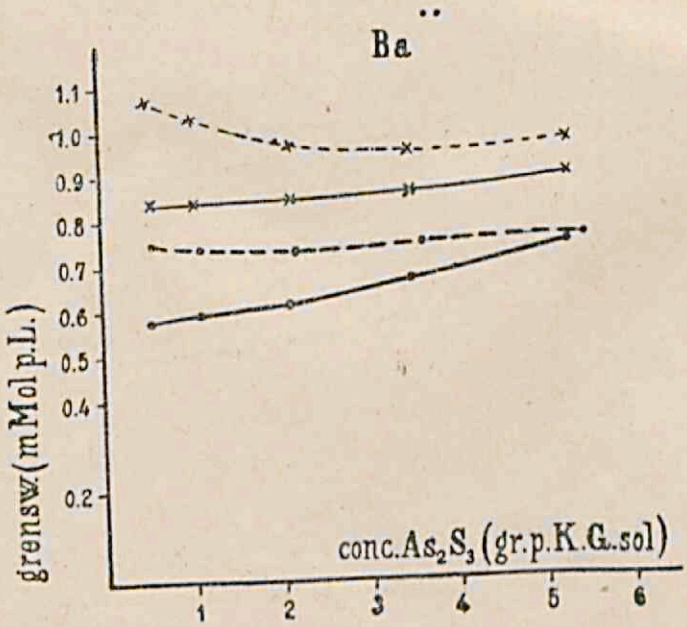


Fig. 9.

TABEL 6.

No.	$AlK(SO_4)_2$.							
	onverwarmd		verwarmd		onverwarmd		verwarmd	
	conc.	grensw.	conc.	grensw.	conc.	grensw.	conc.	grensw.
1	—	—	—	—	13.38	0.302	13.0	0.194
2	4.6	0.145	4.5	0.088	4.46	0.128	4.33	0.091
3	3.06	0.102	3.0	0.070	2.94	0.093	2.86	0.071
4	1.84	0.073	1.8	0.055	1.78	0.066	1.73	0.055
5	0.92	0.046	0.9	0.040	0.89	0.044	0.866	0.041
6	0.46	0.033	0.45	0.032	0.445	0.034	0.433	0.034

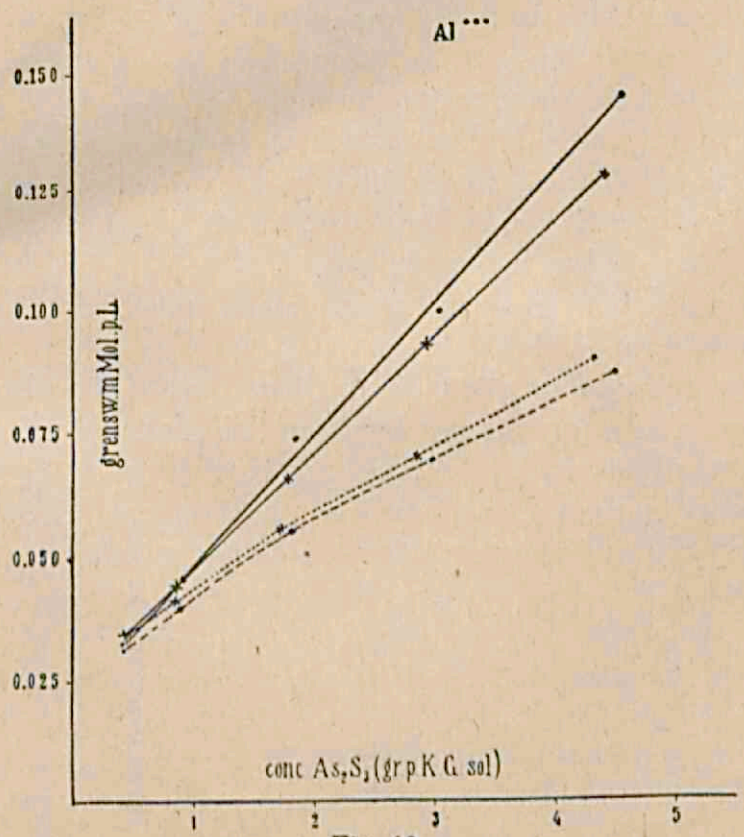


Fig. 10.

HOOFDSTUK III.

OVER HET MECHANISME VAN HET UITVLOKKINGSPROCES.

Onze uitkomsten hebben ons, mede in verband met een publicatie van VON SMOLUCHOWSKI [1]), tot de volgende beschouwingswijze over het mechanisme van het uitvlokkingsproces gebracht.

Algemeen neemt men tegenwoordig aan, dat de lyophobe kolloiden hun lading en daarmede hun stabiliteit te danken hebben aan selectieve ionenadsorptie; bij het As_2S_3-sol, dat de gevormde As_2S_3-deeltjes aan hun oppervlakte de zwavelionen iets sterker adsorbeeren dan de waterstof-ionen. Aan het surplus van S''-ionen dankt het sol nu zijn negatieve lading en aan deze weder zijn stabiliteit.

Uitvlokken van een sol is nu niets anders dan een zich vereenigen van de deeltjes.

Dat de kolloide deeltjes, die zich in BROWNsche beweging bevinden, zich onder gewone omstandigheden niet vereenigen, is toe te schrijven aan het feit, dat alle deeltjes zich in gelijken zin geladen hebben. Daardoor stooten zij elkander af en door die electrische lading wordt tevens de grensvlakspanning, die de oorzaak van het samenballen zou zijn, verlaagd. Wordt nu een electrolyt toegevoegd, dan neemt de lading van het deeltje af en daarmede wordt de afstootende werking der

---

[1]) Phys. Zeitschr. *17*, 557, 585 (1916); Zeitschr. f. phys. Chem. *92*, 129 (1917); Koll.-Zeitschr. *21*, 98 (1917). Verg. ook: BURGER, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam *25*, 1482 (1917).

deeltjes onderling opgeheven, stijgt de grensvlakspanning: alles werkt dus tot uitvlokken mede.

Volgens de oudere theorie van HARDY [1]) zouden de kolloide deeltjes zich eerst kunnen vereenigen, wanneer hun lading nul geworden is, d.w.z. als zij zich in het *isoëlectrisch punt* bevinden.

Latere onderzoekingen van POWIS [2]) hebben vastgesteld, dat voor vereeniging volkomen ontlading geen vereischte is, maar dat om uitvlokking in een afgesproken tijd te bewerkstelligen, slechts een gedeeltelijke ontlading der deeltjes n.l. tot zekere *kritische* waarde vereischt wordt.

De deeltjes zijn dus aan twee tegengestelde tendenzen onderworpen: de eene, „de aantrekkende", gevolg van de vrije oppervlakte-energie, streeft naar vereeniging der deeltjes, de andere, „de afstootende", gevolg van de in teeken gelijke electrische lading, belet een zoodanige nadering, die eerstgenoemde in staat zou stellen een vereeniging tot stand te brengen.

De snelheid der BROWNsche beweging, waaraan de deeltjes onderworpen zijn, is bij onze proeven een grootheid, die voor een deeltje van bepaalde grootte slechts van de temperatuur afhankelijk is. Metingen van THE SVEDBERG [3]) hebben aangetoond, dat de intensiteit van de BROWNsche beweging van de toevoeging eener electrolyt geen invloed ondervindt. Zij verandert slechts secundair, overeenkomstig de door de coagulatie veroorzaakte deeltjesvergrooting.

Opdat nu de deeltjes zich zullen kunnen vereenigen is het dus allereerst noodig, dat zij in elkanders buurt komen en dit geschiedt ten gevolge van de BROWNsche beweging. Worden twee deeltjes ten gevolge van hun BROWNsche beweging in elkanders nabijheid gebracht, dan beletten de electrische krachten in toenemende mate de nadering, zoodat de deeltjes weer uit elkander gaan, alsof er een botsing had plaats gehad.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. *33*, 385 (1900).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. *89*, 186 (1915); Journ. Chem. Soc. *109*, 734 (1916).

[3]) THE SVEDBERG, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, blz. 105.

De kans, dat twee deeltjes in dien zin zullen botsen, zal bij zekere temperatuur afhankelijk zijn van hun gemiddelden onderlingen afstand d.i. dus van de kolloidconcentratie. Voegt men een electrolyt toe, dan neemt de intensiteit der afstootende werking af en, omdat de grensvlakspanning stijgt, de aantrekkende werking toe. Een deeltje zal nu zijn BROWNsche beweging zoolang ongestoord op de bestaande wijze kunnen uitvoeren, totdat de intensiteit der afstootende werking zoo ver afgenomen is en de aantrekkende werking toegenomen, dat het kans heeft bij nadering van een ander deeltje zich daaraan vast te hechten, daaraan te blijven kleven. Geschiedt dit, dan vormen die twee deeltjes samen een geheel, dat zijn BROWNsche beweging met een verminderde snelheid voortzet overeenkomstig de vergrooting van de massa. Een derde deeltje of een ander dubbeldeeltje zal zich nu weer met dit dubbeldeeltje kunnen vereenigen en aldus voortgaande zullen zich aggregaten van deeltjes vormen, die ten gevolge van de zwaartekracht op den duur naar beneden zinken.

De kleefkans is dus afhankelijk van de electrische lading en zal grooter worden naarmate deze laatste kleiner wordt.

Verdunt men een sol, dan brengt men de deeltjes verder van elkander af en daardoor zal de kans, dat twee deeltjes botsen, kleiner worden.

In onze oudere beschouwingswijze stelden wij ons op het standpunt, dat de uitvlokkingskans bepaald wordt door de per deeltje geadsorbeerde hoeveelheid a, en wel in dien zin, dat, als in twee verschillend geconcentreerde solen deze a-waarden gelijk waren, de uitvlokkingskansen gelijk waren. Het zal nu duidelijk zijn, dat slechts de kleefkansen daardoor gelijk zijn; gelijk, omdat met een zekere a een zekere verlaging van den kontaktpotentiaal samenhangt. Maar door een sol te verdunnen verminderen wij de botsingskans. Willen wij dus dezelfde agglomeratie na twee uur bewerkstelligen, dan zullen wij om de vermindering der botsingskans te compenseeren de kleef-

kans moeten vergrooten en dit kunnen wij doen door de electrische lading te verlagen, meer vlokkend ion te doen adsorbeeren. Daartoe zullen wij iets meer electrolyt moeten toevoegen.

Voor het goed begrip van het verband tusschen kolloidconcentratie en grenswaarde zullen wij dus twee tegenstrijdige tendenzen uiteen moeten houden: omdat er in totaal minder

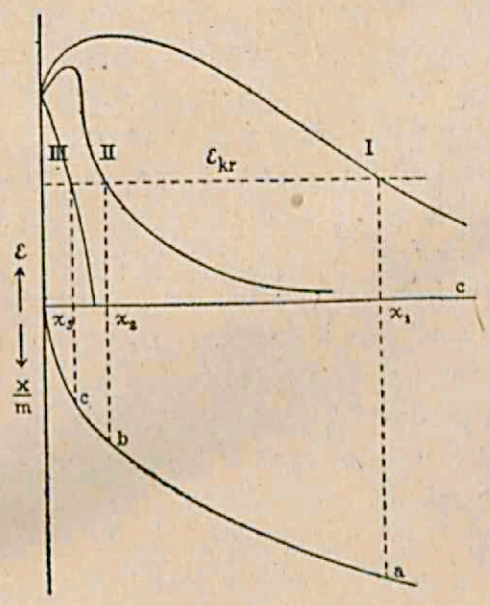


Fig. 11.

geadsorbeerd behoeft te worden ter bereiking van gelijke *a*-waarde, behoeft een verdund sol *minder* electrolyt dan een geconcentreerd; maar omdat bij geringere kolloidconcentratie geringere botsingskans hoort, vraagt het verdunde sol om *meer* electrolyt dan het geconcentreerde, ten einde door verhoogde kleefkans de verkleinde botsingskans te vergoeden en gelijke uitvlokking in eenzelfden tijd te verkrijgen.

In de bovenhelft van fig. 11 is het verband tusschen grensvlakpotentiaal en electrolytconcentratie voor één- (I), twee- (II) en driewaardige (III) kationen schetsmatig weergegeven, zooals KRUYT [1]) dat bij zijn onderzoekingen over stroomings-

[1]) Verschijnt binnenkort in het Kolloid-Zeitschrift. Verg.: Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam *23*, 252 en 260 (1914) en *25*, 1038 (1917).

potentialen heeft waargenomen. In de onderhelft is met dezelfde concentratie-as de bijbehoorende adsorptie van de electrolyt op de naar onderen gerichte ordinaatas aangegeven. Deze naar onderen gerichte ordinaten zullen zich dus voor een één-, resp. twee- en driewaardige electrolyt moeten verhouden als $1 : {}^1/_2 : {}^1/_3$ (verg. blz. 3), en, daar aequivalente hoeveelheden van electrolyten in gelijke mate ontladen, zullen de naar boven gerichte ordinaten gelijke waarden moeten opleveren; deze waarde is de „kritische" potentiaal, waartoe volgens POWIS een kolloid deeltje moet ontladen worden, opdat de vereischte kleefkans bereikt wordt, waarbij uitvlokking in twee uur plaats heeft. Hierdoor krijgen wij een inzicht, wat eigenlijk de physische beteekenis van dien kritischen potentiaal is.

De kritische potentiaal is voor een kolloid gedispergeerde stofsoort (b.v. As_2S_3) slechts dan een constante, als de overige factoren, die op de uitvlokking invloed hebben, gelijk zijn. Wil uitvlokking bij bepaalden potentiaal plaats hebben, d.i. bij bepaalde kleefkans, dan moet een bepaalde botsingskans bestaan en deze is van concentratie en dispersiteitsgraad afhankelijk.

Uit de figuur ziet men nu terstond, dat in de buurt van den kritischen potentiaal de verandering van den grensvlakpotentiaal met de electrolytconcentratie d.i. $\frac{d\varepsilon}{dc}$ voor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ zeer groot, voor $Ba^{\cdot\cdot}$ kleiner, voor $K^{\cdot}$ zeer veel kleiner is. Om dus zekere verlaging van de lading te bewerken is vrij wat kalium, minder barium en slechts een spoor aluminium noodig.

Ook bij andere onderzoekingen [1]) over het verband tusschen grensvlakpotentiaal en electrolytconcentratie is hetzelfde verloop van $\frac{d\varepsilon}{dc}$ voor één-, twee- en driewaardige electrolyten waargenomen.

Door verdunning van een sol wordt het aantal deeltjes

[1]) Verg. KRUYT, Chem. Weekbl. *14*, 766 (1917).

geringer; er wordt dus minder geadsorbeerd en wij zullen minder electrolyt behoeven toe te voegen. Volgens onze praemisse van blz. 2 zal zich dit het sterkst doen gelden bij $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, minder sterk bij $Ba^{\cdot\cdot}$ en heel weinig bij $K^{\cdot}$. Tevens wordt de botsingskans kleiner en om deze afneming der botsingskans te compenseeren, moeten wij de kleefkans vergrooten en daartoe moeten wij de lading der deeltjes verlagen. Uit het bovenstaande volgt, dat voor een kleine verlaging der lading vrij wat $K^{\cdot}$, minder $Ba^{\cdot\cdot}$ en een spoor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ noodig is.

Bij verdunning van een sol kunnen wij dus verwachten, dat de grenswaarde voor $K^{\cdot}$ zal stijgen, want met het oog op het geringer aantal deeltjes is nauwelijks minder electrolyt noodig, maar de verlaging der lading vraagt vrij wat electrolyt en deze laatste invloed zal dus bij het $K^{\cdot}$ overheerschen. Voor het $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ kunnen wij verwachten, dat de grenswaarde zal dalen bij verdunning van een sol, want voor den eersten invloed hebben wij veel minder electrolyt noodig. De tweede invloed eischt een weinig electrolyt, de eerste zal dus den tweeden overtreffen. Voor het $Ba^{\cdot\cdot}$ kunnen wij verwachten, dat de grenswaarde niet veel zal veranderen bij verdunning van een sol, want de hoeveelheid electrolyt, die wij voor den eersten invloed minder noodig hebben, zal de hoeveelheid, die wij voor den tweeden meer noodig hebben, wel zoo ongeveer compenseeren.

Uit de fig. 8, 9 en 10 blijkt, dat de werkelijkheid met de verwachting goed overeenstemt. Voor $K^{\cdot}$ zien wij steeds een toeneming der grenswaarde bij afnemende kolloidconcentratie, bij zeer groote verdunning van het sol zelfs een zeer sterke toeneming. En dit is begrijpelijk, daar bij die zeer verdunde solen de botsingskans heel klein is en wij dus de lading in hooge mate zullen moeten verlagen om haar te compenseeren en voor die verlaging zal zeer veel electrolyt noodig zijn. Voor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ neemt de grenswaarde bij afnemende kolloidconcentratie steeds af. Voor $Ba^{\cdot\cdot}$ vertoont de grenswaarde bij de onverwarmde solen een geringe daling bij afnemende sulfideconcentratie.

Op blz. 10 zeiden wij reeds, dat door koken van een sol een vergrooting der deeltjes plaats heeft. Wanneer twee deeltjes zich vereenigen, dan leggen zij zich volgens onderzoekingen van POWIS [1]) slechts tegen elkaar aan. De oppervlaktevernietiging zal bij een vergrooting der deeltjes dus betrekkelijk gering zijn. De totaal geadsorbeerde hoeveelheid electrolyt zal dus bij een gekookt sol iets kleiner zijn dan bij een ongekookt. Door vergrooting der deeltjes neemt hun aantal af en dit verkleint de botsingskans. Bovendien wordt de massa der deeltjes grooter en dit verkleint de intensiteit der BROWNsche beweging en daardoor ook de botsingskans.

Door koken van een sol wordt het totale oppervlak der deeltjes kleiner; daardoor wordt er minder geadsorbeerd en wij zullen minder electrolyt behoeven toe te voegen. Dit zal zich in de grenswaarde weer het sterkst doen gelden bij $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, minder sterk bij $Ba^{\cdot\cdot}$ en heel weinig bij $K^{\cdot}$. Tevens wordt de botsingskans veel kleiner. Om deze verkleinde botsingskans te compenseeren, moeten wij de kleefkans verhoogen en daarvoor moeten wij vrij wat $K^{\cdot}$, minder $Ba^{\cdot\cdot}$ en een spoor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ toevoegen.

Bij koken van een sol kunnen wij dus verwachten, dat de grenswaarde voor $K^{\cdot}$ zal stijgen, want de invloed van de verkleinde botsingskans zal den invloed van de adsorptieverandering ten gevolge van verkleind oppervlak overheerschen. Bij toenemende verdunning zal het verschil in oppervlak, dus van de geadsorbeerde hoeveelheid, tusschen het ongekookte en gekookte sol steeds kleiner worden; het verschil in botsingskans daarentegen steeds grooter. Daar bij $K^{\cdot}$ de botsingskans de grenswaarde beheerscht, zal het verschil in grenswaarde tusschen een ongekookt en een gekookt sol bij toenemende verdunning ook steeds grooter worden.

Uit tabel 4 en fig. 8 ziet men, dat de werkelijkheid met de verwachting in overeenstemming is.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem, *89*, 186 (1915); Journ. Chem. Soc. *109*, 734 (1916).

Voor het $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ kunnen wij verwachten, dat de grenswaarde zal dalen bij koken van een sol, want hier zal de invloed van de adsorptieverandering den invloed van de verkleinde botsingskans overheerschen. Bij $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ beheerscht de geadsorbeerde hoeveelheid de grenswaarde. Volgens het bovenstaande zal het verschil in grenswaarde voor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ tusschen een ongekookt en een gekookt sol bij toenemende verdunning steeds kleiner worden.

Dat dit werkelijk zoo is, blijkt ten duidelijkste uit tabel 6 en fig. 10.

Bij $Ba^{\cdot\cdot}$ vonden wij, dat bij verdunning van een sol de invloed van de adsorptieverandering ten gevolge van het geringer aantal deeltjes den invloed van de verkleinde botsingskans maar even overheerschte. Die adsorptieverandering is bij verdunning groot. Bij het koken van een sol is de adsorptieverandering ten gevolge van oppervlaktevernietiging gering; de botsingskans daarentegen wordt zeer verkleind. Voor $Ba^{\cdot\cdot}$ kunnen wij dus verwachten, dat de grenswaarde zeer zwak (wellicht niet merkbaar) zal stijgen bij koken van het sol, want de invloed van de verkleinde botsingskans zal waarschijnlijk den invloed van de adsorptieverandering nog juist overheerschen. Bij verdunning van een sol overheerscht bij $Ba^{\cdot\cdot}$, zooals wij boven zeiden, de invloed van de adsorptieverandering den invloed van de verkleinde botsingskans maar weinig. Door koken van het sol ondergaat de adsorptie slechts een geringe verandering, maar de botsingskans wordt veel kleiner. Bij verdunning van het gekookte sol zullen beide invloeden dus om den voorrang strijden. Uit tabel 5 en fig. 9 blijkt, dat bij geringe verdunning de invloed van de adsorptieverandering, bij sterke verdunning de invloed van de verkleinde botsingskans de overhand heeft.

Hoe zal nu de grenswaarde zijn voor solen van dezelfde concentratie als boven, maar bereid uit een meer geconcentreerd sol door verdunning?

Solen op deze manier bereid zullen grover dispers zijn,

d.w.z. zij zullen minder deeltjes bevatten maar grootere. De invloed van de bereiding uit meer geconcentreerde solen op de grenswaarde zal dus vergelijkbaar zijn met dien van koken.

Wij kunnen dus verwachten, dat de grenswaarde voor $K^{\cdot}$ voor die solen hooger zal zijn, voor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ lager. Hoe zij voor $Ba^{\cdot\cdot}$ zal veranderen, is vooraf niet te zeggen, daar wij niet weten in welke mate het totale oppervlak, en in verband daarmede de geadsorbeerde hoeveelheid, verandert. Daar het blijkt, dat de grenswaarde voor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ iets lager ligt dan die van het versch bereide sol en veel hooger dan die van het gekookte sol, mogen wij aannemen, dat de adsorptieverandering bij de bereiding van een sol uit een meer geconcentreerd nog veel geringer is dan de adsorptieverandering ten gevolge van het koken. Derhalve kunnen wij verwachten, dat de grenswaarde voor $Ba^{\cdot\cdot}$ van een sol uit een meer geconcentreerd bereid hooger zal zijn. Dit is ook inderdaad het geval.

Gaan wij nu een geconcentreerd sol koken en daarna er door verdunning andere solen uit bereiden, dan zal de grenswaarde van die solen ten opzichte van de grenswaarde van de solen uit een ongekookt geconcentreerd sol bereid juist zoo veranderen als de grenswaarde van gekookte solen t.o.v. die van ongekookte.

Uit de tabellen 4, 5 en 6 blijkt dit ook het geval te zijn.

Wij vinden dus, dat de grenswaarde van een sol voor $Ba^{\cdot\cdot}$ zoowel door verdunnen als door verwarmen van het sol de geringste verandering ondergaat. Het $Ba^{\cdot\cdot}$ neemt een tusschenpositie in t.o.v. het $K^{\cdot}$ en het $Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

Ook willen wij nog even de aandacht vestigen op het feit, dat wij voor de grenswaarde voor $K^{\cdot}$ van solen van verschillende concentratie, mits op de gewone wijze bereid, steeds een waarde tusschen 50 en 56 m mol per L. vonden.

HOOFDSTUK IV.

OUDERE ONDERZOEKINGEN.

FREUNDLICH [1]) heeft voor een reeks van zouten de grenswaarde van een As_2S_3-sol bepaald.

De solen, die hij voor die bepalingen maken moest, werden niet door verdunning op dezelfde concentratie gebracht, maar voor ieder nieuw bereid sol werd voor een bepaald zout (n.l. $BaCl_2$) de grenswaarde bepaald; de andere getallen werden dan alle op die grenswaarden omgerekend, die bij een sol van een bepaald gehalte aan As_2S_3 waargenomen zouden zijn. Hij deed dit op grond van de volgens hem zeer waarschijnlijke veronderstelling, dat de afhankelijkheid van de grenswaarden van het gehalte van het sol aan As_2S_3 voor ieder zout dezelfde wet gehoorzaamde. Dan moesten noodzakelijk de grenswaarden van ieder zout, voor solen van verschillende concentratie bepaald, aan elkander evenredig zijn; ten bewijze dat die evenredigheid bestond, werd tabel 7 gegeven.

Ofschoon deze tabel vrij goede resultaten geeft, moeten wij toch op grond van onze uitkomsten zeer betwijfelen of die evenredigheid bestaat. Immers blijkt ons, dat de grenswaarde van een As_2S_3-sol zeer afhankelijk is van zijn voorgeschiedenis. En al doet FREUNDLICH al zijn bepalingen aan versch bereide solen, dan toch is het nog zeer de vraag of al die solen precies op dezelfde wijze gemaakt zijn, zoodat

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. *44*, 129 (1903).

hun voorgeschiedenis dezelfde is. Wij vonden, dat b.v. de druppelsnelheid van de As_2O_3-oplossing van grooten invloed is op de grenswaarde. Het minst deed zich deze invloed gelden bij het $K^{\cdot}$ en het meest bij het $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Voor een sol van 1.9 % As_2S_3 eindconcentratie, waarbij 1200 ccm As_2O_3-oplossing in 5 uur bij 50 ccm water druppelde, werd voor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ een grenswaarde gevonden van 0.395 m mol per L. Voor een

TABEL 7.

Electrolyt.	grenswaarde voor een As_2S_3-sol van		Quotient.
	14.71 m mol per L.	19.15 m mol per L.	
$BaCl_2$	0.964	1.05	1.09
$BeCl_2$	0.936	0.991	1.06
$Ca(NO_3)_2$	0.945	0.955	1.01
	6.411 m mol per L.	15.41 m mol per L.	
$BaCl_2$	0.858	0.909	1.06
KCl	61.5	75.1	1.22

sol van dezelfde eindconcentratie, waarbij 1200 ccm As_2O_3-oplossing in $3\frac{1}{2}$ uur bij 50 ccm water druppelde, werd voor $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ een grenswaarde gevonden van 0.32 m mol per L. Voor dit laatste sol werd voor $K^{\cdot}$ een grenswaarde gevonden van 55.5 m mol per L. De snelheid, waarmede de As_2O_3-oplossing bijdruppelt, is dus van invloed op de grenswaarde van het sol en ook de hoeveelheid water, waarbij de As_2O_3-oplossing druppelt, zal zeer zeker haar invloed op de grenswaarde doen gelden.

Maken wij nu eens een tabel van de quotienten der grenswaarden, zooals wij die voor twee versch bereide solen gevonden hebben. Deze zal er dan aldus uitzien (verg. tabel 4, 5 en 6).

TABEL 8.

Electrolyt.	conc.	grensw.	conc.	grensw.	Quotient.
K Cl	5.6	52.0	18.0	52.0	1.0
$Ba\,Cl_2$	5.3	0.75	16.0	1.16	1.54
$Al\,K\,(S\,O_4)_2$	4.6	0.145	13.38	0.302	2.08

Wij vinden dus heel andere quotienten en van evenredigheid tusschen de grenswaarden der electrolyten voor solen van verschillende concentratie is geen sprake.

In een latere publicatie [1]) is FREUNDLICH er zelf trouwens op teruggekomen, dat deze omrekening van de grenswaarde van een sol op die van een ander sol, onder aanneming dat tusschen die grenswaarden volledige evenredigheid bestaat, juist zou zijn.

Waren de solen, die FREUNDLICH voor zijn grenswaardebepalingen gemaakt heeft, door verdunning wèl op dezelfde concentratie gebracht, dan zouden de waarden, die voor de grenswaarden der verschillende zouten gevonden zouden zijn, volgens onze resultaten evenmin overeenstemmen.

Op bladzijde 153 van dezelfde publicatie wordt de vraag besproken: „Hoe zullen de grenswaarden van het gehalte van het sol afhangen?" In de eerste plaats wijst FREUNDLICH er op, dat solen niet alleen door haar gehalte aan kolloid gedispergeerde stof bepaald worden, maar dat zij alle in meer of mindere mate het verschijnsel van hysteresis vertoonen, d.w.z. voorgeschiedenis, ouderdom enz. doen eveneens hun invloed op de eigenschappen gelden. Men heeft niet met oplossingen te doen, die zich in evenwicht bevinden, maar met systemen, die aan een langzame verandering onderworpen zijn.

Verder zegt hij:

„Sieht man aber auch von einer Wirkung der Hysteresis

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 641 (1913).

auf die Fällungswerte ab, so können diese auch dann noch bei verschiedenen Solen in sehr verschiedener Weise vom Gehalt abhängen. Nach den früher gemachten Voraussetzungen soll ja der Fällungswert in Zusammenhang stehen mit jener Potentialdifferenz, welche durch Ionendiffusion entsteht, und welche die Verminderung der Oberflächenspannung, und damit die Ausflockung des Sols bewirkt; die absolute Grösse dieser Potentialdifferenz wird von der Grösse der Oberfläche abhängen, und diese ist nicht notwendig eine eindeutige Funktion der Menge des kolloidal gelösten Stoffs. Es kann z.B. grösserer Gehalt bedeuten: mehr Teilchen gleicher Grössenordnung; dann wächst die Oberfläche dem Gehalte proportional; oder man hat die gleiche Anzahl grösserer Teilchen; dann wächst natürlich die Oberfläche viel langsamer wie der Gehalt; sie ist irgend eine nicht ohne weiteres bekannte Funktion desselben."

Dan volgt onderstaande tabel van de grenswaarden voor $BaCl_2$, die hij voor As_2S_3-solen van verschillend gehalte gevonden heeft.

TABEL 9.

Gehalte van het As_2S_3-sol in m mol per L.	Conc. der $BaCl_2$-oplossing in m mol per L.
5.217	0.868
6.411	0.858
14.71	0.964
15.41	0.909
15.57	0.964
19.15	1.05

Terwijl het gehalte 4-maal toeneemt, neemt de grenswaarde slechts ongeveer 20 % toe. Volgens FREUNDLICH moet derhalve het As_2S_3-sol tot die solen gerekend worden, waarbij

het oppervlak van de kolloide deeltjes niet evenredig met het gehalte toeneemt.

Uitdrukkelijk zij er op gewezen, dat al deze bepalingen aan versch bereide solen zijn gedaan, waarvan de juiste voorgeschiedenis (druppelsnelheid As_2O_3-oplossing, de hoeveelheid As_2O_3-oplossing, de hoeveelheid water waarbij deze oplossing druppelde, enz.) niet wordt opgegeven, zoodat deze waarden in het licht van onze uitkomsten niet kunnen geinterpreteerd worden.

LINDER en PICTON [1]) hebben bij de vele onderzoekingen, die zij aan het As_2S_3-sol gedaan hebben, het volgende gevonden:

„Using a solution of potassium alum, the following volumes were required to coagulate decreasing weights of arsenious sulphide at the same final dilution:

Weight in grams of arsenious sulphide taken.	Salt used. N/333-Potassium alum.
0.066	2.05 *
0.033	1.85
0.016	1.80
0.008	1.90
0.004	1.90
0.002	1.95

* End point difficult to determine exactly in this concentrated solution."

Welke beteekenis wij aan deze bepaling moeten toekennen, is ons niet recht duidelijk.

„The amount of a given salt required for coagulation is proportional to the dilution of the sulphide at the moment of separation. Thus:

Dilution,	31 c.c.	Volume of N/166 $Al_2(SO_4)_3$	1.25 c.c.
„	62 „	„	2.25 „

Deze uitkomst stemt met de verwachting overeen, want in

[1]) Journ. Chem. Soc. 87, 1906 (1905).

het eerste geval hebben wij: $\gamma_1 = \chi + \alpha$ en in het tweede: $\gamma_2 = 2\chi + 2\alpha$.

„The required concentration of the salt is generally diminished by rise of temperature. Thus, at 15° and 70°, the volume of N/25 calcium chloride was 3.85 and 2.30 c.c. respectively, the latter representing a decrease of 40 per cent.

Similar results were obtained with calcium nitrate, hydrochloric acid, strontium nitrate, and aluminium sulphate. On the other hand, the reverse effect was noticed with ammonium chloride, sulphuric acid, and ammonium sulphate. Thus, at 13° and 61°, the volume of N/2 ammonium chloride was 3.47 and 4.44 c.c. respectively, the latter representing an increase of 28 per cent."

Bovenstaande resultaten zijn in goede overeenstemming met de uitkomsten, die wij bij de verwarmde solen gevonden hebben. Bij verhooging van de temperatuur neemt de grenswaarde van het As_2S_3-sol voor driewaardige electrolyten af, voor eenwaardige daarentegen toe. Voor tweewaardige zal zij niet noemenswaardig veranderen. LINDER en PICTON vinden, dat de grenswaarde voor tweewaardige electrolyten bij verhoogde temperatuur afneemt. En dit is begrijpelijk, wanneer wij in aanmerking nemen, dat zij hun grenswaarde-bepalingen bij die verhoogde temperatuur uitvoeren, terwijl wij de verwarmde solen eerst lieten afkoelen, voordat wij ze gebruikten. Door de verhoogde temperatuur is de intensiteit van de BROWNsche beweging der deeltjes, en daarmede hun botsingskans, toegenomen.

LINDER en PICTON [1]) bepalen de uitvlokkende werking der zoutoplossingen door middel van het zoogenaamde titreeren der solen met de zoutoplossingen. Dit bestaat hierin, dat men uit een buret bij dezelfde volumina van het sol de aequivalente zoutoplossingen laat vloeien, totdat het sol totaal uitgevlokt is; het zoo verbruikte volume zoutoplossing dient als maat voor de uitvlokkende werking. Deze methode is niet erg

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 67. 63 (1895).

nauwkeurig. Zooals LINDER en PICTON zelf meedeelen, krijgt men zeer verschillende waarden al naar gelang men snel of langzaam, met of zonder schudden laat toevloeien.

JNANENDRANATH MUKHOPADHYAYA [1]) heeft ook de uitvlokking van As_2S_3-solen door electrolyten bestudeerd. Voor dat doel bereidde hij op de wijze van LINDER en PICTON twee solen, het eene (No. I) met 32.9, het andere (No. IV) met 3.54 millimol As_2S_3 per L.; No. II en III waren gemaakt door verdunning van No. I respec. 4-maal en 20-maal. No. II bevatte dus 8.25 en No. III 1.645 millimol As_2S_3 per L.

Hij ging de verandering na, die een sol door toevoeging van een electrolyt onderging. Zoo vond hij bij proeven met de solen I, II en III, dat de electrolytconcentratie, noodig om in een bepaalden tijd eenige verandering teweeg te brengen, toeneemt met de verdunning van het sol. Voor gelijke electrolytconcentraties varieerde de tijd, waarin het sol volledig uitvlokte, van een paar minuten tot ongeveer een maand, al naar gelang van de verdunning van het sol. Zoo begon met N/16 NaCl bij sol I het As_2S_3 in 10 minuten uit te vlokken, bij sol II na meer dan een dag, en bij sol III eerst na 10 dagen.

Bij vergelijking van de solen IV en I of II vond hij, dat sol IV, ofschoon minder As_2S_3 bevattend dan sol II, toch niet stabieler is voor electrolyten dan sol I.

In het licht van onze uitkomsten is dit duidelijk. Sol II toch is door verdunning van sol I verkregen, moet dus volgens onze resultaten voor eenwaardige electrolyten een hoogere grenswaarde hebben dan sol I, wat MUKHOPADHYAYA, zooals uit het bovenstaande blijkt, zelf ook vindt. Sol IV daarentegen is versch bereid en moet, volgens hetgeen op blz. 26 gezegd is, voor een eenwaardige electrolyt ongeveer dezelfde grenswaarde vertoonen als sol I, al bevat het minder As_2S_3 dan sol II.

In dezelfde publicatie haalt MUKHOPADHYAYA aan, dat

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. *37*, 2024 (1915).

FREUNDLICH in tegenstelling met hem gevonden heeft, dat met toenemende concentratie van het sol de concentratie van de electrolyt, noodig om het sol uit te vlokken, eveneens toeneemt (verg. tabel 9 blz. 30). MUKHOPADHYAYA, die zijn onderzoekingen alléén met een eenwaardige electrolyt gedaan heeft, en aan solen, die door verdunning van één geconcentreerd sol zijn verkregen, ziet hier over het hoofd, dat de waarnemingen van FREUNDLICH gelden voor een tweewaardige electrolyt en voor versch bereide solen. Hij mocht dus deze beide uitkomsten niet zonder meer met elkaar vergelijken.

Verder zegt hij, dat men ook zou verwachten, dat de stabiliteit van een sol met zijn verdunning toeneemt, omdat de botsingskans der deeltjes afneemt, wanneer hun onderlinge afstand grooter wordt door verdunning van het sol. De stabiliteit van een sol wordt evenwel niet alleen beheerscht door de botsingskans der deeltjes, maar ook door hun lading. Zijn verklaringswijze laat ons dan ook bij twee- en driewaardige kationen in den steek.

Gaan wij nu verder na of de gevonden samenhang tusschen grenswaarde en concentratie reeds eerder waargenomen is, dan vinden wij inderdaad enkele aanwijzingen in die richting. In een onderzoek van NEISSER en FRIEDEMANN [1]) wordt vermeld voor de uitvlokking van negatieve mastixemulsies, dat bij uitvlokking met eenwaardige zouten geconcentreerde emulsies gemakkelijker uitgevlokt worden dan niet geconcentreerde. Maar bij de in zeer sterke verdunningen werkende tweewaardige- en bij de driewaardige zouten vonden zij een geringe stijging der grenswaarde met de mastixconcentratie.

ODÉN [2]) vond bij zijn onderzoekingen aan zwavelsolen, dat bij uitvlokking met *NaCl* de electrolytconcentratie met de concentratie van het sol toeneemt. De verschillende solen

---

[1]) Münch. medizin. Wochenschrift *51*, 827 (1904).

[2]) Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis [4] 3 No. 4, blz. 138 (Der kolloide Schwefel).

waren steeds versch bereid en hadden alle een bepaalde en constante dispersiteitsgraad.

Bij het nagaan van den invloed van de verdunning der solen op de *KCl*-concentratie, noodig voor een zichtbaar optreden van een troebeling, vond hij dat de electrolytconcentratie toenam bij verdunning van het sol en wel bij de grootste verdunningen in sterker mate dan bij de kleinste. Dit is in overeenstemming met onze resultaten, maar het is niet duidelijk waarom de NaCl-concentratie met de verdunning afneemt.

Hij vond ook, dat de grenswaarde voor KCl toeneemt bij verhoogde temperatuur, evenals LINDER en PICTON dit vonden bij As_2S_3-solen voor eenwaardige electrolyten.

Bij zijn proeven over de uitvlokkingssnelheid van het $Al(OH)_3$-sol heeft GANN [1]) ook nagegaan den invloed van het $Al(OH)_3$-gehalte op de uitvlokkingssnelheid. De verschillende solen werden door verdunning van een standaard-sol verkregen; uitgevlokt werd met KCl. Hij vindt, dat de uitvlokkingssnelheid bij eenwaardige electrolyten zoo goed als niet afhankelijk is van het gehalte aan kolloid gedispergeerde stof.

---

[1]) Koll. Beih. *8*, 63 (1916).

HOOFDSTUK V.

1. Onderzoekingen aan het Fe_2O_3-sol.

Het is nu wel interessant dit verband tusschen grenswaarde en concentratie ook eens na te gaan voor een positief ijzeroxydesol.

Volgens een methode van Graham [1]) bereidden wij op de volgende wijze een ijzeroxydesol.

Aan een oplossing van ijzerchloride werd druppelsgewijs onder flink omroeren een oplossing van ammoniumcarbonaat toegevoegd en dit zoolang voortgezet, totdat het zich vormende neerslag van ferrihydroxyde nog juist verdween.

Het gebruikte $FeCl_3$ en $(NH_4)_2CO_3$ waren zuivere praeparaten van Kahlbaum. De donkerroode oplossing werd gedurende eenige dagen op een Sterndialysator, volgens Zsigmondy en Heyer [2]) gedialyseerd, totdat het buitenwater, aangezuurd met HNO_3, geen Cl-reactie met $AgNO_3$ meer vertoonde.

Van het aldus bereide sol maakten wij twee ijzerbepalingen [3]).

In een Erlemeyer-kolf werd 20 ccm sol afgepipetteerd en gewogen. Hieraan voegden wij eenige druppels geconcentreerd HNO_3 toe, waardoor absoluut geen troebeling in het sol ontstond, en verwarmden deze oplossing op een waterbad. Na eenigen tijd loste het ijzeroxyde op en werd de bloedroode oplossing licht geel. Het ijzeroxyde werd in de warmte met een kleine overmaat ammoniak neergeslagen, afgefiltreerd en

[1]) Liebigs Ann. *121*, 45 (1862).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. *68*, 169 (1910).

[3]) Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, band II, 5. Auflage, Leipzig 1911, blz. 76.

gedroogd. Vervolgens werd het filter in een porceleinen kroesje verbrand, zachtjes gegloeid en het residu gewogen als Fe_2O_3.

Tevens verrichtten wij twee Cl-bepalingen aan dit sol. Daartoe werd in het opgeloste sol het Cl met $AgNO_3$ neergeslagen, afgefiltreerd op een GOOCH-filter, gedroogd tot constant gewicht en gewogen.

Van dit sol maakten wij weer door verdunnen met water solen van geringere concentratie.

Als uitvlokkingselectrolyten gebruikten wij:

NaCl, gesmolten, een zuiver praeparaat van MERCK (pro analysi). Dit werd voor het gebruik eerst nog eens boven de vrije vlam verhit en daarna in een exsiccator bewaard.

Na_2SO_4, watervrij, KAHLBAUM. Ook dit werd eerst nog eens boven de vrije vlam verhit en daarna in een exsiccator bewaard.

$Na_2HPO_4.12H_2O$, gekrystalliseerd, zuiver praeparaat van MERCK (pro analysi). Voor den relatieven dampdruk van dit hydraat is door LESCOEUR [1]) gevonden 72 % bij 20°, door MÜLLER-ERZBACH [2]) 75 % en door FOOTE en SCHOLES [3]) 77 % bij 25° C. Volgens REGNAULT heeft 30 % zwavelzuur een relatieven dampdruk van 75 %. Het zout verweert dus niet, wanneer wij het in een exsiccator boven 30 % H_2SO_4 bewaren, zooals wij dan ook gedaan hebben.

NaOH, koolzuurvrij, verkregen uit zuiver natrium.

Van deze electrolyten werden door inwegen en oplossen in gedistilleerd water oplossingen gemaakt. De NaOH-oplossing werd gesteld met een oxaalzuur-oplossing van bekende normaliteit.

De bepaling der grenswaarde geschiedde bijna op dezelfde wijze als bij het As_2S_3-sol (verg. blz. 13). Daar het neerslag, dat hier ontstaat meer geleiachtig is dan dat bij het As_2S_3-sol, moeten de oplossingen hier ook op eenigszins andere wijze beoordeeld worden. In plaats van twee uur lieten wij haar

[1]) Compt. rend. *103*, 1260 (1886).
[2]) Berl. Ber. *20*, 137 (1887).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. *33*, 1309 (1911).

drie uur aan zich zelf over en ook schudden wij de glaasjes vòòr de beoordeeling niet voor de tweede maal om. Voor totaal uitgevlokt hielden wij die oplossingen, waarbij na drie uur een horizontaal helder laagje te zien was.

Het was eigenaardig, dat bij NaCl het uitgevlokte gedeelte langzaam ontstond en ook langzaam zakte. Bij Na_2SO_4 ontstond het vlugger en zakte ook sneller; bij Na_2HPO_4 en NaOH ontstond het dadelijk en zakte zeer snel. Over het

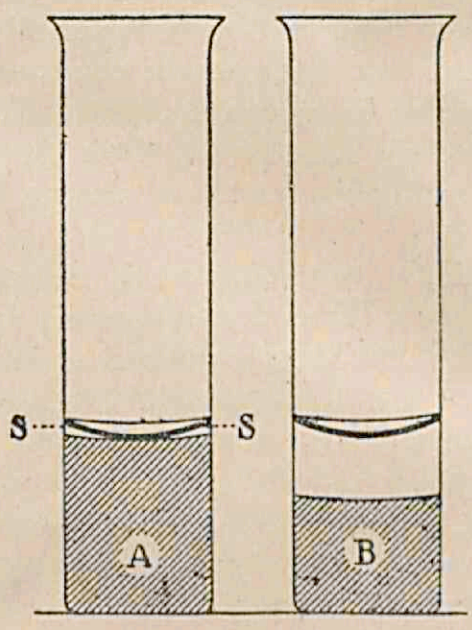
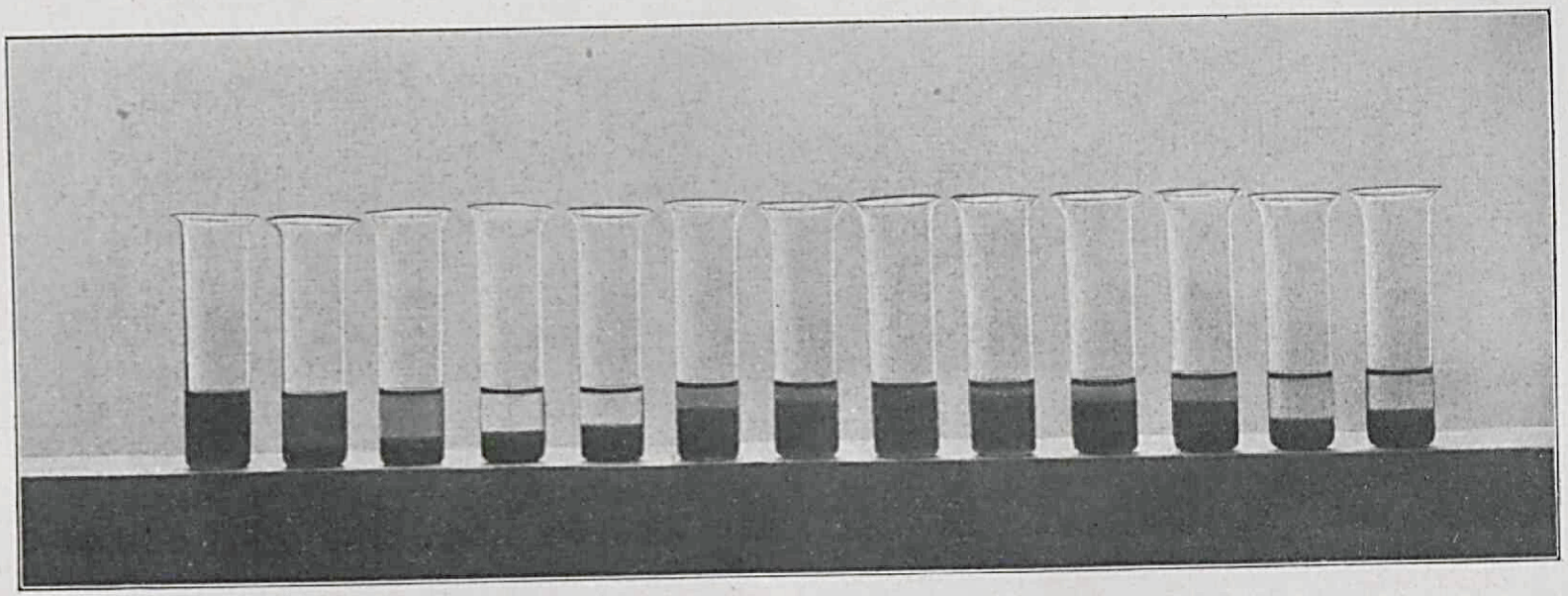


Fig. 12.

algemeen zakte het uitgevlokte gedeelte bij de meer geconcentreerde solen langzamer dan bij de meer verdunde, zoodat daar de scheiding tusschen meniscus en uitgevlokt gedeelte langzaam tot stand kwam.

Dit maakte de beoordeeling bij de uitvlokking met NaCl soms nog al moeilijk. In sommige gevallen waren wel heldere segmentjes (S fig. 12 A) te zien, maar geen helder horizontaal laagje (fig. 12 B). Slechts oplossingen, die dit laatste wel vertoonden, werden voor totaal uitgevlokt gehouden.



Bij de uitvlokking met NaOH en Na_2HPO_4 bleek al spoedig, dat wij met z.g. onregelmatige reeksen te doen hadden d.w.z. bij kleine electrolytconcentraties had geen volledige uitvlokking plaats; bij toenemende electrolytsterkte nam de uitvlokking ook toe, om bij zekere concentratie volledig te worden. Bij nog grootere electrolytconcentratie werd de uitvlokking dan weer onvolledig. Het niet uitgevlokte gedeelte van het sol was dan van lading omgekeerd, hetgeen kataphoretisch was aan te toonen. Daarvoor werd gebruik gemaakt van een kuvette volgens SVEDBERG [1]). Bij toenemende electrolytsterkte werd de uitvlokking steeds onvollediger. Bij zekere concentratie had er zelfs geen uitvlokking plaats. Daarna begon de uitvlokking weer toe te nemen, om ten laatste weer geheel volledig te worden.

Bij deze tweede uitvlokkingszone hebben wij dus een negatief ijzeroxydesol. Dit wordt dan door de kationen uitgevlokt, die daarbij door de anionen worden tegengewerkt.

Nevenstaande photo geeft een beeld van een dergelijke onregelmatige reeks.

KRUYT en VAN DUIN [2]) hebben reeds een vermoeden gehad, dat er bij de uitvlokking van een ijzeroxydesol met een phosphaat iets bijzonders valt op te merken. Op blz. 290 van hun verhandeling schrijven zij in een noot onderaan die bladzijde: „Bei der Bestimmung des Grenzwertes für dreiwertige Anionen, speziell für das Orthophosphorsäureion, erhielten wir vorläufige Resultate, die uns zu dem Schlusse führen, dasz eine ausgedehnte Untersuchung erfordert wird."

Dat een ijzeroxydesol door een NaOH-oplossing omgeladen kan worden, is reeds door POWIS [3]) medegedeeld. Hij bracht

---

[1]) THE SVEDBERG, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis [4] 2 No. 1, blz. 149 (Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen). Verg.: KRUYT, Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam *24*, 1664 (1916); Koll.-Zeitschr. *19*, 161 (1916).

[2]) Koll. Beih. *5*, 269 (1914).

[3]) Journ. Chem. Soc. *107*, 818 (1915).

een positief ijzeroxydesol in een NaOH-oplossing van bepaalde sterkte en kreeg dan een negatief ijzeroxydesol.

Onze onderzoekingen waren reeds voltooid, toen de heer HISSINK [1]) zoo vriendelijk was ons op het volgende opmerkzaam te maken.

Bij de suspensies van het sterk ijzeroxyde-houdende roode zand had hij n.l. gevonden, dat oplossingen van ammonia en van kalk bij zeer geringe concentraties uitvlokkend werkten. Bij iets grootere concentraties had een stabiliseeren van de suspensies plaats, terwijl bij nog grootere concentraties wederom een uitvlokking was waar te nemen.

Dit verschijnsel stemt geheel overeen met het verloop van een onregelmatige reeks. Latere onderzoekingen [2]) hebben er evenwel aan doen twijfelen, of men hier inderdaad met het verschijnsel van een onregelmatige reeks in zijn eenvoudigsten vorm te maken heeft.

Op de vroeger beschreven wijze werd een sol gemaakt, dat na vier dagen dialyseeren blijkens twee bepalingen 0.023 % Cl bevatte. Twee ijzerbepalingen gaven ieder 0.318 % Fe_2O_3.

Van dit sol werden met een maatglas de volgende verdunningen gemaakt:

150 ccm	sol	verdund	met	50 ccm	gedist.	water	
100 ccm	„	„	„	100 ccm	„	„	
50 ccm	„	„	„	150 ccm	„	„	

Van deze drie verdunningen en van het oorspronkelijke sol werd voor de vier genoemde electrolyten de grenswaarde bepaald. Wij hadden evenwel niet voldoende sol om voor het Na OH en het Na_2HPO_4 het heele verloop der uitvlokking na te gaan. Voor deze beide electrolyten hebben wij van

[1]) D. J. HISSINK, De methode van het mechanisch bodemonderzoek, (Verslag Studiebelangen, Wageningen, 1915-1916).

[2]) Chem. Weekblad *15*, 153 (1918).

bovengenoemde oplossingen dus alleen maar het begin der eerste uitvlokkingszone bepaald.

Volgende tabel 10 geeft de gevonden waarden weer. Daarbij zijn alle concentraties wederom *eind*concentraties, d.w.z. betrokken op het volume na toevoeging der electrolytoplossing.

TABEL 10.

No.	gr. Fe_2O_3 per K.G. sol	Grenswaarde (m Mol p. L.)			
		Na Cl	Na OH	Na_2SO_4	Na_2HPO_4
1	2.89	92	3.88	2.05	1.95
2	2.17	86	3.06	1.58	1.48
3	1.44	72	2.12	1.09	1.09
4	0.72	59	1.10	0.58	0.56

In fig. 13 zijn deze uitkomsten zoodanig in beeld gebracht, dat de grenswaarde voor het sol No. 1 telkens voor elke electrolyt gelijk 1.00 gesteld is. Men ziet daaruit, dat in tegenstelling met het As_2S_3-sol voor *alle* uitvlokkende ionen, zoowel voor één-, twee- als driewaardige, de grenswaarde met afnemende concentratie van het sol ook afneemt. Voor NaCl is deze afneming het kleinst, voor de drie overige electrolyten ongeveer gelijk.

In verband met onze beschouwingswijze over het mechanisme van het uitvlokkingsproces, wijzen de gevonden resultaten hierop, dat bij het Fe_2O_3-sol, tenminste bij alle onderzochte uitvlokkende ionen, de tendens, die uit de verandering der geadsorbeerde hoeveelheid voortspruit, overweegt (verg. blz. —). En dit is begrijpelijk, als men bedenkt, dat het Fe_2O_3-sol lyophile eigenschappen bezit, terwijl het As_2S_3-sol een zuiver lyophoob sol is.

Dat de invloed van het OH-ion grooter is, dan die van het Cl-ion, is ook duidelijk, daar het OH-ion, volgens algemeene ervaring, veel sterker geadsorbeerd wordt dan de andere eenwaardige anorganische ionen. De totaal geadsorbeerde

hoeveelheid zal dus bij het OH-ion t.o.v. de niet geadsorbeerde hoeveelheid veel grooter zijn dan bij het Cl-ion en meer in overeenstemming met de tweewaardige ionen.

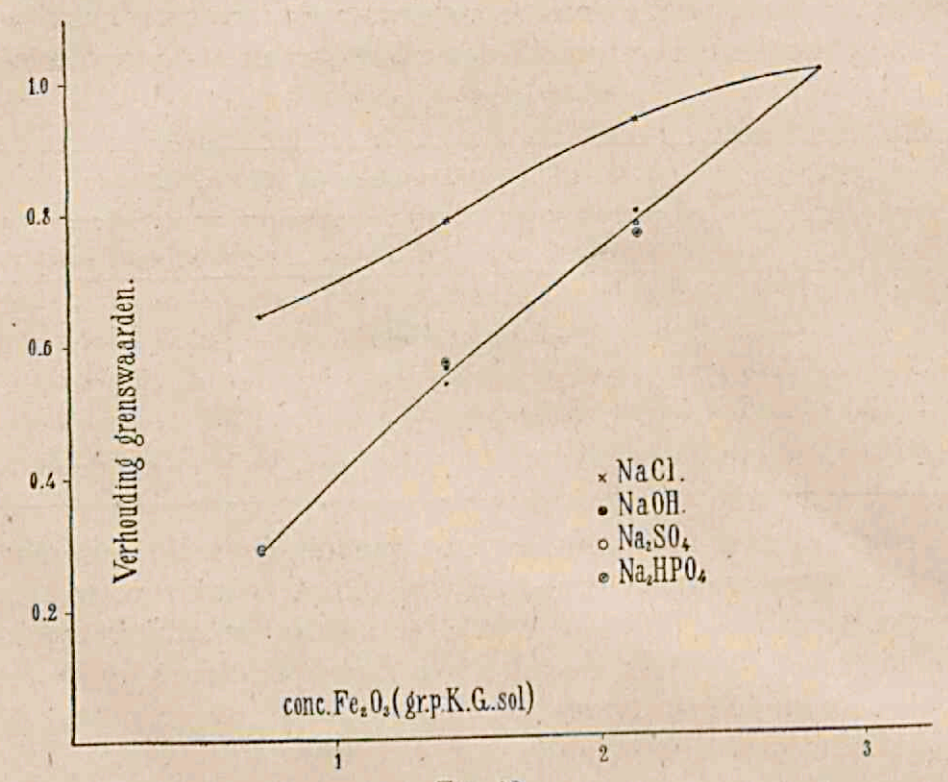


Fig. 13.

2. Oudere onderzoekingen.

Freundlich[1]) vond voor een ijzeroxydesol van 10.3 millimol $Fe(OH)_3$ per L. de volgende grenswaarden:

NaCl		9.25	m mol per L.
$\frac{Ba(OH)_2}{2}$		0.420	"
K_2SO_4		0.204	"
K_3PO_4	ca.	400	"

Zijn waarden verschillen zeer veel van de onze, maar ook zijn werkwijze was anders.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. *44*, 129 (1903).

Op dezelfde manier, als wij dit deden, werd een sol gemaakt. Dit sol dialyseerde hij op een pergamentpapier membraan. Ofschoon na 14 dagen dialyseeren met $AgNO_3$ nog een duidelijke troebeling optrad, zoo werd dit sol toch gebruikt.

De grenswaarde van dit sol bepaalde hij door het uitgevlokte sol af te filtreeren en het filtraat chemisch op zijn gehalte aan kolloid gedispergeerde stof te onderzoeken. Daartoe werd het met zwavelzuur aangezuurd en vervolgens werd er rhodaankaliumoplossing aan toegevoegd. In het filtraat van een volkomen uitgevlokte oplossing was zoo weinig ferri-ion aanwezig, dat nauwelijks een roodkleuring was waar te nemen. Zoodra maar een weinig kolloid gedispergeerde stof door het filter ging, trad een donker rood der rhodaanreactie op.

Ook hier werd een ijkingselectrolyt gebruikt om de solen van verschillende concentratie met elkaar te vergelijken. Daartoe diende KCl.

Aan het ijzeroxydesol werden eveneens eenige metingen gedaan om de afhankelijkheid van de grenswaarde van het gehalte van het sol na te gaan. Het gehalte aan ijzer bepaalde hij door reductie met zink in zwavelzure oplossing en titratie met permanganaatoplossing.

Volgende tabel geeft de resultaten weer.

TABEL 11.

Gehalte van het $Fe(OH)_3$-sol in m Mol per L.	Conc. der KCl-oplossing in m Mol per L.
9.36	9.03
10.4	9.03
18.6	18.3

FREUNDLICH zegt van deze tabel:

„Wenn diese Tabelle auch einer rechten Erweiterung bedürfte, ehe sie endgültige Schlüsse erlaubte, so scheinen die Zahlen doch dafür zu sprechen, dass die Fällungwerte proportional dem Gehalte an Ferrihydroxyde anwachsen."

DUCLAUX [1]) gaat bij zijn onderzoekingen na, hoeveel zout voldoende is om 10 ccm sol onmiddellijk uit te vlokken.

Zoo vond hij, dat voor een ijzeroxydesol, volgens GRAHAM bereid, met per L. 0.0203 gram-atomen ijzer en 0.00166 gram-atomen chloor, noodig waren om 10 ccm uit te vlokken:

17.10^{-6}	gram-aequivalenten	SO_4
19.10^{-6}	"	PO_4
16.10^{-6}	"	OH

Hij vindt dus voor twee- en driewaardige anionen en het OH-ion ongeveer dezelfde grenswaarde, wat niet veel verschil oplevert met onze resultaten. Dat DUCLAUX voor NaOH dezelfde grenswaarde vindt als voor een twee- en driewaardige electrolyt, heeft er ons juist toegebracht ook voor deze electrolyt de grenswaarde te bepalen.

In tegenstelling met FREUNDLICH vindt hij voor de grenswaarde met PO_4 juist een lage waarde. Daarom hebben wij ook voor Na_2HPO_4 de grenswaarde bepaald en zooals gezegd, vonden wij, dat dit zout een onregelmatige reeks geeft. De veronderstelling ligt dus voor de hand, dat de bepaling van FREUNDLICH op de tweede uitvlokkingszone, die van DUCLAUX daarentegen op de eerste betrekking heeft.

Verder heeft DUCLAUX den invloed van het Cl-gehalte in het Fe_2O_3-sol op de grenswaarde onderzocht en gevonden, dat de grenswaarde van een ijzeroxydesol sterk afhankelijk is van zijn Cl-gehalte en dat zij lager ligt, naarmate het Cl-gehalte kleiner wordt.

De waarden van tabel 11 zijn dus onderling niet te vergelijken, daar het Cl-gehalte der verschillende, versch bereide solen niet bekend is.

Daar wij bij onze proeven van een geconcentreerd sol door verdunning solen van andere concentratie bereid hebben, zoo bedenke men, dat wel de verhouding van Fe- en Cl-gehalte constant is, maar dat natuurlijk de meer verdunde solen ook proportioneel minder Cl bevatten.

[1]) Journ. de Chimie Physique 5, 29 (1907).

LINDER en PICTON [1]) hebben de verhouding van de uitvlokkende werking van zouten op een ijzeroxydesol nagegaan. Daartoe maakten zij weer gebruik van de titratiemethode. Zij vonden, dat de uitvlokkende werking van NaCl, NaOH en Na_2HPO_4 ongeveer gelijk was, maar dat Na_2SO_4 en KOH een 200-maal sterkere uitvlokkende werking vertoonden dan eerst genoemde electrolyten. Naar alle waarschijnlijkheid hebben hun bepalingen met het NaOH en Na_2HPO_4 betrekking op de tweede uitvlokkingszone. Zelf geven zij op, dat onder zekere condities de uitvlokkende werking van NaOH overeenstemde met die van KOH, maar dat zij over het algemeen geringer was.

3. ONREGELMATIGE REEKSEN.

Een nieuwe hoeveelheid sol werd nu gemaakt om voor de electrolyten NaOH en Na_2HPO_4 het heele uitvlokkingsproces na te gaan. Na drie en een halve dag dialyseeren gaven twee Cl-bepalingen elk 0.028 % Cl. Twee ijzerbepalingen gaven beide 0.33 % Fe_2O_3.

Van dit sol werden weer dezelfde verdunningen gemaakt als van het vorige.

Voor NaOH kregen wij het volgende verloop. Bij geringe electrolytconcentraties ontstond dadelijk een uitvlokking, die snel op den bodem zakte. De bovenstaande vloeistof was geel en bleef geel. Omschudden van deze glaasjes na drie uur had geen zichtbaren invloed op het uitgevlokte en het niet uitgevlokte gedeelte. Bij toenemende electrolytsterkte kwam een concentratie, waarbij dadelijk volledige uitvlokking plaats vond. Bij nog grootere concentratie was na drie uur geen afscheiding tusschen uitgevlokt gedeelte en meniscus te zien. Werden deze glaasjes dan nog eens omgeschud, dan veranderde het geleiachtige neerslag in een meer korrelig, dat langzamerhand begon te bezinken, waarbij dan in sommige gevallen de bovenste vloeistof helder werd, in andere troebel bleef. Bij concentraties grooter dan die van de eerste grenswaarde,

[1]) Journ. Chem. Soc. 87, 1906 (1905).

wanneer het sol van lading veranderd was, moesten wij blijkbaar, alvorens de vloeistoffen na drie uur te kunnen beoordeelen, deze eerst nog eens omschudden.

Voor sol 4 was het verloop van het heele uitvlokkingsproces, zooals in tabel 12 is aangegeven.

TABEL 12.

1.27	m mol	onvolledig uitgevlokt
1.40	"	" "
1.55	"	dadelijk volledig uitgevlokt
1.75	"	" " "
2.00	"	volledig uitgevlokt
2.16	"	" "
2.33	"	" "
2.80	"	" "
3.10	"	bijna volledig uitgevlokt
3.99	"	troebeling
5.59	"	geen vlokking
8.36	"	" "
13.9	"	troebeling
p 20.9	"	onvolledig uitgevlokt
23.2	"	met
24.6	"	zeer geleidelijk afnemend
26.1	"	geel der
q 27.9	"	bovenstaande vloeistof
30.3	"	volledig uitgevlokt
32.4	"	" "

Het begin en het einde der eerste uitvlokkingszone waren scherp te bepalen en lagen resp. bij 1.46 m mol en 3.0 m mol. Voor het begin der tweede uitvlokkingszone was geen bepaald getal op te geven. Wel gaven de bovenstaande vloeistoffen der concentraties p tot en met q na omschudding na drie uur een zeer duidelijke, geleidelijke afneming der gele kleur te

zien, maar waar die vloeistof juist volkomen helder werd, was niet precies vast te stellen. Bovendien zakte, dadelijk na omschudding, het uitgevlokte gedeelte bij concentratie p bijna niet, om geleidelijk bij elke volgende concentratie sneller te zakken, zoodat het bij q het snelst bezonk.

Voor de drie andere solen werden dergelijke reeksen gevonden. Het begin en het einde der eerste uitvlokkingszone waren steeds scherp te bepalen.

Tabel 13 geeft deze waarden voor de vier solen weer. Alle concentraties zijn *eind*concentraties.

TABEL 13.

No.	gr. Fe_2O_3 per K.G. sol	eerste uitvlokkingszone voor NaOH	
		begin	einde
1	3.0	4.76	11.0
2	2.25	3.70	8.2
3	1.5	2.62	5.6
4	0.75	1.46	3.0

Het begin der tweede uitvlokkingszone was niet in cijfers op te geven. Om dit begin voor de vier solen eens onderling te vergelijken, werden voor elk der solen de vijf volgende concentraties ingezet:

21.1 m mol
22.7 "
24.6 "
26.9 "
29.5 "

Na drie uur was in geen enkel glaasje een afscheiding tusschen uitgevlokt gedeelte en meniscus te bekennen. Nadat de glaasjes omgeschud waren, kon eerst een uur daarna een behoorlijke beoordeeling plaats vinden, omdat het uitgevlokte gedeelte bij de solen 1 en 2 zoo uiterst langzaam zakte. Bij

alle solen vertoonden de bovenstaande vloeistoffen weer een duidelijke geleidelijke afneming der gele kleur, zonder dat er tusschen de overeenkomstige glaasjes met het bloote oog eenig verschil te onderkennen was. Het begin der tweede uitvlokkingszone ligt in de buurt van 30.0 m mol en is naar alle waarschijnlijkheid onafhankelijk van de concentratie van het sol. Dit zou in overeenstemming zijn met onze veronderstelling op blz. 3. Immers hebben wij hier een negatief sol, dat door een eenwaardig kation uitgevlokt wordt. De tendens, die

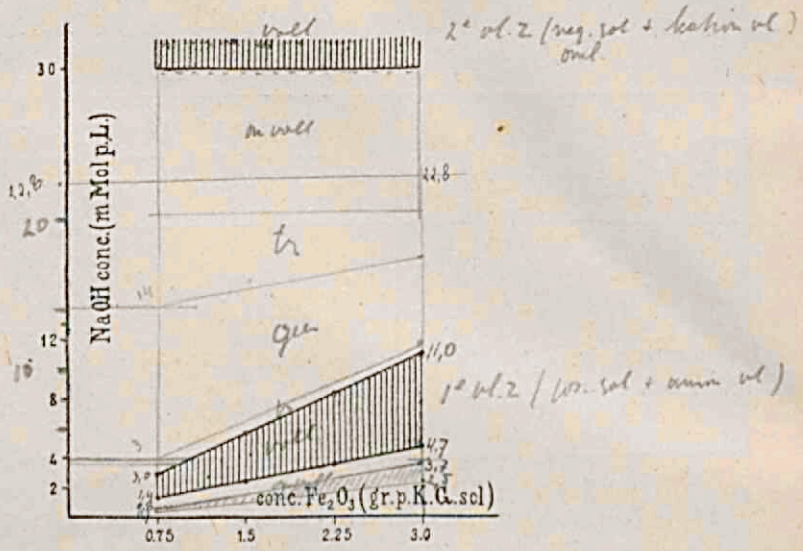


Fig. 14.

uit de verkleinde botsingskans voortspruit, zou hier geheel op den achtergrond geschoven zijn.

Fig. 14 brengt de waarden van tabel 13 in beeld. Het geharceerde gedeelte geeft het gebied der eerste en tweede uitvlokkingszone aan. Men ziet daaruit, dat de eerste uitvlokkingszone met afnemende concentratie van het sol ook afneemt.

Precies hetzelfde verloop van het uitvlokkingsproces was voor Na_2HPO_4 waar te nemen. Ook hier was het begin en het einde

der eerste uitvlokkingszone weer scherp te bepalen. Alleen begon, bij concentraties grooter dan die van de eerste grens-

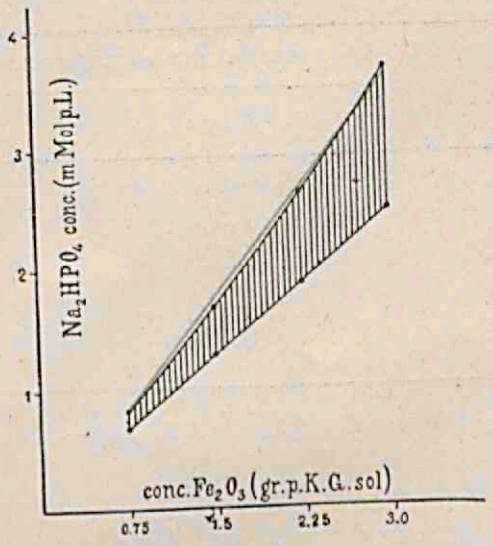


Fig. 15.

waarde, het ontstane neerslag dadelijk te bezinken, zoodat hier na drie uur de vloeistoffen niet eerst nog eens omgeschud behoefden te worden, voordat wij hen konden beoordeelen, zooals bij uitvlokking met NaOH (verg. blz. 46). Omschudden had trouwens geen zichtbaren invloed op het uitgevlokte noch op het niet uitgevlokte gedeelte. Het begin der tweede uitvlokkingszone was op de gebruikelijke manier (1 ccm electrolytoplossing toevoegen aan 10 ccm sol) niet te bereiken, wegens de grens, die door de oplosbaarheid van Na_2HPO_4. 12 H_2O gesteld wordt. Het bleek boven 22.8 m mol te liggen.

In tabel 14 vindt men de waarden voor het begin en het einde der eerste uitvlokkingszone voor de vier solen opgegeven. Alle concentraties zijn *eind*concentraties.

In fig. 15 zijn deze uitkomsten graphisch voorgesteld. Het geharceerde gedeelte geeft wederom het gebied der eerste uitvlokkingszone aan. Men ziet daaruit, dat ook hier de eerste uitvlokkingszone met afnemende concentratie van het sol smaller wordt.

Voor elk sol hebben wij nu nog eens de concentratie 22.8 m mol ingezet. Na drie uur was met het bloote oog geen

TABEL 14.

No.	gr. Fe_2O_3 per K.G. sol	eerste uitvlokkingszone voor Na_2HPO_4	
		begin	einde
1	3.0	2.50	3.70
2	2.25	1.90	2.65
3	1.5	1.30	1.70
4	0.75	0.69	0.82

onderscheid te zien in de gele kleur der bovenstaande vloeistoffen.

Onze veronderstelling, dat de bepaling van DUCLAUX op de eerste uitvlokkingszone, de bepalingen van FREUNDLICH en van LINDER en PICTON op de tweede betrekking hebben, bezit in verband met onze uitkomsten allen grond voor zekerheid. Tevens blijkt uit onze resultaten, dat men gemakkelijk over de eerste uitvlokkingszone kan heenstappen. Ons sol 4 komt ongeveer overeen met het sol, dat FREUNDLICH gebruikte. Uit tabel 14 ziet men, dat de eerste uitvlokkingszone voor dat sol maar 0.13 m mol groot is. Bij grenswaardebepalingen neemt men bij een eerste bepaling veelal groote sprongen wat betreft de electrolytconcentratie, die men bij het sol voegt. Verschillen deze concentraties b.v. 1.0 m mol, wat bij de bepaling van FREUNDLICH wellicht het geval geweest is, dan bemerkt men bij een sol van dezelfde concentratie als ons sol 4 niets van een eerste uitvlokkingszone.

Dat men zoo gemakkelijk over een eerste uitvlokkingszone kan heen stappen, kan ook de aanleiding zijn geweest, dat LINDER en PICTON [1]) geen uitvlokking konden bewerken bij een As_2S_3-sol met N/16 $PtCl_4$ of met N/5 $Zr(SO_4)_2$.

[1]) Journ. Chem. Soc. 87, 1906 (1905).

Zulke „onregelmatige reeksen" zijn reeds meermalen waargenomen.

NEISSER en FRIEDEMANN [1]) en BECHHOLD [2]) zijn de eersten, die dit verschijnsel beschrijven. Eerstgenoemden namen het waar bij uitvlokking van mastix-emulsies door *drie*waardige zouten. (Mastix-emulsies zijn electrisch negatief).

Zoo vonden zij bij uitvlokking van een mastix-emulsie door ijzerchloride de volgende waarden (het mastix-gehalte was constant):

TABEL 15.

Fe_2Cl_6 norm. Lösung	Original-Emulsion	1/5 Orig.-E.	1/25 Orig.-E.
1.	+++	+++	+++
0.5	+++	+++	+++
0.25	+++	+++	+++
0.1	+++	+	0
0.05	0	0	0
0.025	0	0	0
0.01	0	0	0
0.005	++	0	0
0.0025	+++	0	0
0.001	+++	+++	0
0.0005	+	+	0
0.00025	0	0	+++

0 = geen vlokking
+ = geringe vlokking
+++ = volledige vlokking

Dergelijke tabellen geven zij ook voor de uitvlokking met aluminiumsulfaat en ferrinitraat.

---

[1]) Münch. medizin. Wochenschrift *51*, 465 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. *48*, 385 (1904).

BECHHOLD heeft hetzelfde verschijnsel waargenomen bij uitvlokking van mastixsuspensies en suspensies van agglutininebacteriën met driewaardige uitvlokkende ionen.

Uit tabel 15 en ook uit de tabellen in de verhandeling van BECHHOLD blijkt, dat ook bij genoemde stoffen de eerste uitvlokkingszone met afnemende concentratie van de suspensie afneemt.

BUXTON en TEAGUE [1]. vonden bij hun onderzoekingen deze resultaten volkomen bevestigd. Tevens vonden zij onregelmatige reeksen bij uitvlokking van ongeorganiseerde suspensies o.a. platinasol, bereid volgens BREDIG, met $AlCl_3$ en $FeCl_3$.

FREUNDLICH [2]) vermeldt, dat hij een onregelmatige reeks heeft waargenomen bij uitvlokking van een As_2S_3-sol met strychninenitraat.

Voor een sol van 6.664 gr. As_2S_3 per L. (vóór verdunning met de electrolytoplossing) nam hij waar bij:

0.33	m mol	electrolyt	per L.	eindconc.	onvolledige	vlokking
0.44	"	"	"	"	volledige	"
0.66	"	"	"	"	"	"
1.32	"	"	"	"	onvolledige	"

Ook nieuwfuchsine vertoont bij uitvlokking van een As_2S_3-sol een onregelmatige reeks. De eerste uitvlokkingszone is volgens FREUNDLICH evenwel zoo klein, dat zij praktisch moeilijk te bepalen valt. Intusschen hebben KRUYT en mej. ADRIANI [3]) gevonden voor een As_2S_3-sol van 0.5 % As_2S_3 als begin van de eerste uitvlokkingszone 0.44 m mol per L., terwijl van af 0.51 m mol per L. de uitvlokking weer onvolledig wordt.

FREUNDLICH en SCHUCHT [4]) vonden ook onregelmatige

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. *57*, 64 (1907).
2) Zeitschr. f. physik. Chem. *73*, 385 (1910).
3) Nog niet verschenen verhandeling.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. *85*, 641 (1913).

reeksen bij uitvlokking van een HgS-sol met zouten van zware metalen of organische basen. Vooral bij uitvlokking met $AgNO_3$ kwam een mooie onregelmatige reeks te voorschijn, zooals volgende tabel laat zien.

TABEL 16.

concentratie $AgNO_3$ in m mol per L.	uitvlokkingstoestand
0.23	troebel, niet uitgevlokt
0.26	" "
0.27	helder, volledig uitgevlokt
0.30	" "
0.41	" "
0.64	" "
0.89	troebel, niet uitgevlokt
4.46	" "
8.92	" "
11.1	" "
14.9	" "
17.8	zwak troebel, niet volledig uitgevlokt
22.3	helder, volledig uitgevlokt
44.6	" "

De electrolyten, waarbij het eerst het optreden van onregelmatige reeksen is waargenomen, n.l. de ferri- en aluminiumzouten, zijn in oplossing alle sterk hydrolytisch gesplitst en de onoplosbare hydrolyse-producten, die daarbij ontstaan (Fe_2O_3 en Al_2O_3), blijven in kolloiden toestand in de oplossing. De oplossingen van die electrolyten kan men dus beschouwen als positief geladen suspensoiden. Vandaar dat men als verklaring van het ontstaan van die onregelmatige reeksen aannam, dat, bij uitvlokking van negatieve suspensies met genoemde zoutoplossingen, men te doen had met het wederzijds uitvlokken van twee tegengesteld geladen kolloi-

den. Brengt men twee tegengesteld geladen kolloiden bij elkaar, dan zal het een aan het ander zijn lading opdringen, wanneer het in overmaat aanwezig is. De lading van de oplossing wordt dus bepaald door het kolloid, dat in overmaat aanwezig is.

Volgens onderzoekingen van W. BILTZ [1]) worden 24 mg As_2S_3 uitgevlokt door 2 mg Al_2O_3, toegevoegd als kolloid hydroxyde, maar door 0.13 mg Al_2O_3, toegevoegd als electrolyt.

Bovenstaande verklaring is dus wel aan eenige bedenking onderhevig.

Nadat KRUYT [2]) het verloop der electrische grensvlaklading in $AlCl_3$-oplossingen had leeren kennen, heeft hij bovengenoemde verklaring in twijfel getrokken. Ook POWIS [3]) vond haar niet aannemelijk, toen hij bij zijn onderzoekingen aan olie-emulsies waarnam, dat $AlCl_3$ in staat was den grensvlakpotentiaal der oliedruppeltjes van teeken te doen veranderen. Uit onze resultaten blijkt nu ten duidelijkste, dat zij ten eenen male onjuist is. Na_2HPO_4 toch geeft wel hydrolyse-producten, maar deze zijn alle in ware oplossing aanwezig, van NaOH zal niemand beweren, dat het een hydrolyse-product geeft.

Genoemde onderzoekers schrijven het verschijnsel der onregelmatige reeksen niet toe aan een werking der hydrolytisch afgesplitste hydroxyden van het uitvlokkende ion, maar aan het uitvlokkende ion zelf. Wanneer het uitvlokkende ion reeds bij kleine concentraties de lading van het sol tot beneden den kritischen potentiaal doet dalen en het verbonden is met een zwak werkend tegengesteld geladen ion, zal men het verschijnsel kunnen verwachten. In dit geval is bij die concentratie van het uitvlokkende ion, waarbij al ontlading plaats heeft, de concentratie van het tegengesteld geladen ion

---

1) Berl. Ber. *37*, 1095 (1904).
2) Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam *23*, 260 (1914).
3) Zeitschr. f. physik. Chem. *89*, 91 (1914).

zóó gering, dat het een omlading niet beletten kan bij toevoeging van meer uitvlokkend ion. De sterk ontladende werking van het ion kan voortvloeien uit zijn hooge valentie of uit zijn sterke adsorbeerbaarheid. Geheel in overeenstemming met deze redeneering is het feit, dat wij onregelmatige reeksen waarnamen bij uitvlokking met het trivalente phosphaation en het sterk adsorbeerbare OH-ion, beide verbonden met zwak werkende eenwaardige kationen.

DE UITVLOKKINGSWARMTE.

HOOFDSTUK VI.

INLEIDING. OUDERE ONDERZOEKINGEN.

LINDER en PICTON [1]), die de uitvlokkingswarmte van een As_2S_3-sol onderzocht hebben, deelen hieromtrent mede: „Careful experiments were made by sudden coagulation with a few drops of calcium chloride, but not the slightest change of temperature was discernible, although a change of 0.02° could have been easily seen with the thermometer used."

Zij geven echter geen beschrijving van de door hen gevolgde werkwijze en de door hen gebruikte apparaten, noch deelen zij iets mede omtrent de sterkte van hun sol en van de door hen toegevoegde hoeveelheid electrolytoplossing.

Evenmin vinden zij een merkbare temperatuurverandering bij uitvlokking van een Sb_2S_3- en een $Fe(OH)_3$-sol met een paar druppels van een geconcentreerde $CaCl_2$-oplossing.

De resultaten van andere onderzoekingen omtrent het warmte-effect bij uitvlokking van irreversibele kolloiden door electrolyten loopen zeer uiteen.

BERTHELOT [2]) vindt ongeveer hetzelfde warmte-effect, wanneer hij bij elkaar brengt kaliumsulfaat en azijnzuur of wel kaliumsulfaat en verwarmd ferri-acetaat [3]). Hieruit maakt hij de gevolgtrekking, dat het warmte-effect bij de uitvlokking van kolloid ijzeroxyde zeer klein, zoo niet nul, is.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. *61*, 114 (1892).

[2]) Ann. de chimie et de physique [4] *30*, 178 (1873); Essai de mécanique chimique II, Paris 1879, blz. 304.

[3]) Volgens PÉAN DE SAINT-GILLES ontstaat bij verwarming van ferri-acetaat kolloid ijzeroxyde in azijnzure oplossing.

THOMSEN [1]) neemt geen temperatuurverandering waar bij de uitvlokking van een kiezelzuursol. Het kiezelzuursol werd bereid door aan een oplossing van zuiver natriumsilikaat de voor de binding van het natrium noodige hoeveelheid zoutzuur toe te voegen. Het op deze manier bereide sol bevatte op ieder molecuul SiO_2 133, 200 of 400 moleculen water. Gewoonlijk vlokte het kiezelzuursol na verloop van 20 tot 30 minuten uit.

WIEDEMANN en LÜDEKING [2]) daarentegen constateerden bij de plotselinge uitvlokking van een kiezelzuursol door toevoeging van een spoor ammoniak een warmte-ontwikkeling van 12.2 en 11.3 calorieën per gram kiezelzuur. Dit sol werd verkregen door zorgvuldige neutralisatie van verdund waterglas met zoutzuur.

Over de onderzoekingen van THOMSEN, die geen temperatuurverhooging bij de uitvlokking van kiezelzuursolen kon constateeren, schrijven WIEDEMANN en LÜDEKING:

„Wir glauben dies dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass er Lösungen untersuchte, die, im Vergleich mit den von uns benutzten, sehr verdünnt waren, und dass seine Versuche etwa 20—30 Minuten dauerten, während bei uns die Coagulation fast momentan vor sich ging. Die Kieselsäuregelatine, die wir erhielten, enthielt deshalb auch viel weniger Wasser als die seinige, was ein schwer wiegender Factor ist."

THOMAS GRAHAM [3]), die veel onderzoekingen met het kiezelzuursol gedaan heeft, nam waar, dat de uitvlokking door aanraking met gepoederde vaste stoffen bevorderd werd.

Hij schrijft hierover:

„Durch Kontakt mit gestoszenem Graphit, welcher chemisch inaktiv ist, wird die Koagulation einer 5-prozentigen Kieselsäure in einer oder zwei Stunden zustande gebracht, und die

---

1) Thermochem. Unters. I, Leipzig 1882, blz. 211.

2) WIED. Ann. N. F. *25*, 145 (1885).

3) POGG. Ann. *123*, 529 (1864); Ann. de chim. et de phys. [4] *3*, 121 (1864).

einer 2-prozentigen Kieselsäure in zwei Tagen. Eine Steigerung der Temperatur um 1.1° C. wurde während der Bildung der 5-prozentigen Gallerte beobachtet."

Ook hier duurt de uitvlokking zeer lang, zoodat het resultaat niet erg vertrouwbaar is.

PRANGE [1]) vond bij de uitvlokking van een zilversol met een sterke oplossing van ammoniumnitraat het volgende warmte-effect:

voor 1 gr. zilver op	2.179 L. water	+ 250.98 cal.
„ 1 gr. „ „	0.2258 L. „	+ 126.73 cal.

Hij gebruikte als calorimeter een gewijzigden ijs-calorimeter van BUNSEN.

De temperatuurveranderingen las hij af op een GEISSLER-thermometer, die in vijf en twintigsten van graden was verdeeld. Door middel van een loupe kon 0.01° C. gemakkelijk geschat worden.

Als electrolytoplossing gebruikte hij een oplossing van 500 gram NH_4NO_3 op 1 Liter water.

Zijn proef richtte hij zoo in, dat hij bij 200 resp. 300 ccm sol van zekere temperatuur 100 ccm electrolytoplossing van zekere temperatuur voegde en van dit mengsel de eindtemperatuur bepaalde. Van het uit deze temperaturen berekende warmte-effect trok hij de vooraf bepaalde verdunningswarmte van de electrolytoplossing af. Het aantal calorieën, dat over bleef, gaf de uitvlokkingswarmte weer.

Over zijn resultaten zegt PRANGE zelf:

„Spoedig evenwel zag ik in, dat er in de mij gebodene omstandigheden geen sprake kon zijn van het verrichten van nauwkeurige waarnemingen, zoodat ik uitdrukkelijk hierbij vermeld, dat wel de zin der uitkomsten, doch niet hare grootte door mij wordt verdedigd."

---

[1]) Dissertatie, Utrecht 1890, blz. 50; Rec. trav. chim. Pays-Bas 9, 121 (1890).

DOERINCKEL [1]) heeft de uitvlokkingswarmte van een ijzeroxydesol en een kiezelzuursol opnieuw bepaald.

Het ijzeroxydesol bereidde hij niet zelf, maar betrok dit uit den handel en wel twee verschillende praeparaten resp. met 5 % en 10.8 % Fe_2O_3. Het kiezelzuursol maakte hij op de gebruikelijke manier door aan verdund zoutzuur waterglas toe te voegen en de verkregen vloeistof te dialyseeren. De meer verdunde solen werden uit de geconcentreerde door verdunning met water verkregen.

Als uitvlokkingselectrolyten gebruikte hij oplossingen van aluminiumsulfaat en kaliumoxalaat van verschillende concentratie.

De inrichting van zijn calorimeter komt hierop neer, dat het eigenlijke calorimetervat, van platina vervaardigd, en een verguld koperen vat, waarin zich de electrolytoplossing bevond, in denzelfden luchtmantel waren aangebracht.

De temperatuur werd aangegeven door een BECKMANN-thermometer verdeeld in 0.01 graden, zoodat met een loupe gemakkelijk 0.001° kon geschat worden. Door zachtjes kloppen op den thermometer voor iedere aflezing werd gezorgd, dat de kwikdraad niet bleef hangen.

De temperatuurgang werd voor en na de reactie telkens minstens 10 minuten waargenomen en daaruit de juiste temperatuur op het oogenblik, waarop de reactie in gang gezet werd, berekend. Op dezelfde wijze werd bij de bepaling der soortelijke warmten gehandeld.

Bij het uitvlokken der solen verliep de reactie, zoolang de solen niet te geconcentreerd waren, zeer snel, zoodat reeds na twee minuten de temperatuurgang weer volkomen regelmatig was. Bij geconcentreerde solen verliep de hoofdreactie eveneens snel, maar duurde de versnelde temperatuurstijging tamelijk lang.

De specifieke warmten der gebruikte solen bepaalde hij met een calorifeer; de gemiddelde fout, die hij hiermee

---

[1]) Zeitschr. f. Anorg. Chem. *66*, 20 (1910).

maakte, bedroeg hoogstens ± 1 %. Hij vond, dat de specifieke warmte van het onderzochte sol steeds met de gegeven nauwkeurigheid uit die van het daarin aanwezige water kon berekend worden; tevens, dat de specifieke warmten der uitgevlokte solen met dezelfde nauwkeurigheid berekend konden worden volgens den mengingsregel uit de specifieke warmten der beide gebruikte vloeistoffen.

De uitvlokkingswarmte werd zoo bepaald, dat steeds aan 250 ccm sol 250 ccm van de electrolytoplossing werd toegevoegd. Bij een tweede proef werd dezelfde hoeveelheid electrolytoplossing toegevoegd aan 250 ccm zuiver water. Het verschil van het bij beide proeven waargenomen warmteeffect is de uitvlokkingswarmte. Streng genomen geldt dit natuurlijk slechts voor verdunde solen, waarbij het volume van de kolloide deeltjes ten opzichte van het volume van het water verwaarloosd mag worden.

Het bleek nu, dat de uitvlokkingswarmte in het algemeen zeer afhankelijk was van de concentratie van de electrolytoplossing.

Zoo vond DOERINCKEL bij de uitvlokking van 250 ccm 10.8 % Fe_2O_3-sol door een kaliumoxalaatoplossing van verschillende concentratie (uitgedrukt in aequivalent normaliteit) de volgende uitvlokkingswarmten:

conc. $K_2C_2O_4$	uitvlokkingswarmte
0.25 n	+ 98.1 cal.
0.5 n	+ 117.3 „
1.0 n	+ 137.6 „
2.0 n	+ 164.8 „
3.0 n	+ 161.6 „

Van 250 ccm 5 % Fe_2O_3-sol door een kaliumoxalaatoplossing van verschillende concentratie:

conc. $K_2C_2O_4$	uitvlokkingswarmte
1 n	+ 29.3 cal.
2 n	+ 48.7 „
3 n	+ 53.6 „

Van 250 ccm 10.8 % Fe_2O_3-sol door een aluminiumsulfaatoplossing van verschillende concentratie (uitgedrukt in gewichtsprocenten watervrij zout):

conc. $Al_2(SO_4)_3$	uitvlokkingswarmte
0.57 %	+ 15.0 cal.
1.7 „	+ 16.8 „
3.4 „	+ 13.0 „
6.8 „	+ 11.4 „

Van 250 ccm 2.4 % SiO_2-sol door een aluminiumsulfaatoplossing van verschillende concentratie:

conc. $Al_2(SO_4)_3$	uitvlokkingswarmte
1.7 %	+ 17.9 cal.
6.8 „	+ 30.7 „
13.6 „	+ 32.8 „

Met toenemende electrolytconcentratie heeft een toeneming der uitvlokkingswarmte plaats en wel eerst sneller, dan langzamer, om daarna eventueel weder af te nemen. Een dergelijk maximum vertoonden de uitvlokkingsproeven met 10.8 % Fe_2O_3-sol en aluminiumsulfaat of kaliumoxalaat als uitvlokkingselectrolyt. Ofschoon DOERINCKEL bij herhaling dit maximum steeds weder waarnam, durft hij voor het bestaan daarvan toch niet met volle zekerheid in te staan. Bij dit geconcentreerde sol duurde het tamelijk lang, voordat de naperiode constant werd. Bij het 5 % Fe_2O_3-sol was bij uitvlokking met kaliumoxalaat dergelijk maximum niet te constateeren.

Voor de uitvlokkingswarmte van verschillend geconcentreerde solen, verkregen door verdunning van het sterkste, met één bepaalde electrolytconcentratie kreeg hij de volgende waarden:

Met 2 n $K_2C_2O_4$-oplossing

conc. Fe_2O_3	uitvlokkingswarmte
1.1 %	+ 13.7 cal.
3.3 „	+ 50.2 „
6.5 „	+ 94.7 „
8.6 „	+ 124.5 „
10.8 „	+ 164.8 „

Met 1.7 % $Al_2(SO_4)_3$-oplossing

conc. Fe_2O_3	uitvlokkingswarmte
1.6 %	+ 15.7 cal.
3.3 „	+ 23.4 „
6.5 „	+ 35.7 „
8.6 „	+ 43.9 „
10.8 „	+ 54.9 „

Aan het einde van zijn onderzoek zegt DOERINCKEL, dat beide ijzeroxydesolen, behalve in het ijzeroxydegehalte, analytisch slechts verschillen in hun Cl-gehalte. Het 10.8 %-ige sol bevat 1.27 % Cl, het 5 %-ige 0.38 % Cl. Voorwaar een groot verschil. Het 10.8 %-ige sol dialyseerde hij nu zòò lang, totdat het na verdunning op een gehalte van 5 % Fe_2O_3 nog slechts 0.41 % Cl bevatte. Bepaalde hij van dit sol de uitvlokkingswarmte met een 1.7 % aluminium-sulfaatoplossing, dan kreeg hij een waarde van + 16.0 cal., terwijl hij voor het 5 %-ige sol met dezelfde electrolytconcentratie + 16.8 cal. vond. Dus practisch geen verschil meer. De uitvlokkingswarmte voor het ongedialyseerde, op 5 % verdunde ijzeroxydesol zou volgens interpolatie + 30 cal. bedragen. Bij de uitvlokking met 3 n kaliumoxalaat vond hij voor het ongedialyseerde op 5 % verdunde sol + 75 cal., voor het gedialyseerde sol + 65.0 cal. en voor het oorspronkelijke 5 %-ige sol + 53.6 cal.

Zooals reeds uit de onderzoekingen van DUCLAUX (verg. blz. 44) bleek, heeft het Cl-gehalte van het ijzeroxydesol een grooten invloed op de grenswaarde van het sol en volgens de proeven van DOERINCKEL ook op de uitvlokkingswarmte.

DOERINCKEL [1]) heeft ook bij het wederzijds uitvlokken van een ijzeroxydesol en een zilversol een meetbaar positief warmte-effect waargenomen.

Bovendien heeft hij de uitvlokkingswarmte van een zilversol

---

[1]) Zeitschr. f. Anorg. Chem. *67*, 161 (1910).

bij uitvlokking met een ammoniumnitraatoplossing en een aluminiumsulfaatoplossing onderzocht. Bij uitvlokking met een ammoniumnitraatoplossing vond hij een positief warmte-effect van niet meer dan 1—2 cal. per gewichtseenheid sol. Het zilversol, dat hij bij al deze proeven gebruikte, was een handelsproduct en bevatte op 100 ccm 9 gr. metallisch zilver en 1 gr. „Schutzkolloid". Per gram zilver vond hij dus een warmte-effect van ongeveer 10—20 cal. Deze waarde verschilt aanmerkelijk van die, welke PRANGE voor de uitvlokking van een zilversol met een ammoniumnitraatoplossing vond. Gebruikte hij aluminiumsulfaat als uitvlokkingselectrolyt, dan vond hij een negatief warmte-effect.

Overzien wij nu de literatuur, die er over de uitvlokkingswarmte van irreversibele kolloiden bestaat, dan bemerken wij daarin veel tegenstrijdigs.

Zoo vinden LINDER en PICTON o.a. geen uitvlokkingswarmte bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol en een Fe_2O_3-sol, terwijl uit de proeven van DOERINCKEL, die een zeer betrouwbaren indruk maken, blijkt, dat bij de uitvlokking van een ijzeroxydesol wel een warmte-effect is waar te nemen.

Wij vroegen ons nu af: „Treedt er bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol inderdaad geen warmte-effect op?"

Om deze vraag te kunnen beantwoorden, hebben wij het warmte-effect voor verschillend geconcentreerde As_2S_3-solen bij uitvlokking door verschillende electrolytoplossingen onderzocht en de resultaten van dit onderzoek vindt men in de volgende bladzijden.

Gaan wij evenwel eerst de oorzaken eens na, die bij de uitvlokking van een sol tot een warmte-ontwikkeling aanleiding kunnen geven.

Daartoe moeten wij ons een duidelijk beeld vormen van hetgeen er bij de uitvlokking van een sol door een electrolyt gebeurt.

Bij die uitvlokking heeft een adsorptie van de tegengesteld

geladen ionen door de kolloide deeltjes plaats. Deze adsorptie kan gepaard gaan met een warmte-ontwikkeling.

Ten gevolge van die adsorptie vereenigen zich de kolloide deeltjes tot groote vlokken, waarbij oppervlaktevernietiging plaats heeft. Door deze oppervlaktevernietiging komt oppervlakte-energie vrij, die zich in den vorm van warmte zal kunnen openbaren.

Bovendien speelt zich bij de uitvlokking in zekeren zin volgende reactie af:

$$H_2S + BaCl_2 = BaS + 2\ HCl$$

welke reactie ook tot een warmte-ontwikkeling aanleiding kan geven.

In Hoofdstuk VIII komen wij nader op deze oorzaken terug.

HOOFDSTUK VII.

CALORIMETRISCHE BEPALINGEN.

1. *De calorimeter-inrichting.*

Bij onze calorimetrische bepalingen hebben wij gebruik gemaakt van een calorimeterinrichting in hoofdzaak overeenkomende met die, welke HELDERMAN [1]) en MEES [2]) bij hun onderzoekingen gebruikt hebben en die daarbij uitstekend heeft voldaan. In figuur 16 is zij in verticale doorsnede geteekend.

De eigenlijke calorimeter bestond uit een GRIFFIN JENA-bekerglas N van 800 ccm. Het kon worden gesloten door een roodkoperen deksel U, waarin drie openingen waren aangebracht, die den thermometer T, den glazen roerder K en de glazen staaf P doorlieten. Deze staaf, die van onderen ringvormig was omgebogen, diende om het kolfje L vast te houden en te verbrijzelen op het oogenblik, waarop men de reactie in gang wilde zetten. Het zeer dunwandige, glazen kolfje L, van boven dichtgesmolten, bevatte de electrolytoplossing, waarmee het sol moest worden uitgevlokt.

De glazen calorimeter rustte op een met drie punten voorzienen, glazen ring M, welke in een vacuumglas volgens WEINHOLD(—DEWAR) was geplaatst. Dit laatste was bevestigd in een houten voet S; het geheel stond in een kistje R, voorzien van dubbele wanden, waartusschen zich lucht bevond en was gedekt door een houten deksel.

[1]) Dissertatie, Utrecht 1915.

[2]) Dissertatie, Utrecht 1916.

De roerder bestond uit een van onderen toegesmolten glazen buis, voorzien van twee paar glazen schoepjes. Van boven was er met schellak een koperen staafje in vastgekit, dat door een mof H aan de stang was bevestigd, die met het

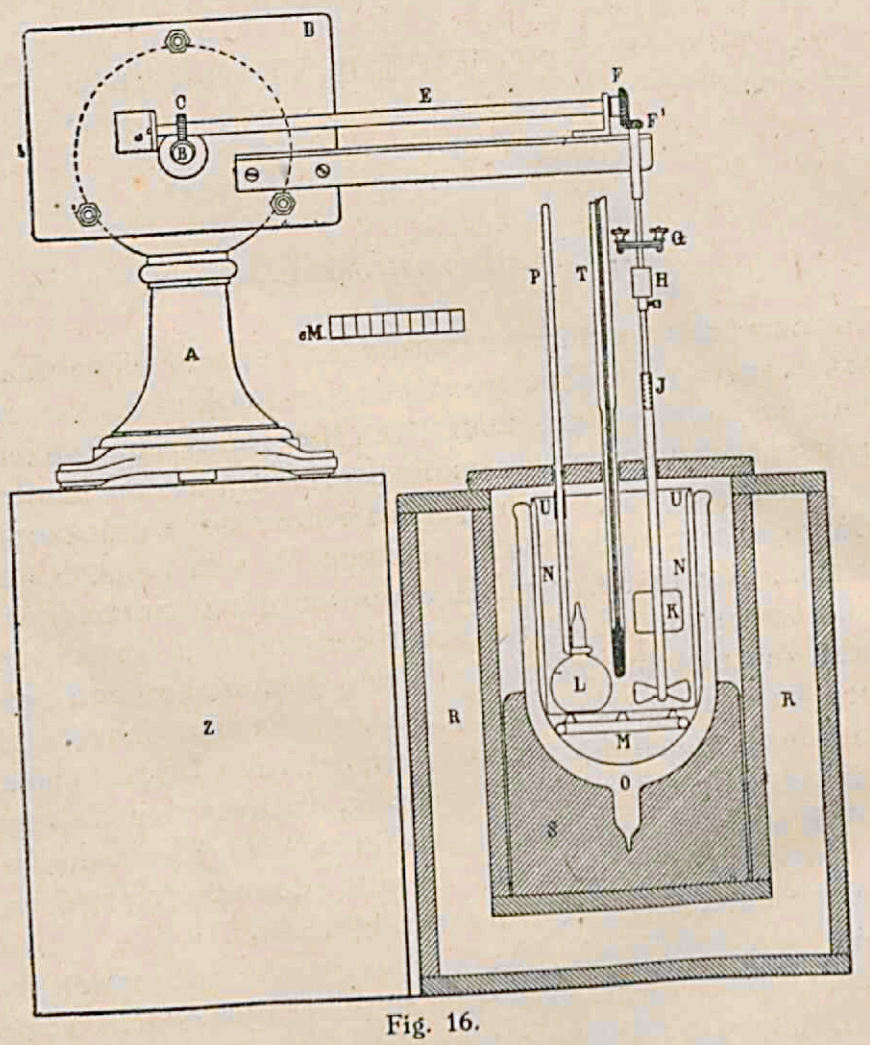


Fig. 16.

konische tandrad F^1 in verbinding stond. De electromotor A brengt de stang E door middel van wormschroef B en wormrad C in draaiing.

Voor het meten der temperatuurverschillen diende een thermometer volgens BECKMANN (P. T. R. 63671), die verdeeld

was in $^1/_{500}$ graden. Met behulp van een loupe kon $^1/_{5000}$ graad nog gemakkelijk worden geschat. De schaal van dezen thermometer omvatte 1 graad en had een lengte van 22 cm. Hij was geijkt door de *Phys. Techn. Reichsanstalt* te Charlottenburg. De correcties voor graadwaarde en kaliber werden telkens in rekening gebracht.

Ten einde het blijven hangen van den kwikdraad van den thermometer te voorkomen, werd gedurende de proeven steeds op den thermometer geklopt door een speciale electrische inrichting.

2. *Algemeene gang der bepalingen.*

De bepalingen werden zoo ingericht, dat in het calorimetervat altijd 550 gram van het sol werd afgewogen.

Om onder zoo voordeelig mogelijke omstandigheden te werken, moesten wij er voor zorgen, dat deze hoeveelheid sol spontaan werd uitgevlokt. Het bleek, dat aan dezen eisch voldaan was, wanneer wij ongeveer anderhalfmaal de hoeveelheid electrolyt namen, die juist noodig is om deze 550 gram sol na twee uur totaal uit te vlokken.

Er werd nu altijd 250 ccm electrolytoplossing gemaakt van zoodanige sterkte, dat 20 ccm daarvan juist bovengenoemde hoeveelheid electrolyt bevatte. Van deze oplossing werd 20 ccm in het dunwandige glazen kolfje, waarvan het gewicht bekend was, afgepipetteerd. Daarna werd het kolfje weer gewogen, toegesmolten en nogmaals gewogen, ten einde het gewicht van het glas van het dichtgesmolten kolfje te leeren kennen.

In het kolfje kon natuurlijk niet geroerd worden. Hierdoor zou misschien een temperatuurverschil kunnen ontstaan tusschen de electrolytoplossing in het kolfje en de calorimetervloeistof, wat bij het meten van kleine temperatuurveranderingen van grooten invloed zou kunnen zijn. Daarom werd den vorigen dag de calorimetervloeistof afgewogen, de calorimeter in het WEINHOLD(—DEWAR) vat geplaatst, de glazen

staaf met kolfje en de roerder daarin gebracht, het geheel gesloten en, aldus opgesteld, den geheelen nacht aan zich zelf overgelaten. Den volgenden morgen werd de thermometer op zijn plaats gebracht en de roerinrichting en het electrisch tikapparaat in werking gezet. Nu werd gewacht, totdat de thermometer de temperatuur van de calorimetervloeistof had aangenomen en daarna werd elke halve minuut de temperatuur afgelezen, ten einde de „voorperiode" te bepalen en als deze constant was geworden, het kolfje stuk gestooten. Ook tijdens de „hoofdperiode" las men elke halve minuut de temperatuur af en zette dit voort, totdat de optredende temperatuurveranderingen per minuut constant waren geworden, de „naperiode" dus constant was.

Om uit deze waarnemingen het door de reactie veroorzaakte temperatuurverschil te kunnen berekenen, moet een correctie worden aangebracht voor de warmtehoeveelheid, die tijdens den duur van de reactie aan de omgeving wordt afgestaan of daarvan wordt opgenomen.

Bij nagenoeg alle bepalingen is hiertoe gebruik gemaakt van de correctie-formule van REGNAULT, zooals die door PFAUNDLER [1]) is medegedeeld.

Deze formule luidt:

$$C = nv + \frac{v'-v}{t'-t}\left(\Theta_1 + \Theta_2 + \cdots \Theta_{n-1} + \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} - nt\right),$$

waarin voorstelt:

n: het aantal minuten, dat de hoofdperiode duurt;

v: de gemiddelde daling per minuut gedurende de voorperiode;

v': idem gedurende de naperiode;

t: de gemiddelde temp. tijdens de voorperiode;

t': idem tijdens de naperiode;

$\Theta_1, \Theta_2, \ldots \Theta_{n-1}$: de temp. afgelezen tijdens de hoofdperiode;

Θ_0: de temp. bij het begin van de hoofdperiode;

---

[1]) POGG. Ann. *129*, 102 (1866).

Θ_n: idem aan het eind van de hoofdperiode.

Al deze temperaturen moeten gecorrigeerd zijn voor caliber en graadwaarde.

C is dan het bedrag, dat men moet optellen bij het verschil van Θ_n en Θ_o, om de totale temperatuurverandering te vinden.

Heeft tijdens de voor- en naperiode een temperatuur*stijging* plaats, dan moet, in plaats van + v en + v', — v en — v' worden gesubstitueerd.

Om nu het calorisch effect te vinden, dat door de reactie wordt teweeggebracht, moet de gevonden temperatuurverandering vermenigvuldigd worden met de totale waterwaarde van calorimeter en inhoud.

De waterwaarde van het calorimetervat is gemakkelijk te berekenen uit haar gewicht en de specifieke warmte van JENA-glas (0.21). Voor den roerder en de glazen staaf wordt zij gevonden uit het gewicht van de gedeelten onder de calorimetervloeistof en de soortelijke warmte van gewoon glas (0.19). De waterwaarde van het koperen deksel werd niet in rekening gebracht, omdat glas de warmte slecht geleid en de bovenrand van het bekerglas nog $4^1/_2$ à 5 cm boven de calorimetervloeistof uitstak.

Door het feit, dat gelijke volumina kwik (spec. gew. × spec. warmte = 13.6 × 0.033 = 0.45) en glas (spec. gew. × spec. warmte = 2.5 × 0.19 = 0.47) ongeveer een even groote specifieke warmte bezitten, kan de waterwaarde van den thermometer gemakkelijk gevonden worden. Men bepaalt daartoe het volume van den thermometer, voor zoover hij in de calorimetervloeistof is gedompeld en vermenigvuldigt het gevonden getal met 0.46.

Om ten slotte de waterwaarde van het uitgevlokte sol te berekenen, moeten wij zijn specifieke warmte kennen. Bij het uitgevlokte sol veroorzaakt èn het uitgevlokte As_2S_3 èn de voor de uitvlokking gebruikte electrolythoeveelheid een verlaging van de specifieke warmte. Wij zullen geen noemenswaardige fout maken, wanneer wij voor de soortelijke warmte

van het uitgevlokte sol nemen de eenheid verminderd met de totale verlaging door het As_2S_3 en de electrolyt veroorzaakt.

De soortelijke warmte van de gebruikte vloeistoffen hebben wij, voor zoover dit noodig was, zelf bepaald. Daarbij maakten wij gebruik van de methode van ANDREWS [1]). Deze methode berust hierop, dat men in de calorimetervloeistof, waarvan het gewicht bekend is, een bepaalde hoeveelheid warmte brengt en op een thermometer de temperatuurverhooging afleest, die deze hoeveelheid warmte veroorzaakt. Die hoeveelheid warmte onttrekt men aan een op een bepaalde temperatuur verwarmd lichaam van bekende warmtecapaciteit, een z.g. calorifeer.

De calorifeer volgens ANDREWS bestaat uit een cylindrisch glazen vat, waaraan een kapillair is bevestigd. Op deze kapillair, die van boven toegesmolten is, zijn twee strepen aangebracht, waartusschen zich een bolvormige verwijding bevindt. Het vat is zoover met kwik gevuld, dat dit bij gewone temperatuur beneden de onderste streep staat. De strepen zelf zijn zoo gekozen, dat de benedenste met een temperatuur van ongeveer 15° C en de bovenste met een van ongeveer 80° C overeenkomt. Bij gebruik wordt de calorifeer verwarmd, totdat het kwik boven de bovenste streep is gestegen. Daarna laat men hem langzaam afkoelen en op het oogenblik, waarop het dalende kwik de bovenste streep passeert dompelt men hem snel in de calorimetervloeistof. Zoodra het kwik de benedenste streep passeert haalt men den calorifeer, zoo vlug mogelijk, weer uit den calorimeter. Uit de waargenomen temperatuurstijging kan men de hoeveelheid warmte berekenen, die door den calorifeer wordt afgegeven, wanneer het kwik van de bovenste tot de benedenste streep daalt. De benedenste streep moet altijd overeenkomen met een temperatuur een paar graden hooger dan die van de calorimetervloeistof.

Wij hebben nu zelf een calorifeer gemaakt (fig. 17). Het

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. [3] *14*, 92 (1845).

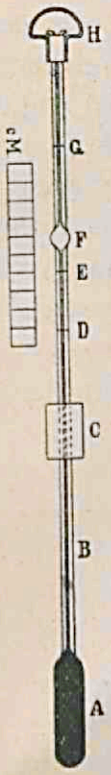


Fig. 17.

cylindrische vat A heeft een inhoud van ± 12 ccm. Nadat de vereischte hoeveelheid kwik er in was gebracht, werd de calorifeer geëvacueerd en dichtgesmolten. Op de kapillair zijn drie, in plaats van twee strepen aangebracht. De bovenste streep G komt overeen met een temperatuur van ongeveer 80° C, de benedenste strepen E en D resp. met een temperatuur van 20°.5 en 15°.5 C. Om de kapillair is een kurk C bevestigd. Hiermee rustte de calorifeer, nadat hij in de calorimetervloeistof was gebracht, op het houten deksel van den calorimeter. Op deze manier werd er voor gezorgd, dat de calorifeer altijd even ver in de calorimetervloeistof werd gedompeld. De veroorzaakte temperatuurverhooging bedroeg ± 0°.5 C.

Eerst hebben wij reeksen van proeven gedaan in een kamer gelegen op het oosten. Wegens het jaargetijde, waarin deze proeven gedaan werden, veranderde de temperatuur van deze kamer in den loop van den dag soms 5° C. Deze temperatuurverandering maakte, dat de voor- en naperiode van onze calorische metingen zeer groot waren, waardoor een klein warmteeffect, zooals wij dat moesten meten, niet nauwkeurig waargenomen kon worden. Daarom hebben wij onze heele calorimeterinrichting overgebracht naar een andere kamer, die geen enkelen buitenmuur bezat en tevens nog het voordeel had van een dubbele deur. In deze kamer bleef gedurende een dag de temperatuur vrij wel constant.

3. *IJking van den calorifeer.*

Het eerste wat ons te doen stond, was het ijken van den calorifeer.

Daartoe werd in het calorimetervat 550 gr. gedistilleerd water afgewogen en de proef geheel volgens de beschreven methode uitgevoerd. Terwijl wij de temperaturen van de voorperiode aflazen, werd ondertusschen de calorifeer in een

luchtbad verwarmd. Zoodra de voorperiode constant was en het kwik in den calorifeer de bovenste streep had bereikt, werd met den calorifeer zoo gehandeld, dat juist bij het begin van een minuut het kwik met de bovenste streep gelijk stond. Op dat oogenblik werd hij snel in den calorimeter gebracht.

Eerst hebben wij de hoeveelheid warmte bepaald, die door den calorifeer wordt afgegeven, wanneer het kwik daalt van streep G tot streep E. De bij een van die bepalingen waargenomen temperaturen vindt men in tabel 17.

Op de 6de minuut werd de calorifeer in de calorimetervloeistof gebracht.

Uit nevenstaande waarnemingen vinden wij:

v	$= -$	$0°.0007$		
t	$=$	$0°.2243$	ongecorr.	$0°.2263$ gecorr.
v'	$= +$	$0°.0020$		
t'	$=$	$0°.7323$	ongecorr.	$0°.7343$ gecorr.
Θ_o	$=$	$0°.2264$	"	$0°.2284$ "
Θ_n	$=$	$0°.7384$	"	$0°.7404$ "
Θ_1	$=$	$0°.7390$	"	$0°.7410$ "

$n = 2$

Voeren wij deze waarden in de vergelijking op bladzijde 68 in, dan vinden wij voor de aan te brengen correctie:

$$C = 2 \times -0.0007 + \frac{0.0020 + 0.0007}{0.7343 - 0.2263}\left(0.7410 + \frac{0.2284 + 0.7404}{2} - \right.$$

$$\left. - 2 \times 0.2263\right) = + 0°.0027.$$

De graadwaarde bij de temperatuur, waarbij deze proef gedaan werd, is $1°.003$, zoodat de temperatuurstijging, door den calorifeer teweeg gebracht,

$$1.003\ (0.7404 - 0.2284 + 0.0027) = 0°.5162$$

bedraagt.

De waterwaarde van den calorimeter bedroeg 26.40, van den thermometer 4.32 en van den roerder 0.57.

TABEL 17.

Tijd	Afgelezen temperatuur	Verschil in 0°.0001
0	0°.2222	
	26	
1	30	+ 8
	36	
2	38	+ 8
	40	
3	44	+ 6
	46	
4	50	+ 6
	54	
5	58	+ 8
	60	
6	64	+ 6
	—	
	—	
	0°.7280	
7	0°.7390	
	0°.7404	
	00	
	0°.7396	
8	84	
	74	
9	62	— 22
	52	
10	40	— 22
	28	
11	20	— 20
	08	
12	0°.7300	— 20
	0°.7292	
13	80	— 20
	72	
14	62	— 18

De totale waterwaarde is dus:

$$550.0 + 26.40 + 4.32 + 0.57 = 581.3.$$

De hoeveelheid warmte, die door den calorifeer wordt afgegeven, wanneer het kwik van streep G tot streep E daalt, is gelijk:

$$581.3 \times 0.5162 = 300.0 \text{ gram-calorieën.}$$

Twee andere bepalingen, op dezelfde wijze uitgevoerd en berekend, gaven resp. 299.1 en 300.4 gram-calorieën.

Het gemiddelde uit deze drie bepalingen is:

299.8 gram-calorieën.

Voor de hoeveelheid warmte, die door den calorifeer wordt afgegeven, wanneer het kwik daalt van streep G tot streep D, werd op geheel dezelfde wijze gevonden:

320.3 gram-calorieën.

4. *Bepalingen aan het As_2S_3-sol.*

Volgens de gewone methode hebben wij een zoo sterk mogelijk As_2S_3-sol gemaakt. Daartoe losten wij 22.5 gr. As_2O_3 op in 1200 ccm gedist. water en lieten deze oplossing uit de flesch van MARIOTTE bij 50 ccm gedist. water druppelen, terwijl er een krachtigen H_2S-stroom werd doorgevoerd.

Van dit sol bepaalden wij met $AlK(SO_4)_2$ de uitvlokkingswarmte.

Twee analyses van dit sol gaven ieder 2.11 % As_2S_3, terwijl de grenswaarde voor $AlK(SO_4)_2$ 0.32 m mol per L. bleek te zijn.

Wij hebben dus 2.058 gr. $AlK(SO_4)_2$ opgelost tot 250 ccm.

Volgens de beschreven methode werd van dit sol de soortelijke warmte (x) bepaald. De calorifeer bracht in 550 gr. sol, wanneer het kwik van streep G tot streep D daalde, een temperatuurstijging van 0°.5638 teweeg.

TABEL 18.

Tijd	Afgelezen temperatuur	Verschil in 0°.0001
0	0°.5926	
	26	
1	28	+ 2
	28	
2	32	+ 4
	32	
3	36	+ 4
	38	
4	38	+ 2
	40	
5	40	+ 2
	42	
6	44	+ 4
	44	
7!!	46	+ 2
	54	
	56	
	58	
8	58	+ 12
	60	
9	62	+ 4
	62	
10	64	+ 2
	64	
11	66	+ 2
	68	
12	70	+ 4
	74	
13	74	+ 4
	76	
14	78	+ 4
	78	
15	80	+ 2

De waterwaarde van calorimeter, thermometer en roerder is 31.29, derhalve vinden wij:

$$(550.0\,x + 31.29) \times 0.5638 = 320.3$$

$$x = \frac{320.3 - 31.29 \times 0.5638}{550.0 \times 0.5638} = 0.976.$$

De soortelijke warmte van het As_2S_3-sol is dus 0.976.

Nadat met deze hoeveelheid sol de soortelijke warmte was bepaald, werd er een kolfje met 20 ccm van de $AlK(SO_4)_2$-oplossing in gebracht en zooals op bladzijde 67 beschreven is, de temperatuurverandering gemeten, die bij de uitvlokking van het sol veroorzaakt werd.

Daarbij namen wij de temperaturen waar, die in tabel 18 zijn weergegeven.

Op de 7de minuut werd het kolfje stuk gestooten, welke handeling in deze en de volgende tabellen is aangeduid door !!.

Uit de waargenomen temperaturen blijkt, dat bij de uitvlokking van het sol een temperatuurstijging van *0°.0009* in de calorimetervloeistof heeft plaats gehad.

Deze temperatuurverandering zou veroorzaakt kunnen zijn door de verdunning van de electrolytoplossing.

Dat de 20 ccm $AlK(SO_4)_2$-oplossing echter geen verdunningswarmte bij de uitvlokking veroorzaakt, bleek ons uit de volgende proeven.

In plaats van 550 gr. sol werd in het calorimetervat afgewogen 550.0 — 11.6 = 538.4 gr. gedist. water en op dezelfde wijze, als bij het sol beschreven is, gehandeld.

Tabel 19 geeft de waargenomen temperaturen weer.

Een tweede proef leverde hetzelfde resultaat op.

De voor de uitvlokking gebruikte hoeveelheid $AlK(SO_4)_2$-oplossing veroorzaakte dus geen verdunningswarmte en de waargenomen temperatuurverandering is aan de uitvlokking toe te schrijven.

Met een andere gelijke hoeveelheid van dit sol werden dezelfde bepalingen gedaan.

TABEL 19.

Tijd	Afgelezen temperatuur	Verschil in 0°.0001
0	0°.3642	
	42	
1	42	0
	44	
2	44	+ 2
	44	
3	46	+ 2
	46	
4	46	0
	48	
5	48	+ 2
	50	
6	50	+ 2
	52	
7!!	54	+ 4
	56	
8	56	+ 2
	58	
9	58	+ 2
	58	
10	60	+ 2
	60	
11	60	0
	62	
12	62	+ 2
	64	
13	64	+ 2
	66	
14	66	+ 2

Eerst bepaalden wij dus weer de soortelijke warmte van het sol. Op geheël dezelfde wijze vonden wij daarvoor 0.977. Vervolgens bepaalden wij de temperatuurverandering door de uitvlokking teweeggebracht. Deze bleek te zijn + *0°.0007*.

Om nu de uitvlokkingswarmte te vinden, moet de gevonden temperatuurstijging vermenigvuldigd worden met de totale waterwaarde van calorimeter en inhoud.

De specifieke warmte van het sol is 0.977, die van de electrolytoplossing na de uitvlokking mogen wij gelijk stellen aan $\frac{558.26}{558.42} = 1.000$, daar 558.42 gr. oplossing 0.164 gr. $AlK(SO_4)_2$ bevat. De spec. warmte van het uitgevlokte sol zal dus gelijk gesteld mogen worden aan 0.977 en zijn gewicht aan dat van het sol vermeerderd met het gewicht van de electrolytoplossing.

Bij de eerste bepaling is de waterwaarde van bekerglas, roerder, thermometer en kolfje 31.63 en de totale waterwaarde:

$$(550.0 + 20.02) \times 0.977 + 31.63 = 588.54.$$

De uitvlokkingswarmte is derhalve:

$$588.54 \times 0.0009 = \mathit{0.53} \text{ gram-calorieën.}$$

Bij de tweede bepaling is de totale waterwaarde

$$556.92 + 30.62 = 587.54$$

en de uitvlokkingswarmte:

$$587.54 \times 0.0007 = \mathit{0.41} \text{ gram-calorieën.}$$

Daar bij dit sol een zoo gering warmte-effect werd waargenomen, hebben wij dezelfde proef herhaald met een meer geconcentreerd sol, dat bereid werd volgens de methode van SCHULZE (verg. blz. 4).

Twee analyses van laatst genoemd sol gaven ieder 4.69 %

As_2S_3, terwijl de grenswaardebepaling voor $AlK(SO_4)_2$ 0.388 m mol per L. opleverde.

Voor de soortelijke warmte van dit sol werd volgens de eerste bepaling gevonden 0.952 en volgens de tweede bepaling 0.958, dus gemiddeld *0.955.*

Met dezelfde $AlK(SO_4)_2$-oplossing, die wij bij de eerste proef gebruikten, bepaalden wij na de soortelijke warmte de uitvlokkingswarmte.

Bij de eerste bepaling lazen wij de volgende temperaturen af:

TABEL 20.

Tijd	Afgelezen temperatuur	Verschil in 0°.0001
0	0°.1644	
	44	
1	44	0
	44	
2	44	0
	42	
3	42	— 2
	42	
4	42	0
	42	
5 ! !	42	0
	44	
6	46	+ 4
	46	
7	46	0
	46	
8	46	0
	44	
9	44	— 2
	44	
10	44	0
	42	
11	42	— 2

Uit bovenstaande temperaturen volgt, dat de temperatuur van de calorimetervloeistof bij de uitvlokking van het sol 0°.0005 is gestegen.

De waterwaarde van calorimeter, thermometer, roerder en kolfje is bij deze bepaling 30.69 en de totale waterwaarde:

$$570.02 \times 0.955 + 30.69 = 575.06.$$

De uitvlokkingswarmte is dus:

$$575.06 \times 0.0005 = \mathit{0.29} \text{ gram-calorieën.}$$

Bij de tweede bepaling werd uit de waargenomen temperaturen een temperatuurstijging van 0°.0006 afgeleid. De totale waterwaarde is bij deze bepaling

$$544.37 + 31.77 = 576.14$$

en derhalve de uitvlokkingswarmte:

$$576.14 \times 0.0006 = \mathit{0.34} \text{ gram-calorieën.}$$

Bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol met $AlK(SO_4)_2$, van welke electrolyt een kleine hoeveelheid voor die uitvlokking noodig is, wordt een zeer gering warmte-effect waargenomen.

Wij hebben nu ook het warmte-effect nagegaan, dat optreedt, wanneer een As_2S_3-sol wordt uitgevlokt met KCl, voor welke uitvlokking een tamelijk groote hoeveelheid zout noodig is.

Eenzelfde sol werd gemaakt als bij de eerste proef met $AlK(SO_4)_2$. Twee analyses van dit sol gaven resp. 2.131 % en 2.126 % As_2S_3. De grenswaarde voor KCl werd bepaald op 55 m mol per L.

Voor onze bepalingen hadden wij dus noodig 250 ccm KCl-oplossing, waarin was opgelost 45.894 gr. KCl.

De soortelijke warmte-bepaling van het sol werd hier achterwege gelaten; wij gingen dadelijk over tot de bepaling der uitvlokkingswarmte volgens de beschreven methode.

De temperaturen, weergegeven in tabel 21, namen wij daarbij waar.

TABEL 21.

Tijd	Afgelezen temperatuur	Verschil in 0°.0001
0	0°.2618	
	18	
1	18	0
	18	
2	18	0
	18	
3	18	0
	18	
4	18	0
	18	
5 !!	18	0
	—	
	0°.2218	
	0°.2184	
6	0°.2180	— 438
	80	
7	82	+ 2
	82	
8	84	+ 2
	86	
9	88	+ 4
	90	
10	92	+ 4
	96	
11	98	+ 6
	0°.2200	
12	02	+ 4
	02	
13	04	+ 2
	04	
14	06	+ 2

Uit de afgelezen temperaturen berekent men een temperatuurdaling van 0°.0440.

Voor de soortelijke warmte van het sol mogen wij nemen 0.977, de waarde, die wij gevonden hebben voor de spec. warmte van een sol van 2.11 % As_2S_3. De spec. warmte van de electrolytoplossing na de uitvlokking mogen wij gelijk stellen aan $\frac{556.78}{560.45} = 0.993$, daar 560.45 gr. oplossing 3.671 gr. KCl bevat. Voor de soortelijke warmte van het uitgevlokte sol zullen wij zonder noemenswaardige fout te maken mogen nemen 0.970.

De waterwaarde van bekerglas, roerder, thermometer en kolfje is 31.84 en de totale waterwaarde:

$$(550.0 + 22.15) \times 0.970 + 31.84 = 586.82.$$

Het bij de uitvlokking veroorzaakte calorisch effect is derhalve:

$$586.82 \times - 0.0440 = - 25.82 \text{ gram-calorieën.}$$

Een tweede bepaling met ditzelfde sol gaf een temperatuurdaling van 0°.0445. De totale waterwaarde in dit geval was

$$572.15 \times 0.970 + 31.77 = 586.75$$

en het calorisch effect:

$$586.75 \times - 0.0445 = - 26.11 \text{ gram-calorieën.}$$

In hoeverre is dit waargenomen warmte-effect nu toe te schrijven aan de verdunningswarmte van de gebruikte electrolytoplossing?

Om deze vraag te beantwoorden werd de verdunningswarmte van eenzelfde hoeveelheid KCl-oplossing in 550.0 — 11.66 = 538.34 gr. gedist. water bepaald.

De bij die bepaling waargenomen temperatuurdaling was 0°.0437.

Voor de waterwaarde van de eind-electrolytoplossing mogen

wij nemen die van het daarin aanwezige water. Dit maakt dat de totale waterwaarde is:

$$556.81 + 36.01 = 592.82.$$

De verdunningswarmte, door de electrolytoplossing bij de uitvlokking veroorzaakt, is:

$$592.82 \times - 0.0437 = - 25.91 \text{ gram-calorieën.}$$

Bij een tweede bepaling werd een temperatuurdaling van 0°.0442 waargenomen. De totale waterwaarde was in dit geval

$$556.83 + 31.84 = 588.67$$

en derhalve de verdunningswarmte:

$$588.67 \times - 0.0442 = - 26.02 \text{ gram-calorieën.}$$

Het gemiddelde calorisch effect bij de uitvlokking veroorzaakt is dus gelijk aan de gemiddelde verdunningswarmte van de electrolytoplossing bij de uitvlokking en een uitvlokkingswarmte zelf is bij deze bepaling niet te constateeren.

Evenals bij de uitvlokking met $AlK(SO_4)_2$ hebben wij ook voor deze electrolyt dezelfde proef nog eens herhaald met een meer geconcentreerd sol. Twee analyses van dit sol gaven ieder 4.99 % As_2S_3, terwijl de grenswaarde-bepaling voor KCl 57 m mol opleverde.

Wij konden dus ook bij deze proef dezelfde KCl-oplossing gebruiken, die wij voor de eerste proef gemaakt hadden.

Bij de eerste bepaling werd een temperatuurdaling waargenomen van 0°.0442. De totale waterwaarde bij deze bepaling was 577.04 en dus het calorisch effect:

$$577.04 \times - 0.0442 = - 25.50 \text{ gram-calorieën.}$$

Bij de tweede bepaling was de temperatuurdaling 0°.0435 en de totale waterwaarde 572.80. Derhalve het calorisch effect:

$$572.80 \times - 0.0435 = - 24.92 \text{ gram-calorieën.}$$

Het gemiddelde van deze twee bepalingen geeft dus als calorisch effect — *25.21* gram-calorieën.

De verdunningswarmte van de electrolytoplossing hebben wij bij deze proef niet bepaald, daar de verdunningswarmte van 20 ccm van de KCl-oplossing in 538.34 gr. gedist. water, niet noemenswaardig zal verschillen van die van dezelfde hoeveelheid KCl-oplossing in 550.0 — 27.44 = 522.56 gr. gedist. water, welke verdunningswarmte is bepaald op — *25.9* gram-calorieën.

Bij deze proef vinden wij dus een uitvlokkingswarmte van + *0.7* gram-calorieën.

Resumeerende vinden wij bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol zoowel met $AlK(SO_4)_2$ als met KCl geen noemenswaardige uitvlokkingswarmte.

5. *Bepalingen aan het Fe_2O_3-sol.*

De vraag was nu: Geeft het Fe_2O_3-sol wèl een uitvlokkingswarmte van eenige beteekenis, zooals uit de proeven van DOERINCKEL zou volgen?

Om op deze vraag een antwoord te kunnen geven, hebben wij eenige metingen aan het ijzeroxydesol gedaan.

Op de gewone wijze (verg. blz. 36) hebben wij een ijzeroxydesol gemaakt. Dit bevatte blijkens twee bepalingen 0.048 % Cl, terwijl twee ijzerbepalingen resp. 0.599 % en 0.560 % Fe_2O_3 gaven. Van dit sol hebben wij met Na_2SO_4 de uitvlokkingswarmte bepaald.

De grenswaarde van dit sol voor Na_2SO_4 was 3.4 m mol per L. Voor onze bepalingen hadden wij dus noodig een Na_2SO_4-oplossing met 6.500 gr. Na_2SO_4 op 250 ccm.

De bepalingen werden op dezelfde wijze uitgevoerd, als bij het As_2S_3-sol is beschreven.

Bij een van de bepalingen berekenden wij uit de waargenomen temperaturen een temperatuurstijging van 0°.0057.

Voor de waterwaarde van het uitgevlokte sol hebben wij, evenals DOERINCKEL, die van het daarin aanwezige water genomen.

De totale waterwaarde van calorimeter en inhoud is bij deze bepaling:

$$546.50 + 19.86 + 31.60 = 597.96$$

en derhalve het calorisch effect:

$$597.96 \times 0.0057 = 3.40 \text{ gram-calorieën.}$$

Een tweede bepaling gaf een temperatuurstijging van 0°.0061 bij een totale waterwaarde van 597.97. Dus een calorisch effect van:

$$597.97 \times 0.0061 = 3.65 \text{ gram-calorieën.}$$

Een derde bepaling gaf een temperatuurstijging van 0°.0057 bij een totale waterwaarde van 597.87. Het calorisch effect bij deze bepaling is dus:

$$597.87 \times 0.0057 = 3.40 \text{ gram-calorieën.}$$

Het gemiddelde warmte-effect, dat wij bij de uitvlokking van dit ijzeroxydesol met de gebruikte Na_2SO_4-oplossing hebben waargenomen, is *3.48* gram-calorieën.

Nu moest nog nagegaan worden de verdunningswarmte die de gebruikte Na_2SO_4-oplossing bij de uitvlokking veroorzaakt.

Daartoe bepaalden wij de verdunningswarmte van 20 ccm van de Na_2SO_4-oplossing in 546.5 gr. gedist. water.

Bij twee van die bepalingen werd een temperatuurdaling van 0°.0010 waargenomen. De totale waterwaarde bij die bepalingen is 598.0 en derhalve de verdunningswarmte — *0.6* gram-calorieën.

Wij vinden dus voor de uitvlokkingswarmte van het ijzeroxydesol:

$$+ \textit{4.1} \text{ gram-calorieën.}$$

Bij iedere bepaling van de uitvlokkingswarmte zagen wij na het stuk stooten van het kolfje met de electrolytoplossing,

dat de temperatuur van de calorimetervloeistof eerst heel weinig daalde om daarna te gaan stijgen. In het eerste oogenblik na het stuk stooten van het kolfje had dus klaarblijkelijk de negatieve verdunningswarmte van de electrolytoplossing de overhand.

Nog van een ander ijzeroxydesol hebben wij met Na_2SO_4 de uitvlokkingswarmte bepaald. Dit sol bevatte blijkens twee Cl-bepalingen 0.283 % Cl, terwijl twee ijzerbepalingen resp. 0.609 % en 0.607 % Fe_2O_3 gaven. De grenswaarde van dit sol voor Na_2SO_4 was 7.8 m mol per L. Voor de uitvlokking gebruikten wij een oplossing met 10.002 gr. Na_2SO_4 op 250 ccm. Van deze oplossing werd niet 20 maar 25 ccm in de kolfjes afgepipetteerd.

Een eerste bepaling gaf een temperatuurstijging van 0°.0047 bij een totale waterwaarde van 603.16. Dus een calorisch effect van:

$$603.16 \times 0.0047 = 2.83 \text{ gram-calorieën.}$$

Bij een tweede bepaling werd een temperatuurstijging van 0°.0052 berekend bij een totale waterwaarde van 603.34.

Dit geeft een calorisch effect van:

$$603.34 \times 0.0052 = 3.14 \text{ gram-calorieën.}$$

Bij de bepaling van de verdunningswarmte van 25 ccm van de Na_2SO_4-oplossing in 545.0 gr. gedist. water werd bij twee bepalingen een temperatuurdaling van 0°.0044 resp. 0°.0050 waargenomen. De totale waterwaarden bij die twee bepalingen waren resp. 600.95 en 601.12; de overeenkomstige calorische effecten dus — 2.64 en — 3.00 gram-calorieën.

Het gemiddelde warmte-effect, dat wij bij de uitvlokking hebben waargenomen, is + *2.98* gram-calorieën, terwijl de gemiddelde verdunningswarmte, die de gebruikte electrolytoplossing bij de uitvlokking veroorzaakt, — *2.82* gram-calorieën is.

Derhalve vinden wij voor de uitvlokkingswarmte:

$$+ 5.8 \text{ gram-calorieën.}$$

Inderdaad geeft dus het Fe_2O_3-sol een goed meetbare uitvlokkingswarmte en zooals ook uit onze proeven blijkt is zij grooter, naarmate het Cl-gehalte van het sol en in verband daarmede de grenswaarde grooter is.

Wij vinden dus bij het As_2S_3-sol geen noemenswaardige uitvlokkingswarmte, terwijl wij bij het Fe_2O_3-sol wel degelijk een uitvlokkingswarmte kunnen constateeren. In verband met het feit, dat het As_2S_3-sol een zuiver suspensoid is, terwijl het Fe_2O_3-sol een uitgesproken emulsoid karakter vertoont, is dit zeer goed te begrijpen (verg. blz. 97).

Dat DOERINCKEL, evenals WIEDEMANN en LÜDEKING, ook bij de uitvlokking van een kiezelzuursol een warmte-ontwikkeling waarnam, is niet te verwonderen, daar ook het SiO_2-sol een emulsoid karakter bezit.

Het ligt voor de hand met de warmte-ontwikkeling, die bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol en een Fe_2O_3-sol optreedt, te vergelijken de volumeverandering, die bij ditzelfde proces plaats vindt. Deze volumeverandering is voor genoemde solen door LINDER en PICTON [1]) nagegaan. Bij het As_2S_3-sol gebruikten zij als uitvlokkingselectrolyt calciumchloride. Wordt een oplossing van dit zout met water verdund, dan heeft er contractie plaats. Zij bepaalden eerst de contractie voor de hoeveelheid $CaCl_2$, die zij bij de uitvlokking van het sol gebruikten. Voor deze hoeveelheid vonden zij bij verdunning met water een volumeverandering van 0.0177 resp. 0.0174 c.c. Namen zij in plaats van water een zelfde hoeveelheid As_2S_3-sol (1.25 proc.), dan was na uitvlokking de volumeverandering 0.0175 c.c. In beide gevallen is de volumeverandering dus even groot en de uitvlokking van het As_2S_3-sol veroorzaakt op zich zelf geen volumeverandering.

Later [2]) hebben LINDER en PICTON deze proeven nog eens overgedaan met een geheel ander toestel. Daarbij vonden zij,

[1]) Journ. Chem. Soc. *67*, 71 (1895).
[2]) Journ. Chem. Soc. *87*, 1907 (1905).

wanneer zij namen 150 c.c. sol, waarin 1.065 gr. As_2S_3 en 10 c.c. electrolytoplossing, de volgende waarden:

gebruikte electrolyt-oplossing	volumeverandering sol (a)	water (b)	contractie (a—b)
n/2 $(NH_4)_2SO_4$	— 0.0098 c.c.	— 0.0089 c.c.	0.0009 c.c.
n/2 $KAl(SO_4)_2$	— 0.0178 „	— 0.0174 „	0.0004 „

Deze resultaten stemmen dus volkomen overeen met de voorgaande; er heeft geen merkbare volumeverandering bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol door electrolyten plaats.

Met ditzelfde toestel hebben zij de volumeverandering bij de uitvlokking van een ijzeroxydesol nagegaan.

Volgende tabel geeft de resultaten weer:

150 c.c. sol, waarin $Fe(OH)_3$:	gebruikte electrolyt-oplossing 10 c.c.	volumeverandering sol (a)	water (b)	verschil (a—b)
1.36 gr.	3 n NaCl	— 0.0790 c.c.	— 0.0836 c.c.	+ 0.0046 c.c.
1.36 „	n/2 $(NH_4)_2SO_4$	+ 0.0088 „	— 0.0089 „	+ 0.0177 „
2.04 „	„	+ 0.0152 „	— 0.0089 „	+ 0.0241 „

Bij de uitvlokking van een ijzeroxydesol heeft er dus wel een volumevermeerdering plaats.

Het As_2S_3-sol vertoont bij de uitvlokking t.o.v. de volumeverandering een ander gedrag dan het Fe_2O_3-sol, evenals het dit deed t.o.v. de warmte-ontwikkeling bij de uitvlokking. En dit is ook te verwachten, als men weder in aanmerking neemt, dat het As_2S_3-sol een zuiver lyophoob sol is, terwijl het Fe_2O_3-sol lyophile eigenschappen bezit. In verband met dit laatste, is de volumevermeerdering, die bij de uitvlokking van een Fe_2O_3-sol wordt waargenomen, hoogst waarschijnlijk toe te schrijven aan de verandering in den zwellingstoestand, die bij de uitvlokking plaats heeft.

6. *Adsorptiewarmte.*

Bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol hebben wij geen noemenswaardig warmte-effect waargenomen, ofschoon toch de adsorptie, die bij de uitvlokking plaats heeft, een warmte-effect deed verwachten. Daarom interesseerde het ons te weten, van welke orde het warmte-effect zou zijn, dat bij een adsorptieproces optreedt.

Ten einde de orde van dat warmte-effect te bepalen, hebben wij eenige metingen gedaan van de warmte-ontwikkeling, die plaats heeft, wanneer krystalviolet aan kool wordt geadsorbeerd.

Wij hebben daartoe een groote hoeveelheid van een krystalvioletoplossing gemaakt en deze oplossing in het donker bewaard. Voor deze oplossing gebruikten wij een praeparaat van KAHLBAUM Methylviolet (Krystalviolet).

De kool, die wij gebruikten, was E. MERCK's met zuur gezuiverde bloedkool. Van deze kool werd 5 gr. in een dunwandig kolfje afgewogen.

Om nu te voorkomen, dat wij bij onze proeven naast de adsorptiewarmte van het krystalviolet aan de kool een „bevochtigingswarmte" van de kool zouden waarnemen, hebben wij in het dunwandige kolfje behalve de kool een zekere hoeveelheid gedist. water, ongeveer 20 gr., gebracht en daarna het kolfje van boven toegesmolten. Deze toegesmolten kolfjes hebben wij eenigen tijd laten staan, opdat het water al de kool goed zou kunnen bevochtigen.

Om zeker te zijn, dat de aldus gepraepareerde kool geen bevochtigingswarmte meer gaf, hebben wij een paar proeven gedaan.

Daartoe werd in het calorimetervat 550.0 gr. gedist. water afgewogen, het kolfje met de bevochtigde kool er in gebracht en de calorimeter voor de proef gereed gemaakt.

Geen enkele maal konden wij na het stuk stooten van het kolfje de geringste temperatuurstijging van de calorimetervloeistof waarnemen.

Wij zouden bij elke proef, die wij deden, graag willen kennen de hoeveelheid krystalviolet, die aan de kool geadsorbeerd was.

Deze hoeveelheid is te berekenen, wanneer wij de concentratie van de kleurstofoplossing voor en na de adsorptie kennen. Genoemde concentraties kunnen op titrimetrische wijze volgens PELET en GARUTI [1]) bepaald worden. Deze titreermethode berust op de eigenschap, dat talrijke zure kleurstoffen weinig oplosbare of onoplosbare neerslagen met basische kleurstoffen vormen.

Aan een bepaalde hoeveelheid krystalvioletoplossing (een basische kleurstof) laat men uit een buret een natriumpikraatoplossing (een zure kleurstof) toevloeien. Er ontstaat dan een onoplosbare lak. Van tijd tot tijd brengt men met een roerstaaf een druppel van de getitreerde oplossing op een reep filtreerpapier (no. 598 dik, SCHLEICHER en SCHÜLL). De druppel vloeit uit en men beschouwt den uitgevloeiden rand van den druppel. Is deze paars, dan is het krystalviolet nog in overmaat aanwezig, is hij geel, dan duidt dit op een overmaat Na-pikraat. Zijn beide oplossingen in aequivalente hoeveelheden aanwezig, dan vertoont de uitgevloeide druppel geen gekleurden rand. Met eenige oefening is dit laatste punt vrij scherp te bepalen.

Wij hebben nu eerst een NaOH-oplossing gemaakt en hiervan, met een barnsteenzuuroplossing van bekende sterkte, de normaliteit bepaald. Met deze NaOH-oplossing hebben wij de pikrinezuuroplossing gesteld, met phenolphtaleïne als indikator. Vervolgens hebben wij met een vulpipet 250 ccm van de pikrinezuuroplossing in een maatkolf van 500 ccm gebracht en daaraan uit een buret een aequivalente hoeveelheid van de NaOH-oplossing laten toevloeien. Deze natriumpikraatoplossing hebben wij met gedist. water aangevuld tot 500 ccm. Het pikrinezuur bleek precies geneutraliseerd. Met deze na-

---

[1]) Bull. de la Soc. vaudoise des Sc. nat. *43*, 1 (1907); verg.: PELET-JOLIVET, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, blz. 49.

triumpikraatoplossing hebben wij de standaard-krystalvioletoplossing getitreerd.

Het bleek bij de „Tupfmethode", dat bij toevoeging van 9.2 ccm Na-pikraat aan 10 ccm krystalviolet de uitgevloeide rand van den druppel nog paars was; eveneens bij 9.4 ccm, maar bij 9.6 ccm was hij geel. Een nieuwe titratie gaf, dat bij toevoeging van 9.3 ccm Na-pikraat de uitgevloeide rand van den druppel, zooals te verwachten was, nog een paarse kleur vertoonde, bij 9.5 ccm was hij kleurloos en bij 9.7 ccm natuurlijk geel. 10 ccm van de krystalvioletoplossing kwamen dus overeen met 9.5 ccm van de Na-pikraatoplossing.

De normaliteit van de Na-pikraatoplossing was 0.00497 en dus die van de krystalvioletoplossing 0.00472.

De proef werd nu zoo ingericht, dat in het bekerglas 555.0 gr. kleurstofoplossing werd afgewogen. Daarin werd het kolfje met de bevochtigde kool gebracht en verder geheel gehandeld, zooals bij de bepaling van de uitvlokkingswarmte van het As_2S_3-sol is beschreven.

Bij een van de proeven werd uit de waargenomen temperaturen een temperatuurstijging van 0°.0274 berekend.

Voor de waterwaarde van de kleurstofoplossing, na afloop der proef, werd die van de totaal aanwezige hoeveelheid water genomen. Deze was 572.89, terwijl de waterwaarde van bekerglas, thermometer, roerder, staaf, kolfje en kool (spec. warmte 0.16) op 32.12 werd berekend. De totale waterwaarde was dus 605.01 en het warmte-effect door de adsorptie van het krystalviolet aan de kool veroorzaakt was bij deze proef:

$$605.01 \times 0.0274 = \mathit{16.58} \text{ gram-calorieën.}$$

Nadat de proef was afgeloopen, bleek, dat niet al het krystalviolet aan de kool was geadsorbeerd. Daarom werd de gekleurde oplossing van de kool afgefiltreerd, ten einde de nog aanwezige hoeveelheid kleurstof te bepalen. Daar het filter water aan de oplossing onttrekt en daardoor de gefiltreerde oplossing sterker maakt, dan zij werkelijk is, werd

het eerste filtraat weggegooid. In het volgende filtraat werd de nog aanwezige hoeveelheid kleurstof op titrimetrische wijze bepaald. Deze hoeveelheid werd berekend op 0.399 milligrammoleculen. Bij het begin van de proef was er in de oplossing aanwezig 2.61 milligrammoleculen krystalviolet; er was dus geadsorbeerd *2.21* milligrammoleculen krystalviolet.

Een tweede zelfde proef gaf een temperatuurstijging van 0°.0280 bij een totale waterwaarde van 605.15. Het warmte-effect is dus *16.94* gram-calorieën. Ook bij deze proef was niet al het krystalviolet geadsorbeerd. De niet geadsorbeerde hoeveelheid werd berekend op 0.597 milligrammoleculen; er was dus geadsorbeerd *2.01* milligrammoleculen krystalviolet.

Vervolgens hebben wij in het bekerglas afgewogen 330.0 gr. krystalvioletoplossing en deze oplossing met gedist. water aangevuld tot 550.0 gr.

Met deze minder geconcentreerde kleurstofoplossing hebben wij dezelfde proef herhaald.

Bij een van de bepalingen werd uit de waargenomen temperaturen een temperatuurstijging van 0°.0267 berekend. De totale waterwaarde was 604.11 en derhalve het warmte-effect door de adsorptie veroorzaakt *16.13* gram-calorieën. Na afloop der proef bleek, dat al het krystalviolet geadsorbeerd was en deze hoeveelheid werd bepaald op *1.54* milligrammoleculen.

Een tweede zelfde proef gaf een temperatuurstijging van 0°.0265 bij een totale waterwaarde van 601.62. Het warmte-effect is dus *15.94* gram-calorieën. Ook bij deze proef bleek al het krystalviolet geadsorbeerd te zijn.

Brengen wij nu al onze uitkomsten in één tabel te samen, dan komt deze er aldus uit te zien:

TABEL 22.

proef	kool in gr.	cal. effect	geadsorbeerde krystalviolet in milligrammol.	opmerking
1	5.0	16.58	2.21	niet ontkleurd
2	5.0	16.94	2.01	niet ontkleurd
3	5.0	16.13	1.54	ontkleurd
4	5.0	15.94	1.54	ontkleurd

De grootste adsorptie schijnt dus dadelijk plaats te hebben en een vrij aanzienlijk warmte-effect te veroorzaken. Daarna gaat de adsorptie, als er nog kleurstof aanwezig is, nog iets verder zonder noemenswaardige warmte-ontwikkeling.

HOOFDSTUK VIII.

BESCHOUWING OVER DE WARMTE-ONTWIKKELING BIJ DE UITVLOKKING VAN EEN SOL.

Hoe moeten wij ons nu de warmte-ontwikkeling, die bij de uitvlokking van een sol plaats heeft, ontstaan denken?

Op blz. 64 hebben wij uiteengezet, dat er drie oorzaken zijn, die tot een warmte-ontwikkeling aanleiding kunnen geven.

Als eerste oorzaak noemden wij de adsorptie van de tegengesteld geladen ionen door de kolloide deeltjes.

Volgens onderzoekingen van WHITNEY en OBER [1]) adsorbeert 1 gr. As_2S_3 bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol door kaliumchloride ongeveer 0.082 milligrammoleculen K. Bij onze proeven ter bepaling van de uitvlokkingswarmte van een As^2S_3-sol werd 11.6 gr. As_2S_3 neergeslagen en deze hoeveelheid zal dus 0.951 milligrammoleculen K adsorbeeren.

Bovendien blijkt uit onze proeven over de adsorptiewarmte, dat bij de adsorptie van 1.55 milligrammoleculen krystalviolet een warmte-ontwikkeling van + 16 gram-calorieën plaats heeft. Nemen wij nu eens aan, dat bij de adsorptie van een gram-ion K aan As_2S_3 evenveel warmte ontwikkeld wordt als bij de adsorptie van een grammolecuul krystalviolet aan kool, dan zouden wij bij onze proeven een warmte-ontwikkeling van ongeveer 9.8 gram-calorieën hebben kunnen verwachten.

Als tweede oorzaak noemden wij de oppervlakte-energie,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. *39*, 630 (1901); Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 842 (1901).

die vrij komt ten gevolge van de oppervlaktevernietiging, waarmee de uitvlokking gepaard gaat.

Volgende globale berekening laat zien van welke orde de warmte-ontwikkeling zou zijn, wanneer het oppervlak der deeltjes practisch totaal vernietigd werd, doordat alle deeltjes zich tot een enkel deeltje vereenigden.

Nemen wij eens aan, dat een kolloide deeltje den vorm heeft van een kubusje met een ribbe van 10 $\mu\mu$. Dan is het oppervlak van één deeltje $6 \times 10^2\ \mu\mu^2$ d.i. 6×10^{-12} cm^2 en zijn inhoud $10^3\ \mu\mu^3$ d.i. 10^{-18} cm^3. Het specifiek gewicht van kolloide As_2S_3 [1]) is 3.20, dus 3.20 gr.As_2S_3 bevatten 10^{18} deeltjes. De hoeveelheid As_2S_3-sol, die wij bij de proeven ter bepaling van de uitvlokkingswarmte gebruikten, bevatte 11.6 gr. As_2S_3 en deze hoeveelheid komt dus overeen met ongeveer 3.5×10^{18} deeltjes. Het totale oppervlak van deze deeltjes is dus:

$$3.5 \times 10^{18} \times 6 \times 10^{-12} = 2 \times 10^7 \text{ cm}^2.$$

Door OSTWALD [2]) en HULETT [3]) is de grensvlakspanning vast-vloeibaar berekend. Zoo vindt HULETT voor de grensvlakspanning van $CaSO_4$ 1100 dyne/cm en van $BaSO_4$ 4000 dyne/cm. Veronderstellen wij, dat de grensvlakspanning voor As_2S_3 van de orde 10^3 dyne/cm is, dan komt er bij de vernietiging van bovengenoemd oppervlak een oppervlakte-energie van

$$10^3 \times 2 \times 10^7 = 2 \times 10^{10} \text{ erg}$$

vrij.

Nu is 1 calorie 427×10^2 gr. cm of $427 \times 10^2 \times 981 = 4 \times 10^7$ erg.

Wanneer dus bij onze proeven het oppervlak van alle As_2S_3-deeltjes practisch totaal vernietigd was, dan zou volgens bovenstaande globale berekening daardoor een hoeveelheid warmte

---

[1]) Uitvoerig onderzoek hierover wordt binnenkort gepubliceerd.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. *34*, 503 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. *37*, 385 (1901); verg. ook: FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1909, blz. 144.

van ongeveer 500 calorieën zijn vrij gekomen. Daar volgens onderzoekingen van POWIS de oppervlaktevernietiging bij de uitvlokking betrekkelijk gering is (verg. blz. 24), zullen wij in verband met het bovenstaande kunnen verwachten, dat de oppervlakte-energie, die ten gevolge van die oppervlaktevernietiging vrij komt, weinig tot een warmte-ontwikkeling zal bijdragen.

Als derde oorzaak noemden wij de chemische reactie, die in zekeren zin bij de uitvlokking plaats heeft. Van deze chemische reactie weten wij evenwel niet voldoende af om op de warmte-ontwikkeling, waarmee die reactie gepaard gaat, nader in te gaan.

Op grond van onderzoekingen van THOMSEN [1]) is het alleen zeer waarschijnlijk, dat die reactiewarmte voor het $AlK(SO_4)_2$ en het KCl negatief is, zoodat het positieve warmte-effect, waartoe de beide eerst genoemde oorzaken bij de uitvlokking aanleiding geven, verlaagd wordt.

Wij hebben daarom getracht het As_2S_3-sol uit te vlokken met een zout, dat met H_2S een groote positieve reactiewarmte geeft. Voor dit zout wilden wij nemen het $CuSO_4$, daar volgens THOMSEN de reactiewarmte van $Cu(NO_3)_2$ en H_2S + 16410 cal. bedraagt, welke waarde voor het sulfaat met 3500 cal. verlaagd moet worden.

Alvorens de uitvlokkingswarmte van een As_2S_3-sol met $CuSO_4$ te kunnen bepalen, moesten wij de grenswaarde van een As_2S_3-sol voor dit zout kennen. Bij de bepaling van die grenswaarde voor een sol met 1.09 % As_2S_3 vonden wij daarvoor ongeveer 18 m mol per L., een waarde, die ons in verband met de valentie van het Cu en zijn karakter als zwaar metaal, bevreemdde. Wij zagen evenwel, dat het sol na toevoeging van het $CuSO_4$ zwart werd. Er vormt zich dus CuS en wij vlokken niet met een Cu-ion, maar met een H-ion uit.

Nu geeft FREUNDLICH [2]) voor de grenswaarde van een As_2S_3-

---

1) Thermochem. Unters. III, Leipzig 1883, blz. 460.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. *44*, 129 (1903).

sol met 3.94 gr. As_2S_3 per L. voor $\frac{H_2SO_4}{2}$ op 42.0 m mol per L. Deze waarde komt bij onze bepaling overeen met 21.0 m mol per L., een bedrag, dat niet veel verschilt van de grenswaarde, die wij voor $CuSO_4$ voor een As_2S_3-sol vinden.

Wij komen dus tot de slotsom, dat bij de uitvlokking van een As_2S_3-sol door $AlK(SO_4)_2$ en KCl een klein positief warmte-effect wordt veroorzaakt door de adsorptie van de tegengesteld geladen ionen; dat de oppervlaktevernietiging, die bij de uitvlokking plaats heeft, eveneens tot een klein positief warmte-effect aanleiding geeft en dat zich bovendien bij de uitvlokking nog een chemische reactie afspeelt, die bij de uitvlokking met $AlK(SO_4)_2$ en KCl hoogst waarschijnlijk met een negatieve warmte-ontwikkeling gepaard gaat. Als som van deze drie warmte-effecten openbaart zich een kleine positieve warmte-ontwikkeling.

Er kan in sommige gevallen bij de uitvlokking van een sol evenwel nog een vierde oorzaak zijn, die tot een warmte-ontwikkeling aanleiding geeft, n. l. de verandering in den zwellingstoestand. Deze oorzaak treffen wij bij het Fe_2O_3-sol aan. Inderdaad vertoonen de kolloide ijzeroxydedeeltjes een zwelling en daar een zwelling meestal met een positieve warmte-ontwikkeling gepaard gaat, is het niet te verwonderen, dat wij bij de uitvlokking van een Fe_2O_3-sol een vrij groot positief warmte-effect waarnamen. Deze zelfde oorzaak doet zich ook voor bij een SiO_2-sol. Vandaar dat bij de uitvlokking van een SiO_2-sol men eveneens een vrij groote positieve warmte-ontwikkeling zal waarnemen, zooals dan ook door WIEDEMANN en LÜDEKING en DOERINCKEL is gevonden.

SAMENVATTING.

In het eerste gedeelte van dit proefschrift is het verband nagegaan, dat er bestaat tusschen de grenswaarde van As_2S_3-solen, niet alleen van verschillende concentratie, maar ook van verschillende dispersiteitsgraad voor één-, twee- en driewaardige electrolyten. Bij die onderzoekingen is gebleken, dat voor eenwaardige electrolyten, zoowel bij verdunning van het sol als bij dispersiteitsverkleining, de grenswaarde van het sol toeneemt, maar dat voor driewaardige electrolyten de grenswaarde in die gevallen afneemt. Dat bovendien de grenswaarde voor tweewaardige electrolyten daarbij een tusschenpositie inneemt.

Genoemde resultaten hebben, mede in verband met andere onderzoekingen, geleid tot het opstellen van een beschouwing omtrent het mechanisme van het uitvlokkingsproces. Die beschouwing, waarbij van twee begrippen is gebruik gemaakt, n.l. dat van botsingskans en dat van kleefkans, komt in het kort hierop neer: Bij de bestudeering van den invloed, dien verdunning en dispersiteitsverkleining van een sol op zijn grenswaarde hebben, moeten twee tendenzen uiteen worden gehouden n.l.: de adsorptieverandering, ten gevolge van oppervlaktewijziging en de verkleining der botsingskans, gevolg van geringer aantal deeltjes.

Bij het negatieve As_2S_3-sol is het klaarblijkelijk zoo, dat bij een eenwaardige electrolyt de laatstgenoemde, bij een driewaardige electrolyt de eerstgenoemde tendens overheerscht. Bij een tweewaardige electrolyt bleek nu eens de eene, dan de andere tendens de overhand te hebben. Deze resultaten

zijn in goede overeenstemming met de beschouwing, die omtrent het mechanisme der uitvlokking is opgesteld.

Vervolgens is hetzelfde verband van concentratie en grenswaarde voor een positief Fe_2O_3-sol nagegaan.

Daarbij kwam voor den dag, dat bij dit sol bij alle onderzochte electrolyten de tendens, die uit de verandering der geadsorbeerde hoeveelheid voortspruit, overweegt. In verband met de lyophile eigenschappen van dit sol is ook dat begrijpelijk.

Bij de uitvlokking met NaOH en Na_2HPO_4 bleek, dat deze beide electrolyten een z.g. onregelmatige reeks vertoonden. De verandering van de eerste uitvlokkingszone met de concentratie van het sol is voor genoemde electrolyten nagegaan en in beide gevallen werd de eerste uitvlokkingszone met afnemende concentratie van het sol smaller.

Dat bovenstaande electrolyten een onregelmatige reeks vertoonen, deed de heerschende opvatting omtrent dit verschijnsel in twijfel trekken en maakte de verklaring, zooals die door KRUYT en door POWIS wordt voorgesteld, aannemelijk.

In het tweede gedeelte van dit proefschrift is de uitvlokkingswarmte van twee As_2S_3-solen van verschillende concentratie met twee verschillende electrolyten onderzocht en in alle onderzochte gevallen is een uiterst klein, positief warmteeffect waargenomen. Ook voor een Fe_2O_3-sol is bij uitvlokking door Na_2SO_4 de uitvlokkingswarmte bepaald, in welk geval een goed meetbaar positief warmte-effect werd gevonden. Tevens werd geconstateerd, dat dit warmte-effect zeer afhankelijk is van het Cl-gehalte van het sol, zooals dat ook door DOERINCKEL was waargenomen.

Bovendien is er op gewezen, dat het niet te verwonderen is, dat bij een As_2S_3-sol en een Fe_2O_3-sol een verschil in uitvlokkingswarmte viel te constateeren en dat ook voor genoemde solen door LINDER en PICTON eenzelfde verschil is waargenomen bij de volumeverandering, die er bij de uitvlokking plaats heeft, in verband met de lyophile eigenschappen van het ijzeroxydesol.

Vervolgens is nagegaan van welke orde het warmte-effect is, dat bij een adsorptieproces n.l. van krystalviolet aan kool, optreedt.

Ten slotte is uiteengezet aan welke oorzaken de uitvlokkingswarmte is toe te schrijven.

92498

STELLINGEN.

I.

Ten onrechte beweert JNANENDRANATH MUKHOPADHYAYA, dat de stabiliteit van een As_2S_3-sol met verdunning toeneemt. Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2031 (1915).

II.

De verklaring van het verschijnsel der onregelmatige reeksen, zooals die door KRUYT en door POWIS wordt voorgesteld, is aannemelijk.

III.

De structuurformule van BAEYER-VILLIGER voor het reactie-product van GRIGNARD is te verkiezen boven die van GRIGNARD en van STADNIKOFF.

IV.

Voor het mechanisch bodemonderzoek kan geen uniforme methode opgesteld worden, maar de te volgen methode zal moeten afhangen van de chemische samenstelling van den betrokken grond.

V.

Het kolloide As_2S_3 is hoogstwaarschijnlijk van krypto-kristallijne structuur.

VI.

De invloed van neutraal zouten op de oplosbaarheid kan het best verklaard worden door de hydratatie der ionen.

VII.

De opvatting van MARKS NEIDLE aangaande de toeneming van de stabiliteit van een Fe_2O_3-sol met toenemend HCl-gehalte is onjuist.
Journ. Amer. Chem. Soc. *39*, 2334 (1917).

VIII.

Het fuchsine is een tautomere stof.

IX.

Bij taanwaardebepalingen van looistoffen is de huidpoedermethode niet aan te bevelen.

X.

Het is tot nu toe niet gelukt een voldoende verklaring te geven van het ontstaan van de z.g. „bandenstruktuur" in goudhoudend kwarts.

XI.

Het verfproces is als een adsorptie-verschijnsel op te vatten.

XII.

Het verdient aanbeveling de uitdrukking „kolloidaal opgelost" te vervangen door „kolloid gedispergeerd".

XIII.

Elke kristallijne stof is, mits fijn genoeg verdeeld, in kolloid gedispergeerden toestand te brengen.