INLEIDING TOT DE
PHYSISCHE CHEMIE
DE KOLLOIDCHEMIE IN HET BIZONDER
VOOR BIOLOGEN EN MEDICI

DOOR

DR H. R. KRUYT

PERPUSTAKAAN
-MUSEUM PUSAT-
V.-
279
ex.2

DERDE
VERBETERDE
DRUK

178 Hal.
PRO '03

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

INLEIDING TOT DE

PHYSISCHE CHEMIE

De Kolloidchemie in het bizonder

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

5 NOV. 1975 V:-
279
cx 2

INLEIDING TOT DE PHYSISCHE CHEMIE

DE KOLLOIDCHEMIE IN HET BIZONDER

VOOR BIOLOGEN EN MEDICI

door

Dr H. R. KRUYT

Hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Utrecht

DERDE
VERBETERDE
DRUK

H. J. PARIS
AMSTERDAM — MCMXXVI

PERPUSTAKAAN NASIONAL RI
HAKUBUTU-KAN
DJAKARTA

PERPUSTAKAAN NASIONAL R.I.
Tanggal : 29-6-2010
Nomor Induk : 353/PM-Museum
BIB-ID : 0010-31596060
ITEM-ID : 00003797608
Asal : Pusat

Copyright 1924,
by H. J. Paris, Amsterdam

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Aan ERNST COHEN
uit hoogachting en vriendschap

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

VOORWOORD

Sinds eenige jaren geef ik een college „Inleiding tot de Physische Chemie, in het bizonder de Kolloidchemie", voor studeerenden in de biologie, terwijl ook de eerste-jaars medici dit college plegen te volgen. Mij is het verzoek gedaan ter vergemakkelijking van het dictaathouden den inhoud van dit college in boekvorm uit te geven.

Bij de bewerking is uiteraard een en ander uitgelaten en toegevoegd in afwijking van het besprokene op het college, daar de omvang van de lessen door het Academiejaar wordt bepaald en ik mij in het geschrevene daarvan onafhankelijk heb gemaakt.

De Kolloidchemie is een physisch-chemische wetenschap en kan daarom niet begrepen worden zonder zekere kennis van de Physische Chemie. Aan den anderen kant zijn zekere physisch-chemische onderwerpen voor den aanstaanden bioloog even belangrijk als de Kolloidchemie b.v. de osmotische druk, de bepaling en de beteekenis der waterstofionenconcentraties, enz.

Daarom nemen de eerste drie hoofdstukken een betrekkelijk ruime plaats in.

Dit boek bedoelt niet anders te zijn dan een i n l e i d i n g in de Physische Chemie en de Kolloidchemie voor hen, die de chemie niet als hoofdvak kiezen. Wie om een of andere reden van bepaalde onderdeelen van deze wetenschappen nader op de hoogte wil komen, zal zijn kennis allereerst moeten aanvullen door de bestudeering van de grootere leerboeken der physische chemie. Als zoodanig komen allereerst in aanmerking : WALTHER NERNST, Theoretische Chemie en WILLIAM C. MCC. LEWIS, A system of Physical Chemistry. Ten aanzien der kolloidchemie zij opgemerkt, dat ongetwijfeld het belangrijkste boek op dit gebied is : H. FREUNDLICH, Kapillarchemie.

In al deze werken wordt verwezen naar de oorspronkelijke

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

literatuur, wat ik in dit boekje heb nagelaten, in overeenstemming met zijn karakter alleen een Inleiding te zijn. Ik heb echter achter elk hoofdstuk den weg aangewezen, waarlangs men zich van het bizondere onderwerp, in dat hoofdstuk behandeld, op de hoogte kan stellen.

Ik heb aan de bespreking der physische chemie geen toepassingen op biologisch gebied vastgeknoopt. Deze zijn, dunkt mij, beter op haar plaats in de colleges en de leerboeken der biologie, physiologie enz. Veel belangrijks van dien aard is te vinden in R. HÖBER, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe.

H. R. KRUYT.

Utrecht, *van 't Hoff*-Laboratorium.
Januari 1924.

VOORBERICHT BIJ DEN TWEEDEN DRUK.

De eerste druk blijkt in enkele maanden geheel uitverkocht te zijn. Ik heb in dezen nieuwen druk enkele aanvullingen (zooals een bespreking van de meer en meer in gebruik komende chinhydron-electrode) en een aantal kleine verbeteringen aan gebracht; op een deel dezer laatste werd mijn aandacht gevestigd door lezers, dien ik daarvoor zeer dankbaar ben.

Voorts heb ik op eenige plaatsen de behandelingswijze vereenvoudigd (bv. ten aanzien van de afleiding der formule voor het DONNAN-evenwicht); van een door sommigen gewenschte uitbreiding heb ik afgezien, omdat mij de wensch van vele anderen om het boek beknopt te houden redelijker voorkwam.

H. R. K.

Febr. 1925.

VOORBERICHT BIJ DEN DERDEN DRUK.

Deze druk onderscheidt zich van den vorigen door enkele verbeteringen en aanvullingen.

H. R. K.

Oct. 1926.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

INHOUD.

VOORWOORD.

HOOFDSTUK I.

Eigenschappen van Oplossingen. Osmtoische druk.

1. *De wet van Boyle* 1
2. *Kinetische theorie* 2
3. *Wet van Avogadro* 4
4. *De Brownsche beweging* 5
5. *Diffusie* 8
6. *Osmose* 11
7. *Dampspanningsverlaging en Kookpuntsverhooging* . . . 19
8. *Vriespuntsverlaging* 21
9. *Slotbeschouwing* 24
10. Literatuur 25

HOOFDSTUK II.

Reactiesnelheid en Evenwicht.

1. *Snelheid als differentiaalquotient* 26
2. *Reactiesnelheid in een homogeen milieu* 29
3. *Katalyse* 33
4. *Autokatalyse* 35
5. *Gecombineerde reacties* 35
6. *Invloed van het milieu* 37
7. *Invloed van de temperatuur* 38
8. *Reactiesnelheid in een heterogeen systeem* 40
9. *Evenwichtsverschijnsels* 43
10. *Invloed van druk en temperatuur op het evenwicht. Bewegelijk evenwicht* 47
11. *Chemisme en straling* 52
12. Literatuur 56

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK III.

Electrochemie.

1. *Ionen. Wet van Faraday* 57
2. *Ionen-bewegelijkheid* 58
3. *Electrisch geleidingsvermogen* 61
4. *De ionentheorie van Arrhenius en Ostwald* 64
5. *Toepassingen* 67
6. *Electrolytische dissociatie van water. De grootheid* P_H . . 68
7. *Hydrolyse* 70
8. *Buffermengsels* 72
9. *Electromotorische kracht* 74
10. *Waterstofelectrode* 79
11. *Indicatorenmethode* 81
12. *Oplosbaarheidsproduct* 86
13. Literatuur 89

Collège: 18/11

HOOFDSTUK IV.

Adsorptie.

1. *Wet van Henry. Verdeelingswet van Nernst* 90
2. *Adsorptie* 92
3. *Grensvlakverschijnsels* 93
4. *Adsorptie-isotherm* 95
5. *Adsorptie van electrolyten* 101
6. *Bouw der grenslaag volgens Langmuir en Harkins* . . . 102
7. Literatuur. 104

HOOFDSTUK V.

Kapillair-electrische Verschijnsels.

1. *De beteekenis der kapillair-electrische verschijnsels* . . . 105
2. *De electro-endosmose* 106
3. *Stroomingspotentialen* 109
4. *Kataphorese* 110
5. *Omlading* 112
6. *Samenvatting* 113
7. Literatuur 113

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK VI.

Kolloiden. Suspensoiden.

1. *Kolloiden* 114
2. *Ultramicroscopie* 116
3. *Dispersiteit* 120
4. *Suspensoiden en emulsoiden* 123
5. *Kristalkarakter der suspensoide deeltjes* 125
6. *Stabiliteit der suspensoiden* 126
7. *De uitvlokkende (ontladende) werking van electrolyten* . . . 128
8. *Enkele bizondere gevallen van uitvlokking* 133
9. *Het tinoxyde* 134
10. *Peptisatie.* 136
11. Literatuur 139

HOOFDSTUK VII.

Emulsoiden.

1. *Algemeene eigenschappen. Viscositeit* 140
2. *Electrische lading. Electro-viskeus effekt* 142
3. *Eiwitten* 144
4. *Uitzouten* 149
5. *Het gel* 150
6. *Beschermende werking* 152
7. *Samenvatting* 154
8. Literatuur 155

HOOFDSTUK VIII.

Aanvullingen.

1. *Membraanevenwichten volgens Donnan* 156
2. *Dialyse en membraanwerking* 161
3. *Tweeërlei potentiaalsprong* 163
4. *Heterogene katalyse* 165
5. Literatuur 168

Register 169

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK I.

Eigenschappen van Oplossingen. Osmotische druk.

In dit eerste hoofdstuk willen wij komen tot een inzicht aangaande den osmotischen druk. Daartoe zullen wij achtereenvolgens bespreken de wet van BOYLE, de kinetische gastheorie, het begrip moleculairgewicht, de BROWNsche beweging en vervolgens den osmotischen druk.

§ 1. De wet van Boyle.

In de elementaire natuurkunde wordt behandeld het verband tusschen druk (P) en volume (V) bij een gas. Dit verband wordt beheerscht door de wet van BOYLE, die aangeeft dat $P \times V$ constant is, terwijl de wet van GAY-LUSSAC leert, dat $PV = RT$, wanneer T de temperatuur is, gerekend van het absolute nulpunt af en R de zoogenaamde gasconstante. Aangezien deze constante R in allerlei berekeningen een groote rol speelt, is het de moeite waard zich rekenschap te geven, welke waarde deze grootheid heeft. Het spreekt van zelf, dat de waarde voor R afhankelijk is van de maat, waarin men P en V uitdrukt.

Wij moeten eerst vaststellen op welke hoeveelheid stof onze berekening betrekking zal hebben. Men zou daarvoor de hoeveelheid van 1 K.G. kunnen kiezen, doch men is vooral in physisch-chemische beschouwingen gewoon daarvoor het grammolecuul te kiezen.

Uit de elementaire scheikunde is bekend, dat een grammolecuul bij een temperatuur van 0° C. en bij den atmospherischen druk een volume van 22,4 Liter inneemt. Derhalve kunnen wij R in deze eenheden berekenen, door aldus te schrijven:

$$\underset{\text{in atm.}}{1} \times 22{,}4 = \underset{\text{in L}}{R} \times 273$$

$$R = \frac{22{,}4}{273} = 0{,}0821 \text{ Liter-atmosfeeren}$$

Wanneer wij deze uitkomst willen omrekenen in c. g. s. eenheden, dan krijgen wij de volgende omrekeningen:

1 atmosfeer druk $= 76 \times 13{,}6 \times 981$ is afgerond 10^6 dynes
(cm. kwik, s.g. kwik)

$\rightarrow$ 22,4 L $= 22{,}4 \times 10^3$ c.c; derhalve

$10^6 \times 22{,}4 \times 10^3 = 273$ R $\quad R = 8{,}3 \times 10^7$ ergs

Wanneer we nu deze waarde-in-ergs omrekenen in calorieën, dan krijgen wij door invoering van het mechanisch warmte-aequivalent 1 cal $= 4{,}17 \times 10^7$ erg:

$R = 2$ cal. (nauwkeurig 1,98)

Soms is het gewenscht R in electrische eenheden uit te drukken (zie blz. 76); daar 1 Volt $\times$ 1 Coulomb (= 1 Joule) gelijk is aan 10^7 ergs kunnen wij voor R in plaats van 8.3×10^7 ergs ook *8.3 Joules* schrijven.

Samenvattend ziet men dus, dat de waarde R uitgedrukt kan worden als 0,0821 Liter-atmosfeeren, $8{,}3 \times 10^7$ ergs, 2 calorieën en 8,3 Joules.

§ 2. Kinetische theorie.

Wij brengen in herinnering, hoe in de elementaire natuurkunde de wet van BOYLE afgeleid wordt uit de kinetische gastheorie.

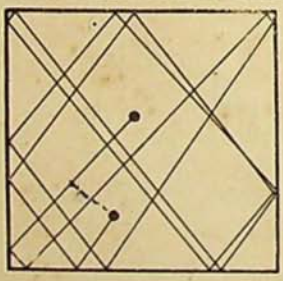


Fig. 1.

In figuur 1 is voorgesteld een afgesloten ruimte, laten wij aannemen van 1 cc. Zij de massa van dit gas M, laat het bestaan uit n moleculen, die elk een massa m hebben. Laat verder elk molecuul zich bewegen met een snelheid van v cm. per seconde. Wij willen nu afleiden, hoe groot de druk op één wand is ten gevolge van de botsingen dier n moleculen tegen den wand. Elk molecuul zal een grilligen zig-zag weg afleggen, zooals in onze fig. 1 is aangegeven (waarbij afgezien is van botsingen tegen andere moleculen), met dien verstande, dat het telkens volkomen veerkrachtig tegen den wand botst. Het zal begrijpelijk zijn, dat men door ontbindingen van snelheden in de drie rich-

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

tingen der ruimte het geheel der botsingen vervangen kan denken door die van drie stroomen, die zich elk in een der drie richtingen heen en weer bewegen. Laat ons de beweging van één molecuul in één stroom volgen. Het molecuul zal in één seconde tegen één wand $\frac{1}{2} v$ keeren botsen. De hoeveelheid van beweging van een molecuul zal bij elke botsing $2 mv$ gewijzigd worden, want de snelheid neemt eerst tot 0 af, doordat het molecuul tegen den wand stoot, en neemt daarna weer tot v toe als de wand veerkrachtig het molecuul terugdrukt. De druk op den wand door dat ééne molecuul uitgeoefend bedraagt dus $2 mv$. De druk op den wand ten gevolge van *alle* botsingen van den stroom loodrecht op dien wand bedraagt dus:

$$P = \tfrac{1}{3} n \times 2 mv \times \tfrac{1}{2} v$$
$$P = \tfrac{1}{3} n mv^2$$
$$\text{of } P = \tfrac{1}{3} Mv^2.$$

Deze uitkomst maakt het ons mogelijk de snelheid van één molecuul te berekenen. Immers: 1 L. lucht weegt bij 0° en 760 m.m. druk 1,29 Gram, dus M is voor 1 cc. 0.00129 Gram. Derhalve, den druk van één atmosfeer (zie boven) gelijkstellend aan 10^6 dynes, vinden wij

$$10^6 = \tfrac{1}{3} \times 0{,}00129 \times v^2$$
$$v = 480 \text{ Meter per sec.}$$

Derhalve zou een „luchtmolecuul" een gemiddelde snelheid van 480 M. per seconde hebben. Lucht is echter een mengsel van zuurstof en stikstof, de berekening voor deze gassen leert intusschen in goede overeenstemming met onze berekening voor lucht, dat de snelheid voor zuurstof 461 M, voor stikstof 493 M. bedraagt, terwijl b.v. de snelheid voor waterstofgas 1814 M per seconde bedraagt.

Wij bestigen er met nadruk de aandacht op, dat deze getallen dus betrekking hebben op de *snelheid* der moleculen, niet op hun *verplaatsing*, immers de moleculen zullen telkens tegen elkander botsen en daardoor een grilligen zig-zag weg afleggen; niettegenstaande deze reusachtige snelheid zullen dus hun verplaatsingen betrekkelijk gering zijn. Wij komen straks op deze onderscheiding tusschen snelheid en verplaatsing terug (zie blz. 7).

De druk is in den gedachtengang der kinetische gastheorie

dus het gevolg van het arbeidsvermogen van beweging der moleculen, d. i. dus van hun $\frac{1}{2} mv^2$. De wet van GAY-LUSSAC is nu als volgt te begrijpen: bij hoogere temperatuur bewegen zich de moleculen sneller, in een gegeven volume zal dus verhooging van temperatuur vergrooting van den druk beteekenen. Gelijkheid van temperatuur beteekent in dezen gedachtengang gelijkheid van arbeidsvermogen van beweging, van de z.g. „levende kracht" der moleculen; niet dus gelijkheid van snelheid, niet gelijkheid van v, maar gelijkheid van $\frac{1}{2} mv^2$. Wanneer dus b.v. twee lichamen, bestaande uit ongelijke moleculen, dezelfde temperatuur hebben, dan zijn van die lichamen zoowel m als v verschillend, maar $\frac{1}{2} mv^2$ zal voor beide gelijk zijn. Het is onverschillig in welken agregaatstoestand zij zich bevinden. Wel is waar zijn de moleculen in een vast lichaam niet vrij bewegelijk, maar schommelen zij om evenwichtsstanden, onder alle omstandigheden zal bij gelijke temperatuur hun $\frac{1}{2} mv^2$ d. i. dus de levende kracht der bewegende moleculen gelijk zijn.

§ 3. Wet van Avogadro.

De bovenstaande berekening levert gemakkelijk de wet van AVOGADRO, die, zooals bekend, luidt: Gelijke volumina van verschillende gassen, onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk, bevatten een gelijk aantal moleculen.

Denken wij nu wederom van elk gas 1 cc. Daar $P_1 = P_2$ kunnen wij schrijven:

$$\frac{1}{3} m_1 n_1 v_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 v_2^2.$$

Daar bovendien de temperaturen gelijk zijn, is

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2.$$

Uit deze laatste beide vergelijkingen komt door deeling terstond te voorschijn:

$$n_1 = n_2$$

wat dus de wet van AVOGADRO weergeeft. Het gewicht van gelijke volumina van verschillende gassen geeft dus de verhouding van de gewichten der moleculen, $\frac{m_1}{m_2}$; we kennen dus door deze wegingen van gasvolumina de verhouding der moleculaire gewichten.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Zooals bekend neemt men in de scheikunde het volume van 2 gr. waterstofgas als eenheid, welke bij 0° en 760 mm. druk een volume van 22,4 L. innemen. De grondslag der stoechiometrie is dus deze, dat in 22,4 L. van elk willekeurig gas één bepaald aantal moleculen voorkomt, laten wij zeggen N moleculen. Gedurende de geheele 19de eeuw heeft men de moleculairgewichten (betrokken op dat van waterstofgas als 2) gebruikt zonder de waarde van N te kennen. De onbekendheid met dit fundamenteele getal was oorzaak, dat men aan den geheelen atomitischen grondslag der scheikunde kon twijfelen, evenals aan de kinetische gastheorie; o.a. WILHELM OSTWALD heeft zich lang op dit standpunt geplaatst. De onderzoekingen omtrent de BROWNsche beweging en eenige andere verschijnselen, alle omstreeks het jaar 1906 verricht, hebben echter elken twijfel ten deze opgeheven en ons tevens het getal N, de zoogenaamde constante van AVOGADRO, leeren kennen.

§ 4. De Brownsche beweging.

De Engelsche botanicus ROBERT BROWN, merkte in 1827 voor het eerst op, dat zich in de stuifmeelkorrels van zekere planten deeltjes bevinden, die, in water gebracht en met een microscoop bekeken, blijken niet geheel stil te liggen, maar een onregelmatige, trillende beweging uitvoeren. Hij meende aanvankelijk met een levensverschijnsel te doen te hebben, maar zijn voortgezette onderzoekingen aan allerlei materiaal, zoowel uit de levende als uit de anorganische natuur, gaven steeds hetzelfde verschijnsel te zien, wanneer hij de stof maar fijn genoeg verdeelde.

In den loop der 19de eeuw zijn een aantal onderzoekingen verricht o.a. door WIENER, EXNER en GOUY, die allen getracht hebben vast te stellen, welke oorzaak aan het verschijnsel der BRONWNsche beweging ten grondslag ligt. Al deze onderzoekingen leidden tot de conclusie, dat de BROWNsche beweging niet toe te schrijven is aan van buiten komende oorzaken, maar een generale eigenschap der stof in fijne verdeeling is. De uitvinding van het ultramicroscoop (zie pag. 116) bracht het verschijnsel der BROWNsche beweging opnieuw naar voren, omdat men in dat toestel de BROWNsche beweging merkwaardig duidelijk waarneemt en onmiskenbaar den indruk krijgt datgene voor

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

oogen te hebben, wat de kinetische gastheorie als onderstelling voorop gesteld had. Ook in nevels, waar druppeltjes of vaste deeltjes in lucht verdeeld zijn, neemt men het verschijnsel waar. Wanneer het inderdaad mogelijk was de BROWNsche beweging te beschouwen als de warmte beweging der waarneembare deeltjes, dan zou het overeenkomstig onze bovenstaande beschouwingen mogelijk zijn langs dezen weg de ware grootte der moleculen te leeren kennen en daarmede dan ook het getal N van AVOGADRO. Men moet zich immers voorstellen, dat in een vloeistof of een gas, waarin deeltjes gesuspendeerd zijn, welke de BROWNsche beweging uitvoeren, er temperatuur-bewegingsevenwicht is tusschen de moleculen van vloeistof of gas en de gesuspendeerde deeltjes.

Derhalve

$$(\tfrac{1}{2}\, mv^2)_{\text{BROWNsche deeltjes}} = (\tfrac{1}{2}\, mv^2)_{\text{moleculen}} \qquad (1)$$

Hierin is de snelheid der gasmoleculen bekend, overeenkomstig het besprokene in § 2. De massa m van het bewegende deeltje is te meten door middel van de wet van STOKES. Deze leert, dat de wrijvingskracht w van een bolvormig deeltje in een vloeistof gelijk is aan

$$w = 6\pi\eta r s$$

waarin η is de viscositeit der vloeistof, r de straal van het deeltje en s de snelheid, waarmede het zich beweegt. Laat men nu de deeltjes bezinken onder de werking der zwaartekracht, dan kan men uit de waargenomen s de r, d. i. dus de maatstaf voor m, bepalen. Immers men krijgt dan

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \left(d_{\text{deeltje}} - d_{\text{milieu}}\right) g = 6\pi\eta r s$$

waarin d de dichtheid der betreffende stoffen en g de versnelling der zwaartekracht beteekent. Wanneer men nu ten slotte nog v voor het deeltje in BROWNsche beweging meten kon, dan zouden in bovenstaande vergelijking (1) alle grootheden bekend zijn, behalve de massa van het molecuul; door berekening moest deze dan te vinden zijn.

Het gaat er dus om de snelheid van het BROWNsche deeltje te meten. Talrijke pogingen zijn verricht om dit door rechtstreeksche

waarneming te doen, hetzij met het oog, hetzij door middel van kinematografische opname. Toch leverden deze onderzoekingen onzekere of onwaarschijnlijke uitkomsten. In het jaar 1904 hebben onafhankelijk van elkander EINSTEIN en VON SMOLUCHOWSKI den weg aangegeven om tot een juiste uitkomst te geraken. De snelheid van een deeltje meende men nl. te kunnen afleiden door den zigzagweg na te meten, dien het deeltje in een bepaalden tijd aflegt; het is echter gebleken, dat het deeltje een veel ingewikkelder weg aflegt dan men met het oog meent waar te nemen. De berekening heeft zelfs geleerd, dat het zeer goed mogelijk is, dat een deeltje 10 millioen maal in één seconde van richting verandert. Het is dus uitgesloten, hoe dan ook, de *snelheid* van het deeltje te meten door te trachten zijn weg te volgen. Er is echter iets anders, dat men wel meten kan, nl. zijn *verplaatsing*.

Wanneer een deeltje zich geheel willekeurig beweegt te midden van millioenen andere deeltjes, dan kan men zich natuurlijk niet voorstellen, waar een bepaald deeltje zich na zekeren tijd bevinden zal. Wel is duidelijk, dat de waarschijnlijkheid, dat een deeltje verder van zijn uitgangspunt gekomen zal zijn, grooter is naar mate men langer wacht. Beschouwingen op grond der waarschijnlijkheidsrekening hebben de beide genoemde physici er toe gebracht de gemiddelde verplaatsing van een deeltje in afhankelijkheid van den tijd te berekenen. Terwijl dus de afgelegde weg (de getrokken lijn in fig. 2 tusschen a en b) evenredig is met den tijd, blijkt de verplaatsing (de stippellijn a b) evenredig met den wortel uit den tijd.

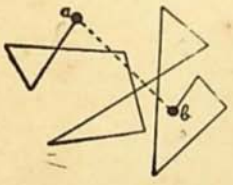


Fig. 2.

Nu zagen wij zooeven, dat

$$(\tfrac{1}{2}\, mv^2)_{\text{deeltje}} = (\tfrac{1}{2}\, mv^2)_{\text{gasmoleculen}}$$

Volgens blz. 3 weten wij

$$PV = RT = \tfrac{1}{3}\, Mv^2 = \tfrac{2}{3}\,(\tfrac{1}{2}\, mv^2)\, N$$

derhalve

$$(\tfrac{1}{2}\, mv^2)_{\text{deeltje}} = \frac{3}{2}\frac{RT}{N}$$

Er is dus een verband tusschen de *snelheid* van het deeltje en

$\frac{RT}{N}$ Daar natuurlijk ook de wrijving met de omgeving van invloed op de verplaatsing is, kan men ook een verband met de wet van STOKES verwachten ($6 \pi \eta r$). Hoewel de formule voor de verplaatsing hier niet kan worden afgeleid laat zich nu toch wel eenigermate inzien, dat de eindformule, waartoe bovengenoemde physici gekomen zijn, voor de gemiddelde verplaatsing in een bepaalde richting, $\overline{\triangle}_x$, er aldus uit ziet:

$$\overline{\triangle}_x = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \eta r}} \qquad (2)$$

Berekent men op deze wijze uit metingen van PERRIN, verricht aan gesuspendeerde guttegom-bolletjes, hoe groot het getal N is, dan vindt men de volgende resultaten:

Straal der deeltjes	0,45 μ	$N = 94 \times 10^{22}$
	0,50 μ	$N = 66 \times 10^{22}$
	0,212 μ	$N = 73 \times 10^{22}$

Het gemiddelde van 3000 metingen aan mastix leverde $71{,}5 \times 10^{22}$ Nauwkeuriger metingen, in latere jaren verricht ,hebben geleerd, dat het meest waarschijnlijke getal voor de N van AVOGADRO is $60{,}8 \times 10^{22}$. PERRIN heeft vastgesteld, dat de levende kracht van deeltjes, waarvan de massa's zich verhouden als 1 : 50.000, inderdaad bij dezelfde temperatuur dezelfde was.

De onderscheiding tusschen snelheid en verplaatsing, of m.a.w. gezegd, tusschen werkelijk afgelegden weg en verwijdering van het uitgangspunt is niet alleen de sleutel voor deze onderzoekingen geweest, maar zal ook blijken van beteekenis te zijn voor onze besprekingen over de diffusie.

§ 5. Diffusie.

In figuur 3 zijn voorgesteld twee ruimten, A en B, die met elkander in gemeenschap staan en welke wij allereerst met eenzelfde gas gevuld denken; de geteekende scheidingslijn is dus voorloopig een denkbeeldige. Wij nemen nu in beschouwing een cm^2 van dit denkbeeldige scheidingsvlak. Aangezien wij veronderstellen, dat de twee gasvolumina met elkander in evenwicht zijn, moeten wij op grond van den gedachtengang der

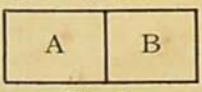


Fig. 3.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

kinetische gastheorie aannemen, dat per tijdseenheid door zulk een cm^2 zich evenveel moleculen van A naar B als van B naar A bewegen. Het begrip evenwicht is dus niet een statisch begrip van rust, maar een dynamisch begrip van twee gelijke, maar tegengestelde bewegingen.

Het is te vergelijken met het volgende: voor het in evenwicht zijn van een balans is niet noodzakelijk, dat de naald stil staat, maar het kan evenzeer tot uiting komen, doordat de naald gelijke uitslagen naar links en rechts vertoont.

Wanneer wij ons in A een *gas* denken en in B een ander, beide onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk, dan zullen er ook in dat geval verplaatsingen der moleculen door het scheidingsvlak plaats hebben; nu compenseeren deze verplaatsingen elkander echter niet, want van links naar rechts gaan moleculen A, van rechts naar links moleculen B.

Dit verschijnsel is de *diffusie*; het zal zoolang doorgaan, totdat een eindtoestand ingetreden is, waarbij wederom per tijdseenheid door een cm^2 van het scheidingsvlak evenveel moleculen A van links naar rechts als van rechts naar links gaan en tegelijk evenveel moleculen B eveneens van rechts naar links als van links naar rechts. Het spreekt vanzelf, dat deze eindtoestand slechts dan bereikt is, wanneer de beide gassen volkomen homogeen vermengd zijn. De diffusie eindigt dus, wanneer een volkomen homogenisatie der beide gassen ontstaan is.

Denken wij ons in A een *vloeistof* en in B een andere, dan hebben natuurlijk diffusieverschijnsels plaats op volkomen met het vorige geval vergelijkbare wijze.

Denken wij ons in A *water* en in B water, waarin b.v. suiker is opgelost. Door de oppervlakte-eenheid van het scheidingsvlak zullen nu zoowel water- als suikermoleculen gaan, water in beide richtingen, suiker voorloopig slechts van rechts naar links. Het zal duidelijk zijn, dat ook deze diffusie slechts eindigt, wanneer de suiker homogeen over de beide ruimten verdeeld is.

Denken wij ons in A een *oplossing* van de concentratie c_1, in B een oplossing van de concentratie c_2. Nu zal er ook diffusie moeten optreden, want wel is waar gaan in beide richtingen zoowel suiker als water, maar daar de verhouding suiker: water in de beide ruimten verschillend is, zullen aanvankelijk de voor-

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

waarden voor een dynamisch evenwicht niet vervuld zijn.

Men kan zich de vraag stellen, hoe snel een dergelijke diffusie plaats heeft. Het is gemakkelijk in te zien, dat, wanneer wij een oogenblik letten op de hoeveelheid stof dm, die in een zeer korten tijd door het grensvlak passeert, deze evenredig is aan de grootte van het scheidingsvlak (q), het concentratieverval aan weerszijden van het scheidingsvlak [1]) en den tijd, gedurende welke wij het diffusieproces waarnemen en die wij dt noemen. Dit verband wordt voorgesteld door de z.g. wet van FICK, die aldus te schrijven is:

$$dm = D\, q \frac{dc}{dx}\, dt$$

waarin D de evenredigheidsconstante is, die men *diffusieconstante* noemt, welke dus de hoeveelheid stof aangeeft, die door de eenheid van oppervlak in de eenheid van tijd bij de eenheid van concentratieverval diffundeert. Deze diffusieconstante is natuurlijk van stof tot stof verschillend.

Het ligt voor de hand, dat er een nauw verband moet staan tusschen de diffusieconstante en de verplaatsing $\overline{\triangle}_x$, die wij in de vorige paragraaf bespraken. Immers de diffusie komt tot stand ten gevolge van de beweging der moleculen. Het voortschrijden van een bepaalde molecuulsoort door een scheidingsvlak wordt bepaald door de *verplaatsing*, die deze moloculen in een bepaalden tijd ondergaan. Waar wij op blz. 8 uitdrukking (2) voor $\triangle x$ vonden, schrijven wij deze thans.

$$\overline{\triangle_x}^2 = t \frac{RT}{N} \frac{1}{3\,\pi\,\eta r}$$

terwijl het theoretisch onderzoek geleerd heeft, dat de diffusieconstante aldus met de verplaatsing samenhangt:

$$D = \frac{\overline{\triangle_x}^2}{2\,t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\,\pi\,\eta r}$$

[1]) Onder *concentratieverval* is te verstaan de verandering der concentratie in afhankelijkheid van den afstand. Is dus het verschil in concentratie op twee plaatsen, die op een afstand dx van elkander gelegen zijn, dc, dan is het concentratieverval $\frac{dc}{dx}$. Op dit soort symbolen komen wij overigens op blz. 26 in het algemeen terug.

HAKUBUTU-KAN

Men ziet dus, dat er een omgekeerde evenredigheid bestaat tusschen de diffusieconstante D en r, den straal van het diffundeerende molecuul. De grootte van een molecuul hangt natuurlijk samen met wat men in de chemie noemt het moleculairgewicht. In het onderstaande tabelletje zijn van eenige stoffen moleculairgewicht en diffusieconstante gegeven; men ziet, dat bij een grooter moleculair gewicht een kleinere diffusieconstante behoort.

	Moleculair gewicht	D.
Ureum	60	0,81
Chloraalhydraat .	165	0,55
Manniet	182	0,38
Rietsuiker	342	0,31

§ 6. Osmose.

Wij hebben zooeven het geval gesteld, dat zich in A (fig 3) water, in B een suikeroplossing bevond. Men zou zich als scheidingsvlak tusschen deze beide een wand van filtreerpapier kunnen denken, die beide, water en suiker, doorlaat. Wij hebben gezien, dat de beide molecuulsoorten zich door het scheidingsvlak heen bewegen en het eindevenwicht een homogene verdeeling van de suiker over de beide ruimten meebrengt.

Laten wij ons nu het filtreerpapier vervangen denken door een dierlijk membraan, dat de eigenschap heeft wel de watermoleculen maar niet de suikermoleculen door te laten. Over een beweging der suikermoleculen door het membraan behoeven wij dus niet te spreken, want die is er niet. Hoe zal het echter zijn met de beweging der watermoleculen? Tegenover een cm^2 van het scheidingsvlak staan links uitsluitend watermoleculen, rechts echter deels watermoleculen, deels suikermoleculen. Per tijdseenheid zullen er dus meer watermoleculen van A naar B dan van B naar A gaan; het gevolg daarvan is dus een waterstrooming van de zijde van het water naar de oplossing toe. Zou het mogelijk zijn dezen eenzijdigen stroom te compenseeren? Het voor de hand liggend antwoord is natuurlijk: ja, indien men

PERPUSTAKAAN NASIONAL RI
PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

de watermoleculen in de ruimte B aan een zoodanige persing onderwerpt, dat men juist zooveel watermoleculen extra in de richting B naar A perst als ter compensatie van het overschot uit A noodig is.

Wat wij hier aan onze schetsfiguur bespreken, is niet anders dan wat in den osmometer (zie figuur 4) plaats heeft.

Binnen in den osmometer O bevindt zich suikeroplossing, buiten (B) bevindt zich water. Aan het stijgend niveau in de buis ziet men het binnentreden der watermoleculen in den osmometer. Eerst als een zekere persingsdruk (tengevolge van het gewicht der waterzuil in de buis) ontstaan is, houdt de osmotische stijging op, d. w.z. ontstaat een evenwichtstoestand, doordat de persing der watermoleculen door het membraan M juist het in overmaat binnendringende water compenseert.

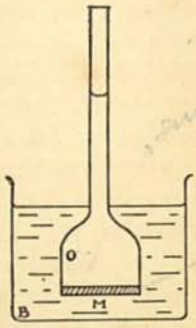


Fig. 4.

Ten einde de complicatie van hydrostatischen druk en concentratieverandering door binnenstroomend water te vermijden, denken wij ons een osmometer, zooals in figuur 5 is afgebeeld, waarbij z een zuiger is, die gedacht wordt zonder wrijving in zijn omhulsel te kunnen bewegen en waarop men gewichten plaatsen kan, ten einde den druk te bewerken, die den hydrostatischen druk van zooeven vervangt. De osmotische druk wordt dus gemeten door het gewicht, dat op den zuiger geplaatst moet worden, ten einde het water terstond te beletten in den osmometer binnen te dringen. Hoe groot is nu die vereischte persdruk om den eenzijdigen waterstroom te compenseeren ?

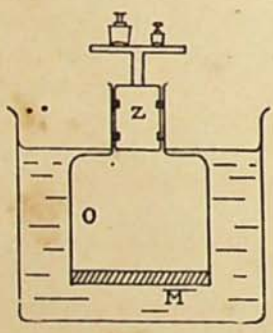


Fig. 5.

Laten wij veronderstellen, dat de proef bij 0° C. geschiedt. Denken wij ons verder het volume van den osmometer op 22,4 L., terwijl in het water in den osmometer juist N moleculen suiker zijn opgelost. Daar buiten uitsluitend watermoleculen aanwezig zijn, wordt de *over*aanvoer van buiten beheerscht door het tekort

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

aan watermoleculen binnen, d.w.z. aan de binnenzijde van het membraam is een tekort aan watermoleculen, die dragers zijn der kinetische energie, waarvan de gezamenlijke waarde uitgedrukt in de maat van een druk juist gelijk is aan één atmosfeer. Immers wij hebben N moleculen, verdeeld over een ruimte van 22,4 L., d.w.z. in een toestand, waarvan wij boven besproken hebben, dat in den gastoestand hun levende kracht aanleiding geeft tot den druk van één atmosfeer per cm^2.

Maar, zoo zal men vragen, is het geoorloofd zoo maar zonder meer het gevondene voor den gastoestand over te dragen op deze vloeibare oplossing? Dat dit bevestigend beantwoord mag worden is duidelijk, mits men goed onderscheidt. Wij spreken niet over een druk uitgeoefend door deze N suikermoleculen, maar wij stellen vast, dat aan het scheidingsvlak temperatuurevenwicht, d.w.z. gelijkheid van levende kracht der passeerende bestanddeelen plaats *zou hebben*, indien dit scheidingsvlak voor alle molecuulsoorten premeabel ware. Het gedeelte der levende kracht, dat op rekening der suikermoleculen te stellen is, wordt in het proces met den half-doorlatenden wand aan het evenwicht onttrokken, een even groote energie blijft dus aan de andere zijde in overmaat. Deze levende kracht der watermoleculen is alleen afhankelijk van de temperatuur, *niet* van den agregaatstoestand, dat was juist het resultaat van het besprokene in § 4, waar wij uit PERRIN's onderzoekingen zagen, hoezeer de levende kracht van een deeltje onafhankelijk is van zijn grootte en van den agregaatstoestand zijner omgeving.

De uitkomst der hier gehouden bespreking laat zich formuleeren in de wet, die VAN 'T HOFF, in aansluiting aan proeven van M. TRAUBE, PFEFFER en HUGO DE VRIES, heeft opgesteld en die luidt:

De osmôtische druk heeft dezelfde waarde als de gasdruk, dien de opgeloste stof zou uitoefenen, als zij zich in gasvorm in hetzelfde volume bevond als waarin zij nu opgelost is.

Men lette er dus wel op, dat de osmotische druk dezelfde waarde heeft als de gasdruk, maar dat zij daarmede geenszins ident is. De veelal gebruikelijke voorstelling, alsof de osmotische druk het rechtstreeksch gevolg van de kinetische energie der mole-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

culen van de opgeloste stof ware, zooals de gasdruk dat is voor de moleculen van het gas, is dus geheel onjuist.

Het zal echter geen nader betoog behoeven na het voorafgaande dat, waar osmotische druk en gasdruk dezelfde waarde hebben, eenzelfde wet de numerieke waarden van beide verschijnsels beheerscht. De wet van BOYLE-GAY-LUSSAC geldt dus ook voor den osmotischen druk. Deze luidt volgens § 1 $PV = RT$, waarin $R = 0.0821$ Literatmosferen voor 1 grammolecuul. Voor m grammoleculen kunnen wij dus schrijven

$$PV = RTm$$

$$P = RT\frac{m}{V}$$

$\frac{m}{V}$, grammoleculen gedeeld door volume, is niet anders dan wat men *„concentratie"* noemt. Stellen wij dus $\frac{m}{V} = c$ en schrijven wij π in plaats van P om te kennen te geven, dat wij den osmotischen en niet den gasdruk bedoelen, dan krijgen wij

$$\pi = RTc \qquad (3)$$

als uitdrukking voor de wet van VAN 'T HOFF.

Wanneer wij zouden willen uitrekenen, hoe groot b.v. de osmotische druk is van een 1 procent glucoseoplossing, dan komen wij tot de volgende redeneering:

1 procent glucose d.i. 10 gr. per Liter; moleculair gewicht glucose: 180. Concentratie derhalve $^1/_{18}$ mol per Liter of één mol. in 18 Liter. Eén mol in 22,4 Liter geeft een osmotischen druk van één atmosfeer, onze glucoseoplossing derhalve

$$\frac{22,4}{18} = 1,25 \text{ atm.}$$

Dit gold alleen bij 0°. Willen wij herleiden op kamertemperatuur, dan vinden wij voor 15° (288° absoluut):

$$1,25 \times \frac{288}{273} = 1,25 \times 1,055 = 1,32 \text{ atm.}$$

Tot hetzelfde resultaat komt men natuurlijk algebraïsch uit verg. (3).

$$\pi = RTc$$
$$= 0,0821 \times 288 \times {}^1/_{18} = 1,32 \text{ atm.}$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Uit het voorafgaande zal duidelijk gebleken zijn, dat het geen redelijken zin heeft om te spreken van „den osmotischen druk van een oplossing". Immers een afzonderlijke oplossing heeft geen osmotischen druk. De osmotische druk als compensatie van een eenzijdigen waterstroom treedt eerst op, wanneer de vloeistof door een semipermeabelen wand van het oplosmiddel gescheiden is. Wanneer men al zulk een uitdrukking wil gebruiken, door te spreken van „een oplossing van één atmosfeer osmotischen druk", dan bedenke men daarbij wel, dat deze uitdrukking niet gelijkwaardig is met die voor „een gas van één atmosfeer druk", maar een eliptische uitdrukking is, zooals „een motor van 5 P.K." of „een jongen van 12 jaar".

De osmotische druk behoeft niet noodzakelijk berekend te worden ten opzichte van het zuivere oplosmiddel. Men kan ook twee oplossingen met verschillende concentratie eener zelfde stof beschouwen, of wel twee oplossingen van verschillende stoffen. Men spreekt van *isotonische* oplossingen, wanneer deze denzelfden osmotischen druk hebben, van *hypotonisch* en *hypertonisch*, naarmate de eene kleineren resp. grooteren osmotischen druk vertoont dan de andere.

Evenals de wet van BOYLE slechts geldt voor verdunde gassen, zoo is ook de wet van VAN 'T HOFF slechts toepasselijk op verdunde oplossingen. Ter illustratie daarvan zijn in onderstaande tabel metingen omtrent den osmotischen druk van suikeroplossingen weergegeven, die door twee Amerikaansche onderzoekers, MORSE en FRAZER, die zich speciaal met nauwkeurige osmotische metingen hebben beziggehouden, bepaald zijn.

In de tabel is aangegeven, hoe de gemeten en de berekende osmotische druk zich verhouden in oplossingen, waarvan de concentratie is gegeven in grammoleculen per Liter: de waarde 1,00 geeft dus aan, dat gemeten en berekende waarde samenvallen. Uit deze tabel ziet men, dat er bij temperaturen van 60° en ook van 40° nog eenigermate overeenstemming wordt verkregen in de verdundste oplossingen, maar dat bij 20° alreeds bij een oplossing van 0,1 mol. per Liter een afwijking van 5 % optreedt. Wijzigingen in de wet van VAN 'T HOFF, in den zin der wet van VAN DER WAALS, zijn dan ook herhaaldelijk bepleit.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Concentratie	0°	20°	40°	60°
0,1	—	1,05	1,00	1,00
0,3	1,06	1,06	1,02	1,00
0,5	1,07	1,07	1,05	1,01
0,8	1,09	1,09	1,07	1,03
1,0	1,12	1,12	1,09	1,04

In onze besprekingen van den osmotischen druk hebben wij het bestaan ingevoerd van een semipermeabel membraan. Bestaat zulk een ding? Zooals bekend voldoet de varkensblaas min of meer aan dezen eisch en vele onderzoekingen over den osmotischen druk zijn verricht met poreuze potten, waarbij men in de poreuze massa koperferrocyanide heeft laten ontstaan door binnen in de pot een oplossing van $CuSO_4$ en buiten een van $K_4Fe(CN)_6$ te brengen; het $Cu_2Fe(CN)_6$ slaat dan in de poreuze massa neer en blijkt zeer goed als semipermeabele membraan te werken.

Voor de *theorie* der osmose is het bestaan van zulk een halfdoorlatenden wand feitelijk onverschillig. Ook als de natuur er geen opleverde, zou men over deze verschijnsels kunnen spreken, zooals wij boven gedaan hebben. Nu zij er wel zijn, rijst natuurlijk de vraag, door middel van welk mechanisme zulk een membraan zijn eigenlijke rol vervult.

Men zou allereerst kunnen meenen, dat het hier een soort van zeefwerking betreft. Nochtans lijkt de werking op iets anders te berusten. Wanneer men nl. een oplossing van aether in benzol scheidt van aether door middel van water (hetwelk men weerstand voor den persingsdruk verleent, door het in den vorm van een doordrenkte kurk aan te brengen) dan blijkt het water (resp. de natte kurk) als half-doorlatende wand te fungeeren. Aether is n.l. in water oplosbaar, benzol niet; derhalve laat het water wel de aether, maar niet het benzol door.

Op soortgelijke wijze kan men een gas-osmose vertoonen. In figuur 6 stelt K voor een kelk, die van boven met een zeemleeren lap L is afgesloten, welke met water doordrenkt is. In het om-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

gekeerde bekerglas B voert men van onderen ammoniakgas; de ammoniak lost in het water van het zeemleer op en komt in den kelk, de lucht echter lost in water in zeer geringe mate op, derhalve kan er geen luchtuitwisseling door het zeemleder plaats hebben. De binnendringende ammoniakdamp bewerkt dus een stijging in den manometer M, waarmede de kelk verbonden is. Deze proef is volkomen vergelijkbaar met die van den osmometer in de figuren 4 en 5. De lucht vormt den inhoud van den osmometer, het ammoniakgas vervult de rol der buitenvloeistof; de halfdoorlatendheid van den natten lap, die wel ammoniak maar geen lucht doorlaat, is vergelijkbaar met de varkensblaas. Deze proef is ook daarom zoo illustratief, omdat niemand er aan zal twijfelen, dat de drukstijging hier veroorzaakt wordt door de ammoniakmoleculen, (de watermoleculen van de osmotische proef) en niet door de luchtmoleculen (de suikermoleculen der osmotische proef).

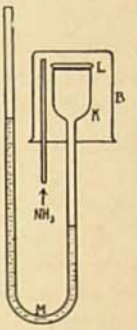


Fig. 6.

Uit deze beide voorbeelden ziet men intusschen, dat het mechanisme van den halfdoorlatenden wand dat eener selectieve oplosbaarheid kan zijn. Op andere mogelijke verklaringen komen wij later terug (zie blz. 161 e.v.), maar uit deze voorbeelden blijkt, dat een zeefwerktuig niet waarschijnlijk is.

Wij wenschen thans de vraag te stellen of er nog sprake van osmose is, wanneer de wand *niet* volmaakt halfdoorlatend is, wanneer hij dus het eene bestanddeel snel, het andere langzaam passeeren laat. Natuurlijk zal er een stijging in den osmometer plaats hebben.

Intusschen zal het duidelijk zijn op grond van onze vroegere besprekingen, dat een eigenlijke evenwichtstoestand door middel van een osmotischen druk hier niet mogelijk is. Immers om het eene bestanddeel tegen te houden zou men een osmotische persing in de ééne richting, om het andere bestanddeel tegen te houden een osmotische persing in de andere richting moeten bewerkstelligen. Het verschijnsel der osmose zal zich nu aldus voordoen: men krijgt een aanvankelijke stijging in den osmo-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

meter, gevolgd door een daling, want het eenig mogelijke eindevenwicht is nu homogenisatie van binnen- en buitenvloeistof, overeenkomstig het besprokene in de vorige § (blz. 9). Men kan ook zeggen, dat bij het zuiver osmotische geval de diffusieconstante (zie blz. 10) der opgeloste stof door het membraan gelijk 0 is, terwijl het oplosmiddel een diffusieconstante van zekere waarde heeft. In het zooeven besproken geval is er echter niet de tegenstelling in de diffusiesnelheden van 0 en zekere eindige waarde, maar eenvoudig een verschil tusschen twee eindige diffusiesnelheden.

Dat verschil in diffusiesnelheden aanleiding geven kan tot een storing van het kinetisch evenwicht, is met gassen gemakkelijk te vertoonen op een door GRAHAM reeds in 1861 beschreven wijze.

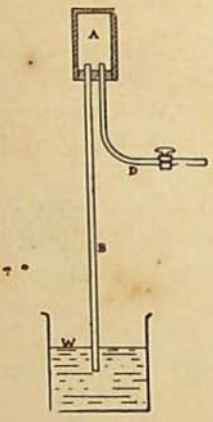


Fig. 7.

In figuur 7 is A een poreuze pot, B een stijgbuis, die in het water W uitkomt, terwijl door de buis D waterstofgas in den poreuzen pot gebracht wordt. Zoolang deze aanvoer geschiedt, gaat het waterstofgas gedeeltelijk door de wanden van den poreuzen pot, gedeeltelijk borrelt het door het water weg. Sluit men echter den gastoevoer uit de buis D, dan bewegen zich de kleine en daardoor snelle waterstofmoleculen sneller door den wand van den poreuzen pot dan de zwaardere luchtmoleculen, die er van buitenaf in komen in de plaats van de waterstofmoleculen. Gevolg is een stijging van het water in de buis B, gevolgd door een langzame daling .Men ziet dus, hoe het verschil in diffusiesnelheden aanleiding geeft tot verschijnsels, geheel overeenkomstig met die van den osmotischen druk bij een niet zuiver halfdoorlatend membraan.

Daar b.v. watermoleculen zich veel gemakkelijker door perkamentpapier bewegen dan suikermoleculen, hoewel ook deze er op den duur blijken door te gaan (vgl. blz. 115), is het mogelijk het „verschijnsel van den osmotischen druk" te vertoonen met een suikeroplossing in een osmometer, die met een perkament membraan is afgesloten.

Evenzoo ontstaat er een schijnbaar osmotisch verschijnsel,

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

wanneer men isotonische oplossingen van KCl en $MgSO_4$ door een perkamentpapier van elkander scheidt, eenvoudig ten gevolge van het feit, dat deze beide zouten verschillende diffusieconstanten hebben.

Wij hebben op deze afwijkende verschijnsels de aandacht gevestigd, opdat men er de gevolgtrekking uit make, dat alle verschijnsels, die op osmotischen druk lijken, nog geenszins tot het grensgeval behooren, waarvoor de wet van VAN 'T HOFF geldt. Samenvattend kunnen wij zeggen, dat osmotische verschijnsels optreden, zoodra er verschil in diffusiesnelheden is; dat de wet van VAN 'T HOFF echter slechts geldt, wanneer een der diffusiesnelheden 0 is. Bij biologische proeven zij men deze onderscheiding gedachtig.

§ 7. Dampspanningverlaging en kookpuntsverhooging.

In figuur 8 stelt A voor water en B den verzadigden waterdamp, die er mede in evenwicht is. Het kenmerk van dezen evenwichtstoestand is al weer, dat er per tijdseenheid door een cm.² van het wateroppervlak evenveel moleculen van A naar B gaan (d.i. verdampen) als moleculen van B naar A (d.i. condenseeren).

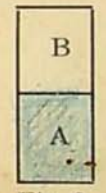


Fig. 8.

Denken wij ons in A het water vervangen door een oplossing van suiker in water van dezelfde temperatuur; denken wij ons vervolgens in B denzelfden waterdamp van zooeven, dan krijgen wij weer dezelfde kwestie, die wij in de vorige § bespraken: doordat er in de suikeroplossing watermoleculen vervangen zijn door suikermoleculen, zullen er aan het grensvlak per tijdseenheid minder watermoleculen verdampen dan condenseeren. Voor den toestand van evenwicht tusschen damp en suikeroplossing zal het dus noodig zijn, dat er minder watermoleculen in den damp B aanwezig zijn, m.a.w. de dampspanning van een oplossing is geringer dan die van het zuivere oplosmiddel bij dezelfde temperatuur.

Het is evenzeer begrijpelijk. dat de verlaging der dampspanning evenredig is met de moleculaire concentratie. De dampspanningsverlaging levert dus een methode om moleculairgewichten te vergelijken; want lost men in 100 gr. water 1 gram-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

molecuul van de eene of van de andere stof, op dan zal de dampspanningsverlaging dezelfde zijn, wanneer wij ten minste zouten, zuren en basen voorloopig niet in den kring onzer beschouwingen opnemen (zie daarover blz. 64 e.v.).

Intusschen is het meten van dampspanningen experimenteel vrij moeilijk uit te voeren. In plaats daarvan meet men liever de kookpuntsverhooging. Immers het kookpunt is de temperatuur, waarbij de dampspanning eener vloeistof 1 atmosfeer bedraagt. Daar de opgeloste stof de dampspanning verlaagt, zal men om de oplossing te laten koken, naar een temperatuur moeten gaan hooger dan die voor het oplosmiddel. Men heeft de kookpuntsverhooging, welke veroorzaakt zou worden door het oplossen van 1 grammolecuul eener stof in 100 gram oplosmiddel de *moleculaire kookpuntsverhooging* genoemd, $\triangle$. Deze grootheid is voor elk oplosmiddel verschillend en wordt hieronder voor enkele bekende oplosmiddelen opgegeven.

Water	5,2	Benzol	26,7
Aethylacetaat	11,3	Zwavelkoolstof	23,7
Chloroform	36,6	Aether	21,2

Men bedenke wel, dat de rechte evenredigheid tusschen concentratie en kookpunt slechts geldt voor verdunde oplossingen. De getallen voor de moleculaire kookpuntsverhooging zijn derhalve berekend uit de kookpuntsverhooging van zeer verdunde oplossingen, waarin die slechts enkele tienden van graden bedraagt. Wanneer men werkelijk één grammolecuul in 100 gr. water oploste zou men een zoo geconcentreerde oplossing verkrijgen, dat de uitkomsten der wetten, die slechts voor verdunde oplossingen gelden, niet meer toegepast mogen worden.

Men kan langs thermodynamischen weg afleiden, dat de moleculaire kookpuntsverhooging $\triangle$ samenhangt met de verdampingswarmte van het oplosmiddel. VAN 'T HOFF heeft daarvoor de volgende formule gegeven:

$$100\ \triangle = \frac{RT^2}{Q}$$

waarin Q de verdampingswarmte van het oplosmiddel is.

De bepaling van een moleculair gewicht volgens de methode der kookpuntsverhooging geschiedt gewoonlijk in een toestel vol-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

gens BECKMANN (zie figuur 9). In den mantel A bevindt zich het oplosmiddel, in de buis B de oplossing, waarvan men het kookpunt bepalen wil. Door de buis C treden dampbellen van het kokend oplosmiddel in de oplossing, die daardoor tot koken gebracht wordt, waarna de temperatuur op den thermometer T wordt afgelezen. Men herhaalt de proef met het zuivere oplosmiddel in B, het verschil der gevonden temperaturen levert de kookpuntsverhooging. De hierbij gebruikte thermometer volgens BECKMANN heeft een eigenaardige inrichting, waardoor zij bij verschillende temperaturen gebruikt kan worden, hoewel de schaal (welke in hondersten van graden verdeeld is) zich slechts over enkele graden uitstrekt.

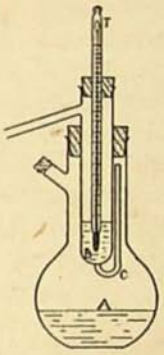


Fig. 9.

Bij zeer sterk schuimende oplossingen, zooals zeepoplossingen, geeft men de voorkeur aan het bepalen van het *dauwpunt*. Daartoe leent zich zeer goed een toestel volgens MC.BAIN (zie fig. 10).

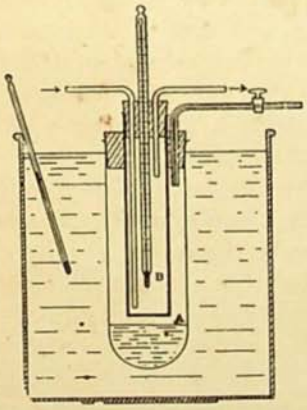


Fig. 10.

De te onderzoeken oplossing is in de buis A, welke in een bad van constante temperatuur wordt geplaatst. In den damp dezer oplossing bevindt zich een gepolijst zilveren buis B, waardoor water stroomt, dat men verschillende temperaturen kan geven. Men bepaalt nu de temperatuur van deze doorstroomingsvloeistof in de zilveren buis, wanneer juist condensatie (dauwvorming) op den buitenkant van de zilveren buis plaats grijpt. Het verschil in temperaturen tusschen de vloeistof in A en die van de zilveren buis B is een maatstaf voor het dampspanningsverschil tusschen oplossing en oplosmiddel.

§ 8. Vriespuntverlaging.

Wanneer men een oplossing van een stof in water op lage

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

temperatuur brengt, vriest er ijs uit en de temperatuur, waarbij de bevriezing begint, ligt lager dan het vriespunt voor zuiver water, 0°. RAOULT heeft vastgesteld, dat de vriespuntsverlaging door een opgeloste stof evenredig is aan de moleculaire concentratie. Deze regel geldt al weer alleen voor zeer verdunde oplossingen.

Wij kunnen dezen regel voor de vriespuntverlaging onmiddellijk in verband brengen met de dampspanningsverlaging. Wanneer uit een vloeistof zich de vaste stof afscheidt, hebben wij te doen met een evenwicht tusschen den vasten, den vloeibaren en den dampvormigen toestand van die stof. Aangezien vloeistof en damp met elkander in evenwicht zijn en vloeistof en vaste stof eveneens, moet er gelijktijdig ook evenwicht bestaan tusschen de vaste stof en den damp. Het vriespunt is dus het punt, waar water en ijs dezelfde dampspanning hebben. In figuur 11 is een lijn getrokken, die de dampspanning van water, een andere, die de dampspanning van ijs aangeeft, telkens bij verschillende temperaturen. Het snijpunt O, waar deze twee lijnen elkander snijden, is dus het vriespunt van water, de temperatuur van 0°.

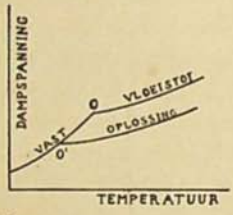


Fig. 11.

Wanneer wij nu weten, dat een opgeloste stof de dampspanning verlaagt (zie de vorige §), dan is het duidelijk, dat de lijn, die de dampspanning van een zekere oplossing in water in figuur 11 aangeeft, geheel beneden die voor water moet liggen. Zij snijdt de lijn voor de dampspanning van ijs in een punt O', dat noodwendig bij een lagere temperatuur gelegen is dan het punt O. De vriespuntsverlaging is dus een noodzakelijk gevolg van de dampspanningsverlaging.

Men spreekt van *moleculaire vriespuntsverlaging* $\triangle$ in denzelfden zin als van moleculaire kookpuntsverhooging. Hieronder volgen eenige gegevens voor deze waarde bij verschillende oplosmiddelen, terwijl ook hier de op blz. 20 vermelde formule geldt, waarin Q thans de moleculaire smeltwarmte van het oplosmiddel beteekent.

Hieronder volgen $\triangle$ waarden voor eenige oplosmiddelen:

water	18°.6	phenol	74°
azijnzuur	39°	benzol	49°

Ook de vriespuntsverlaging wordt in een toestel volgens

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

BECKMANN gemeten (fig. 12). De te onderzoeken oplossing bevindt zich in een buis A, die door een luchtmantel gescheiden is van een koudmakend mengsel, dat zich in een cylinder C bevindt. In A en C zijn roerders geplaatst R_1 en R_2 en men bepaalt de temperatuur, waarbij de BECKMANN-thermometer aangeeft dat het bevriezingsproces een aanvang neemt. Het eerst geleidelijk dalende kwik in den thermometer blijft dan n.l. eenige oogenblikken stilstaan.

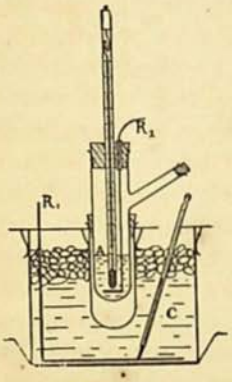


Fig. 12.

Een enkel woord over dergelijke koudmakende mengsels. Het is bekend, dat men door ijs met een zout te mengen een mengsel krijgt, dat niet de temperatuur van smeltend ijs, 0°, vertoont, maar een lagere. In het toestel van BECKMANN b.v. gebruikt men een mengsel van ijs en kaliumnitraat. In figuur 13 is voorgesteld de afhankelijkheid van de temperatuur, waarbij hetzij ijs, hetzij salpeter uit oplossingen van verschillende concentraties uitkristalliseert. Als ordinaten zijn temperaturen afgezet, terwijl op de horizontale as het punt A zuiver water, het punt B KNO_3 voorstelt; alle mogelijke mengsels worden dus door een punt tusschen A en B weergegeven. Het punt a stelt voor het vriespunt van water, het lijntje aE is dus een voorstelling van de vriespuntsverlaging. De beteekenis van de lijn Eb is gemakkelijk in te zien, wanneer we b.v. bedenken, dat de oplosbaarheid van KNO_3 bij 20° 24,1 % bedraagt, hetwelk voorgesteld wordt door het punt c. De lijn Eb geeft dus de samenstelling van oplossingen, die verzadigd zijn aan salpeter, d.w.z. waarbij vaste salpeter op den bodem kan liggen, zonder in oplossing te gaan. In het punt E hebben wij dus te doen met een oplossing, die zoowel ijs als vast salpeter in evenwicht naast zich verdraagt. Het punt E noemt men het *eutecticum* of het

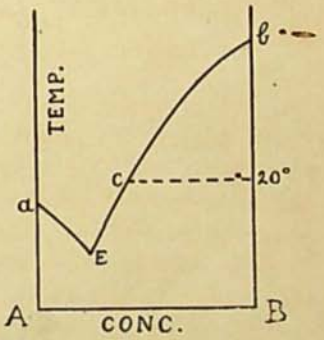


Fig. 13

kryohydraat dezer combinatie. Brengt men ijs en salpeter samen, dan ontstaat er door smelting van ijs en oplossing van salpeter altijd een oplossing, die juist de samenstelling van het punt E heeft. Zoolang er nog ijs en salpeter aanwezig is, handhaaft zich de temperatuur van het eutecticum n.l. —3°. Andere zouten hebben andere eutectische temperaturen en geven dus koudmakende mengsels van andere temperaturen. Ten slotte merken wij op, dat evenals het punt a het smeltpunt is van ijs, het punt b het smeltpunt is van salpeter. Men ziet dus, dat de oplosbaarheidslijn van een zout zich uitstrekt van het eutecticum E tot aan het smeltpunt van het zout b (wanneer er tenminste geen complicaties door hydraatvorming intreden, wat in de hier besproken combinatie inderdaad niet het geval is).

§ 9. Slotbeschouwing.

Wij hebben in de voorafgaande paragrafen vastgesteld, dat de eigenschappen van oplossingen, die hier ter sprake kwamen, afhangen van het aantal moleculen der opgeloste stof, die in een bepaald volume der oplossing voorkomen.

Door den gedachtengang van de kinetische gastheorie en de theorie der Brownsche beweging zijn wij tot het inzicht gekomen, dat de verhouding van de aantallen kinetisch actieve deeltjes de verschillende eigenschappen beheerscht, die in dit hoofdstuk behandeld zijn. Wanneer men dus een dezer eigenschappen gebruikt om het moleculair gewicht der betrokken stof te bepalen, zij men zich er van bewust, dat men dan bepaalt een grootheid, die maatstaf is voor het aantal *kinetisch actieve deeltjes* dier stof per Liter oplossing.

Wij leggen op deze onderscheiding den nadruk, omdat men op deze wijze soms tot eenigszins andere uitkomsten kan komen dan men op bloot chemische overweging zou vermoeden. Indien men b.v. zou meenen het moleculair gewicht van azijnzuur uit de vriespuntsdaling te kunnen bepalen en het overeenkomstig de formule CH_3COOH op 60 zou verwachten, dan vindt men deze verwachting wel bevestigd, indien water het oplosmiddel is, maar men vindt een waarde van ca. 120, indien benzol als oplosmiddel wordt gebruikt. Trouwens een dampdichtheidsbepaling van azijndamp levert ook een waarde hooger dan 60. Nochtans zal men

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

in de chemie het moleculair gewicht van azijnzuur op 60 blijven stellen, omdat het kleinst optredend molecuul daar meer belang inboezemt dan het werkelijk kinetisch actieve deeltje. De organische structuurchemie handhaaft terecht haar grondslag van het vierwaardige koolstofatoom; deze zou zich met een moleculair gewicht 120 voor azijnzuur kwalijk laten vereenigen. Weliswaar erkent men deze verdubbeling der moleculen als werking van z.g. secundaire valenties, maar voor chemische beschouwingen zijn deze overwegingen doorgaans van minder belang. Het feit, dat veelal het moleculair gewicht volgens de eenvoudige chemische formule overeenstemt met het moleculair gewicht, dat voor het kinetisch actieve deeltje gevonden wordt, maakt, dat men in het algemeen geneigd is deze beide uitkomsten aan elkander gelijk te stellen. In verdere beschouwingen (zie blz. 115, 123 en 161) zullen wij echter van deze onderscheiding gebruik moeten maken.

Herhaaldelijk hebben wij hierboven er op gewezen, dat de gegeven beschouwingen alleen gelden voor verdunde oplossingen. Hoe de verhoudingen liggen in geconcentreerde oplossingen is ons heden ten dage niet bekend en in velerlei biologische, maar ook in zuivere physisch-chemische vragen (zie b.v. blz. 102) gevoelt men de moeilijkheid, die de lacune in onze kennis van de stoechiometrie der geconcentreerde oplossingen met zich mede brengt.

§ 10. Literatuur.

De theoriën der verdunde oplossingen vindt men in alle leerboeken der physische chemie besproken, dus ook in die, welke wij in ons Voorwoord vermeldden. De beteekenis van osmotische verschijnselen voor biologische vraagstukken wordt in het daar eveneens genoemde werk van HÖBER uitvoerig nagegaan.

De behandeling van het onderwerp *osmotischen druk* zal de lezer vaak afwijkend vinden van de hier gegeven voorstelling. Hij vorme zich een oordeel, wat z.i. de meest juiste gedachtengang is.

Er wordt hier nog opmerkzaam gemaakt op een aanvulling tot dit hoofdstuk op blz. 156, die eerst een plaats kan vinden na de behandeling der electrochemie en die der kolloide systemen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK II.

Reactiesnelheid en Evenwicht.

§ 1. Snelheid als differentiaalquotient.

In het hier volgende hoofdstuk zal gebruik gemaakt worden van de voorstellingswijze der differentiaalrekening. Voor hen, die hiermede niet vertrouwd zijn, ga een korte toelichting vooraf.

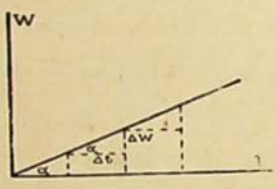


Fig. 14.

Snelheid is de afgelegde weg per tijdseenheid, wanneer wij met een eenparige beweging te doen hebben. Daarvoor geldt, zooals bekend, w=vt, waarin w de afgelegde weg, v de snelheid en t de tijd is.

In fig. 14 is dit grafisch voorgesteld. De ordinaat geeft aan den afgelegden weg, de abscis-as is verdeeld in tijdseenheden. De snelheid v is dus voor te stellen door de breuk:

$$\frac{\text{afgelegden weg gedurende zekeren tijd}}{\text{dien tijd}}$$

hetgeen men schrijven kan $v = \frac{\triangle w}{\triangle t}$.

Fig. 15 is een soortgelijke fig., maar geeft een grootere snelheid weer. Men ziet in beide figuren, dat $\frac{\triangle w}{\triangle t} = \text{tg } \alpha$, wanneer α de hoek is, welken de lijn met de abscis-as maakt. De grootheid tg α is dus de maatstaf voor de snelheid.

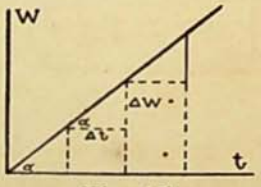


Fig. 15

In fig. 16 is op overeenkomstige wijze een vertraagde beweging voorgesteld. Wat is nu op zeker moment de snelheid?

Wanneer wij een stijkje van de getrokken kromme als recht

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

konden beschouwen, zooals in fig. 16 is aangegeven, dan zou de snelheid op dat tijdstip weer bepaald zijn door $\frac{\triangle w}{\triangle t} = \text{tg}\,\alpha$, wanneer α thans de hoek is in de fig. aangegeven. Feitelijk echter is geen enkel stukje van de kromme een rechte lijn, tenzij men een oneindig klein stukje van de kromme beschouwt. Wanneer men dus het driehoekje denkt met *dw* en *dt*, daarmede bedoelend, dat $\triangle t$ oneindig klein genomen wordt, waarvan een oneindig kleine waarde van $\triangle w$ het gevolg is, dan valt de rechte lijn, die de hypotenusa vormt van het driehoekje, feitelijk met de kromme samen, terwijl het driehoekje met rechthoekzijden $\triangle w$ en $\triangle t$ slechts twee punten er mede gemeen had. Nu is $\frac{dw}{dt} = \text{tg}\,\alpha'$, als α' de hoek is, dien de raaklijn met de t-as maakt, d.i. de limiet, waar in de hoek α overgaat, zoo men $\triangle t$ oneindig klein laat worden.

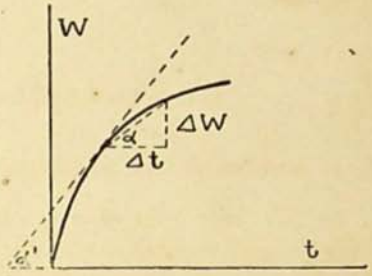


Fig. 16.

Men kan dus zeer in het algemeen zeggen, dat het begrip-snelheid gedefinieerd wordt door het quotiënt van twee oneindig kleine veranderingen, het z.g. *differentiaalquotient*.

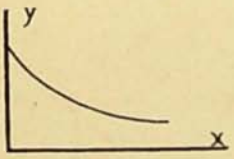


Fig. 17.

Wanneer men te doen heeft met een afneming in plaats van met een toeneming (zie fig. 17), een kleiner worden van y bij grooter wordende x, dan is de hoek α' stomp, tg α' negatief en de verandering dus $-\frac{dy}{dx}$.

In de differentiaalrekening wordt nu behandeld, hoe men de waarde van het differentiaalquotient rechtstreeks kan vaststellen, wanneer men den samenhang kent tusschen de twee veranderlijke grootheden y en x, of in ons vorig voorbeeld w en t. Wij zagen b.v. zooeven, dat als $w = vt$, dan $\frac{dw}{dt} = v$, d.w.z. dat de snelheid dus een constante is.

Voor een eenparig versnelde beweging weten wij dat $w = \frac{1}{2}\,at^2$,

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

en dat de snelheid op zeker moment is at. Derhalve is dus

$$\frac{dw}{dt} = at.$$

De differentiaalrekening leidt af op een wijze, die wij verder niet zullen bespreken, dat algemeen, wanneer

$$y = ax \qquad \frac{dy}{dx} = a$$

$$y = x^n \qquad \frac{dy}{dx} = nx^{n-1}$$

Een ander verband, dat wij in de volgende paragraphen meerdere malen zullen ontmoeten, is, dat als [1])

$$y = \ln x \qquad \frac{dy}{dx} = \frac{1}{x}$$

Omgekeerd is het ook mogelijk om uit een vergelijking voor de differentiaalquotienten de oorspronkelijke afhankelijkheid terug te berekenen. Deze bewerking noemt men *integratie* en zij wordt aangegeven door het teeken ∫. Wanneer men echter de vergelijking voor de differentiaalquotienten heeft voor een lijn en voor een andere, die daar volkomen evenwijdig mee loopt, dan zullen deze beide afgeleide uitdrukkingen hetzelfde zijn, want tg α is telkens voor twee overeenkomstige punten dezer lijnen gelijk (zie fig. 18). Men kan dus integreerend wel den vorm van de lijn vaststellen, maar niet de plaats, waar zij in het platte vlak ligt. Bij elk integratie komt dus een zekere integratie-constante, die voorloopig onbepaald is, maar die men gewoonlijk door zekere gegevens kan vaststellen.

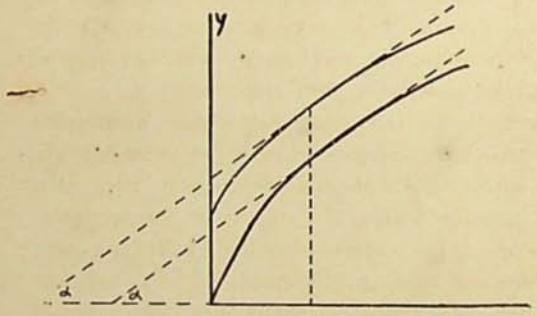


Fig. 18.

[1]) Het teeken ln geeft de z.g. „natuurlijke logarithme" aan, d.i. een logarithme met als grondtal niet 10, maar het getal e (dat 2,71828 is).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 2. Reactiesnelheid in een homogeen milieu.

De meeste chemische reacties, die men in de elementaire anorganische chemie behandelt verloopen zoo snel, dat het nauwelijks mogelijk is zich rekenschap te geven van de feitelijke snelheid, waarmede zulk een reactie zich voltrekt. In de elementaire organische chemie ontmoet men reeds reacties, die langzamer verloopen en wier snelheid meetbaar wordt. In de levende natuur voltrekt zich velerlei met gemakkelijk waarneembare snelheid.

Als een reactie, waarvan de snelheid zeer goed meetbaar is, kunnen wij beschouwen de z.g. esterverzeeping onder invloed van een hydroxyde:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Deze reactie speelt zich af in homogeen milieu, d.w.z. alle reageerende stoffen en alle gevormde stoffen bevinden zich gelijkmatig in één oplossing verdeeld. De reactie, waarbij zich jodiumdamp en waterstofgas tot joodwaterstof verbinden, is b.v. ook een homogene reactie, omdat daar alle stoffen, die aan de reactie deelnemen gasvormig zijn. Daarentegen is b.v. de inwerking van een zoutzuuroplossing op zink een heterogene reactie, daar één bestanddeel vloeibaar, een ander vast is.

Wanneer wij nu de reactiesnelheid der genoemde homogene verzeepingsreactie nader willen bespreken, dan is het gemakkelijk te begrijpen, dat, wil een estermolecule reageeren met een natronmolecule, het ten minste noodig is, dat deze beide moleculen in elkanders onmiddellijke nabijheid zijn. Bedenken wij, dat alle moleculen in beweging zijn, dan kunnen wij dus zeggen, dat, willen twee moleculen met elkander reageeren, het noodig is, dat zij tegen elkander botsen en een maatstaf voor de reactiesnelheid zal dus wezen de onderlinge botsingskans der reageerende moleculen. Het is gemakkelijk te begrijpen, dat de botsingskans tweemaal zoo groot wordt, wanneer het aantal moleculen in een zelfde ruimte verdubbeld wordt. Derhalve is bij gegeven temperatuur de botsingskans, en tegelijk de reactiesnelheid, evenredig met de concentratie der reageerende bestanddeelen. Deze concentratie, uitgedrukt in grammoleculen per

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Liter, moent men derhalve de *actieve massa* der reageerende moleculen.

Noemen wij in onze verzeepingsreactie de concentratie der ester c', die der natron moleculen c'' en beschouwen wij de vermindering der esterconcentratie met den tijd, $-\frac{dc'}{dt}$, als maatstaf voor het voortschrijden der reactie. Wij kunnen op grond der zooeven vermelde afhankelijkheid van botsingskans en concentratie vaststellen, dat

$$-\frac{dc'}{dt} = k\, c'\, c''$$

of, onderstellend dat ester en natron eenzelfde uitgangsconcentratie hebben, dus $c' = c'' = c$, kunnen wij schrijven

$$-\frac{dc}{dt} = k\, c^2$$

waarin k een constante is, die dus feitelijk de karakteristiek dezer speciale reactie aangeeft; men noemt haar veelal de *reactieconstante*. Wanneer wij trachten door integratie het differentiaalquotiënt weg te werken, komen wij tot het volgende:

$$dt = -\frac{1}{kc^2}\,dc = -\frac{1}{k}\,c^{-2}\,dc$$

$$t = \frac{1}{k}\,c^{-1} + \text{Constante}$$

$$kt = c^{-1} + k.\ \text{Constante}$$

Meet men c op twee tijden t_1 en t_2, waarbij de concentraties resp. c_1 en c_2 zijn, dan hebben wij dus

$$kt_2 = c_2^{-1} + k.\ \text{Constante}$$
$$kt_1 = c_1^{-1} + k.\ \text{Constante}$$

aftrekken

$$k\,(t_2 - t_1) = c_2^{-1} - c_1^{-1} = \frac{c_1 - c_2}{c_2\, c_1}$$

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{c_1 - c_2}{c_1\, c_2}$$

Door dus de concentratie op twee oogenblikken te meten is het mogelijk de reactieconstante te bepalen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

De besproken reactie was er een, waarbij *twee* moleculen met elkander reageeren, een z.g. *bimoleculaire* reactie. Heeft men te doen met drie reageerende moleculen, een *trimoleculaire* reactie, dan zal op grond eener analoge redeneering de reactiesnelheid gegeven zijn door

$$-\frac{dc'}{dt} = k\,c'\,c''\,c''' \quad \text{of} \quad -\frac{dc}{dt} = k\,c^3 \quad \text{als} \quad c' = c'' = c''' = c$$

Daar ons dus blijkt, dat de snelheid eener bimoleculaire reactie evenredig is aan c^2, die eener trimoleculaire reactie aan c^3, ligt het voor de hand, dat de snelheid eener monomoleculaire reactie evenredig is aan c. Men stelle zich b.v. de reactie voor, waarbij een stof AB zich dissocieert in A en B dus: AB = A + B. Noemt men de concentratie van AB c, dan wordt het reactieverloop gekarakteriseerd door de vergelijking $-\frac{dc}{dt} = kc$.

Integreert men deze vergelijking op soortgelijke wijze, als wij zooeven te werk gingen, dan krijgt men

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Wanneer men na zou willen gaan, hoe een reactiesnelheid, gegeven als fractie van de aanvankelijke concentratie, met die concentratie samenhangt, dus hoe $-\frac{1}{c}\frac{dc}{dt}$ voor deze verschillende reacties er uit ziet, dan vindt men:

monomoleculair:	$-\frac{dc}{dt}$	$= kc$	dus $-\frac{1}{c}\frac{dc}{dt}$	$= k$
bimoleculair:		$= kc^2$	dus	$= kc$
trimoleculair:		$= kc^3$	dus	$= kc^2$

Door dus te bepalen, hoe de concentratie van een reageerend mengsel verandert en daarna deze uitkomsten te toetsen op bovenstaande vergelijkingen, kan men een keus doen, welke vergelijking voor die reactie voldoet: een der vergelijkingen zal nl. een constante waarde voor k opleveren en deze is dan in dat geval de juiste. Uit het reactieverloop kan men dus het feitelijk type der reactie afleiden.

Zoo ziet men uit onderstaande tabel, waarin de ontleding van

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

phosphorwaterstofgas weergegeven wordt, dat de vergelijking voor de quadrimoleculaire vergelijking

$$4\,PH_3 = P_4 + 6\,H_2$$

geen constante waarde voor k oplevert, terwijl de monomoleculaire

$$PH_3 = P + 3\,H$$

dat wel doet. De reactie verloopt dus monomoleculair. (Op de reden daarvoor komen wij op blz. 37 terug).

Tijd in uren	Ontleding in procenten	$k \times 10^5$ volgens monomolec. reactie.	$k \times 10^4$ volgens quadrimolec. reactie.
0	0	—	—
7,83	4,17	236	173
24,17	12,37	237	201
41,25	19,97	235	229
63,17	29,29	238	288
89,67	39,23	241	385

In sommige gevallen is de vergelijking voor de reactiesnelheid van een eenvoudiger type dan men op grond der scheikundige reactie-formule zou vermoeden. De inversie van rietsuiker b.v. verloopt volgens deze vergelijking:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

Men zou dus kunnen vermoeden, dat deze reactie bimoleculair verloopt. Men bedenke echter, dat men deze reactie bestudeert, wanneer de suiker in water is opgelost. Dientengevolge is de hoeveelheid water onvergelijkelijk veel grooter dan die van de suiker.

Het aantal watermoleculen is dus aan het begin van de proef nauwelijks meer dan aan het einde, de concentratie van het water kan men derhalve gerust als een constante beschouwen en de reactie zal dientengevolge het type eener monomoleculaire reactie vertoonen. Men denke zich een één procents rietsuiker-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

oplossing dus 10 gram rietsuiker op 990 gram water. Het moleculairgewicht van rietsuiker is 342, dat van water 18. Het mengsel bestaat dus uit $\frac{10}{342}$ d. i. ca $\frac{1}{34}$ grammolecuul suiker en $\frac{990}{18} = 55$ grammoleculen water. Op het einde der reactie is het aantal grammoleculen water van 55 op $54\frac{33}{34}$ verminderd, d.i. 0,06 %, terwijl de suikerconcentratie 100 % daalde. Er is dus geen bezwaar de concentratie van het water als een constante te beschouwen.

De reactie is zeer goed te volgen door middel van den polarimeter, omdat de uitgangsstof, rietsuiker, een andere draaiing van het polarisatievlak vertoont dan de gevormde invertsuiker. De onderstaande tabel geeft daarvan een voorbeeld.

Tijd in minuten	Draaiingshoek	$k \times 10^6$
0	25,16	—
56	16,95	21,80
116	10,38	21,79
176	5,46	21,85
236	1,85	21,85
371	—3,28	22,08
	k gemiddeld	21,87 × 10^{-6}

§ 3. Katalyse.

De laatst besproken reactie verloopt uit zichzelf uiterst langzaam. Zooals bekend is, bevordert de toevoeging van een weinig zuur deze reactie in hooge mate. De eigenlijke versneller der reactie is gebleken te zijn het waterstofion, dat alle zuren afsplitsen (zie bladz. 67).

Een stof, die de reactie versnelt (of verlangzaamt), noemt men een *katalysator*. Zulk een katalysator is voor en na de reactie onveranderd aanwezig.

Ook hierbij moet men homogene en heterogene katalyse onderscheiden, afhankelijk daarvan of de katalysator zich al of niet

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

homogeen met de reageerende stoffen vermengt. Het zooeven genoemde geval, de katalyse der suikerinversie door zuur is dus een voorbeeld van homogene, de versnelde vereeniging van zuurstof en water stof door platinaspons is een voorbeeld van heterogene katalyse.

De orde eener reactie wordt door een katalysator nimmer veranderd: verloopt zij op zichzelf bimoleculair, dan mag zij met den katalysator veel sneller verloopen, zij blijft een bimoleculaire reactie, natuurlijk met veel grootere reactieconstante k.

Wij merkten reeds op, dat er ook katalysatoren zijn, die de reactie verlangzamen, die z.g. negatieve katalyse bewerken. De reactie b.v.

$$2\ Na_2SO_3 + O_2 = 2\ Na_2SO_4$$

wordt sterk vertraagd door toevoegsels van organische stoffen zooals manniet, aniline, benzaldehyde enz.

Het blijkt, dat de versnellende invloed van een katalysator evenredig gesteld kan worden aan zijn concentratie c'. Wanneer wij den versnellenden invloed van een katalysator gekarakteriseerd denken door een factor k', dan zal dus de snelheid eener reactie door den katalysator vergroot worden, evenredig met k', c' en c.

Derhalve, indien de reactie monomoleculair is.

$$-\frac{dc}{dt} = kc + k'c'c \text{ of} \qquad (1)$$

$$= (k + k'c')\ c$$

De grootheid $(k + k'c')$ is voor een bepaalde toegevoegde hoeveelheid katalysator als een constante k_k op te vatten; wij kunnen dus deze laatste vergelijking schrijven:

$$-\frac{dc}{dt} = k_k\, c$$

De vergelijking is dus wederom die eener monomoleculaire reactie, alleen de reactieconstante heeft een andere waarde gekregen; deze waarde is grooter of kleiner dan k, al naar mate de katalyse negatief of positief was. Het teeken van den tweeden term in vergelijking (1) is n.l. positief of negatief, alnaarmate de reactie door den katalysator versneld of vertraagd wordt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 4. Autokatalyse.

Het gebeurt soms, dat een reactie, terwijl zij verloopt, een reactieproduct vormt, dat de reactie hetzij versnelt, hetzij verlangzaamt, m. a. w. dat een der reactieproducten als katalysator optreedt. Deze katalytische werking zal in toenemende mate tot uiting komen, naarmate de katalysator gevormd wordt. Als een voorbeeld noemen wij de bekende oxydimetrische titratie met $KMnO_4$, die versneld wordt door het gevormde $MnSO_4$,

$$2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,CO_2 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$

De aanvankelijk zeer langzame reactie wordt geleidelijk meer en meer gekatalyseerd door het gevormde $MnSO_4$.

Zij de concentratie der uitgangsstof eener monomoleculaire reactie c, en laat er op een zeker moment t een hoeveelheid x van het reactieproduct gevormd zijn. De concentratie der uitgangsstof is dan dus $c - x$. Wij krijgen voor de reactiesnelheid thans een vergelijking van denzelfden vorm als vergelijking (1) in de vorige §, waarbij echter nu de concentratie van den katalysator gegeven wordt door x; derhalve:

$$-\frac{dc}{dt} = k\,(c - x) + k'\,(c - x)\,x \text{ of}$$
$$= (k + k'x)\,(c - x)$$

Alnaarmate de stof positief of negatief katalytisch werkt, zal men $(k + k'x)$ of $(k - k'x)$ moeten schrijven. Als een voorbeeld van zulk een negatieve autokatalyse noemen wij de esterificatie van een organisch zuur met alcohol, die onder invloed van toegevoegde waterstofionen geschiedt b.v.

$$C_6H_5\,CH_2\,COOH + C_2H_5\,OH \rightarrow C_6H_5\,CH_2\,COOC_2H_5 + H_2O$$

Intusschen geeft phenylazijnzuur zelf ook waterstofionen, die geleidelijk verdwijnen, waardoor dus een negatieve autokatalyse bewerkt wordt.

§ 5. Gecombineerde reacties.

Het gebeurt vaak, dat de eindproducten eener reactie niet door één enkele reactie uit de uitgangsstoffen gevormd zijn, maar

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

dat wij met een aantal gecombineerde reacties te doen hebben. Men kan daarbij onderscheiden in verschillende groepen, zooals:

Nevenreacties. Men denke b.v. aan een reactie, waarbij benzoëzuur genitreerd wordt. Er zal zich dan vormen ortho, meta en para nitrobenzoëzuur; wij hebben hier dan drie nevenreacties. Het spreekt van zelf, dat de vermindering van het benzoëzuur gegeven wordt door de som der verminderingen, die het tengevolge van elk dezer reacties afzonderlijk ondervindt. Indien dus de totale reactiesnelheid gegeven wordt door $-\frac{dc}{dt}$ en die der enkele reacties op zich zelf door $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ en $\frac{dz}{dt}$ dan is

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = k_1 c + k_2 c + k_3 c = (k_1 + k_2 + k_3)\, c = c$$

zoodat men kan zeggen, dat de reactieconstante k voor de totale reactie additief uit de reactieconstanten k_1, k_2 en k_3 voor de drie gecombineerde nevenreacties afgeleid kan worden.

Opvolgende reacties. Wanneer men zou hebben een reactie, die aldus voorgesteld kan worden

$$A + B \rightarrow C + D \rightarrow E + F$$

dat wil dus zeggen, dat de in eerste instantie gevormde reactieproducten wederom reageeren en een nieuw stel reactieproducten ontstaat, zoo spreekt men van opvolgende reacties. Wanneer men de snelheid meet, waarmede het eindproduct gevormd wordt dan zal die snelheid blijken beheerscht te worden door die van de l a n g z a a m s t e dezer reacties. Wanneer men dus de reactiesnelheid van een aantal opeenvolgende reacties op die wijze meet, zij men zich bewust slechts de langzaamste dezer reacties te meten. Daardoor is het mogelijk, dat de meting van reactiesnelheden soms tot onverwachte conclusies voeren kan. Het uiteenvallen van phosphorwaterstof zou een monomoleculaire reactie zijn, indien de reactievergelijking was:

$$PH_3 \rightarrow P + 3\,H$$

Daar phosphordamp echter 4 en waterstof 2 atomen per molecuul bevat, is de reactievergelijking.

$$4\,PH_3 \rightarrow P_4 + 6\,H_2$$

Nochtans leert de proef, dat deze reactie monomoleculair ver-

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

loopt (zie blz. 32). We hebben dus klaarblijkelijk te doen met deze opeenvolgende reacties:

$$PH_3 \rightarrow P + 3\,H \qquad 4\,P \rightarrow P_4 \qquad 2\,H = H_2$$

en de gevonden snelheid is die der eerste reactie, omdat deze de langzaamste is, terwijl de twee andere vrijwel spontaan verloopen.

Meet men echter de concentratieverlaging van een der uitgangsstoffen, dus b.v. $-\frac{dc_A}{dt}$, dan meet men feitelijk slechts de reactiesnelheid van het eerste gedeelte der reeks.

Tegengestelde reacties. Het is mogelijk, dat een reactie producten levert, die op zichzelf de uitgangsstoffen terug kunnen vormen b.v.

ester + water → zuur + alcohol zuur + alcohol → ester + water.

Dit gedrag geeft intusschen aanleiding tot zoo belangrijke conclusies, dat wij haar straks nader en in algemeener verband (zie blz. 43) willen behandelen.

Wij hebben deze meer ingewikkelde gevallen in het kort besproken om den lezer te doen begrijpen, hoe critisch men te werk moet gaan om gevolgtrekkingen te maken uit de uitkomsten van snelheidsmetingen.

§ 6. Invloed van het milieu.

Het komt herhaaldelijk voor, dat een reactie in het eene milieu anders verloopt dan in het andere, maar toch steeds zóó, dat de orde van de reactie in beide milieus dezelfde is, de k's zijn dan echter verschillend.

Zoo is b.v. de snelheid der omzetting van

$$\underset{\text{ammonium-isocyanaat}}{NH_4\,CNO} \rightarrow \underset{\text{ureum}}{NH_2\,CO\,NH_2}$$

wanneer de uitgangsstof opgelost is in alcohol, dertigmaal zoo groot als wanneer zij in water is opgelost.

Dit verschil kan natuurlijk niet toegeschreven worden aan een verschil in botsingskans. Trouwens bij een monomoleculaire reactie is feitelijk in het geheel geen sprake van botsingskans. Wij zijn in § 2 van dit hoofdstuk tot een formule voor de monomoleculaire reactiesnelheid gekomen langs den weg eener

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

analogie-redeneering. Maar het is niet gemakkelijk in te zien, wat eigenlijk de omzetting van één molecuul beheerscht. Mocht men meenen, dat de stooten van naburige moleculen de omzetting of het uiteenvallen van een molecuul bevorderen en botsingen dus toch een rol zouden spelen in het reactiemechanisme van een monomoleculaire reactie, dan wordt dit vermoeden weerlegd door de ervaring, dat de reactiesnelheid eener monomoleculaire gasreactie geheel ongevoelig is voor een bijgemengd neutraal gas. Toch zou men in den gegeven gedachtengang verwachten, dat de stooten der bijgemengde gasmoleculen niet zonder invloed op het reactiegebeuren zouden zijn.

Wij zien dus, dat behalve de botsingskans er andere invloeden zijn, die de reactiesnelheid beheerschen. Wij komen hierop in § 11 van dit hoofdstuk terug.

Neutrale zouten oefenen vaak een duidelijk merkbaren invloed uit op reactiesnelheden b.v. op die der suikerinversie (in tegenwoordigheid van zuur) en der esterverzeeping. Neemt men b.v. gelijknamige neutrale zouten van de zuren, waarvan hieronder de zuurrest is vermeld, dan vindt men de volgende volgorde voor hun invloed op de reactiesnelheid:

$$J < NO_3 < Br < Cl < CH_3COO < SO_4 < \text{tartraat} < \text{oxalaat}$$

Dezen z.g. *lytropen invloed* der zouten zullen wij ook in andere hoofdstukken der physische chemie ontmoeten (zie blz. 63, 102, 150 en 152).

§ 7. Invloed van temperatuur.

De temperatuur is van zeer grooten invloed op de reactiesnelheid. Men zou geneigd zijn dit aldus te verklaren: wanneer de temperatuur verhoogd wordt, bewegen de deeltjes zich sneller, dienovereenkomstig neemt de botsingskans toe. Wanneer men intusschen op grond der waarschijnlijkheidsrekening uitrekent, hoe de botsingskans met de temperatuur verandert, komt men tot de conclusie, dat deze ongeveer evenredig is met de absolute temperatuur: bij 300° absoluut (d.i. bij ongeveer kamertemperatuur) zou de reactiesnelheid dus ongeveer ⅓ % per graad stijgen tengevolge der verhoogde botsingskans. De ervaring leert intusschen geheel anders: reactiesnelheden stijgen ongeveer 100 à 300 % per 10°.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ARRHENIUS heeft reeds voor jaren den invloed van de temperatuur op de reactieconstante k aldus in formule gebracht:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}$$

welke betrekking wij door integratie aldus kunnen ontwikkelen:

$$\ln k_1 = \frac{A}{T_1} + \text{Integratieconstante}$$

$$\ln k_2 = \frac{A}{T_2} + \text{Integratieconstante}$$

af

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = A \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

Vergelijkt men reactieconstanten bij 10° temperatuurverschil, dan krijgt men, als met $T_2 T_1 = T^2$ stelt:

$$\ln \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{10 A}{T^2}$$

$\frac{k_{T+10}}{k_T}$ wordt, speciaal in biologische literatuur, vaak aangegeven met Q_{10}. $\ln Q_{10}$ is dus afhankelijk van $\frac{1}{T^2}$ en van de voor elke reactie karakteristieke grootheid A (vgl. blz. 54).

Hieronder geven wij eenige voorbeelden van Q_{10}.

Reactie	Q_{10}
$PH_3 = P + 3\,H$	1,8
$CH_3COOC_2H_5 + Na\,OH = CH_3\,COONa + C_2H_5\,OH$	1,9
$CH_2OH\,CH_2Cl + KOH = (CH_2)_2O + KCl + H_2O$	2,9
$H_3PO_2 + J_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2\,HJ$	3,2
$H\,COONa + J_2 = CO_2 + NaJ + HJ$	4,3

Men ziet, dat de invloed van de temperatuur algemeen zeer groot is en dus niet toegeschreven kan worden aan de verhoogde botsingskans alleen. Ook hier weer zien wij, dat het mechanisme der homogene chemische reactie door andere factoren dan alleen de botsingskans beheerscht wordt, en dat die

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

andere invloeden in sterke mate onder den invloed der temperatuur staan. Wij komen in § 11 hierop nader terug.

Een enkel woord over wat men *„valsche evenwichten"* noemt. Het gebeurt herhaaldelijk, dat reactiesnelheden zoo klein zijn, dat men ook na zeer langen tijd niet de minste verandering in het systeem kan waarnemen. B.v. verbranden alle organische stoffen in aanraking met de lucht, indien men door temperatuursverhooging deze reactie zich sneller doet voltrekken; er is dus in zekere mate reden voor aan te nemen, dat reeds bij lage temperatuur deze verbrandingsreacties verloopen, zij het met een onmeetbaar kleine snelheid. De verbranding van waterstof tot water, de knalgasreactie derhalve, is in dit opzicht uitvoerig bestudeerd en het is gebleken, dat deze reactie, die bij hooge temperatuur (boven 700°) zoo stormachtig verloopt, bij dalende temperatuur geleidelijk langzamer voortschrijdt, zoodat men beneden 400° een gebied bereikt, waarbij de voortgang dezer reactie zich practisch aan de waarneming onttrekt. Nochtans is het systeem $H_2 + O_2$ natuurlijk bij die lagere temperaturen niet in evenwicht, voltrekt zich de reactie en kan men den toestand, waarbij geen merkbare verandering intreedt, er slechts één van valsch, beter nog van schijnbaar evenwicht noemen. Het is dan ook begrijpelijk, dat een katalysator dezen toestand van valsch evenwicht kan opheffen.

§ 8. Reactiesnelheid in een heterogeen systeem.

De reacties, waarvan wij tot nog toe de snelheid besproken hebben, speelden zich af in een homogeen vloeibaar of gasvormig systeem.

Wanneer men echter zou willen nagaan, b.v. de snelheid, waarmede MgO door een zoutzuuroplossing aangetast wordt, dan zou men bestudeeren de heterogene reactie:

$$MgO + 2\,HCl = MgCl_2 + H_2O$$

waarin MgO vast, de overige bestanddeelen echter in opgelosten toestand verkeeren.

Een nog eenvoudiger heterogene reactie treft men aan bij het in oplossing gaan van een vaste stof b.v. van benzoezuur of $PbCl_2$ in water, welke reacties, wat haar snelheid betreft, door NOYES en WHITNEY bestudeerd zijn.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Zij vonden, dat de reactiesnelheid in het krachtig geroerde systeem aldus weer te geven is:

$$\frac{dc}{dt} = k\,(C - c)$$

waarin c de concentratie in oplossing en C de verzadigingsconcentratie is.

Deze uitkomst is aldus te begrijpen: men denke zich een staaf benzoezuur, waarvan men de oplossingssnelheid bestudeert. Deze staaf zal op de plaats, waar benzoezuur en water elkander aanraken, omgeven zijn met een verzadigde oplossing, welke door de roering steeds opgelost benzoezuur verliest, maar door in oplossing gaand benzoezuur wordt gevoed, zoodat er blijvend een dunne verzadigde laag resulteert.

Het benzoezuur moet dus door dit verzadigde laagje diffundeeren. Wij hebben derhalve te doen met twee elkaar opvolgende reacties (zie blz. 36), waarvan de één, het in oplossing gaan in het laagje, spontaan, de ander, het diffundeeren door dat laagje, langzaam gebeurt. De heterogene reactiesnelheid wordt dus door de langzaamste, die der diffusie, bepaald. Wanneer men in de vloeistof met constante snelheid roert, zal de dikte der verzadigde laag een zekere waarde aannemen. De diffusie zal plaats moeten hebben door deze verzadigde laag heen.

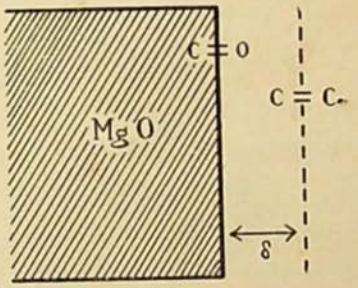


Fig. 19.

Beschouwen wij het geval van MgO en HCl, dan is in figuur 19 de toestand aan de grens der vaste magnesia voorgesteld. De concentratie van het zoutzuur vlak nabij het magnesiumoxyd is natuurlijk 0, terwijl in de groote massa der vloeistof en dus ook onmiddellijk aan de grenslaag grenzend, de concentratie van het zoutzuur c bedraagt. De dikte der grenslaag noemen wij δ.

Nu hebben wij op blz. 10 de wet van Fick leeren kennen, welke luidde:

$$dm = Dq\frac{dc}{dx}dt$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Wij kunnen die in ons geval schrijven:

$$-\frac{dc}{dt} = DO\frac{c}{\delta}$$

wanneer O het totale oppervlak der magnesia is. Immers de concentratie verandert over een afstand δ van c tot 0, het concentratieverval kunnen wij derhalve op $\frac{c}{\delta}$ stellen.

De laatste vergelijking kunnen wij schrijven:

$$-\frac{dc}{dt} = \left[\frac{DO}{\delta}\right] c$$

waarin de vorm tusschen haken een constante vormt bij gegeven proefcondities. Men merke op dat onze vergelijking er dus een is van het type

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

d.i. gelijk aan die van een monomoleculaire reactie. Men ziet echter, dat er geen enkel verband is tusschen het aantal reageerende moleculen en deze uitkomst. Uit het feit, dat NERNST en BRUNNER de bovenstaande betrekking experimenteel bevestigd vonden, wat geheel in overeenstemming is met de boven besproken ervaringen van NOYES en WHITNEY, kunnen wij concludeeren, dat de reactiesnelheid in een heterogeen systeem het reactiebeeld eener monomoleculaire reactie vertoont. Omgekeerd zij men dus voorzichtig uit het feit, dat een reactiesnelheid door de vergelijking voor de monomoleculaire reactie wordt weergegeven, te besluiten, dat deze reactie een monomoleculaire reactie is; immers men moet eerst de zekerheid hebben, dat de bestudeerde reactie zich werkelijk in een homogeen milieu afspeelt, want uit het bovenstaande zien wij, dat *elke* heterogene reactie onder de beschreven omstandigheden het beeld eener monomoleculaire reactie vertoont.

Het zou voor de hand liggen thans de heterogene katalyse te bespreken.

Zooals bekend zijn enzymen stoffen, die niet in normale oplossing gaan, maar eerder vergeleken kunnen worden met kolloide oplossingen, zooals die van kolloid platina; al deze systemen

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

moeten als heterogeen beschouwd worden. Wij kunnen echter over deze verschijnsels van heterogene katalyse eerst spreken, wanneer wij de omstandigheden in de grenslagen tusschen de vaste stof en de haar omspoelende vloeistof nader besproken hebben (zie bladz. 165).

§ 9. Evenwichtsverschijnsels.

Wanneer de reactie in homogeen systeem

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

een zoodanige is, dat A en B met elkander reageeren en daarbij C en D leveren, maar dat omgekeerd ook C en D te zamen A + B trachten te vormen, dan heeft men met twee *tegengestelde reacties* te doen (vgl. blz. 37). Als voorbeeld noemen wij:

$$\text{alcohol} + \text{zuur} = \text{ester} + \text{water}.$$

Voor de reactie A + B geldt:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_A c_B$$

Voor de reactie C + D:

$$-\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_C c_D$$

Het spreekt vanzelf, dat er ergens een waarde zal moeten zijn, waarbij deze snelheden gelijk worden, dat wil dus zeggen, dat er per tijdseenheid evenveel moleculen A + B zich omzetten tot moleculen C + D, als zich C + D moleculen omzetten tot A + B. Wij hebben dan te doen met een toestand van dynamisch evenwicht $-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt}$; dan moet tegelijk

$$k_1 c_A c_B = k_2 c_C c_D$$

dat wil dus zeggen, dat in den toestand van evenwicht de volgende betrekking geldt:

$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

waarin dus de k's de reactieconstanten zijn en haar quotiënt K de *evenwichtsconstante* is.

Geven wij ons nader rekenschap van zulk een reactie, b.v. van die van estervorming en esterverzeeping. Welke der twee

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

mogelijkheden men als uitgangstoestand neemt, hetzij alcohol + zuur, hetzij ester + water, steeds zal zich de reactie zoolang voltrekken, totdat de gevormde reactieproducten in hun tegengestelde werking evenwicht maken met de uitgangsstoffen. Alsdan zal aan de laatste betrekking voldaan moeten zijn en kunnen wij dus schrijven:

$$\frac{c_{\text{ester}} \times c_{\text{water}}}{c_{\text{alcohol}} \times c_{\text{zuur}}} = K$$

De studie van deze reactie heeft geleerd, dat die toestand van evenwicht intreedt, wanneer de reactie, uitgaande van alcohol en zuur, voor ongeveer $\frac{2}{3}$ verloopen is. Nemen wij aan, dat de concentraties dezer uitgangsstoffen onderling gelijk en wel c zijn, dan moet dus bij ingetreden evenwicht aan deze betrekking voldaan zijn:

$$K = \frac{\frac{2}{3}c \times \frac{2}{3}c}{\frac{1}{3}c \times \frac{1}{3}c} = 4$$

Aangezien dus blijkt, dat de evenwichtsconstante voor de esterreactie gelijk is aan 4, kunnen wij zeggen, dat ook indien andere concentraties der uitgangsstoffen gekozen waren, de verhoudingen bij het evenwicht altijd zoo zullen moeten zijn, dat de concentratiebreuk de waarde 4 krijgt.

Dit leidt ons tot de volgende overweging: maakt men de concentratie van één bestanddeel grooter b.v. van c_A, dan moet, wil de breuk een constante waarde hebben, c_B kleiner worden; dat kan echter alleen, als ook c_C en c_D grooter worden, d.w.z. de omzetting voltrekt zich verder dan $\frac{2}{3}$, verder dus dan het geval was bij gelijke concentraties der uitgangsstoffen.

Algemeener gezegd: door toevoeging van een der reageerende stoffen, wordt het evenwicht verschoven naar de andere zijde, en het zal duidelijk zijn, dat omgekeerd het onttrekken van een der reageerende bestanddeelen de omzetting verschuift, naar de zijde, waartoe dit onttrokken bestanddeel behoort.

De bovenstaande beschouwingen noemt men algemeen *de wet der massawerking*. Zij is het eerst geformuleerd door de Noorsche natuurkundigen GULDBERG en WAAGE en geldt, blijkens onze bovenstaande afleiding, in den gegeven vorm alleen voor homogene systemen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Wanneer er aan de reacties meer dan één molecule van een der stoffen deelneemt, krijgt bovenstaande uitdrukking een eenigszins andere gedaante. Denken wij ons een molecuul, dat zich in twee andere splitst b.v.

$$A \rightleftarrows 2\,B$$

De uitdrukking voor de reactiesnelheid van links naar rechts is nu

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_A$$

die van rechts naar links

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 c_B^2$$

Derhalve $$K = \frac{c_B^2}{c_A}$$

In het algemeen kan men dus zeggen, dat de vergelijking voor het evenwicht er voor een reactie: $mA + nB + pC = qD + rE$ aldus komt uit te zien:

$$K = \frac{c_D^q\, c_E^r}{c_A^m\, c_B^n\, c_C^p} \quad \text{of} \quad = \frac{[D]^q \,.\, [E]^r}{[A]^m\, [B]^n\, [C]^p}$$

waarbij de uitdrukkingen tusschen rechthoekige haken altijd beteekenen het aantal grammoleculen per Liter. We krijgen dus als evenwichtsbetrekking voor b.v. de reactie $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = K$$

voor dissociatie van het joodwaterstof, $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$:

$$\frac{[H_2]\ [J_2]}{[HJ]^2} = K$$

De ervaring heeft geleerd, dat een katalysator wel de reactiesnelheid verandert, maar niet de concentraties, die bij evenwicht heerschen. De evenwichtsconstante K is dus onafhankelijk van een toegevoegden katalysator, maar aangezien deze K het quotiënt is der beide reactie-snelheidsconstanten k, moet de katalysator dus een gelijkmatigen invloed op de beide tegengestelde reacties uitoefenen.

Onze voorafgaande beschouwingen golden, zooals gezegd, uitsluitend voor een homogeen systeem. Het zal intusschen blijken,

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

dat wij de beschouwingen ook op een heterogeen evenwicht kunnen toepassen, wanneer wij onze redeneering dienovereenkomstig wijzigen. Men denke zich allereerst den damp van salmiak in evenwicht met NH_3 en HCl.

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

Volgens de wet der massawerking hebben wij dus:

$$\frac{[NH_3]\,[HCl]}{[NH_4Cl]} = K$$

zoolang alle producten zich in den gasvorm bevinden. Ondersteld nu, dat zich uit dezen damp *vast* salmiak gaat afzetten. In de dampphase blijft de wet natuurlijk geldig; het neergeslagen salmiak zal bij de proeftemperatuur zekere dampspanning hebben, die dus overeenkomt met een bepaalde concentratie $[NH_4Cl]$. Deze concentratie blijft voortdurend dezelfde, zoolang de damp zich in aanraking bevindt men vast salmiak. Zoodra dus een nieuwe phase, in dit geval vast salmiak, optreedt, wordt daardoor één der concentraties in de vergelijking voor de massawerking constant. Aangezien wij deze constante concentratie in de evenwichtsconstante kunnen opnemen, kunnen wij dus zeggen dat voor salmiakdamp in evenwicht met vast salmiak geldt:

$$[NH_3]\,[HCl] = K\,[NH_4Cl] = K'$$

Wanneer men een reactie heeft, die zich in een vloeistof afspeelt, terwijl één der aan de reactie deelnemende molecuulsoorten zich als gas afscheidt, dan hebben wij een overeenkomstig geval: de vloeistof zal voortdurend verzadigd zijn met de gasvormige reactiebestanddeelen en de concentratie daarvan is en blijft dus constant. Men denke zich b.v. een reactie, waarbij een stof oxydatie door zuurstof uit de lucht ondergaat. Lucht borrelt voortdurend door de vloeistof en houdt deze dus aan zuurstof van $^1/_5$ atmosfeer verzadigd. Men heeft deze beschouwing vaak willen toepassen op het evenwicht tusschen haemoglobine (h) en oxyhaemoglobine (o), de bekende roode kleurstof uit het bloed:

$$\text{Haemoglobine} + O_2 = \text{Oxyhaemoglobine}$$

Daarop zou dan toepasselijk zijn de volgende uitdrukking voor de wet der massawerking

$$K = \frac{[\text{oxyhaemoglobine}]}{[\text{haemoglobine}]\,[O_2]} \quad \text{of} \quad \frac{[h]}{[o]}\,[O_2] = K'$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De verhouding der concentraties van haemoglobine en oxyhaemoglobine laat zich gemakkelijk bepalen door waarneming van het spectrum der vloeistof. Noemen wij deze breuk y en de zuurstofconcentratie x dan krijgen wij dus een uitdrukking $xy = K'$

Onderzoekingen deze reactie betreffende hebben uitkomsten geleverd, die wel ongeveer door deze vergelijking worden voorgesteld. Maar meer uitvoerig onderzoek heeft geleerd, dat hier nochtans geheel andere dingen in het spel zijn. Zoo vond BARCROFT, dat kleine toevoegingen van zouten het evenwicht zeer belangrijk verschuiven. Dit behoeft ons niet te verwonderen, want een oplossing van haemoglobine en oxyhaemoglobine in water levert g e e n h o m o g e e n s y s t e e m. Deze beide stoffen bevinden zich in z.g. kolloide oplossing en in verdere hoofdstukken zullen wij leeren inzien, dat zoodanige systemen niet homogeen zijn: de bovenstaande beschouwing kan hier dus niet worden toegepast en eenzelfde bedenking geldt voor alle oplossingen, waarbij enzymen in het spel zijn, aangezien ook deze kolloid opgelost zijn. De eenvoudige uitdrukkingen voor reactiesnelheid en evenwicht zijn op die systemen dus niet zonder meer toepasselijk.

§ 10. Invloed van druk en temperatuur op het evenwicht. Bewegelijk evenwicht.

a. Invloed van den druk.

Wij willen beschouwen de zooeven reeds als voorbeeld genoemde reactie

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

Ondersteld wij hebben het gasmengsel dezer stikstofoxyden bij een druk P, en wij noemen den partieelen druk van N_2O_4 p_1, die van het NO_2 p_2. Dus is $P = p_1 + p_2$

Aangezien

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = K$$

is ook

$$\frac{p_2^2}{p_1} = K \qquad (1)$$

Ondersteld nu, dat ik het gasmengsel samendruk op het halve volume. Bij een klakkeloos toepassen van de wet van BOYLE zou

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

men tot de conclusie komen, dat de druk 2 P en de partieele drukken $2p_1$ en $2p_2$ geworden zouden zijn. De wet voor de massawerking zou dan echter geven:

$$K = \frac{4p_2^2}{2p_1} = \frac{2p_2^2}{p_1} \qquad (2)$$

De K in vergelijking (1) en in vergelijking (2) zou dan echter niet dezelfde zijn, maar in (2) tweemaal zoo groot zijn als in (1) Wil bij het verkleinde volume aan de wet der massawerking voldaan zijn, dan moet de teller in de laatste vergelijking kleiner en de noemer grooter worden, d. w. z. er moeten een aantal NO_2 moleculen zich met elkander verbinden tot N_2O_4 moleculen als gevolg van dien uitgeoefenden druk.

Beschouwen wij thans een ander voorbeeld (de bijgeplaatste p's geven de partieeldrukken aan voor de er bovenstaande moleculsoorten):

$$\underset{p_1}{2\,HJ} \rightleftarrows \underset{p_2}{H_2} + \underset{p_3}{J_2}$$

De wet van de massawerking geeft hier

$$\frac{p_2\,p_3}{p_1^2} = K \qquad (3)$$

Wanneer wij thans den totalen druk P, welke weer gelijk is aan de som der partieele drukken, verdubbelen, dan krijgen wij in de onderstelling, dat ook de partieele drukken verdubbelen:

$$\frac{4p_2\,p_3}{4p_1^2} = K$$

Aangezien teller en noemer beide met 4 vermenigvuldigd zijn, blijkt onder die omstandigheden dus aan vergelijking (3) voldaan. Wij zien dus, dat in het geval van het joodwaterstof de druk geen invloed uitoefent op het evenwicht.

Vergelijken wij de twee besproken gevallen nauwkeuriger dan blijkt, dat de invloed van den druk alleen dan tot uiting zal komen, wanneer bij de reactie het aantal moleculen in gastoestand verandert. In het eerste geval staat aan de eene zijde van het reactieteeken één, aan de andere zijde staan twee moleculen. In het geval van het joodwaterstof echter bestaan de beide systemen aan weerszijden van het teeken uit twee moleculen.

De vraag of het evenwicht verandert door den druk, wordt

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

dus beheerscht door de vraag of de reactie onder volumevergrooting, onder volumeverkleining of onder constant blijven van het volume verloopt.

Zulk een verandering van het evenwicht door uitwendige omstandigheden maakt, dat men van een *bewegelijk evenwicht* spreekt en onze ervaring met den druk laat zich zeer algemeen formuleeren in het z.g. *„principe van den kleinsten dwang"*, waaraan de namen van VAN 'T HOFF en LE CHATELIER verbonden zijn: Oefent men op een systeem een dwang uit, dan zal zich in dat systeem zoodanige omzetting voltrekken, dat de dwang zoo min mogelijk tot uiting komt. In ons bovenstaande geval van het stikstofoxyd oefenden wij een dwang uit door middel van den druk. De uitwerking van den druk vermindert, wanneer onder invloed van dien druk het reageerende systeem inkrimpt; daarom zal volgens het principe van den kleinsten dwang; door den druk het evenwicht in het systeem verschuiven in de richting van het systeem met het kleinste volume. $2\ NO_2$ representeert een tweemaal zoo groot volume als N_2O_4, derhalve wordt door den druk het evenwicht in de vergelijking.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\ NO_2$$

van rechts naar links verschoven.

In het geval $2\ HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$ staan aan weerszijden van het gelijkteeken gelijke volumina. Verschuiving der reactie zou dus geen invloed hebben op het effect van den uitgoefenden dwang: deze reactie is dan ook voor druk ongevoelig.

b. Invloed van de temperatuur.

Het bovenstaande principe van den kleinsten dwang laat zich evenzeer toepassen op den invloed, dien toegevoerde warmte op het evenwicht heeft. Wanneer de reactie $A + B \rightleftarrows C$ verloopt onder warmteontwikkeling dan spreekt men van een *exotherme* reactie, verloopt zij echter met warmteopneming, dan noemt men haar *endotherm*. Oefent men nu op deze reactie een dwang uit door warmte toe te voeren, dan zal weer de reactie zoo verloopen, dat deze dwang zoo min mogelijk in temperatuursverhooging tot uiting komt, m.a.w. de reactie verschuift ten gevolge van de toegevoegde warmte in de richting, waarin het chemisme

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

warmte *vraagt*. Verbindingen, die zich vormen onder warmteontwikkeling ontleden dus bij hoogere temperatuur en omgekeerd worden endotherme verbindingen bij hoogere temperatuur stabieler.

Het principe van den kleinsten dwang is volmaakt algemeen en zoowel voor heterogene als voor homogene evenwichten geldig. Nemen wij allereerst een zeer eenvoudig voorbeeld van een heterogeen evenwicht n.l. de dampspanning van een vloeistof. Wij weten, dat verdamping warmte eischt, derhalve zal bij warmtetoevoer aan een vloeistof het evenwicht verschuiven in de richting, die warmte eischt, derhalve zal er zich bij stijgende temperatuur damp vormen en dus de spanning van den verzadigden damp grooter worden.

Een interessant voorbeeld van een homogeen evenwicht vinden wij b.v. in de reactie

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

Stikstof en waterstof vereenigen zich bij hooge temperatuur (boven 600°) vrij snel, maar bij hooge temperatuur ligt het evenwicht dezer exotherme reactie zeer sterk naar links verschoven, zoodat bij onderstaande temperaturen slechts de daarnaast geschreven geringe concentraties aan ammoniak gevormd worden:

800°	0,01 % NH_3
600°	0,05
400°	0,48

Bij 400° loopt de reactie echter zeer langzaam. Men ziet dus de moeilijkheid om ammoniak uit stikstof en waterstof te maken: bij hoogere temperatuur verbinden zij zich nauwelijks, bij lage temperatuur, waar het evenwicht voordeeliger ligt, loopt de reactie te langzaam. Dit laatste zou natuurlijk te verhelpen zijn door een katalysator, die in het proces volgens HABER door verschillende oxyden vervuld kan worden. Echter leert het principe van VAN 'T HOFF-LE CHATELIER ons nog een anderen weg om verder te komen. Immers men ziet aan de reactievergelijking, dat de druk het evenwicht zal verschuiven in de richting van links naar rechts, aangezien rechts het systeem met het kleinste volume staat: bij 400° en 100 atmosfeeren druk ligt het evenwicht dan ook bij ca. 8 % ammoniak. Dit condenseert bij lagere temperatuur, waarbij van de condensatie van stikstofgas nog geen sprake

is. Het HABER-procédé is dus een typische toepassing van het principe van den kleinsten dwang.

Wij hebben geconstateerd, dat de evenwichtsconstante K afhankelijk is van de temperatuur en wel op een wijze, die bepaald wordt door de reactiewarmte Q, welke steeds gerekend wordt in calorieën per grammolecuul reageerende stof. Het verband tusschen K en Q wordt door de volgende betrekking weergegeven

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (4)$$

welke betrekking langs thermodynamischen weg is af te leiden. Men ziet uit deze vergelijking, evenals trouwens rechtstreeks uit het principe van den kleinsten dwang, dat, wanneer de reactiewarmte $Q = 0$ is, de temperatuur de evenwichtsconstante niet verandert.

Integratie van deze betrekking levert de volgende uitkomst: bij de temperaturen T_1 en T_2 verhouden zich de evenwichtsconstanten K_1 en K_2 aldus:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Hierbij is intusschen verondersteld, dat Q constant is, dat dus de reactiewarmte bij verschillende temperaturen dezelfde waarde heeft. Dit is strikt genomen niet het geval, wat gemakkelijk is in te zien: verhooging van de temperatuur der uitgangsstoffen en der reactieproducten eischt een hoeveelheid warmte, die overeenkomt met haar respectievelijke specifieke warmten. Aangezien de specifieke warmte van verschillende stoffen verschillend is, zal het verschil in warmteinhoud tusschen uitgangsstoffen en reactieproducten zich met de temperatuur wijzigen. Daar dat verschil juist de reactiewarmte is, zal deze dus met de temperatuur min of meer veranderen.

§ 11. Chemisme en straling.

Wij hebben gezien, dat de evenwichtsconstante $K = \frac{k_1}{k_2}$ (zie blz. 44). Derhalve kunnen wij de vergelijking (4) aldus schrijven:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \qquad (5)$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Op bladz. 39 hebben wij gezien, dat ARRHENIUS alreeds gevonden had

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} \text{ of, als we } AR = \mathfrak{a} \text{ stellen, } \frac{d\ln k}{dT} = \frac{\mathfrak{a}}{RT^2} \qquad (6)$$

zoodat wij dus kunnen schrijven:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2}{RT^2} \qquad (7)$$

Vergelijking van (5) en (7) leert dus $Q = \mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2$. De constante A in de vergelijking van ARRHENIUS is dus klaarblijkelijk een warmte en het is de moeite waard te trachten een begrip te krijgen, wat voor soort warmte hier in het spel is.

Wanneer wij een reactie M + N = MN beschouwen, dan weten wij, dat het reactieverloop afhankelijk is van de botsingskans der moleculen M en N. Intusschen leert een berekening, dat niet alle botsingen tot een vereeniging der moleculen leiden: ware dat wel het geval, dan moest in het algemeen de reactiesnelheid veel grooter zijn. Niet alle botsingen zijn effectief en de veronderstelling is geopperd, dat sommige moleculen in actieven, andere in niet-actieven toestand aanwezig zouden zijn en dat alleen de botsing van eerstgenoemde chemisch effect sorteert. In het reactiemengsel moeten zich dus evenwichten voordoen, die aldus zijn weer te geven:

$$M \rightleftarrows M_a \qquad N \rightleftarrows N_a$$

waarin M_a en N_a de actieve moleculen voorstellen. Zoo'n evenwicht is er dus een van het soort, dat wij in de organische chemie *tautomerie* noemen, zooals b.v. de acetylazijnester vertoont, die, zooals bekend in twee vormen, een keto- en een enolvorm optreedt, welke beide molecuulsoorten in de homogene vloeistof met elkander in evenwicht zijn.

Ook op deze evenwichten kunnen wij de vergelijking (4) toepassen. We krijgen daardoor

$$\frac{d\ln K_M}{dT} = \frac{Q_M}{RT^2}$$

waarin dus Q_M de warmte voorstelt, noodig om een molecuul M in den actieven vorm over te brengen. Evenzoo

$$\frac{d\ln K_N}{dT} = \frac{Q_N}{RT^2}$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Daar de reactiesnelheid afhangt van de concentratie der *actieve* moleculen

is k_1 evenredig met $[M_a]$ en met $[N_a]$ dus met $[M_a] \times [N_a]$
$\ln k_1$ „ „ $\ln[M_a]$ „ „ $\ln[N_a]$ „ „ $\ln[M_a] + \ln[N_a]$
dus ook $\ln k_1$ „ „ $\ln K_M$ „ „ $\ln K_N$ „ „ $\ln K_M + \ln K_N$

derhalve:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{d\ln K_M}{dT} + \frac{d\ln K_N}{dT} = \frac{Q_M}{RT^2} + \frac{Q_N}{RT^2} = \frac{Q_M + Q_N}{RT^2} \qquad (8)$$

Beschouwt men nu de vergelijkingen (6) en (8) naast elkander, dan ziet men dat $a = Q_M + Q_N$. De A u i t d e v e r g e l i j k i n g v a n A r r h e n i u s (vermenigvuldigd met R) i s d u s d e s o m d e r a c t i v e e r i n g s w a r m t e n. De grootheid Q_{10} waarvan op blz. 39 sprake was en die aangeeft de versnelling eener reactie door 10° temperatuursverhooging, wordt dus bepaald door de activeeringswarmten der reageerende stoffen.

Vanzelf rijst nu de vraag, hoe zulk een activeering eigenlijk geschiedt. Wij kennen er eenige typische gevallen van in die reacties, waarin het licht een rol speelt. Men denke aan het chloorknalgas en aan bleekingsreacties, welke gevallen zijn, waarin het licht activeerend op de reactie werkt. Andere reacties, waarbij licht en chemisme met elkander verbonden zijn, vinden wij bij fluorescentie en bij phosphorescentie.

Fluorescentie is het geval, dat een stof licht opneemt, maar dat splitst in lichtsoorten van andere golflengten en een daarvan emitteert. Men stelt zich voor, dat dit geschiedt, doordat een chemisch gebeuren in de stof opgewekt wordt door het bestralende licht en dat daarbij licht wordt afgegeven.

Phosphorescentie is het nalichten eener stof, d.w.z. in overeenstemming met het voorafgaande, een verschijnsel, waarbij het bestralende licht een reactie eerst eenzijdig verschuift, om daarna, als in donker het systeem terugkeert tot den oorspronkelijken toestand, wederom licht af te geven.

In al deze gevallen spreken wij over reacties, die door *zichtbaar* licht geactiveerd worden, of zichtbaar licht secundair afstralen.

PERRIN heeft de onderstelling gemaakt, dat elke reactie verloopt onder opneming van een straling met bepaald trillingsgetal ν, terwijl de reactie evenzeer altijd een straling aangeeft van een

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

andere frekwentie ν'. De ruimte denkt zich PERRIN gevuld met stralingen van allerlei frekwenties, zoodat dus gewoonlijk de reactie onder invloed van een of andere donkere straling kan plaats grijpen.

Uit de stralingstheorie weet men, dat de hoeveelheid opgenomen energie gelijk is aan $Nh\nu$, waarin N de constante van AVOGADRO en h de z.g. constante van PLANCK is.

Volgens dezen gedachtengang zijn dus a_1 [1]) en a_2 resp. $Nh\nu$ en $Nh\nu'$, en dus de reactiewarmte

$$Q = a_1 - a_2 = N\,h\,(\nu - \nu')$$

Wij kunnen dus een reactie $A \rightleftarrows B$ vollediger schrijven aldus:

$$A + h\nu \rightleftarrows B + h\nu'$$

De bovenstaande gedachtengang doet ons het vraagstuk begrijpen, waarover wij op blz. 38 en 40 spraken, waarom een monomoleculaire reactie niet spontaan verloopt. Immers om te verloopen moet zij de benoodigde activeeringsenergie door straling opnemen.

De frekwentie der stralingen moet men uit het absorptiespectrum der stoffen voor en na de reactie afleiden. Aangezien echter in een absorptiespectrum gewoonlijk eenige banden voorkomen, is de keus, welke straling de activeerende straling zal zijn, eenigszins willekeurig. Voor de reactie

$$2\ O_3 \rightleftarrows 3\ O_2$$

berekent PERRIN uit de absorptiesspectra voor zuurstof en ozon

$Q = 62\,000$ cal terwijl gevonden is 65 000 cal.,

wat een zeer bevredigende overeenstemming is.

Bij de ontleding van het triaethylsufinebromide:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!> C <\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ Br \end{matrix} \rightleftarrows (C_2H_5)_2S + C_2H_5Br$$

is uit metingen van VON HALBAN over de verandering der reactiesnelheid met de temperatuur in verschillende milieus (vgl. § 6 van dit hoofdstuk) overeenkomstig vergelijking (6) a berekend: vervolgens is uit $a = Nh\nu$ het trillingsgetal ν berekend, waardoor dus de golflengte λ van het actieve licht bekend is.

[1]) De bovenstaande Q_{10} hangt dus ten nauwste samen met de frekwentie van de activeerende straling.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

LEWIS heeft nu de ligging eener absorptieband in het infrarood bepaald voor oplossingen van het triaethysulfinebromide in dezelfde milieus als waarin de reactiesnelheid bepaald was. In onderstaande tabel vindt men de beide reeksen van waarnemingen.

Triaethylsulfinebromide, opgelost in:	λ berekend VON HALBAN	λ bepaald LEWIS
nitrobenzol	1,0 μ	1,05 μ
tetrachlooraethaan	0,91	0,90
propylalcohol	0,84	0,89
benzylalcohol	0,85	0,83
azijnzuur	0,97	0,90—0,95

Ook hierin ziet men de merkwaardige overeenstemming tusschen beide reeksen van uitkomsten.

De bovenstaande theorie stelde zich dus op het standpunt, dat fluorescentie een algemeen verschijnsel is bij chemische reacties, zij het dat hier dikwijls geen *zichtbare* straling in het spel is.

Voor wie mocht meenen, dat er toch geenerlei verband is tusschen straling en chemisch gebeuren, zij opgemerkt, dat de invloed der straling zeer goed als een resonnantieverschijnsel kan worden opgevat. Ongetwijfeld liggen de atomen in een molecuul niet stil, maar voeren ze daar zekere trillingen uit. Binnen het atoom bewegen zich electronen op periodische wijze, in elk molecuul komen trillingen voor van zeer speciale frekwentie. Het is nu goed te begrijpen, dat bestraling met licht van bepaald trillingsgetal resonnantieverschijnsels in het molecuul te weeg kan brengen, dat daardoor in een zeer bizonderen, geactiveerden toestand geraakt.

Het is vooral de k a t a l y s e, die wij in het licht dezer theorie beter leeren begrijpen. Ondersteld men heeft een reactie, die niet of zeer traag verloopt, doordat de activeerende straling niet of zeer spaarzaam aanwezig is. Het laat zich denken, dat er nu een bepaalde stof is, die een beschikbare straling absorbeert en daarna een andere straling afgeeft, welke juist het trillingsgetal heeft, dat voor de eerste reactie noodig is. Die stof, de *katalysator*, speelde dan dus de rol van een transformator, die een onge-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

schikte straling in een geschikte straling omzet. Bedenkt men, dat velerlei gebeurtenissen in de natuur zich moeten voltrekken onder invloed van het zonlicht, dat dikwijls niet in staat is zelf rechtstreeks reacties in het werk te zetten, maar dat daarbij de tusschenkomst van stoffen als chlorophyl vereischt wordt, dan gevoelt men, dat het assimilatieproces zich zeer goed schikt in de reeks van gedachten hierboven ontwikkeld.

Intusschen mag niet verzwegen worden, dat de bovengenoemde theorie op eenige bezwaren stuit, dat eenerzijds de hoeveelheid op deze wijze toegevoerde energie niet altijd voldoende is om de reactiewarmte te verklaren en dat anderzijds het trillingsgetal, dat men berekenen zou uit de warmtecijfers niet altijd met de absorptiespectra overeenstemt. De ware theorie is dus waarschijnlijk anders dan de boven beschrevene, maar deze is een eerste poging om verband te leggen tusschen stralende energie en chemisch gebeuren, een samenhang, die juist in de levende natuur een zoo bizonder groote rol speelt. Daarom is deze theorie, hoewel zij nog geenszins in een definitieven vorm voor ons ligt, een werkhypothese van groote waarde voor verder onderzoek.

§ 12. Literatuur.

De theorie van reactiesnelheden en evenwichten wordt natuurlijk in alle leerboeken der physische chemie behandeld; in het algemeen kan dus verwezen worden naar de boeken in ons Voorwoord vermeld.

Een boek, dat zich speciaal bezig houdt met datgene, wat in dit hoofdstuk aan de orde was, is

J. W. Mellor, Chemical Statics and Dynamics (Longmans, Green & Co., London).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK III.

Electrochemie.

§ 1. Ionen. Wet van Faraday.

Sinds langen tijd heeft de voorstelling ingang gevonden, dat zouten, zuren en basen zich in twee (of meer) deelen splitsen, wanneer zij in water worden opgelost.

Het zijn allereerst de ervaringen der analytische chemie, die tot deze voorstelling doen neigen. Alle sulfaten geven met $BaCl_2$ een neerslag van $BaSO_4$. Evenzoo geven alle koperzouten met Na_2CO_3 een neerslag van $CuCO_3$. Uit deze voorbeelden, die met tallooze andere te vermeerderen zijn, komt men dus tot de conclusie, dat de sulfaten klaarblijkelijk één bestanddeel hebben, dat uit het metaal bestaat en een ander, dat door de groep SO_4 wordt gevormd, dat alle koperzouten een gedeelte Cu hebben naast de zuurrest.

De ervaringen met de geleiding van den electrischen stroom door oplossingen van zouten, zuren en basen hebben al sinds lang het vermoeden doen ontstaan, dat de stroomgeleiding hier geschiedt door middel van *ionen*, dat zijn de bestanddeelen der opgeloste stof, die resp. positief en negatief geladen zijn en wier beweging met die van den electrischen stroom verband houdt.

Wanneer de electrische stroom door een metaaldraad gaat heeft er geenerlei transport plaats van het metaal, waaruit de draad gemaakt is. Voert men echter den electrischen stroom door een zoutoplossing, dan hebben er concentratieveranderingen plaats, zoodat men den indruk krijgt, dat de electriciteitsbeweging met een beweging van materie gepaard gaat. Wanneer men b.v. twee platina-electroden in een oplossing van koperchloride steekt en een stroom door de oplossing zendt, dan vormt zich aan de *anode* (de positieve electrode) chloorgas, aan de *kathode* (de

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

negatieve electrode) scheidt zich koper af. Dit verschijnsel laat zich het best begrijpen, wanneer men aanneemt, dat de geleiding van den electrischen stroom geschiedt door positief geladen koperionen en negatief geladen chloorionen: de positieve ionen bewegen zich naar de negatieve electrode (en worden daarom *kationen* genoemd) terwijl de negatief geladen ionen zich naar de positieve electrode bewegen (en *anionen* genoemd worden).

FARADAY heeft opgemerkt, dat, wanneer hij een electrischen stroom door verschillende zoutoplossingen liet gaan, de hoeveelheid afgescheiden metaal steeds evenredig was met de hoeveelheid electriciteit, die door de oplossing gepasseerd was. Deze bedraagt n.l. 96540 coulombs, wanneer 1 gramaequivalent werd afgescheiden, dus b.v. 107,9 gr. zilver, $\frac{63,6}{2}$ gr. koper, enz.

Eenzelfde uitkomst vindt men voor de bestanddeelen, die zich aan de anode afscheiden.

Men krijgt dus hieruit den indruk, dat een zoutmolecuul gesplitst wordt in een kation en een anion, die elk een gelijke doch tegengestelde hoeveelheid electriciteit dragen en dat deze hoeveelheid voor elk aequivalent gelijk is. In de taal der electronenleer kan men zeggen, dat elk negatief geladen ion een electron medevoert, twee, indien het ion de dubbele valentie heeft. Een chloorion draagt dus één electron, een sulfaation twee enz. Een kation is juist één electron armer en draagt daardoor een overeenkomstige positieve lading en zulks wel zooveel maal als zijn valentie bedraagt.

In deze voorstelling is dus kopersulfaat gesplitst in een kation, dat wij aldus voorstellen Cu^{++}, en een anion, dat door het teeken SO_4^{--} wordt voorgesteld.

§ 2. Ionen-bewegelijkheid.

Wanneer een electrische stroom gevoerd wordt door een oplossing van $CuSO_4$, waarin twee koper-electroden gestoken zijn, dan kunnen wij ons het gebeuren aldus voorstellen: de positief geladen koperionen bewegen zich in de richting der kathode, de sulfaationen in die der anode. Aangezien daardoor de omgeving der kathode armer wordt aan koperionen zullen de achterblijvende ionen een aequivalente hoeveelheid koper uit de electrode

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

oplossen. Aan den anderen kant zullen sulfaationen zich van de kathode naar de anode bewegen en de achterblijvende koperionen zullen op de kathode neerslaan. Het effect van den stroomdoorgang zal zich dus in de eerste plaats daarin uiten, dat koper van de anode in de oplossing gaat, terwijl de kathode aangroeit.

Bewegen zich de beide ionen evensnel? Men is geneigd deze vraag bevestigend te beantwoorden, omdat men zou meenen dat, wanneer deze snelheid niet even groot was, er eigenaardig electrische spanningen in de oplossing zouden moeten ontstaan. Deze opvatting is echter geheel onjuist en wij willen dat door

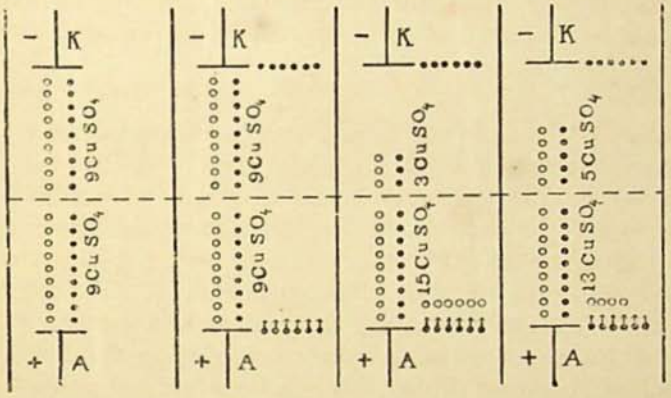


Fig. *a.* Fig. *b.* Fig. *c.* Fig. *d.*

Fig. 20.

de schetsfiguren van fig. 20 trachten toe te lichten. In de figuren zijn K en A de beide koperelectroden en wel resp. kathode en anode. De ruimte tusschen deze beide is gevuld met water, waarin kopersulfaatmoleculen. Deze ruimte verdeelen wij in twee helften, die wij de *kathoderuimte* en de *anoderuimte* zullen noemen. De kopersulfaatmoleculen stellen wij schematisch voor door • ○, de koperionen nl. door •, de sulfaationen door ○.

Denken wij ons nu den toestand in figuur *a*, zoodat zoowel in kathode- als in anoderuimte zich 9 kopersulfaat-moleculen bevinden (men kan zich natuurlijk evengoed 9 millioen moleculen voorstellen, elke stip stelt dan een millioen ionen voor).

Denken wij nu, dat de stroom zoolang doorgaat, dat er 6 koperionen op de kathode zijn neergeslagen. Wij willen nu allereerst

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

het uiterste geval van snelheidsverschil tusschen de beide ionen beschouwen en wel in dier voege, dat de electrische beweging uitsluitend door de koperionen geschiedt, terwijl de sulfaationen stil staan d.w.z. een snelheid 0 hebben.

Het stroomtransport geschiedt dan aldus: de positieve electriciteit, gedragen door een koperion verlaat telkens de anode, terwijl deze anderzijds aan de kathode wordt overgedragen, doordat er telkens een koperion onder afgifte zijner electrische lading op de kathode neerslaat.

Wanneer dat zesmaal is geschiedt hebben wij dus den toestand van figuur *b*, waarin de stippen naast de kathode aangeven de hoeveelheid *neergeslagen* koper, terwijl de met pijltjes voorziene stippen aan de anode aangeven het aantal *in oplossing gegane* koperatomen. Men ziet dus, dat de eindtoestand deze is, dat de concentratie in kathode- en anoderuimte onveranderd gebleven is.

Denken wij ons nu het andere uiterste geval, n.l. dat de stroomgeleiding uitsluitend geschiedt door de negatief geladen ionen (zie figuur *c*.) D.w.z. telkens vertrekt van de kathode een negatief geladen sulfaation, terwijl het aan de anode aankomende sulfaation een koperatoom van de electrode in oplossing trekt. Aan de kathode worden, tengevolge van 6 vertrekkende sulfaationen, 6 koperionen op de kathode neergeslagen. In figuur *c* ziet men den eindtoestand, die met figuur *b* daarin overeenkomt, dat 6 koperatomen aan de anode in oplossing gegaan en aan de kathode neergeslagen zijn; maar die hierin verschilt, dat thans in de kathoderuimte slechts 3 moleculen kopersulfaat overblijven, terwijl er 15 in de anoderuimte aanwezig zijn. Er heeft dus sterke verandering van concentratie plaats gehad.

In werkelijkheid geeft echter noch figuur *b*, noch figuur *c* de waarheid weer, doch deze ligt tusschen de onderstelling dier beide figuren in. Figuur *d* geeft n.l. ongeveer een beeld van de werkelijkheid. Ook hierin ziet men concentratieverschil, 5 moleculen in de kathoderuimte, 13 in de anoderuimte. Het ligt voor de hand, dat de in het midden liggende waarheid dus deze is, dat het eene ion een andere snelheid heeft dan het andere. Men kan n.l. zeggen, dat er blijkens figuur *d* twee koperionen en 4 sulfaationen *getransporteerd* zijn, dat dus een koper-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ion half zoo snel loopt als een sulfaation. D.w.z. dat, als men deze snelheden wil weergeven in fracties van de eenheid, het transportgetal voor koper 0,333, dat voor SO_4 0,677 is. Strikt genomen zijn deze cijfers resp. 0,356 en 0,644. Deze transportgetallen geeft men gewoonlijk weer door n voor het anion, en 1 — n voor het kation en de bewegelijkheden der ionen, die men door l aangeeft, zijn dus:

$$\frac{l_{kat.}}{l_{an.}} = \frac{1-n}{n}$$

waarin l gedefinieerd kan worden als de snelheid van het ion in centimeters per seconde, bij een potentiaalverschil van 1 volt.

Deze beschouwingen stammen van HITTORF, die alreeds in 1853 en 1859 den gedachtengang ontwikkeld heeft, hoe men uit de concentratieveranderingen in kathode- en anoderuimte het quotiënt der ionensnelheden kan bepalen.

§ 3. Electrisch geleidingsvermogen.

In de vorige § zijn wij dus tot de voorstelling gekomen, dat het transport van den electrischen stroom in oplossingen door ionen geschiedt; onderzoekingen over den weerstand, dien deze stroom in oplossingen ondervindt, hebben een dieper inzicht in deze verschijnsels geleverd. Het is vooral KOHLRAUSCH geweest, die uitvoerige onderzoekingen op dit gebied uitgevoerd heeft. Hij heeft den weerstand der oplossingen gemeten door middel van de brug van WHEATSTONE, die hiernaast schematisch is weergegeven. AB is een z.g. meetlat, het contact C is beweeglijk, W is een weerstandsbank, X het vaatje, waarin zich de oplossing bevindt, T is een telefoon en Ac een accumulator, die den primairen stroom

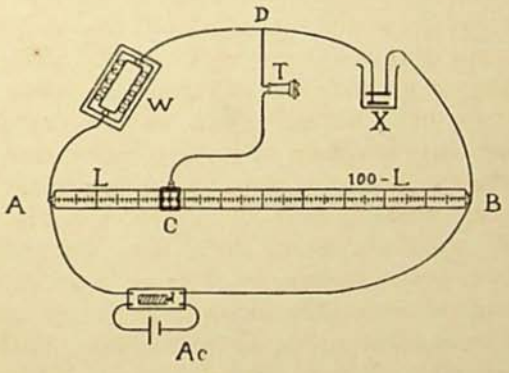


Fig. 21.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

levert aan de kleine RUHMKORFF-klos. Wanneer men nu het sleepcontact C zoo instelt, dat de meetlat AB verdeeld is in een stuk L en een stuk 100 — L, terwijl er geen stroom gaat door den tak CD (hetgeen blijkt, doordat men in de telefoon het geluid van het inductorium niet hoort), dan verhouden zich de weerstanden in de bank W en in het vaatje X als (100 — L) : L.

Men is gewoon in plaats van weerstanden in Ohms het geleidingsvermogen aan te geven in reciproke Ohms, Ohm^{-1}. Men onderscheidt nu het *specifiek geleidingsvermogen* $\varkappa$, zijnde het omgekeerde van den weerstand, veroorzaakt door de oplossing, wanneer deze zich bevindt tusschen twee electroden, die ieder 1 cm^2 groot en 1 cm van elkander verwijderd zijn. Men is gewoon de concentratie der oplossing aan te geven met de letter η, zijnde het aantal gramaequivalenten per ccm dus 1000 η gramaequivalenten per Liter. Men noemt λ het *aequivalent geleidingsvermogen*, hetwelk aangegeven wordt door $\frac{\varkappa}{\eta}$. Deze grootheid geeft dus om zoo te zeggen aan, hoeveel elk gramaequivalent aan het geleidingsvermogen bijdraagt. Ook wordt wel gebruik gemaakt van de grootheid μ, die het *moleculair geleidingsvermogen* genoemd wordt en die dezelfde beteekenis heeft als λ, behoudens dat zij niet voor een gram*aequivalent*, maar voor een gram*molecuul* geldt.

KOHLRAUSCH is nu tot de volgende uitkomsten gekomen: het specifiek geleidingsvermogen $\varkappa$ hangt natuurlijk af van de concentratie; naar mate er meer moleculen opgelost zijn, zijn er in totaal meer ionen, meer overdragers der electriciteit, derhalve is er betere geleiding. Berekent men echter λ dan blijkt, dat deze grootheid grooter wordt naar mate de oplossing verdunder is, terwijl zij soms nadert tot een eindwaarde λ_∞, d.w.z. is eenmaal de verdunning bereikt, waarbij $\lambda = \lambda_\infty$, dan heeft verdere verdunning geen invloed op de waarde van λ.

KOHLRAUSCH heeft nu opgemerkt, dat men deze grootheid λ_∞ berekenen kan uit de bewegelijkheid der ionen, zooals wij die uit de metingen van HITTORF hebben leeren kennen. Hij meent n.l. dat

$$\lambda_\infty = l_{kat} + l_{an}$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Wij kennen dus van de bewegelijkheid der ionen nu het quotiënt en de som, kunnen derhalve beide waarden voor 1 uitrekenen. B.v. leerden de metingen voor NaCl dat

$$\frac{l_{Na^+}}{l_{Cl^-}} = \frac{0{,}40}{0{,}60} \text{ terwijl } \lambda_\infty = 109 \times 10^{-5}\,\text{Ohm}^{-1}$$

derhalve $l_{Na} = 43{,}5 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{volt sec}}$ en $l_{Cl} = 65{,}5 \times 10^{-5}$ idem.

De aldus bepaalde waarde bij 18° voor eenige der meest voorkomende ionen zijn in de hier volgende tabel weergegeven (met 10^5 vermenigvuldigd).

Li	33,4	Cl	65,5
Na	43,5	J	66,5
K	64,6	SCN	56,6
Rb	67,5	JO_3	33,9
Cs	68	ClO_3	55
½ Zn	46	NO_3	61,7
½ Cd	46	½ SO_4	68
½ Ca	51	½ CO_3	70
½ Ba	55	OH	174
H	315		

Het is op zichzelf verwonderlijk, dat de bewegelijkheid van verschillende ionen (het H^+ en het OH^- ion uitgezonderd) zoo weinig uiteenloopt. Zulks treft te meer, wanneer men ook de organische ionen vergelijkt, die bij een zeer groot moleculair gewicht een niet veel verschillende bewegelijkheid hebben. De wet van STOKES (zie blz. 6) geldt weliswaar niet voor enkele moleculen, maar een dergelijk verband tusschen de snelheid (tengevolge van de electrische kracht en de lading) en de grootte der ionen kon toch verwacht worden. Ja, nog sterker, de volgorde der bewegelijkheid voor de ionen der alcalimetalen (Li tot Cs in bovenstaande tabel) is juist andersom dan men a priori zou verwachten. Een maatstaf voor het atoomvolume vindt men in de waarde van het product.

atoomvolume = atoomgewicht × spec. volume

Deze grootheid is in de reeks der alcalimetalen het kleinst bij Li, het grootst bij Cs. Volgens de wet van STOKES zou men dus voor

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Li de grootste, voor Cs de kleinste bewegelijkheid verwachten. Blijkens de tabel is het juist andersom. Wat is nu de oorzaak, dat het volume der bewegende deeltjes zoo anders is dan men zou verwachten? Verschillende onderzoekingen, o. a. van WASHBURN, hebben aangetoond, dat de ionen eenige watermoleculen tot zich trekken, die met hen een vrij vast verband vormen en hen dan ook bij het electrische transport vergezellen. Deze hydratatie-moleculen vergrooten het ion; deze ionenhydratatie neemt de verschillen, die overigens tusschen de grootte der ionen bestonden, min of meer weg.

Uit de zooeven genoemde onderzoekingen is gebleken, dat de volgorde, waarin de ionen een afnemend aantal watermoleculen binden, de volgende is:

$$Li > Na > K > Rb > Cs$$

Men herkent hierin de *lyotrope* volgorde, waarvan alreeds, wat de anionen betreft, op blz. 38 sprake was en die wij in Hfst. VI en VII wederom zullen ontmoeten, beide voor kat- en anionen.

§ 4. De ionentheorie van Arrhenius en Ostwald.

Nadat de bovenstaande feiten bekend waren, heeft ARRHENIUS het volgende vermoeden uitgesproken: de ionen worden niet gevormd door den electrischen stroom, deze splitst dus niet de moleculen, maar de ionen zijn alreeds aanwezig in de oplossing.

Hij is daartoe gekomen door de onderzoekingen van VAN 'T HOFF, die wij in het eerste hoofdstuk besproken hebben. Het was n.l. gebleken, dat voor zouten, zuren en basen, de z.g. *electrolyten*, de wetten der verdunde oplossingen niet geheel uitkwamen: osmotische druk, kookpuntsverhooging en vriespuntsverlaging hadden steeds te groote waarde. Men moest het moleculair gewicht deelen door een factor i om overeenstemming tusschen theorie en ervaring mogelijk te maken.

De gedachtengang van deze ionentheorie is nu de volgende: in een electrolytoplossing bevinden zich moleculen, waarvan een gedeelte gesplitst is in ionen. Wanneer wij de electrolyt voorstellen door KA, waarin K het kation en A het anion beteekent, dan heerscht dus in de oplossing het evenwicht:

$$KA \rightleftarrows K^+ + A^-$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Passen wij op deze evenwichtsvergelijking de wet der massawerking toe (zie blz. 45), dan krijgen wij

$$\frac{C_K C_A}{C_{KA}} = K$$

Neemt men nu aan, dat van elk grammolecuul KA een gedeelte α in ionen gesplitst is, dan bestaat dus een grammolecuul KA uit $\alpha K^+ + \alpha A^- + (1 - \alpha)$ KA. Men ziet dus, dat zich in de oplossing in plaats van 1 grammolecuul, overeenkomend met N deeltjes (verg. blz. 8) zich bevinden $(1 + \alpha)$ N deeltjes. De factor i van VAN 'T HOFF komt dus overeen met $1 + \alpha$.

Substitueeren wij nu deze waarden der concentraties in de vergelijking der massawerking, dan moeten wij dus de volgende waarde invoeren:

$$\text{voor } C_K: \frac{\alpha}{V}, \text{ voor } C_A: \frac{\alpha}{V} \text{ en voor } C_{KA}: \frac{1-\alpha}{V}$$

wanneer 1 grammolecuul opgelost is in V liters. Wij krijgen dan:

$$\frac{1}{V}\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K$$

een formule, die men gewoon is de *verdunningswet van* OSTWALD te noemen. Men ziet uit deze vergelijking, waarin K een constante is bij gegeven temperatuur, dat α nadert tot 1, naarmate V grooter wordt. Wanneer $V = \infty$, wordt $\alpha = 1$.

In dezen gedachtengang begrijpen wij nu den regel van KOHLRAUSCH, dien wij in de vorige § hebben leeren kennen, beter. Immers λ_∞ is dus het geleidingsvermogen voor het geval, dat *de moleculen geheel in ionen gesplitst zijn*. Het is begrijpelijk, dat men dit geleidingsvermogen der oplossing eenvoudig kan afleiden uit de bewegelijkheid der ionen.

Nemen wij verder aan, dat het geleidingsvermogen eener oplossing recht evenredig is met het aantal vrije ionen, dan kunnen wij de verhouding der α's bij tweeërlei verdunning vinden, door bij die verdunningen het aequivalentgeleidingsvermogen te vergelijken, dus

$$\frac{\alpha_{v_1}}{\alpha_{v_2}} = \frac{\lambda_{v_1}}{\lambda_{v_2}}$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

hetgeen bij oneindige verdunning overgaat in

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_\infty} = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \text{ of, daar } \alpha_\infty = 1, \quad \alpha_v = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

waardoor wij dus een middel hebben om α rechtstreeks te bepalen.

Op het eerste gezicht heeft de theorie van ARRHENIUS altijd iets onaannemelijks: dat een molecuul keukenzout in water uiteen zou vallen in een natriumdeeltje en een chloordeeltje, laat zich niet vereenigen met de kennis, die wij van het metaal natrium en van chloorgas hebben. Men bedenke echter, dat een natriumion een natriumatoom is met een positieve electrische lading, dat een chloorion een chlooratoom is met een negatieve electrische lading. In de moderne voorstellingen, die wij van het atoom hebben, stelt men zich voor, dat een atoom is opgebouwd uit een positief electrische kern, waaromheen zich electronen in banen bewegen. De totale positief electrische lading van de kern is gelijk aan de som van de negatief electrische ladingen der rondcirkelende electronen. Zoo stelt men zich voor, dat het natriumatoom bestaat uit een kern van 11 positief electrische eenheden, terwijl 11 electronen zich daar rondomheen bewegen en wel in een drietal banen, één met 2, één met 8 en de buitenste met 1 electron. Een natriumion verschilt dus van een natriumatoom daarin, dat het één positief electrische lading meer, d.w.z. een negatieve electrische lading minder bevat en wel zoo, dat het electron in de buitenste baan ontbreekt. Het chlooratoom, dat men zich voorstelt met 17 positieve eenheden in de kern en 2 + 8 + 7 electronen in de banen, verschilt van het chloorion, doordat het één negatief electrische lading meer, dus één electron in de buitenbaan meer bevat.

Men ziet dus, dat natriumatoom en natriumion aanmerkelijk in bouw verschillen en het behoeft geen verwondering te baren, dat atoom en ion dus zeer uiteenloopende chemische eigenschappen hebben, te meer waar de chemische eigenschappen juist door de electronen van den buitensten ring beheerscht worden.

De theorie van ARRHENIUS levert in het algemeen zeer bevredigende resultaten. Nochtans is men in den loop der jaren op een aantal gevallen gestuit, waarin zij niet voldoet. Het is gebleken, dat de verdunningswet van OSTWALD alleen geldt voor

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

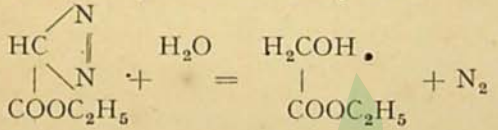
die electrolyten, welke slechts in geringe mate in ionen zijn gesplitst, zooals de meeste organische zuren; de sterke anorganische zuren en alle zouten blijken zeer sterk in ionen gesplitst te zijn en de verdunningswet van OSTWALD gaat voor hen niet volkomen door.

In de laatste jaren is van verschillende zijden beproefd een nieuwe theorie op te stellen voor de bovenstaande verschijnselen, die de afwijkende feiten bevredigend verklaart. Tot nog toe is men daar niet in geslaagd, zoodat wij de ionentheorie van ARRHENIUS moeten beschouwen als een werkhypothese, die zeer veel nut gehad heeft en nog zal hebben, maar die ongetwijfeld op den duur voor een betere theorie zal moeten wijken. Zoolang wij die verbeterde theorie niet kennen, geldt ten deze het quand on n'a pas ce qu'on aime, il faut aimer ce qu'on a!

§ 5. Toepassingen.

Het verschil tusschen sterke en zwakke zuren is in den gedachtengang der ionentheorie daarin gelegen, dat deze zuren, in vergelijkbare concentratie in water opgelost, veel of weinig vrije waterstofionen leveren. De α bij zekere verdunning, of beter nog de K in de verdunningswet van OSTWALD voor het betreffende zuur, is dus een maatstaf voor de sterkte van het zuur. Deze constante K noemt men daarom de *affiniteitsconstante* van het zuur. Wanneer men b.v. zink laat inwerken op aequivalente oplossingen van verschillende zuren, dan zal het blijken, dat de in zekeren tijd ontwikkelde waterstof afhankelijk is van de sterkte der zuren, zooals deze zoo juist gedefinieerd is.

Er zijn een aantal reacties, die blijken door waterstofionen gekatalyseerd te worden. Een er van hebben wij vroeger (zie bladz. 33) besproken, het was de suikerinversie. Het blijkt, dat de katalyseerende kracht van een toegevoegd zuur rechtstreeks afhangt van de affiniteitsconstante. Omgekeerd kan men dus de concentratie der waterstofionen afleiden uit de snelheid, waarmede een rietsuikeroplossing geïnverteerd wordt. Een andere reactie, die evenzeer door de aanwezige waterstofionen bevorderd wordt, is de hydrolyse der diazoazijnester:



PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De snelheid der stikstofontwikkeling is een maat om de waterstofionenconcentratie aan te meten.

Een andere toepassing der ionentheorie kan men vinden in de volgende overweging. Wanneer men de oplossing van een base neutraliseert met zuur, heeft daarbij een warmteontwikkeling plaats. Wanneer men bepaalt hoe groot deze warmteontwikkeling is per aequivalent zuur of base, vindt men, dat, wanneer de gebruikte oplossingen maar verdund genoeg zijn, het warmte effect altijd 13000 calorieën bedraagt, onafhankelijk welk zuur men gebruikt heeft. Wanneer men de neutralisatiereactie zou voorstellen door de vergelijking

$$\begin{aligned} NaOH + HCl &= NaCl + H_2O \\ KOH + HNO_3 &= KNO_3 + H_2O \end{aligned}$$

dan zou men niet inzien, waarom de vorming dezer uiteenloopende producten steeds tot hetzelfde calorische cijfer voert. Bedenkt men echter, dat de verdunde oplossingen feitelijk geheel gedissocieerde moleculen bevatten, dan ziet men in, dat men b.v. de genoemde vergelijkingen moet schrijven:

$$\begin{aligned} Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- &= Na^+ + Cl^- + H_2O \\ K^+ + OH^- + H^+ + NO_3^- &= K^+ + NO_3^- + H_2O \end{aligned}$$

M.a.w. Na^+ en Cl^- (resp. K^+ en NO_3^-) nemen feitelijk aan de reactie geen deel, zij zijn voor en na de reactie op geheel dezelfde wijze aanwezig. De geheele neutralisatiereactie laat zich dus voorstellen door:

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

en dit geldt niet slechts voor deze neutralisatiereacties maar voor *elke*, mits de reageerende stoffen maar geheel of tennaastebij geheel gedissocieerd zijn.

§ 6. Electrolytische dissociatie van water. De grootheid P_H.

In de laatstgenoemde vergelijking hebben wij intusschen aangenomen, dat water zelf niet in ionen is gesplitst, hoewel men toch zou kunnen verwachten, dat hier geldt:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Onderzoekingen van KOHLRAUSCH en anderen hebben geleerd, dat water slechts in zeer geringe mate gedissocieerd is. Wanneer wij voor deze dissociatie schrijven:

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

$$\frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = K' \quad \text{of} \quad [H^+]\,[OH^-] = K$$

daar $[H_2O]$ gerust als een constante kan worden beschouwd, dan leert de ervaring, dat K hierin de waarde van ca. 10^{-14} heeft. Dat wil dus zeggen, dat in zuiver water de concentratie der waterstofionen zoowel als die der hydroxylionen 10^{-7} bedraagt.

Zoowel in oplossingen van zuren als van basen, die dus H^+ ionen resp. OH^- ionen in de oplossing brengen, moet steeds de betrekking

$$[H^+]\,(OH^-] = K$$

gelden. Wij kunnen dus zulke oplossingen kenmerken door hun waterstofionenconcentratie aan te geven.

Ten einde niet steeds met getallen met zeer veel decimalen te hoeven werken, heeft men afgesproken niet de waterstofionen concentratie aan te geven maar den z.g. *waterstofionen exponent*, P_H (soms ook pH geschreven).

Hieronder verstaat men voor een waterstofionenconcentratie 10^{-7} het getal 7; dus in het algemeen de omgekeerde macht van 10, of iets algemeener gezegd, de negatieve logarithme der waterstofionenconcentratie. Dus

$$P_H = -\log [H^+]$$

Wanneer dus b.v. de waterstofionenconcentratie 2×10^{-6} bedraagt, dan is dus

$$P_H = -\{-6 + \log 2\} = -\{0.301 - 6\} = 5.699$$

Voor zuiver water geldt dus $P_H = 7.$ Nauwkeurige metingen van K hebben geleerd, dat deze grootheid feitelijk de waarde $0{,}64 \times 10^{-14}$ heeft. Derhalve is de waterstofionenconcentratie van zuiver water $0{,}8 \times 10^{-7}$ en dus de PH voor water:

$$-\log (0{,}8 \times 10^{-7}) = -(0{,}903 - 8) = 7{,}097 \text{ of afgerond } 7{,}1$$

Wanneer de waterstofionenexponent van een oplossing *minder* bedraagt dan 7,1, is dus de oplossing *zuur*. Is zij daarentegen *grooter* dan 7,1 dan is de oplossing *alkalisch*. Men houde dus in het oog, dat een *kleine* PH een zuren en een *groote* P_H een alkalischen toestand weergeeft.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 7. Hydrolyse.

Wanneer men een zout van een zwak zuur in water oplost, ontstaat een alkalische oplossing; KCN b.v. reageert klaarblijkelijk aldus met water:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN \qquad (1)$$

of geschreven als „ionenvergelijking", zooals wij dat voor de neutraliseeringsreactie op blz. 68 gedaan hebben:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN \qquad (2)$$

Men spreekt van *hydrolyse*, omdat het zout klaarblijkelijk door water (Grieksch hudoor) ontleed wordt.

Wij willen nu bespreken, waarom een dergelijke reactie juist bij het zout van een zwak zuur zich merkbaar voltrekt.

Wanneer wij een oplossing bereiden van keukenzout in water, hebben wij te doen met de ionen Na^+ en Cl^- van het zout, en H^+ en OH^- van het water. Aangezien echter NaCl, NaOH en HCl alle sterke electrolyten zijn komen in zulk een oplossing vrijwel alleen de ionen Na^+ en Cl^- voor.

Heel anders echter is het in de bovenstaande vergelijking voor KCN in water. Immers het zout is sterk geioniseerd (zie blz. 66), eveneens KOH, maar HCN is een zeer zwak zuur, hetwelk in water opgelost grootendeels uit ongesplitste moleculen bestaat. In deze oplossing moet tegelijkertijd aan de onderstaande vergelijkingen voldaan zijn:

$$\frac{[H^+]\,[CN^-]}{[HCN]} = K_{zuur} \qquad [H^+]\,[OH_] = K_{water}$$

Deelt men deze beide vergelijkingen op elkander, dan krijgt men

$$\frac{[OH^-]\,[HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_{water}}{K_{zuur}} = K_{hydr.} \qquad (3)$$

waarin $K_{hydr.}$ de z.g. *hydrolyse constante* is. Immers deze uitdrukking is niet anders dan de vergelijking der massawerking, toegepast op de reactievergelijking (2).

Bedenkt men, dat volgens vergelijking (2) er steeds evenveel OH^-ionen als moleculen HCN ontstaan, dan is dus $[OH^-] = [HCN]$ Wij kunnen vergelijking (3) dus ook schrijven:

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

$$\frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} = K_{hydr.} \qquad (4)$$

Nu is K_{water}, zooals wij boven zagen, in ronde cijfers 10^{-14}; K_{zuur}, de affiniteitsconstante voor HCN, is 10^{-10}, dus is de hydrolyseconstante volgens (3)

$$K_{hydr.} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$$

In een oplossing van 1 normaal KCN zal men de concentratie der CN^-ionen op 1 kunnen stellen. Derhalve is uit (4) te berekenen

$$[OH^-]^2 = 10^{-4}$$
$$\text{of} \quad [OH^-] = 0{,}01 \text{ n.}$$

Hieruit begrijpt men, dat deze oplossing alkalisch reageert en aangezien met het aanwezig zijn der OH^-ionen een gelijke hoeveelheid HCN correspondeert (zie vergelijking 2), is het tevens begrijpelijk, dat zulk een KCN oplossing merkbaar naar HCN riekt.

Wij zien dus uit het bovenstaande, dat de dissociatie van water, hoe gering deze ook moge zijn, van grooten invloed is bij oplossingen, waarin zwakke zuren een rol kunnen spelen. Voor de carbonaten geldt natuurlijk dezelfde overweging, vandaar het alkalisch reageeren eener sodaoplossing.

Geheel hetzelfde betoog kan men intusschen ook opzetten voor het zout van een sterk zuur met een *zwakke base*. Een analoge redeneering leidt er dan toe, dat de hydrolyse een zure reactie der oplossing veroorzaakt; van daar dat b.v. een aluinoplossing zuur reageert.

Zou men een zout hebben gevormd uit een zwak zuur en een zwakke base, dan spreekt het vanzelf, dat zulk een zout in water opgelost verregaande hydrolyse ondergaat.

De alkaliteit van lichaamsvochten hangt ten nauwste met deze verschijnsels van hydrolyse samen. Intusschen treft in het levende organisme, dat zulk een alkaliteit altijd een constante waarde heeft. Welke factoren het constant blijven der P_H beheerschen, zullen wij in de volgende § zien.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 8. Buffermengsels.

Wanneer men een vloeistof wil maken, die een $P_H = 2$ bezit, dan is dat vrij eenvoudig: immers een zoutzuuroplossing van 0,01 n. is vrijwel volkomen in ionen gesplitst, heeft derhalve een H^+-ionenconcentratie 10^{-2} en dus een $P_H = 2$. Zou men zich echter een oplossing willen verschaffen met $P_H = 6$, dan zou men bedrogen uitkomen, indien men een oplossing maakte van 10^{-6} n. HCl. Immers de sporen alkali, die glas afgeeft, zouden voldoende zijn om deze geringe H^+-ionenconcentratie aanmerkelijk te veranderen.

Eveneens is het eenvoudig een oplossing van $P_H = 12$ te maken, aan dien eisch toch voldoet een oplossing van 0,01 n. NaOH. Maar een zeer verdunde oplossing van natron, overeenkomend met $P_H = 8$, zou door de geringste sporen koolzuur uit de lucht alreeds aanmerkelijk veranderd worden.

Toch is het van het grootste belang, dat men oplossingen bereiden kan van een zeer bepaalde waterstofionen-concentratie. Daartoe dienen de z.g. *buffermengsels*. Men kan zulk een buffermengsel bereiden uit een mengsel van een zwak zuur met een zout van dat zelfde zuur, dus b.v. uit natriumacetaat en azijnzuur. Noemen wij gemakshalve het zuur HA en het zout MA, waarin dus telkens elke letter een ion voorstelt, dan geldt voor een oplossing van het zuur alleen:

$$\frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = K_{zuur} \qquad \text{of} \qquad [H^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \cdot K_{zuur}$$

Voegt men nu aan deze oplossing het zout MA toe dan kan men $[A^-]$ gelijk stellen aan de concentratie van het zout C_{zout}, aangezien dit laatste volledig gedissocieerd is en zijn ionenaantal dat van het zuur verre overtreft. Bovendien oefent zulk een toegevoegd zout een eigenaardige werking uit op de dissociatie van het zuur. Immers doordat $[A^-]$ zeer vergroot wordt, wordt $[H^+]$ veel kleiner. Het gelijknamige zout dringt dus de dissociatie van het zuur belangrijk terug. Derhalve kan men [HA] gelijk stellen met de totale concentratie van het zuur, C_{zuur}; immers $[H^+]$ is thans slechts een zeer geringe fractie van C_{zuur}. Wij krijgen dus dat

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

$$[H^+] = \frac{C_{zuur}}{C_{zout}} \cdot K_{zuur}$$

hetgeen wij iets anders kunnen schrijven door de beide leden der vergelijking te logarithmeeren, waarna wij bovendien de teekens omwisselen:

$$\log [H^+] = \log \frac{C_{zuur}}{C_{zout}} + \log K_{zuur}$$

$$- \log [H^+] \text{ d.w.z. } P_H = \log \frac{C_{zout}}{C_{zuur}} - \log K_{zuur}$$

Wij zien dus, dat P_H geheel bepaald wordt door de concentratie-*verhouding* van zout en zuur, maar niet door die concentraties op zich zelf, d.w.z. een buffermengsel, gemaakt uit zout en zuur in een bepaalde verhouding, heeft een waterstofionen-exponent, die onafhankelijk ervan is of men aan dat mengsel meer of minder water toevoegt. Men kan dus bufferoplossingen bereiden door mengsels te maken van een zwak zuur met een gelijknamig zout en de P_H van zulk een oplossing *berekenen* uit die concentraties en de affiniteitsconstante K van het zuur.

Het behoeft geen betoog, dat men evenzeer uit mengsels van een zwakke base met een overeenkomstig zout bufferoplossingen kan maken, waarvan de P_H waarden heeft grooter dan 7,1. Wij geven in onderstaande tabel een voorbeeld van dergelijke bufferoplossingen met de er bij behoorende waterstofionen exponenten.

Mengsels van CH_3COOH en CH_3COONa		Mengsels NH_4OH en NH_4Cl	
Verhouding $\frac{\text{zuur}}{\text{zout}}$	P_H	Verhouding $\frac{\text{zout}}{\text{base}}$	P_H
16 : 1	3.54	16 : 1	8,29
4 : 1	4.14	4 : 1	8.89
1 : 1	4.74	1 : 1	9.49
1 : 4	5.35	1 : 4	10.10
1 : 16	5.96	1 : 16	10.70
1 : 32	6.25	1 : 32	11.00

Een andere merkwaardige eigenschap der bufferoplossingen wordt op blz. 88 besproken.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De waterstofionen-concentratie is een maatstaf voor wat men noemt de *reëele aciditeit* van de oplossing. Zij is wel te onderscheiden van de *potentieele* aciditeit, die niet beheerscht wordt door de waterstofionen-concentratie, maar door de in totaal aanwezige vervangbare waterstof.

Men voelt dit verschil, wanneer men op het volgende let. Ondersteld, men titreert een oplossing van een zwak zuur, laten wij zeggen van azijnzuur, waarin dus slechts een zeer gering aantal azijnzuurmoleculen in ionen gesplitst is. Laat men uit een buret natronloog toevloeien, dan zullen de vrije waterstofionen onmiddellijk reageeren met de toevloeiende OH-ionen. Intusschen zullen weder een aantal azijnzuurmoleculen zich splitsen, opdat de kleine waterstofionen-concentratie gehandhaafd blijft [1]) en dit gaat door, totdat alle azijnzuur geneutraliseerd is. Titreerend bepaalt men dus de *potentieele* aciditeit, terwijl men de reëele aciditeit, d.i. de waterstofionen-concentratie aan het begin der totratie, niet gewaar wordt. Aangezien het intusschen gebleken is, dat voor velerlei gebeuren in de levende natuur juist de reëele aciditeit van groote beteekenis is, komt het groote belang naar voren om over methoden te beschikken, welke ons die grootheid leeren kennen en die dan ook tegenwoordig in physiologische laboratoria een groote rol spelen.

Alvorens echter deze methoden te kunnen bespreken (zie blz. 79 e.v.) moeten wij eerst eenige andere electrochemische kwesties behandelen.

§ 9. Electromotorische kracht.

Alvorens de vraag te beantwoorden, hoe men H^+-ionenconcentraties meet, dienen wij eerst na te gaan, hoe men in het algemeen een ionenconcentratie bepaalt.

In zekeren zin hebben wij daarvoor een methode ontmoet in de meting van het electrisch geleidingsvermogen. Immers op bladz. 65 hebben wij gezien den samenhang tusschen ionisatie en geleidingsvermogen. Maar wanneer wij een oplossing hebben, waarin een aantal verschillende electrolyten opgelost zijn, dan kan één enkel cijfer voor het electrisch geleidingsvermogen ons onmogelijk de kennis

[1]) Wij zullen intusschen op blz. 83 zien, dat hetgeen hier geschiedt toch nog wat ingewikkelder is, dan het hier nu wordt voorgesteld.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

van alle meewerkende ionenconcentraties leveren. Wij moeten dus een methode hebben, die ons den maatstaf verschaft om één enkele ionenconcentratie uit het geheel der aanwezige ionensoorten te bepalen.

De electrische cel en haar electromotorische kracht (E.M.K.), kunnen ons in die richting helpen. Een electrische cel (fig. 22) bestaat in haar eenvoudigsten vorm uit een electrolytoplossing waarin twee verschillende metalen als electroden gedompeld zijn. Verbindt men de beide electroden met een galvanometer, dan blijkt er een stroom door dit instrument te gaan; er is dus een E.M.K. werkzaam, waarvan wij den aard nader willen bespreken.

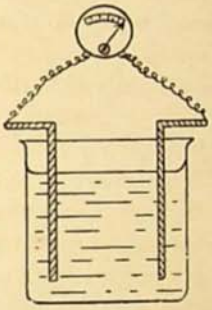


Fig. 22.

Deze E.M.K. kan men zich aldus opgebouwd denken, dat elk der electroden een spanning heeft ten opzichte der electrolytoplossing. De E.M.K. der cel is dan de algebraische som van de potentiaalsprongen aan elk der electroden.

Wij willen nu allereerst de vraag bespreken, hoe men zich dezen potentiaalsprong aan een electrode moet voorstellen. Men denke zich een zinkstaaf, gedompeld in een oplossing van $ZnSO_4$. NERNST heeft het volgende beeld gegeven voor datgene, wat zich hier voltrekt: de zinkstaaf tracht zinkionen in de oplossing te zenden; aangezien zinkionen positief geladen zijn, laadt zich derhalve de zinkstaaf negatief ten opzichte der vloeistof; dientengevolge ontstaat er een electrische spanning, die de positieve Zn-ionen terughoudt. In de vloeistof bevinden zich bovendien reeds de zinkionen van het zinksulfaat. De zinkstaaf zal in evenwicht met de omgevende vloeistof zijn, wanneer er per tijdseenheid evenveel zinkionen uitgestooten worden als er uit de vloeistof op de zinkstaaf neerslaan (zie fig. 23).

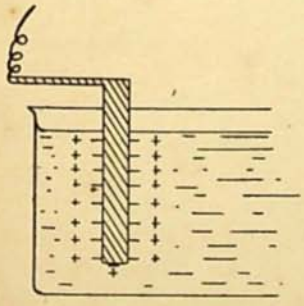


Fig. 23.

Hieruit blijkt, dat de potentiaal van de zinkstaaf ten opzichte

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

van de vloeistof afhankelijk is van den „oplossingsdrang" der zinkionen van uit het zink en van de concentratie der zinkionen van het zinksulfaat in de oplossing.

NERNST heeft nu afgeleid, dat de E.M.K., als E. Volts uitgedrukt, aldus met den oplossingsdrang K en de zinkionenconcentratie c samenhangt:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{c} \qquad (1)$$

R is hierin de gasconstante, uitgedrukt in JOULES (zie blz. 2), n de valentie van het betrokken ion (voor Zn b.v. dus 2) en F 96540, het aantal Coulombs, dat noodig is om 1 gram-aequivalent te transporteeren (vgl. blz. 58). De grootheid F noemt men wel: 1 Faraday.

In een electrische cel moet men nu deze formule op elk der electroden toepassen. Een eenvoudig voorbeeld hiervan levert de z.g. concentratiecel (zie figuur 24). Men denke zich twee zinkelectroden, de één gedompeld in een oplossing van zinksulfaat met de concentratie c_1, de ander in een met de concentratie c_2. Past men nu vergelijking (1) toe op elk der electroden, dan krijgt men voor de potentialen E_1 en E_2 aan elk der electroden:

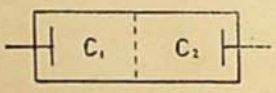


Fig. 24.

$$E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{c_1} \qquad E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{c_2}$$

en dus voor de totale E.M.K. van de cel

$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \qquad (2)$$

Intusschen moet nog gelet worden op het volgende; de twee zinksulfaatoplossingen met de concentraties c_1 en c_2 zijn met elkander in aanraking; aangezien de beide ionen Zn en SO_4 een verschillende snelheid hebben, zal aan het aanrakingsvlak van de beide zinksulfaatoplossingen nog een derde potentiaalverschil optreden, een z.g. *diffusiepotentiaal*. Er zou evenwicht zijn in de diffusielaag, indien er per tijdseenheid evenveel Zn ionen als SO_4 ionen in beide richtingen bewogen. Nu dit niet het geval is, ontstaat er een potentiaal verschil tusschen deze beide

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

vloeistoffen, afhankelijk van de bewegelijkheden l_K en l_A der beide ionen (vgl. blz. 58 e.v.) en het concentratieverschil. Voor zulk een diffusiepotentiaal, $E_{diff.}$, heeft NERNST afgeleid, dat haar grootte aldus is te berekenen:

$$E_{diff.} = \frac{RT}{nF} \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

De praktijk heeft geleerd, dat het mogelijk is door tusschenschakeling van andere electrolytoplossingen het potentiaalverschil, dat ontstaat door aanraking der beide vloeistoffen, te compenseeren.

Het is intusschen niet mogelijk de potentiaal aan één enkele electrode te meten; men meet natuurlijk steeds het potentiaal verschil tusschen twee electroden. De potentiaal aan een enkelvoudige electrode kan men meten door haar met een bepaalde z.g. normaalelectrode te vergelijken.

Wat is een normaalelectrode? Het moet een electrode zijn, die een bepaalde constante E.M.K. heeft.

De bovenstaande vergelijking (1) leert ons, dat daarvoor noodig is, dat het betrokken metaal gedompeld wordt in een oplossing van onveranderlijke ionenconcentratie c. Deze onveranderlijkheid kan men het best bewerkstelligen door als oplossing te gebruiken een verzadigde oplossing in aanraking met de zoutkristallen, waaraan zij verzadigd is. Koper in een verzadigde kopersulfaatoplossing, waarin de kristallen $CuSO_4.5aq$ aanwezig zijn, voldoet hieraan. Praktisch blijkt echter metallisch kwik, waarop een laag HgCl of Hg_2SO_2 gelegd is, beter te voldoen.

Een normaalelement, dat gebruikt wordt als maatstaf voor de E.M.K., is een element, dat uit twee zulke onveranderlijke electroden opgebouwd is, zooals de

Westoncel:	Cd amalgaam	verzadigde $CdSO_4$ opl.	Hg_2SO_4	kwik
Clarkcel:	Zn amalgaam	verzadigde $ZnSO_4$ opl.	Hg_2SO_4	kwik

Wanneer men van één normaalelectrode de E kende, zou men E voor alle andere kennen door deze ten opzichte van die normaalelectrode te meten.

Op een wijze, die wij hier niet nader willen bespreken en

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

waarbij gebruik gemaakt is van de z.g. kapillair-electrode, heeft men vastgesteld, dat de E.M.K. van de z.g. *calomel*electrode, welke bestaat uit

$$Hg — Hg\,Cl — KCl \text{ oplossing}$$

0,56 volt bedraagt, wanneer 1 n. KCl, en 0,62 volt, wanneer 0,1 n. KCl gebruikt wordt.

De waarden van den oplossingsdrang K van verschillende metalen kan men afleiden uit de zooeven besproken formule (1), wanneer men metingen verricht, waarbij de ionenconcentratie c uit anderen hoofde bekend is.

Wanneer $K = c$ is hebben wij:

$$\frac{K}{c} = 1 \text{ dus } \ln \frac{K}{c} = o \text{ dus } E = o$$

Op deze wijze kan men berekenen, dat voor verschillende metalen b.v. de hieronder volgende waarden voor K gelden.

	K
Zn	10^{17}
Cd	10^{5}
Ni	10^{-2}
H	$10^{-4.8}$
Ag	10^{-18}
Au	10^{-70}

De volgorde dezer metalen is die der z.g. *spanningsreeks*. Bovenaan staan de onedele metalen, onderaan de edele. Wanneer men b.v. een zinkstaaf plaats in een oplossing, zal zij altijd negatief geladen zijn ten aanzien van de vloeistof, tenzij de concentratie c gelijk zou zijn aan 10^{17}, wat natuurlijk een onmogelijke groote waarde is. Omgekeerd is een zilverstaaf altijd positief geladen ten opzichte van de vloeistof, tenzij de concentratie der zilverionen in de oplossing gelijk zou zijn aan 10^{-18}, dat evenzoo een in het algemeen onmogelijk geringe waarde is. Men kan zeggen, dat de onedele metalen in het algemeen negatief, de edele positief geladen zijn ten aanzien eener oplossing, terwijl slechts in de tusschen gelegen groep overgangsgevallen mogelijk zijn en het teeken der lading daar dus afhangt van de concentratie der electrolytoplossing.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 10. Waterstofelectrode.

In de bovenstaande tabel komt ook waterstof voor. Men stelt zich natuurlijk de vraag, hoe men zich een waterstofelectrode moet voorstellen. Het is gebleken, dat, wanneer men platina in aanraking brengt met waterstof, zoodat het metaal het gas adsorbeert (zie blz. 92), deze electrode zich gedraagt, als ware zij alleen uit waterstof gemaakt. Vooral wanneer men het platina bedekt met electrisch daarop neergeslagen z.g. platinazwart, vervult de electrode haar rol als waterstofelectrode uitnemend.

Daar echter de hoeveelheid geadsorbeerd waterstofgas afhangt van den druk van het gas, waarmede het platina in aanraking is, verandert de oplossingsdrang dezer „waterstofelectrode" met den gasdruk van de waterstof. Het cijfer in de bovenstaande tabel heeft betrekking op een waterstofelectrode, gevormd door het platina in aanraking te brengen met waterstofgas van 1 atmosfeer druk.

Wij hebben boven het verband gezien tusschen de potentiaal van een zinkstaaf en de concentratie der zinkionen in de oplossing. Op geheel dezelfde wijze bestaat er een verband tusschen de E.M.K. van een waterstofelectrode en de concentratie der waterstofionen in de oplossing. Immers als men heeft een waterstofionenconcentratie $c = 1$, dan is de E.M.K. dezer waterstofelectrode E_o

$$E_o = \frac{RT}{nF} \ln K$$

terwijl voor elke andere concentratie C_H der waterstofionen geldt:

$$E_c = \frac{RT}{nF} \text{nl} \frac{K}{C_H}$$

Elimineert men K uit deze vergelijkingen, zoo krijgt men:

$$E_c = E_o - \frac{RT}{nF} \ln C_H$$

In deze vergelijking is bij 18° de factor $\frac{RT}{nF} = 0{,}0577$, waarin tevens de omrekeningsfactor van natuurlijke logarithmen in die met het grondgetal 10 begrepen is. Wij krijgen dus:

$$-\log C_H = \frac{E_c - E_o}{0{,}0577} = P_H$$

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Men ziet dus, dat de waterstofelectrode ons in staat stelt de P_H van een oplossing rechtstreeks te bepalen. In figuur 25 is een schets gegeven van een waterstofelectrode. In de ruimte a bevindt zich waterstofgas van 1 atmosfeer druk. De platina electrode steekt gedeeltelijk in de ruimte, die de vloeistof bevat, waarvan men de P_H wenscht te bepalen. Deze vloeistof is door middel van de cuvette b verbonden met een normaal calomelelectrode, die wij boven besproken hebben. In de cuvette b bevindt zich een geconcentreerde KCl oplossing, die de diffusiepotentiaal zeer gering maakt (zie blz. 77). Men meet de E.M.K. van zulk een combinatie door middel van de z.g. POGGENDORFFsche schakeling, waarvan in figuur 26 een schets gegeven is. R_1 en R_2 vormen te zamen twee weerstanden, hetzij dus twee weerstandsbanken, hetzij de twee gedeelten eener meetlat, wanneer de pijlstaart een verplaatsbaar contact is.

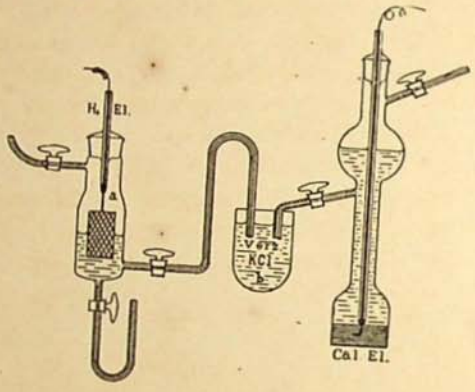


Fig. 25.

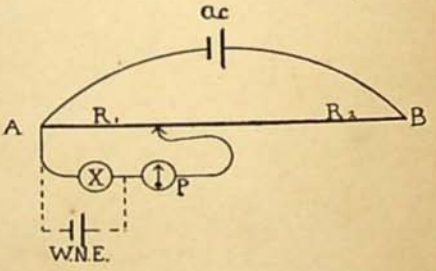


Fig. 26.

In de shunt tusschen A en den pijlstaart bevinden zich, de te meten waterstofcel X en een galvanometer P, terwijl het mogelijk is de waterstofcel X te vervangen door een normaalelement WNE. De stroom wordt geleverd door een accumulator ac. Nadat men eerst de E.M.K. van den accumulator vergeleken heeft met die van het normaal element WNE, meet men de E.M.K. der waterstofcel door te "zoeken" een zoodanige verhouding tusschen R_1 en R_2, dat de galvanometer geen uitslag vertoont

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

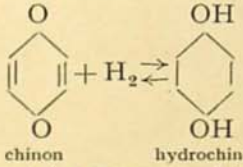
en er dus geen stroom door de shunt gaat. In dat geval is:

$$\frac{R_1}{R_1 + R_2} = \frac{R_x}{E_{ac.}}$$

waardoor dus E_x, de E.M.K. der waterstofcel, bekend is.

Vormen van waterstofelectroden, die van dien in fig. 25 verschillen, zijn veelvuldig in gebruik; zeer goed voldoen die, waarbij het platinablikje door één enkele platinadraad is vervangen en waarbij waterstofgas gedurende de proef door de vloeistof borrelt.

Een zeer eenvoudige vorm is de laatste jaren in gebruik gekomen: het is de z.g. *chinhydron*-electrode (volgens BIILMANN). Chinhydron is een verbinding van 1 mol chinon met 1 mol hydrochinon; deze bestanddeelen zijn in oplossing aldus met elkander in evenwicht:



chinon hydrochinon

Op dit evenwicht de wet der massawerking toepassend (blz. 45), vinden wij:

$$\frac{[\text{chinon}]\ [H_2]}{[\text{hydrochinon}]} = K \quad \text{of} \quad [H_2] = \frac{[\text{hydrochinon}]}{[\text{chinon}]}\ K$$

De concentratie van het waterstofgas hangt dus af van de *verhouding* der concentraties der organische stoffen, en deze is steeds 1, indien men de verbinding chinhydron gebruikt. Door dus een platinadraadje te steken in een vloeistof, waarin wat chinhydron is opgelost, heeft men een Pt-electrode, in voortdurende aanraking met een constante, zij het ook zeer geringe concentratie opgelost waterstofgas en zoodoende een uitstekende waterstofelectrode.

In sommige gevallen worden metingen met de waterstofelectrode onmogelijk gemaakt door stoffen, die, zooals men dat noemt, de electrode vergiftigen. Is b.v. in de te meten vloeistof H_2S aanwezig, dan reageert dit met het platina en er ontstaat platinasulfide, waardoor de meting onmogelijk wordt. Eveneens verstoren eventueel aanwezige oxydeerende stoffen, omdat zij de waterstof oxydeeren, hetgeen juist door het platina katalytisch bevorderd wordt.

§ 11. Indicatorenmethode.

Men kan de P_H intusschen ook op een geheel andere wijze bepalen, n.l. door middel van indicatoren.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

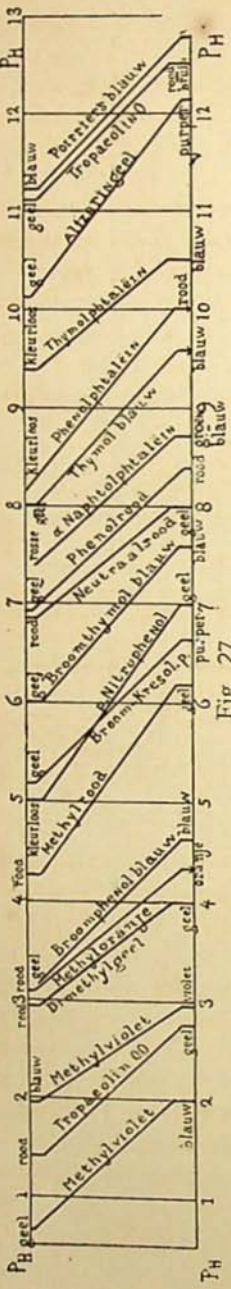


Fig. 27.

Een indicator is een kleurstof, die in oplossing een verandering van kleur vertoont, wanneer de zuurgraad dier oplossing op een bepaalde wijze verandert. Ten onrechte meent men vaak, dat een indicator steeds op het neutrale punt zijn kleuromslag vertoont, dit is evenwel volstrekt niet het geval; slechts zeer enkele indicatoren, zooals neutraalrood, vertoonen den kleuromslag nabij het punt $P_H = 7$. Bovendien heeft deze kleuromslag nimmer volmaakt scherp bij één P_H plaats, maar hij strekt zich steeds over een zeker traject van waterstofionenconcentraties uit.

In figuur 27 is schetsmatig voorgesteld tusschen welke P_H de in de figuur genoemde indicatoren hun omslagtraject hebben. Van methyloranje b.v. ziet men aangegeven, dat het bij $P_H = 3{,}1$ rood, bij $P_H = 4{,}3$ oranje is. Bij tusschenliggende waarden heeft men tusschentinten.

Men wil nu b.v. de P_H meten van een oplossing, die blijkt methyloranje noch geheel rood, noch geheel oranje te kleuren. Men bereidt nu bufferoplossingen (zie blz. 72), die waarden voor P_H hebben, welke tusschen 3 en 4,3 gelegen zijn. Daaraan voegt men eenige druppels methyloranje toe en krijgt zoodoende een reeks buisjes, waarin alle tusschenschakeeringen van rood tot oranje aanwezig zijn. Men voegt evenveel methyloranje toe aan de oplossing, waarvan men de P_H wil bepalen en zoekt nu met welk buisje uit de reeks de kleur hiervan overeenkomt en weet dus op die wijze de P_H. Uit figuur 27 ziet men tevens, welk een groote keus van indicatoren er is en hoe de omslagtrajecten dezer indicatoren bijna het geheele veld tusschen $P_H = 2$ en $P_H = 13$ bedekken.

Intusschen moet als een bezwaar der in-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

dicatorenmethode gerekend worden, dat de waterstofionenconcentratie, waarbij een indicator van kleur verandert, dikwijls sterk gewijzigd wordt door aanwezige eiwitten of zouten. Men spreekt van de *eiwit-* en de *zoutfout* van een indicator. Daardoor kan de indicatorenmethode niet altijd de methode der waterstofelectrode vervangen.

Fig. 27 laat zien, dat de kleuromslag niet altijd in het neutrale punt $P_H = 7{,}1$ geschiedt. Een indicator zooals phenolphtaleine vertoont kleuromslag bij ongeveer $P_H = 9$; wanneer men dus een alkalische oplossing door toevoeging van zuur neutraliseert, bewerkt men kleuromslag alreeds bij $P_H = 9$, dus nog vóór de oplossing feitelijk neutraal is. Indicatoren rechts van $P_H = 7$ noemt men daarom *zuurgevoelig*, die links *alkaligevoelig* (eigenlijk zou men moeten spreken van zuur*over*gevoelig en alkali*over*gevoelig).

Het is de moeite waard na te gaan, hoe de P_H verandert bij een neutralisatiereactie. Beschouwen wij eerst het geval van een sterk zuur, dat door een sterke basis geneutraliseerd wordt.

Denken wij ons, dat wij de P_H bepalen voor mengsels van HCl en NaOH, zoodanig dat de gezamenlijke concentratie steeds 0,1 n is.

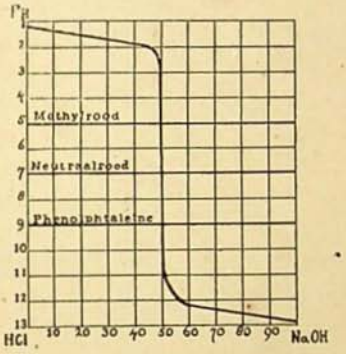


Fig. 28*a*

In fig. 28*a* wordt de uitkomst grafisch weergegeven. De P_H is op de ordinaatas uitgezet, de procentueele verhouding van loog en zuur op de horizontale as. Onze uitgangsvloeistof, 0,1 HCl, heeft natuurlijk een P_H van ongeveer 1. Toevoeging van loog, d.i. vorming van NaCl, zal weinig invloed hebben op de P_H, daar de waterstofionenconcentratie eenvoudig evenredig aan de vrije zoutzuurconcentratie verandert. Wanneer wij echter den neutralen toestand naderen, zal deze concentratie van de waterstofionenconcentratie een groote verandering van P_H met zich mee brengen. Aangezien NaCl niet gehydrolyseerd is, zal juist, waar 50 % zuur en 50 % loog bijeen zijn, de waarde $P_H = 7$ bereikt zijn.

Wanneer men omgekeerd van loog was uitgegaan en HCl had

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

laten toevloeien, zou men eenzelfde verloop gekregen hebben, wat in de onderste helft onzer fig. 28*a* tot uitdrukking is gebracht.

Wanneer wij in plaats van het sterke zuur HCl het zwakke azijnzuur als uitgangsvloeistof genomen hadden, zou het verloop aanmerkelijk anders geweest zijn (zie fig. 28*b*). Ten eerste zal 0,1 n azijnzuur minder gedissocieerd zijn en de PH dus al om te beginnen een lagere waarde hebben; voegt men nu loog toe, dan vormt zich natriumacetaat, dat aanmerkelijk gehydrolyseerd is (zie blz. 70). Bovendien is het mengsel azijnzuur-natriumacetaat een buffermengsel (zie blz. 72). De c_H van het mengsel verandert dus niet evenredig aan de concentratie van het zuur, maar op een wijze, die wij op blz. 88 nader zullen bespreken; het geteekende verloop zal daardoor begrijpelijk worden. Natriumacetaat heeft ten gevolge der hydrolyse in waterige oplossing een $P_H = 8{,}9$ in 0,1 n. oplossing. De vermenging van gelijke hoeveelheden zuur en loog bewerkt dus in dit geval niet $P_H = 7$, maar $P_H = 8{,}9$. Onze kromme passeert de horizontale lijn voor $P_H = 7$ dus bij een verhouding van zuur en loog kleiner dan 50.%.

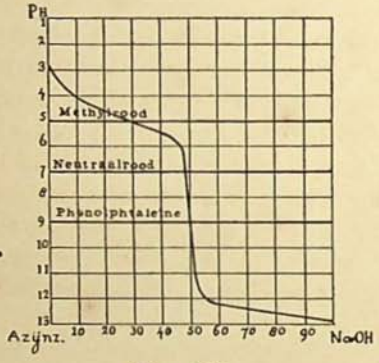


Fig. 28*b*.

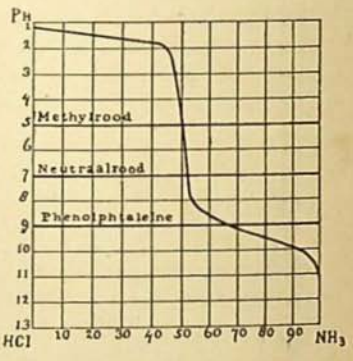


Fig. 28*c*.

De onderhelft der fig. 28*b* is echter overeenkomstig die van fig. 28*a*, want hier hebben wij mengsels van NaOH en natriumacetaat, dus van twee sterke electrolyten.

Het zal geen nadere toelichting behoeven, dat figuur 28*c*, welke geldt voor de neutralisatie van zoutzuur met de zwakke basis ammonia het geteekende verloop heeft.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Wij hebben in de figuren aangegeven, waar de plaatsen liggen, die voor drie indicatoren den kleurenomslag karakteriseeren, n.l. voor methylrood ($P_H = 5$) voor neutraalrood ($P_H = 7$), en phenolphtaleine ($P_H = 9$). Een beschouwing der figuren zal aantoonen bij hoe verschillende verhoudingen van loog en zuur deze drie indicatoren zullen omslaan naarmate van de sterkte der gebruikte zuren en basen.

Voor het verschillend gedrag der indicatoren bestaan verschillende verklaringen. Wij geven hier aan den gedachtengang van OSTWALD, welke, hoewel hij ongetwijfeld aanvulling behoeft om een volledige verklaring te leveren, het hart van de kwestie raakt. Een indicator als phenolphtaleine is een zeer zwak zuur; opgelost in water, is het dus niet of nauwelijks in ionen gesplitst. Het ongesplitste molecuul geeft een kleurlooze oplossing, het ion daarentegen is rood gekleurd: zoodra dus een zout van phenolphtaleine bestaanbaar is, treedt de roode kleur op. Aangezien echter zulk een zout gehydrolyseerd is, behoeft men een waterstofionen-exponent grooter dan $P_H = 7$, alvorens deze ionen in voldoende mate zich vormen. Vandaar de omslag bij $P_H = 9$. Wanneer men een sterk zuur met een sterke basis titreert, is dit geen bezwaar, aangezien volgens fig. 28*a* de geheele afstand tusschen $P_H = 4$ en $P_H = 10$ bij een uiterst gering concentratieverschil doorloopen wordt. Geheel anders is het echter als men zoutzuur met ammoniak zou willen titreeren: het ammoniumzout van phenolphtaleine zou bestaan uit een zwakke basis en een zwak zuur en dus in hooge mate hydrolyse ondergaan. Een blik op figuur 28*c* doet zien, dat $P_H = 9$ eerst bereikt wordt bij een groote overmaat ammoniak en bovendien in een gebied, waar de helling der kromme zeer gering is, hetgeen natuurlijk een zeer geleidelijken kleuromslag met zich meebrengt. In zulk een geval doet men dus beter een indicator te gebruiken, die een basisch karakter heeft n.l. een anilinederivaat zooals het dimethylgeel of een aminosulfonzuur zooals het methyloranje.

Bij meerbasische zuren, zooals het phosphorzuur, heeft men met verschillende ionisaties te rekenen. H_3PO_4 kan zich achtereenvolgens splitsen in de volgende ionen:

$H^+ + H_2PO_4^-$, $2\,H^+ + HPO_4^{--}$ en $3\,H^+ + PO_4^{---}$

De affiniteitsconstante voor elk dezer splitsingsevenwichten is

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

verschillend, zoodat het eerste waterstofion de stof het karakter van een sterk zuur geeft, het tweede dat van een zwakker, het derde dat van een nog zwakker. In fig. 29 geven wij een voorstelling van de neutralisatie van phosphorzuur door natron. Wanneer men deze figuren vergelijkt met de voorafgaande figuren 28 *a*, *b* en *c*, zal men een denkbeeld krijgen van de eigenaardige eigenschappen dezer phosphaat-phosphorzuurmengsels en hun eigenaardige bufferwerking, welke in het levende organisme meer dan eens een rol speelt. De verdere discussie dezer fig. laten wij aan den lezer over.

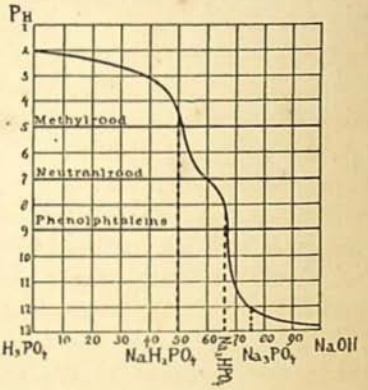


Fig. 29.

Er is de laatste jaren zooveel belangstelling voor deze metingen van waterstofionenconcentraties, omdat het gebleken is, dat verschillende gebeurtenissen in de levende natuur gebonden zijn aan zeer bepaalde waterstofionenconcentraties. Zoo werkt een enzym slechts tusschen P_H grenzen, die voor elk enzym specifiek zijn; zoo hangt de geschiktheid van den bodem voor de goede ontwikkeling van bepaalde gewassen van zijn P_H af; enz.

§ 12. Oplosbaarheidsproduct.

Wij willen de electrochemische besprekingen besluiten met een enkele opmerking over de wijze, waarop een vaste stof zich uit een oplossing van electrolyten afzet. In een oplossing van keukenzout hebben wij een evenwicht tusschen ongesplitst NaCl, natriumionen en cloorionen: voor een oplossing van zekere concentratie geldt:

$$\frac{[Na^+] \cdot [Cl^-]}{[NaCl]} = K$$

Wanneer de oplossing verzadigd is aan keukenzout, heeft de concentratie der ongesplitste NaCl moleculen een bepaalde waarde, die zóó is, dat er van een keukenzoutkristal per tijdseenheid even-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

veel keukenzoutmoleculen in oplossing gaan als er uit de oplossing op het kristal neerslaan. Voor een verzadigde oplossing heeft [NaCl] dus een bepaalde waarde (verg. blz. 46). Bovenstaande vergelijking kunnen wij schrijven:

$$[Na^+] . [Cl^-] = K \; [NaCl] = K' \qquad (1)$$

waarin het tweede lid dus een constante waarde heeft voor de verzadigde oplossing. Wij kunnen dit lid gelijk stellen aan K'; het eerste lid, het *ionenproduct* $[Na^+]$ $[Cl^-]$, heeft dus een bepaalde waarde voor de verzadigde oplossing, welke waarde men het *oplosbaarheidsproduct* noemt.

Ondersteld wij hebben een aan keukenzout verzadigde oplossing en wij leiden daarin zoutzuurgas: hierdoor verhoogen wij de Cl^- ionen concentratie, het product $[Na^+] . [Cl^-]$ wordt grooter, wij overschrijden het oplosbaarheidsproduct. Keukenzout zal dus moeten neerslaan en wel zoolang, totdat de chloorionenconcentratie gedaald is tot een waarde, waarbij wederom voldaan is aan de vergelijking (1). Wij passen hier de beschouwingen toe, die wij vroeger in het algemeen voor evenwichtsreacties vaststelden (zie blz. 46). Wij zien dan, dat een stof neerslaat, wanneer haar oplosbaarheidsproduct bereikt is.

Wanneer men in een oplossing van $CuSO_4$ H_2S leidt, ontstaat, zooals bekend is, een neerslag van CuS. Op grond van het bovenstaande weten wij dus, dat in dat geval het oplosbaarheidsproduct van kopersulfide is overschreden. Wij kunnen dit oplosbaarheidsproduct aldus schrijven:

$$[Cu^{++}] . [S^{--}] = K$$

Kopersulfide is, zooals bekend, een in water zeer weinig oplosbare stof; het heeft dus uiteraard een zeer laag oplosbaarheidsproduct.

Leidt men echter zwavelwaterstof in een oplossing van $NiSO_4$, dan slaat er geen NiS neer; het oplosbaarheidsproduct van NiS is dus klaarblijkelijk niet bereikt. Om het te bereiken zou men de concentratie der S-ionen moeten vergrooten, maar wanneer men zwavelwaterstofgas door de oplossing leidt, stelt de oplosbaarheid van dit gas in water bij 1 atmosfeer druk een grens aan de S-ionen concentratie, die wij kunnen bereiken.

Nochtans is het mogelijk NiS te doen ontstaan, mits men een

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

oplosbaar zout van het zwavelwaterstofzuur aan de oplossing van nikkelsulfaat toevoegt. Voegt men aan de oplossing $(NH_4)_2S$ toe, dat als zout natuurlijk goed geioniseerd is, dan kan men de S-ionen-concentratie opvoeren en zoodoende het oplosbaarheidsproduct van NiS overschrijden.

Het verschil tusschen de metalen der „zwavelwaterstofgroep" in de qualitatieve analyse en die der „zwavelammonium-groep" is dus gelegen in het feit, dat men bij de eerste het oplosbaarheidsproduct wel, bij de tweede niet bereiken kan met de zwavelionenconcentratie eener oplossing, waardoor zwavelwaterstofgas van 1 atmosfeer druk gevoerd is.

Nog een enkele toepassing moge het besprokene toelichten. Wanneer men koolzuur leidt door een oplossing van calciumchloride, slaat er geen calciumcarbonaat neer. De reactie

$$CaCl_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2\,HCl$$

voltrekt zich dus niet in dezen zin. Voert men echter koolzuur door kalkwater, dan wordt klaarblijkelijk het oplosbaarheidsproduct van calciumcarbonaat wel bereikt, want deze stof slaat neer

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2\,H_2O$$

Waar ligt nu het onderscheid?

Bij de eerste reactie is klaarblijkelijk de concentratie der CO_3-ionen onvoldoende om het oplosbaarheidsproduct van $CaCO_3$ te bereiken. Dat is begrijpelijk, want koolzuur is een zeer zwak zuur en een spoor gevormd zoutzuur zou de dissociatie van H_2CO_3 nog aanmerkelijk terugdringen. Het oplosbaarheidsproduct wordt derhalve niet bereikt door gebrek aan CO_3^{--}-ionen. In het geval der tweede reactie echter valt dit laatste bezwaar weg. De H^+-ionen en de OH^--ionen reageeren bovendien te zamen om het zwak geioniseerde H_2O te vormen, het oplosbaarheidsproduct van $CaCO_3$ wordt wel bereikt.

In het algemeen kunnen wij zeggen, en het besproken voorbeeld zal dit duidelijk maken, dat een zwak zuur in het algemeen niet in staat is een sterker zuur uit zijn zouten te verdrijven.

De reactie $MA + HX \rightleftarrows MX + HA$, waarin M een metaalion, A het anion van een zwak en X dat van een sterk zuur is, verloopt dus hoofdzakelijk van links naar rechts.

Deze conclusie doet ons een merkwaardige eigenschap der

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

bufferoplossingen (vgl. blz 72 e.v.) begrijpen: hun H^+-ionenconcentratie is zóó constant, dat zelfs toevoeging van kleine hoeveelheden van een sterk zuur deze nauwelijks wijzigt. Het toegevoegde zuur HX zal immers reageeren met het zout MA en het zwakke zuur HA vormen: de bufferoplossing vangt (als een buffer!) de toegevoegde H^+-ionen grootendeels op.

§ 13. Literatuur.

Behalve naar de in het Voorwoord genoemde algemeene leerboeken der physische chemie van LEWIS en van NERNST, zij voor het onderwerp van dit hoofdstuk verwezen naar:

M. LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie.

Voor wat speciaal waterstofionen-concentraties en haar meting betreft, zij de aandacht gevestigd op:

W. M. CLARK, The determination of Hydrogen Ions.

L. MICHAËLIS, Die Wasserstoffionenkonzentration.

I. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindicatoren.

Over het oplosbaarheidsproduct en zijn toepassing in analytische kwesties leze men:

WILHELM OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.

Taine Tomo mambu

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK IV.

Adsorptie.

§ 1. Wet van Henry. Verdeelingswet van Nernst.

Wanneer een gas in aanraking is met een vloeistof, zal in het algemeen de vloeistof een gedeelte van dit gas absorbeeren. Een dergelijk evenwicht hebben wij vroeger besproken (zie blz. 19) voor een vloeistof in evenwicht met haar eigen damp: per tijdseenheid gaan door een cm^2 van het vloeistofoppervlak een gelijk aantal moleculen in beide richtingen, Wanneer nu boven de vloeistof het gas koolzuur staat, zal er zooveel koolzuur in het water oplossen tot dit er mede verzadigd is, d.w.z. totdat er per tijdseenheid evenveel koolzuurmoleculen oplossen als verdampen.

Wanneer men den druk van het koolzuurgas verdubbelt, zullen er tweemaal zooveel moleculen koolzuur als te voren vóór elke cm^2 van het oppervlak staan; derhalve zullen er ook tweemaal zooveel moleculen in het water moeten oplossen. Deze regelmatigheid, die men de wet van HENRY noemt, geeft dus aan, dat de oplosbaarheid van een gas evenredig is met zijn druk.

Wanneer men een stof oplost in water en deze oplossing schudt met een andere vloeistof, die zich niet met water mengt, aether b.v., dan zal de opgeloste stof zich verdeelen over de waterlaag en de aetherlaag.

BERTHELOT en JUNGFLEISCH hebben er de aandacht op gevestigd, dat, wanneer men de concentraties bepaalt van de opgeloste stof in beide lagen, er tusschen deze concentraties een konstante verhouding bestaat, onafhankelijk van de absolute hoeveelheid, die zich gezamenlijk in de beide lagen bevindt.

De onderstaande tabel geeft de verdeeling van barnsteenzuur tusschen water en aether bij kamertemperatuur weer; c_1 is de

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

concentratie in water, c_2 die in aether; men ziet in de derde kolom, dat de verhouding $c_1 : c_2$ praktisch constant is.

gram per L.		
in water c_1	in aether c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
2,4	0,46	5,2
7,0	1,3	5,2
12,1	2,2	5,4

Ook dit verband is begrijpelijk, wanneer men weer bedenkt, dat evenwicht met zich medebrengt, dat een gelijk aantal moleculen per tijdseenheid het scheidingsvlak der twee lagen in beide richtingen passeert.

Wanneer echter de opgeloste stof in het eene milieu een ander moleculair gewicht heeft dan in het tweede, b.v. wanneer de formule dier stof in water voorgesteld wordt door A, in de andere vloeistof, door A_2, dan zijn niet de concentraties zonder meer evenredig, maar zal overeenkomstig de vergelijking $2\,A \rightleftarrows A_2$ thans niet meer gelden:

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{constant} \qquad \text{maar} \qquad \frac{c_A^2}{c_{A_2}} = \text{constant}$$

of m.a.w. er is niet meer evenredigheid tusschen c_1 en c_2, maar tusschen c_1 en $\sqrt{c_2}$.

Een dergelijk geval doet zich b.v. voor, wanneer men benzoëzuur oplost in water en deze oplossing met benzol geschud wordt.

In de onderstaande tabel ziet men een en ander bevestigd:

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
1,50	24,2	0,062	0,0305
1,90	41,2	0,048	0,0304

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Deze uitdrukking is door NERNST het eerst afgeleid en de *verdeelingswet* laat zich dus algemeen in dezen vorm weergeven:

$$\frac{c_1^n}{c_2} = K$$

als n de verhouding der molecuulgrootten in de twee media aangeeft. De verdeelingswet van NERNST is dus een meer algemeene uitdrukking voor den regel van BERTHELOT en JUNGFLEISCH.

Wanneer in het eene milieu electrolytische dissociatie plaats heeft van de opgeloste stof, maar in het andere niet, dan blijkt, dat een verdeelingsevenwicht overeenkomstig den regel van NERNST geldt voor de ongesplitste moleculen, dat er dus evenredigheid is tusschen $c_1(1 - \alpha)$ en c_2.

Fig. 30 is de grafische voorstelling zoowel voor de wet van HENRY als voor de verdeelingswet, wanneer men als ordinaten gebruikt de concentratie c_1 in het eene oplosmiddel en als abscissen die in het andere (resp. den dampdruk in het geval van de wet van HENRY). Men zal echter als ordinaten moeten nemen c_2, $\sqrt{c_2}$ of $\sqrt[n]{c_2}$, afhankelijk van de moleculaire verhouding van de opgeloste stof in de beide media.

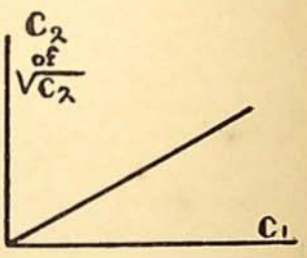


Fig. 30.

Er mag hier echter niet verzwegen worden, dat de feiten lang niet altijd in overeenstemming zijn met deze regels. Men mag deze in elk geval slechts op zeer verdunde oplossingen toepassen, maar ook dan geven wij slechts een benadering van de waarheid weer. Wisselwerking van opgeloste stof en milieu kunnen hier storend optreden, zoodat deze regels slechts voor wat men noemt *ideale* oplossingen geldig zijn.

§ 2. Adsorptie.

Wanneer men een oplossing van b.v. fuchsine schudt met beenderkool, dan blijkt de opgeloste kleurstof zich te verdeelen over de vloeistof en de kool. De hoeveelheid, die door de kool wordt vastgehouden, blijkt afhankelijk te zijn van de concentratie der fuchsine in het water.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Men zou kunnen meenen hier te doen te hebben met een zelfde proces als in de vorige § besproken is; de kool zou dan de rol spelen,die zooeven de aetherlaag vervulde. Het is echter op zichzelf onaannemelijk, dat de kleurstof in de koolstof zou zijn opgelost; immers koolstof is een medium, dat een buitengewoon geringe affiniteit bezit voor andere stoffen, terwijl toch de ontkleurende werking van kool juist een zeer algemeene eigenschap is. De opgeloste stof wordt dus ongetwijfeld niet geabsorbeerd in de massa van de koolstof, maar het feit, dat slechts het zeer volumineuze poeder deze eigenschap bezit, leidt tot het vermoeden, dat de koolstof de kleurstof slechts aan haar oppervlak verzamelt.

Wij hebben hier dus te doen met een proces, dat zich van de absorptie onderscheidt, doordat niet het volume der phase bepalend is voor de mate, waarin de stof gebonden wordt (de concentratie wordt immers op het volume betrokken), maar waar het beschikbare oppervlak de mate van opneming beheerscht. Een zoodanig proces noemt men *adsorptie*.

Om dit proces nader te leeren kennen moeten wij ons een denkbeeld vormen, wanneer en hoe een stof zich kan ophoopen in de grenslaag tusschen twee phasen, die met elkander in aanraking zijn. Wij moeten ons dus een denkbeeld vormen van hetgeen zich in zulk een grenslaag, die men een *kapillaire laag* noemt, afspeelt.

§ 3. Grensvlakverschijnsels.

Het is bekend, dat, wanneer een vloeistof in aanraking is met haar damp of met de lucht, zich eigenaardige kapillaire verschijnsels in dit grensvlak afspelen, die men aan de stijging in kapillaire buizen duidelijk waarneemt. Het grensvlak is de zetel eener oppervlaktespanning, die bij water b.v. 75 dynes bij kamertemperatuur bedraagt, d.w.z. dat er een arbeid van 75 ergs noodig is om het oppervlak 1 cm^2 te vergrooten.

Wanneer men in water een stof oplost, verdeelt zich deze stof anders over de grenslaag dan over het inwendige gedeelte der vloeistof. In het algemeen is dus een oplossing in de kapillaire laag anders geconcentreerd, dan in het inwendige van de vloeistof zelf.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De Amerikaansche physicus W. GIBBS heeft langs thermodynamischen weg afgeleid, dat, wanneer de opgeloste stof de oppervlaktespanning verlaagt, de grenslaag rijker aan die stof is dan de oplossing zelf en dat omgekeerd, wanneer zij de oppervlaktespanning verhoogt, de grenslaag armer aan deze stof is dan de overige vloeistof.

In het eerste geval spreekt men van *positieve adsorptie*, in het tweede geval van *negatieve*.

Geheel dezelfde verschijnsels doen zich voor aan het grensvlak van twee vloeistoffen, dus b.v. aan het grensvlak tusschen olie en water. Is in het laatste een stof opgelost, die de grensvlakspanning verlaagt, dan hoopt die stof zich op in de grenslaag van olie en water. Ook aan het grensvlak van een vaste stof en vloeistof ontmoet men adsorptieverschijnsels, maar aangezien het niet mogelijk is de grensvlakspanning eener vaste stof rechtstreeks te meten, laat zich niet uitmaken of de theorie van GIBBS ook hier geldt, maar er is geen reden om het tegendeel te onderstellen.

Men kan grensvlakspanningen op verschillende wijzen meten. Behalve de meting der stijghoogte in kapillaire buizen, is een der gebruikelijkste methoden om de oppervlaktespanning vloeistof-lucht te bepalen die met den *stalagmometer*, den z.g. druppelteller (zie fig. 31). Het is een pipet met een eigenaardig afgeplat kraalvormig uiteinde; de uitvloeiende druppels vormen zich langzaam, zoodat men de gelegenheid heeft te tellen, hoeveel druppels het volume bij de uitvloeiing levert. Hoe grooter de oppervlaktespanning, des te grooter elke druppel is, voordat hij door zijn gewicht loslaat. Men kan dit toestel ook gebruiken om de grensvlakspanning tusschen twee vloeistoffen te meten. Vult men den stalagmometer met water en plaatst men hem vervolgens zoo, dat de uitvloeiopening onder olie uitkomt, dan kan men weer door druppeltelling de grensvlakspanning tusschen olie en water (resp. verschillende oplossingen) bepalen.



Fig. 31.

Dat er inderdaad van een grensvlakspanning bij vaste stoffen

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

sprake is, kan men als volgt inzien: het is een bekend verschijnsel, dat in een afgesloten ruimte kleine druppels overdistilleeren naar groote druppels, wanneer deze zich in elkanders nabijheid bevinden. De reden hiervan is, dat de kleine druppels als dragers van betrekkelijk veel oppervlakteënergie een grootere dampspanning hebben dan de groote. Dit verschil in dampspanning hangt dus rechtstreeks samen met het bestaan eener oppervlakteënergie. Waar het nu op overeenkomstige wijze gebleken is, dat kleine kristallen een grootere sublimatiespanning hebben dan groote, moet men ook dit verschijnsel met een oppervlakteenergie in samenhang brengen.

§ 4. Adsorptie-isotherm.

Wanneer wij den kwantitatieven samenhang van geadsorbeerde stof en concentratie der vloeistof gaan bespreken, willen wij voorop stellen, dat de hier volgende besprekingen *voorloopig uitsluitend gelden voor niet-electrolyten.* Als men nu nagaat, hoe een stof uit een oplossing in de grenslaag van een vaste stof geadsorbeerd wordt, komt men tot de volgende conclusies. In de eerste plaats blijkt het verschijnsel der adsorptie geheel omkeerbaar te zijn; wanneer men b.v. vindt, dat met een oplossing van 0,1 n. eener stof een zekere geadsorbeerde hoeveelheid overeenkomt, dan zal men ervaren. dat deze zelfde hoeveelheid geadsorbeerd blijft, hoe men ook tot de eindconcentratie van 0,1 n. gekomen is, d.w.z. onverschillig of men eerst een sterkere oplossing met het adsorbens in aanraking brengt en die vervolgens met water verdunt, dan wel of men aan een zwakke oplossing door toevoeging van een veel sterkere eenzelfden eindtoestand realiseert: de adsorptie is dus een *omkeerbaar* evenwichtsverschijnsel.

In de tweede plaats zal men trachten te bepalen, welk verband er bestaat tusschen de per cm^2 geadsorbeerde stof en de concentratie der vloeistof; wanneer men met een adsorbens als koolpoeder werkt, is het echter uiterst moeilijk de grootte van het grensvlak kool-water vast te stellen. Toch, waar wij zooeven zagen, dat de adsorptie typisch een oppervlakteproces is, zou men de adsorptie willen kenmerken door de totaal geadsorbeerde hoeveelheid x te deelen door het totaal oppervlak.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Waar dit nu op moeilijkheden stuit, heeft men zich aldus gered: bij een zeker koolpreparaat zal het totale oppervlak van twee gr. koolpoeder ongetwijfeld het dubbele zijn van dat van één gr. In plaats van te deelen door het oppervlak berekent men de geadsorbeerde hoeveelheid per gram kool, een rekenwijze, die natuurlijk alleen zin heeft, zoolang men uitkomsten vergelijkt, die met een en hetzelfde koolpreparaat verkregen zijn.

Het blijkt nu, dat de geadsorbeerde hoeveelheid aldus samenhangt met de concentratie der oplossing:

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

waarin m is de hoeveelheid adsorbens, k en n constanten, welke voor elke opgeloste stof een verschillende waarde hebben en c de concentratie dier stof is, nadat het adsorptieevenwicht zich heeft ingesteld; $\frac{1}{n}$ heeft gewoonlijk een waarde tusschen 0,2 en 0,7.

In fig. 32 is het verband tusschen de per gr. koolstof geadsorbeerde hoeveelheid en de evenwichtsconcentratie der vloeistof grafisch voorgesteld. Wanneer men deze lijn, die men den *adsorptie-isotherm* noemt (zij verandert n.l. met de temperatuur van gedaante) beschouwt, treft onmiddellijk, dat weliswaar bij grootere waarde van c de geadsorbeerde hoeveelheid toeneemt, maar dat de verhouding tusschen de geadsorbeerde hoeveelheid en de concentratie der vloeistof toeneemt, naarmate de oplossing van geringere concentratie is. M.a.w. het adsorptieproces heeft relatief de grootste beteekenis in de meest verdunde oplossingen. Noemt men de geadsorbeerde hoeveelheid c_a, dan zou men bij een verdeeling van de opgeloste stof volgens de

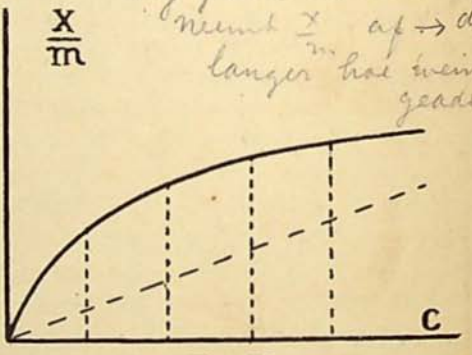


Fig. 32.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

betrekking van NERNST krijgen, dat $c_a = kc$, hetgeen door de stippellijn in fig. 32 is voorgesteld (verg. fig. 30 op blz. 92), terwijl thans bij de adsorptie geldt:

$$c_a = kc^{\frac{1}{n}}$$

wat juist den eigenaardigen vorm van den adsorptie-isotherm medebrengt en het verschijnsel van het groote effect in kleine concentratie in zich sluit. Stelt men $\frac{1}{n}$ gelijk aan $\frac{1}{2}$ dan zou men kunnen schrijven voor den adsorptie-isotherm $c_a = kc^{\frac{1}{2}}$. Ondersteld wij hebben te doen met suikermoleculen, die in water steeds monomoleculair opgelost zijn, dan zou deze vergelijking, opgevat als uitdrukking voor de verdeelingswet van NERNST, willen zeggen, dat de suiker in de kool in half zoo groote moleculen aanwezig is als in water, wat natuurlijk een ongerijmdheid beteekent. De adsorptie-isotherm beschrijft dus een verschijnsel, dat wezenlijk verschillend is van een, dat de verdeelingswet van NERNST volgt.

Men kan de gevonden uitdrukking

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

ook anders schrijven: neemt men n.l. de logarithme van elk der leden dezer vergelijking, dan krijgt men

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

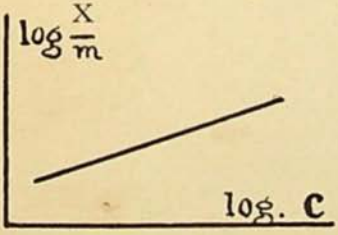


Fig. 33.

Wanneer men nu grafisch $\log \frac{x}{m}$ voorstelt in afhankelijkheid van log c, moet men een rechte lijn krijgen, aangezien deze twee grootheden in deze vergelijking in een eerstegraads betrekking tot elkander staan. De z.g. gelogarithmeerde adsorptie-isotherm is dus een rechte lijn (zie fig. 33).

De formule van den adsorptie-isotherm, zooals wij die zooeven bespraken en die gewoonlijk de formule van FREUNDLICH genoemd wordt, bezit geen theoretischen achtergrond, maar is een-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

voudig op grond van de feiten opgesteld. Daar wij in de theorie van GIBBS gezien hebben, dat er een verband bestaat tusschen de wijze, waarop een stof de oppervlaktespanning verlaagt en die, waarop zij geadsorbeerd wordt, ligt het voor de hand te vermoeden, dat de verlaging der oppervlaktespanning eenzelfden samenhang met de concentratie vertoont als de geadsorbeerde hoeveelheid. Inderdaad is het gebleken, dat de verlaging, die de oppervlaktespanning van water ondergaat, wanneer daarin andere stoffen worden opgelost, aldus met de concentratie samenhangt:

$$\triangle \sigma = q\, c^{\frac{1}{n}}$$

waarin $\triangle \sigma$ de verlaging der oppervlaktespanning en q en $\frac{1}{n}$ constanten zijn. Naarmate de toegevoegde stof B zelf een lagere oppervlaktespanning heeft, wijkt het verloop der lijn, die de oppervlaktespanning in afhankelijkheid van de concentratie weergeeft, meer van de rechte lijn af (zie fig. 34).

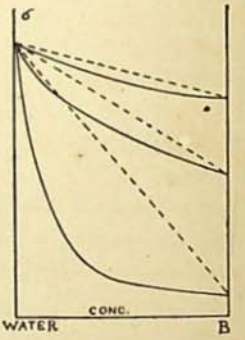


Fig. 34

Adsorptie-evenwichten stellen zich buiten gewoon snel in. MARC onderzocht de snelheid, waarmede stijfsel aan $SrCO_3$ geadsorbeerd wordt. Door onmiddellijk na de menging in een differentiaal-interferometer de concentratieveranderingen der buitenvloeistof te volgen, kwam hij tot de conclusie, dat reeds na twee seconden het evenwicht zich voor 90 % had ingesteld. In het algemeen kan men zeggen, dat zuivere adsorptieevenwichten in 10 à 20 minuten tot stand komen. Is men dan nog niet aan een eindevenwicht toe, dan is er gewoonlijk nog iets anders dan zuivere adsorptie in het spel.

De invloed van de temperatuur op de adsorptie is gewoonlijk gering. De invloed van het milieu daarentegen is zeer belangrijk: of de stof opgelost is in water of in alcohol, maakt b.v. een zeer groot onderscheid uit in het adsorptieevenwicht. Te dien aanzien geldt de volgende regel: Een stof, die zelf goed geadsorbeerd wordt, is een slecht ad-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

sorptiemilieu. Wij kunnen dit trouwens gemakkelijk inzien. Noemen wij de opgeloste stof K en de twee te vergelijken milieus A en B. In fig. 35*a* zien wij het verband tusschen oppervlaktespanning en concentratie voor de combinatie AK. De stof K wordt goed geadsorbeerd, de oppervlaktespanning van A en K moet dus sterk verschillen, de σc kromme heeft dus het verloop, waarbij σ sterk met c daalt. Fig. *b* geeft de combinatie A-B. Wanneer B, in A opgelost, zelf goed geadsorbeerd wordt, dan moeten ook A en B aanmerkelijk in oppervlaktespanning verschillen. Maar dan moet in de combinatie B-K het verschil in oppervlaktespanning gering zijn, de lijn in fig. *c* dus *niet* stijl dalen, maar dan zal dus K in B opgelost, slecht geadsorbeerd worden.

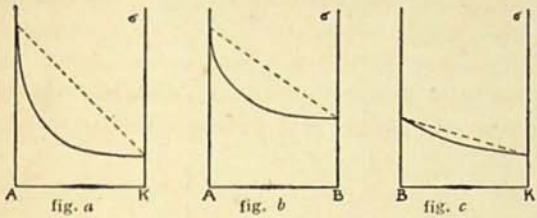


Fig. 35.

Wij hebben, zooals gezegd, bij deze betrekkingen voorloopig slechts het oog gericht op niet-electrolyten. In het algemeen kan men zeggen, dat *zwak* geadsorbeerd worden alle anorganische stoffen behalve chloor, broom en jood; deze drie worden *sterker* geadsorbeerd, evenals alle alifatische organische stoffen, mits ze niet te veel OH-groepen in hun molecuul hebben, wat gewoonlijk nadeelig op de adsorptie werkt. *Zeer sterk* geadsorbeerd worden alle aromatische stoffen en vooral naar mate zij meer benzolkernen bevatten.

Het spreekt vanzelf, dat het adsorptieproces met zijn eigenaardig karakter van plaatselijke concentratievergrooting in de grenslaag een rol moet spelen in die processen, waarbij zeer kleine hoeveelheden plaatselijk een groot effect uitoefenen. Wij denken aan katalytische werkingen, aan de werking van enzymen, aan desinfecteerende, toxicologische en pharmocologische werkingen. Bij al deze processen ontmoet men een groot effect, door uiterst verdunde oplossingen uitgeoefend, maar het is zeer waarschijnlijk, dat deze geringe concentratie plaatselijk tot hoogere concentratie aanleiding geeft, door ophooping der opgeloste

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

stof in een grenslaag, dus door een adsorptieverschijnsel.

Men bepaalt de adsorptie eenvoudig zoo, dat men een afgewogen hoeveelheid van het adsorbens (koolpoeder b.v.) brengt in een oplossing van bekende sterkte. Nadat het adsorptieëvenwicht zich heeft ingesteld, scheidt men het koolpoeder van de vloeistof door centrifugeeren of door filtratie (waarbij intusschen zekere voorzorgen in acht genomen moeten worden, aangezien ook het filtreerpapier als adsorbens fungeeren kan). Daarna bepaalt men in de heldere eindvloeistof de concentratie opnieuw en berekent uit deze gegevens de geadsorbeerde hoeveelheid per gr. adsorbens.

De gelijktijdige adsorptie van twee opgeloste stoffen is nog maar weinig onderzocht. Wat daarvan bekend is, leidt tot de volgende voorstelling: elk der twee stoffen wordt uit het mengsel in het algemeen minder sterk geadsorbeerd dan zij geadsorbeerd zou zijn, wanneer de ander niet aanwezig geweest was. Een op zich zelf zwak geadsorbeerde stof ondervindt te dien aanzien sterk den *verdringenden* invloed van een sterker geadsorbeerde. Aangezine wij ook hier met volkomen omkeerbare evenwichten te doen hebben, kan het gebeuren, dat, wanneer het adsorptieevenwicht met één stof zich heeft ingesteld en men een tweede stof toevoegt, deze laatste de eerste uit het adsorptieevenwicht verdringt.

Een voorbeeld van een dergelijk geval bestudeerde Rona: aan een oplossing, die 9 gram glucose per Liter bevatte, werd door kool bijna 4 gram per L. onttrokken. Voegde men echter 0,07 mol. isobutylurethaan aan de vloeistof toe, dan werd deze stof rijkelijk geadsorbeerd; van de glucose wordt dan echter slechts 0,2 gram door de kool vastgehouden.

Hetgeen zich hier afspeelt heeft onmiskenbaar het karakter van een vergiftiging: door de aanwezigheid van het urethaan is het de andere stof niet meer mogelijk in de grenslaag te komen. Men kan zich op deze wijze een voorstelling maken, hoe een overigens geringe hoeveelheid toegevoegde stof een andere stof beletten kan op normale wijze de grens van een orgaan te naderen, zoodat deze laatste daar dus niet geresorbeerd kan worden.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 5. Adsorptie van electrolyten.

Bij de adsorptie van electrolyten komen geheel andere verschijnsels naar voren. Men heeft hier n.l. niet alleen te doen met een adsorptie van de ongesplitste moleculen, maar er hebben hier in het algemeen omwisselingen van ionen plaats.

Er is een klassieke proef van VAN BEMMELEN, die constateerde, dat bruinsteen, hetwelk op een bepaalde wijze bereid was, KCl zoodanig adsorbeert, dat de buitenvloeistof na afloop der adsorptie zuur reageert. Op het eerste gezicht zou men meenen, dat hier een hydrolyse van het kaliumchloride plaats heeft. De verklaring is echter een eenigszins andere. Het bruinsteen was bereid uit $KMnO_4$ en H_2SO_4; bij de bereiding adsorbeerde het bruinsteen alreeds zwavelzuur. Brengt men het aldus bereide bruinsteen in een oplossing van kaliumchloride, dan wordt het kaliumion geadsorbeerd, waarvoor een aequivalente hoeveelheid waterstofion, afkomstig van het geadsorbeerde zwavelzuur, in de vloeistof treedt. Derhalve reageert deze vloeistof na de adsorptie zuur.

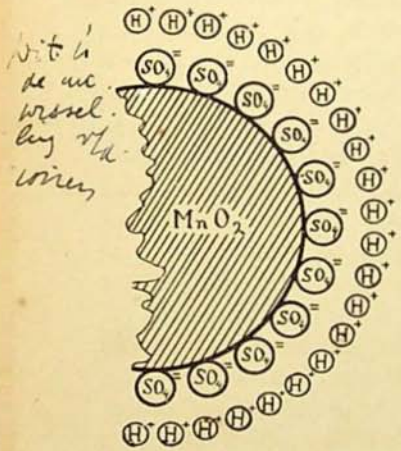


Fig. 36.

Het spreekt van zelf, dat, waar bij de adsorptie van electrolyten dergelijke omwisselingen van ionen een rol spelen, waar dus bepaalde ionen soorten tot het adsorptieproces in een andere verhouding staan dan andere, deze adsorptieverschijnsels met electrische verschijnsels gepaard moeten gaan.

Men heeft zich sinds lang voorgesteld, dat bij de adsorptie van electrolyten een electrische dubbellaag ontstaat op zoodanige wijze, dat het eene ion aan het adsorbens gebonden is en het andere ion in een dubbellaag daartegenover staat. In fig. 36 geven wij een schematische voorstelling, hoe b.v. het zwavelzuur aan bruinsteen gebonden zou zijn. Het is begrijpelijk, dat de electrische potentiaal dezer dubbellaag zich zal wijzigen, wanneer er omzettingen van ionen plaats hebben, zooals wij dat zooeven voor KCl bespraken. De kennis van het verband tusschen adsorptie en electrische

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

lading zal ons in volgende hoofdstukken bij de bespreking der kolloiden blijken van groot belang te zijn.

Wanneer men den invloed nagaat van anorganische zouten op de oppervlaktespanning vloeistof-damp, dan vindt men, dat deze spanning slechts weinig verandert, somtijds verhoogd, somtijds verlaagd wordt. De volgorde, waarin verschillende ionen de oppervlaktespanning wijzigen, is die der lyotrope reeks, (zie blz. 38, 63, 150 en 152).

Wij hebben op blz. 64 gezien, dat deze lyotrope reeks, die voor de ionenhydratatie is. Wij willen er hier opmerkzaam op maken, dat de electrolyten klaarblijkelijk nog iets anders aan het water veranderen, in de volgorde der lyotrope reeks. Vloeibaar water is n.l. gepolymeriseerd, zoodat wij het inwendig evenwicht in water aldus kunnen voorstellen:

$$n\ H_2O = (H_2O)_n$$

Het schijnt nu, dat electrolyten dit evenwicht verschuiven en wel zoo, dat de uiterste term der lyotrope reeks te eener zijde (CNS) het evenwicht in de eene richting verschuift, de uiterste term ter andere zijde (SO_4-kant) het evenwicht naar de andere zijde verschuift. Tot deze conclusie is men vooral gekomen op grond van het feit, dat het bekende maximum van dichtheid voor water van 4° C. door electrolyten in de volgorde der lyotrope reeks verschoven wordt. Dit maximum van dichtheid hangt ten nauwste met de besproken polymerisatie van het water samen.

Daar er een nauw verband bestaat tusschen molecuulgrootte en oppervlaktespanning (wet van Eötvös) is het dus begrijpelijk dat de zouten de oppervlaktespanning van water wijzigen overeenkomstig hun invloed op de molecuulgrootte van dit oplosmiddel.

§ 6. Bouw der grenslaag volgens Langmuir en Harkins.

Wanneer er een electrische dubbellaag is aan de grens van een deeltje ten gevolge van het geadsorbeerd zijn van een electrolyt, dan rijst de vraag, waarom deze geadsorbeerde electrolyt zich zoo oriënteert, dat een electrische dubbellaag werkelijk ontstaat. Onderzoekingen van Langmuir en Harkins hebben ons eenigermate een denkbeeld gegeven, welke verschijnsels hieraan ten

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

grondslag liggen. Deze onderzoekers zijn n.l., onafhankelijk van elkander, tot eenzelfde conclusie gekomen, en wel tot deze, dat in het algemeen de moleculen van electrisch polaire verbindingen in een grenslaag niet ordeloos dooreen liggen, maar op een bepaalde wijze gericht zijn. LANGMUIR bepaalde de grootte van een olievlek, die zich op water uitbreidt. Een bepaalde hoeveelheid oliezuur, in benzol opgelost, werd op een wateroppervlak gebracht; het benzol verdampt en het overblijvende oliezuur spreidt zich op water uit. Wanneer men de olievlek tusschen twee papierstroken in brengt, kan men het oppervlak meten, dat door het oliezuur wordt ingenomen. Nu heeft RAYLEIGH aangetoond, dat een dergelijke vlek slechts één molecuul dik is. Aangezien onze kennis van de constante van AVOGADRO (zie blz. 8) het mogelijk maakt te zeggen, hoeveel moleculen oliezuur op het water gebracht zijn, kan men door het gezamenlijke oppervlak te deelen door het aantal moleculen uitmaken, hoe groot de doorsnede van een molecuul is. Deelt men voorts het totaal oppervlak op het totaal volume van het oliezuur, dan krijgt men de hoogte der moleculen. Wanneer nu de moleculen ordeloos dooreen lagen, zouden lengte en middellijn der doorsnede dezelfde gemiddelde waarde moeten geven. Blijkens de onderzoekingen van LANGMUIR is dit geenszins het geval. De oliezuur moleculen hebben een lengte, die de doorsnede vele malen overtreft. Dit is geheel in overeenstemming met de voorstelling, die wij van het oliezuurmolecuul hebben, n.l. een lange keten van CH_2-groepen met aan het einde een COOH-groep. Klaarblijkelijk zijn de moleculen zoo georiënteerd, dat de COOH-groep naar het water is gekeerd en de koolwaterstofketen naar de lucht.

HARKINS is langs geheel anderen weg tot eenzelfde conclusie gekomen. Hij vindt, dat aan het grensvlak van b.v. isoamylalcohol en water de moleculen van de eerste stof zoo gericht zijn, dat de hydroxylgroepen naar het water toe gericht zijn, de koolwaterstofketens naar de zijde van den alcohol. In het algemeen blijkt het electrisch polaire gedeelte van een molecuul altijd naar de zijde van het water gericht te zijn. Onder electrisch polair gedeelte verstaat men dat gedeelte van het molecuul, waar eenigermate valentie-energie

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

over is. Zooals bekend verzadigen 4 waterstofatomen de valentie der koolstof volledig (vandaar het verzadigd karakter der „paraffinen") daarentegen blijven bij de binding van stikstof of zuurstof aan kool klaarblijkelijk eenige valentie-resten over en evenzeer bij een dubbele binding. Het sterkst polaire karakter hebben die groepen, die in ionen uiteen kunnen vallen, zooals dus b.v. de carboxylgroep; polaire groepen zijn overigens ook de groepen: OH, NH_2, NO_2, COH, COOH, enz. en de dubbele binding.

Aan den rand van een deeltje oriënteeren dus alle stoffen, die b.v. een carboxylgroep bevatten, zich op zoodanige wijze, dat de koolwaterstofketen met de groep COO^- naar de zijde van het deeltje en het overblijvende H^+-ion naar die van het water gekeerd is. Aangezien dit met alle geadsorbeerde moleculen het geval is ontstaat op die wijze de dubbellaag (voor een nadere bespreking zie blz. 138).

De beschouwingen van LANGMUIR en HARKINS zijn speciaal toegepast op moleculen, waarvan de eene kant (de koolwaterstof-zijde) en de andere kant (de electrische polaire groep) aanmerkelijk verschillen, z.g. heteropolaire stoffen. Naarmate het heteropolaire karakter meer op den achtergrond komt, zal ook deze georiënteerde adsorptie minder uitgesproken zijn. Maar het typische voorbeeld van het oliezuur geeft ons een duidelijk beeld, hoe de adsorptie van een electrolyt, d.w.z. de plaatsing van een electrolyt in de grenslaag, het ontstaan van een electrische dubbellaag kan meebrengen, dat wil dus zeggen, hoe zij kan bewerken, dat het deeltje, waaraan zij geadsorbeerd is, een electrische lading krijgt ten opzichte van de haar omgevende vloeistof.

§ 7. Literatuur.

In FREUNDLICH's Kapillarchemie vindt men alles wat met adsorptie samenhangt uitvoerig besproken.

De artikelen van LANGMUIR zijn verschenen in Journal of the American chemical Society **39**, 1848 (1917), die van HARKINS ter zelfde plaatse blz. 354 en 541, een overzicht dezer theorieën en haar toepassing van de hand van Schrijver dezes in het Chemisch Weekblad **20**, 642 (1923). Een interessant samenvattend werk is E.K. Rideal, Introduction to Surface Chemistry (Cambridge 1926).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK V.

Kapillair-electrische Verschijnsels.

§ 1. De beteekenis der kapillair-electrische Verschijnsels.

In een volgend hoofdstuk zullen wij uitvoerig spreken over de kolloiden. Wij zullen daarbij ervaren, dat de kolloide oplossingen bestaan uit zeer fijn verdeelde stof, in water of een ander medium gesuspendeerd, en dat deze stofdeeltjes een electrische lading dragen. Die lading zal blijken een der belangrijkste kenmerken van de kolloide systemen te zijn (zie blz. 126).

In het vorige hoofdstuk hebben wij gezien, hoe dergelijke electrische ladingen samenhangen met geadsorbeerde electrolyten. De kennis van electrische verschijnsels, die *niet* van galvanischen aard zijn (zooals wij die in hoofdstuk III behandeld hebben), is daarom van groot belang om er straks de theorie der kolloiden op te grondvesten.

Bovendien zijn deze electrische verschijnsels, welke ten nauwste samenhangen met electrolyt-adsorptie, van groot belang voor biologische problemen, omdat wanden, die omspoeld worden door electrolytoplossingen, in de levende natuur veelvuldig voorkomen en omdat electrische verschijnsels bij deze niet-galvanische systemen in de levende natuur sinds lang bekend zijn. Zij vragen een verklaring, welke geheel zal moeten afwijken van die, welke wij in het hoofdstuk over Electrochemie voor *galvanische* combinaties hebben leeren kennen.

Men kan een viertal electrische verschijnsels onderscheiden, die ons een denkbeeld kunnen geven van de electrische processen, welke zich in de kapillaire laag afspelen. Deze vier processen zijn:

1. *Elektro-endosmose*; het verschijnsel, dat een vloeistof zich beweegt ten opzichte van een wand tengevolge van een aangebrachte elektromotorische kracht (E.M.K.).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

2. *Kataphorese*; het verschijnsel, dat deeltjes zich bewegen ten opzichte van een vloeistof ten gevolge van een aangebrachte E. M. K.

3. *Stroomingspotentiaal*; het verschijnsel, dat een E. M. K. ontstaat ten gevolge van de beweging eener vloeistof ten opzichte van een wand.

Het vierde verschijnsel, de z.g. „Erschütterungsströme" zijn experimenteel van weinig beteekenis. Waar, zooals men ziet, de stroomingspotentiaal het spiegelbeeld is van de elektro-endosmose, zijn deze Erschütterungsströme het spiegelbeeld van de kataphorese, dus een E. M. K. ,opgewekt doordat men deeltjes zich in een vloeistof doet bewegen. Aangezien dit laatste zeer moeilijk te realiseeren is, zullen wij onze besprekingen tot de eerste drie verschijnsels beperken.

§ 2. De electro-endosmose.

In fig. 37 is afgebeeld een poreuze pot met een daaraan verbonden stijgbuis. De poreuze pot is in water gebracht en er bevindt zich een electrode binnen en een buiten den poreuzen pot. Wanneer men nu een spanning aanbrengt, tusschen die beide electroden, zoodat de binnenelectrode de negatieve is, dan ontstaat er ten gevolge van de E. M. K. een stroomen der vloeistof door den poreuzen wand heen en dientengevolge een opstijgen van de vloeistof in de stijgbuis.

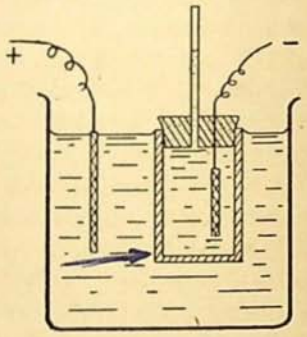


Fig. 37.

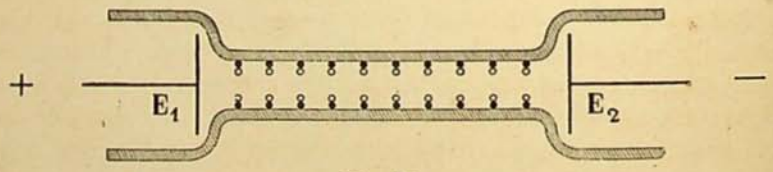


Fig 38.

Men merke op, dat hier spraké is van een poreuzen pot, *niet* van een semipermeabelen wand; de kapillairen in den poreuzen

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

pot geven dus aanleiding tot het verschijnsel, dat in dezen vorm een uitwendige gelijkenis met osmose heeft (vandaar de naam elektro-endosmose), maar dat in wezen er niets mede gemeen heeft.

Men kan zich het verschijnsel eenvoudiger denken: in fig. 38 is geteekend één enkele kapillair, aan welker uiteinden zich de elektroden bevinden. Het verschijnsel bestaat dus daarin, dat de vloeistof ten gevolge der electrische spanning van links naar rechts door de kapillair stroomt als E_1, de positieve en E_2 de negatieve electrode voorstelt.

Aangezien de vloeistof zich ten opzichte van den wand bewegen gaat, moet er een potentiaalverschil bestaan tusschen de vloeistof en den wand en hebben wij hier dus met een electrisch verschijnsel te doen, dat zetelt in de grenslaag tusschen vasten wand en vloeistof. Op grond van hetgeen wij in het vorige hoofdstuk bespraken, moeten wij aannemen, dat er moleculen geadsorbeerd zijn op een zoodanige wijze, dat de ionen zich in een electrische dubbellaag hebben opgesteld. Welke ionen de constituenten dezer dubbellaag zijn, zullen wij voorloopig in het midden laten. Gemakshalve kan men aannemen, dat het die van het water zijn en dat zich dus de OH^- ionen aan den wand vastgehecht hebben, terwijl de H^+ ionen zich in de bewegelijke vloeistof bevinden: deze is dan positief geladen ten opzichte van den wand en wanneer er een potentiaalverschil is aangebracht, zal de vloeistof naar de negatieve electrode toe stroomen.

PERRIN heeft intusschen aangetoond, dat de richting, waarin de vloeistof stroomt, afhangt van den aard van den wand. In plaats van door een poreuzen wand deed hij de vloeistof stroomen door een prop, die in een buis is vastgeklemd. Was deze prop van zwavel, silicaten of glaswol, dan waren de wanden der kapilairen in de proppen klaarblijkelijk negatief en de vloeistof dus positief geladen, zij stroomde naar de kathode. Nam hij echter als materiaal voor de prop een stof als Al_2O_3, dan was de vloeistof negatief en de wand positief. Dit nu is gemakkelijk te begrijpen: het Al_2O_3 is in aanraking met water een base van het type $Al(OH)_3$; de dubbellaag zal dan aldus gebouwd zijn, dat het Al^{+++} ion aan het materiaal van den wand zit en de OH^-ionen daar tegenover in de vloeistof staan, welke dus negatief geladen is.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ELISSAFOFF verrichtte onderzoekingen over den invloed van in het water opgeloste electrolyten en werkte met één enkele kapillair, zooals in fig. 38 schetsmatig werd voorgesteld. Hij mat de hoeveelheid vloeistof, die bij zeker potentiaalverschil per tijdseenheid door de kapillair vloeide. Zijn uitkomsten zijn voor de theorie der kapillair-electrische verschijnsels en die der kolloidchemie van het grootste belang.

Hij stelde vast, dat het electro-endosmotisch transport afneemt, wanneer electrolyten in het water worden opgelost. De mate, waarin deze het electro-endosmotisch verschijnsel verminderen, blijkt af te hangen van de valentie van het ion, dat een lading draagt, tegengesteld aan die van den wand. Is dus de wand negatief geladen, dan werkt een K^+ zout ontladend, een Ba^{++} zout sterker, een Al^{+++} zout nog veel sterker en een Th^{++++} zout buitengewoon sterk. De valentie van het gecombineerde anion is van ondergeschikte beteekenis.

Deze regel voor het verband tusschen den invloed op het kapillair-electrische proces en de valentie van het tegengesteld geladen ion geldt alleen voor de gewone anorganische ionen zooals K, Na, Mg, Zn; CO_3, NO_3, Cl, SO_4 enz. De organische ionen blijken steeds actiever te zijn dan met hun valentie overeenkomt, zoodat b.v. een organische kleurstof als fuchsine,

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\!\!>\!C_6H_3-C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_3\end{matrix}\right]^+ Cl^-,$$

het electrische verschijnsel veel sterker doet verminderen dan een aequivalente hoeveelheid KCl. Bovendien zijn actiever dan met hun valentie overeenkomt het H^+ ion, het OH^- ion en de ionen der zware metalen.

Wanneer men bedenkt, dat de ervaring geleerd heeft, dat organische stoffen altijd sterker geadsorbeerd worden dan anorganische (verg. blz. 99) en dat speciaal verrichte onderzoekingen geleerd hebben, dat de zware metalen sterker geadsorbeerd worden dan de lichte, dan komt hier een onmiskenbaar parallelisme voor den dag tusschen den invloed van electrolyten op het kapillair-electrische proces en de adsorptie.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 3. Stroomingspotentialen.

Wanneer men bij een opstelling, zooals in fig. 37 afgebeeld, vloeistof door de buis in den poreuzen pot en daarna door de poriën van dien pot heen perst, ontstaat er een electrische spanning tusschen de beide electroden. Ook dit verschijnsel kan men vereenvoudigen door één enkele kapillair, zooals afgebeeld in fig. 38: perst men vloeistof door de kapillair, dan ontstaat een potentiaal verschil tusschen de electroden.

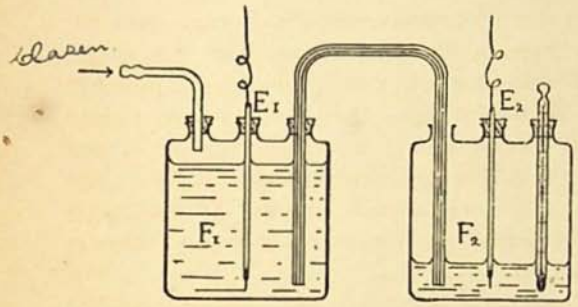


Fig. 39

Men kan deze proef practisch uitvoeren op een wijze, zooals is afgebeeld in fig. 39. Door middel van samengeperste lucht drukt men de vloeistof van de WOULFFsche flesch F_1 door de kapillair naar de flesch F_2. De twee electroden E_1 en E_2 dienen om de ontstane stroomingspotentiaal te meten. De stroomingspotentialen hebben haar ontstaan weer te danken aan een electrische dubbellaag tusschen het glas van de kapillair en de vloeistof. Perst men n.l. de vloeistof van de eene flesch naar de andere, dan sleept de vloeistof de positieve lading met zich mede en maakt, dat de electrode in F_2 positief, die in F_1 negatief geladen wordt. Den invloed van electrolyten op deze stroomingspotentialen heeft de Schrijver onderzocht met een apparatuur gelijkend op die van fig. 39. Het is mogelijk uit de gemeten stroomingspotentiaal te berekenen, hoe groot de potentiaal sprong ζ in de dubbellaag is. HELMHOLTZ heeft n.l. berekend, dat

$$\zeta = \frac{4\pi}{D}\,\eta\,\varkappa\,\frac{E}{P}$$

waarin, D de dielectrische constante, η de viscositeit, $\varkappa$ het specifiek geleidingsvermogen (vgl. blz. 62) der doorstroomende vloeistof en P de toegepaste druk is, terwijl E de gemeten stroomingspotentiaal aangeeft. Het bleek nu, dat de potentiaal van de dubbellaag

in afhankelijkheid van de electrolytconcentratie veranderde op een wijze, die in fig. 40 schetsmatig is voorgesteld. In deze figuur is de concentratie uitgedrukt in *micromolen* per Liter. Een mol is, zooals bekend, het aantal grammen eener stof, dat uitgedrukt wordt door zijn moleculair gewicht; een millimol is dat aantal in milligrammen, een micromol is weder het duizendste deel daarvan; een micromol (μ Mol)is dus het millioenste van een grammolecuul.

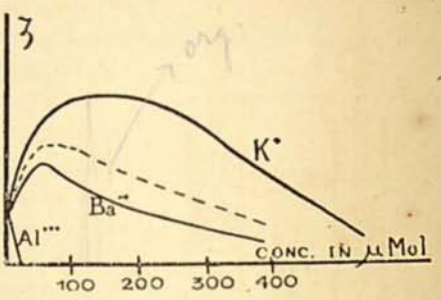


Fig. 40.

Men ziet, dat zeer geringe hoeveelheden electrolyt de potentiaal van de dubbellaag verhoogen, maar dat vervolgens de potentiaal daalt met toenemende electrolytconcentratie en wel zoo, dat het K^+ ion het zwakst, het Ba^{++} ion sterker, een Al^{+++} ion zóó sterk ontladend werkt, dat bij dit laatste de aanvankelijke oplading zelfs geheel achterwegen blijft. Bovendien is in fig. 40 nog als stippellijn geteekend, het verloop van een organisch eenwaardig kation, het para-chlooranaline-ion, dat, zooals men ziet, als organisch ion sterker ontladend werkt dan met zijn valentie overeenkomt. Ook hier treft men dus weer dezelfde regelmatigheden aan voor de ontladende werking, als op blz. 108 besproken, maar bovendien blijkt, dat in uiterst geringe concentraties sommige electrolyten de grensvlaklading verhoogen.

§ 4. Kataphorese.

Wanneer men zeer kleine deeltjes in water suspendeert en men brengt twee electroden in deze vloeistof, dan blijken deze deeltjes zich in het electrische veld te bewegen, wanneer een electrische spanning aan de beide electroden is aangelegd. Men kan dit verschijnsel waarnemen door de deeltjes zelf te volgen door middel van een microscoop of een ultramicroscoop (zie blz. 116). Ook kan men trachten het verschijnsel na te gaan door met het bloote oog te constateeren, hoe de gezamenlijke deeltjes zich verplaatsten. In fig. 41 is een toestel afgebeeld, waarmede de kataphorese op deze laatste manier kan worden gevolgd.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Men brengt in de U-buis de te onderzoeken suspensie op zoodanige wijze,dat een laagje heldere vloeistof in elk der beenen boven de gekleurde suspensie staat. In dat water steken twee electroden; brengt men nu een potentiaalverschil tusschen deze electroden aan, dan beweegt zich de suspensie naar één zijde, hetgeen men volgen kan door de beweging van het scheidingsvlak water-suspensie na zekere tijden vast te stellen.,

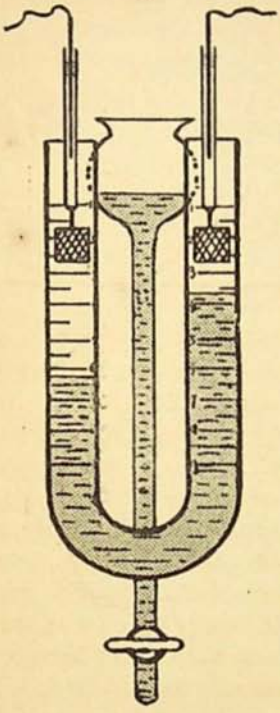


Fig. 41.

Ook dit verschijnsel moet weer terug te brengen zijn tot een electrische dubbellaag aan den rand van de deeltjes. Wanneer men b.v. te doen heeft met gesuspendeerd $Fe(OH)_3$ in water, dan zullen wederom Fe^{+++} ionen aan het deeltje kleven, waar tegenover zich telkens 3 OH^- ionen plaatsen. Het deeltje zal dus positief geladen zijn ten opzichte van de vloeistof en wanneer een electrische spanning wordt aangebracht, zullen de positief geladen deeltjes zich bewegen naar de negatieve electrode. Verschillende onderzoekers hebben nu weer nagegaan, welken invloed of in het water opgeloste electrolyten op de beweging der deeltjes hebben. Theoretisch overleg heeft uitgemaakt, dat de snelheid van een deeltje evenredig is aan de potentiaal in de dubbellaag van het deeltje. Wij geven in fig. 42 de uitkomsten schetsmatig weer van een onderzoek van Powis, die de kataphoretische snelheid gemeten heeft van oliedruppeltjes, die in water geëmulgeerd zijn. Men ziet de groote overeenstemming tusschen deze figuur en die der stroomingspotentialen. De ontladende kracht van een ion hangt weer af van de valentie van het ion, dat tegengesteld geladen is aan het deeltje, terwijl slechts de éénwaardige ionen [1]) in staat zijn het potentiaalverschil in de zeer kleine concentraties te verhoogen.

[1]) De invloed van het Ba^{++}ion is hier niet in voldoend geringe concentratie onderzocht.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Gelijktijdig ziet men, dat deze kracht tot verhooging der lading samenhangt met de valentie van het anion; immers het $Fe(CN)_6^{----}$ ion bewerkt grooter verhooging dan het Cl^- ion. Het gedrag van het anion in verhoogenden zin is dus het spiegelbeeld van de werking van het kation in verlagenden zin. Deze analogie gaat nog verder: evenzeer als het H^+ ion actiever is dan een overeenkomstig eenwaardig kation, zoo is ook het OH^- ion in zijn opladende werking krachtiger dan het chloorion. ELLIS vond een nog veel uitgesprokener maximum in de ζ-c kromme, wanneer hij NaOH aan de olie-emulsie toevoegde.

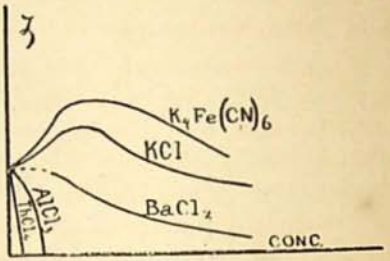


Fig. 42.

§ 5. Omlading.

Wanneer het electrokapillair effekt van kation en anion zeer belangrijk uiteenloopt, krijgt men verschijnsels van omlading.

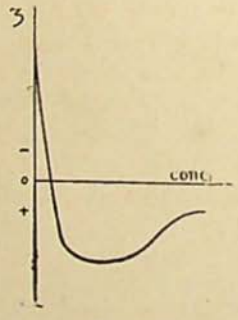


Fig. 43.

Bij de onderzoekingen over stroomingspotentialen (vergelijk blz. 108), hebben wij de lijn voor het $AlCl_3$ niet verder gevolgd dan tot daar, waar de potentiaal 0 geworden is. In fig. 43 geven wij de volledige lijn voor $AlCl_3$; de waarde voor $\zeta = 0$ wordt alreeds bereikt, wanneer 0,8 μ Mol $AlCl_3$ is toegevoegd. Toevoeging van meer $AlCl_3$ bewerkt, dat de aanvankelijke toestand, waarbij de kapillair negatief geladen was ten opzichte van de vloeistof, zoodanig veranderd wordt, dat thans de kapillair *positief* geladen is. De aluminiumionen hebben dus aanvankelijk, de negatieve lading der dubbellaag verminderd tot nul, voeren haar thans in positieven zin omhoog en vormen dan klaarblijkelijk het binnenbelegsel der dubbellaag.

Het spreekt van zelf, dat dit niet onbeperkt kan door gaan, naar dat de negatief geladen chloorionen zich verzetten tegen een te groote positieve lading, deze dus slechts tot een maximum waarde doen stijgen, om vervolgens ontladend te werken.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Bij onderzoekingen over kataphorese is gebleken, dat het $ThCl_4$ eenzelfde werking uitoefent, begrijpelijkerwijze nog krachtiger dan $AlCl_3$.

§ 6. Samenvatting.

In de voorafgaande §§ hebben wij dus het feit leeren kennen, dat aan het grensvlak in het algemeen een potentiaalverschil bestaat; dat dit potentiaalverschil zetelt in een dubbellaag, bestaande uit ionen van het vaste materiaal van den wand zelf of daaraan geadsorbeerde ionen; dat toegevoegde electrolyten de potentiaal van deze dubbellaag doen stijgen, wanneer zij in uiterst geringe concentratie aanwezig zijn, hetgeen natuurlijk bij een negatief geladen wand toegeschreven moet worden aan de werking van anionen. Vervolgens hebben wij gezien, dat in de hoogere concentraties electrolyten ontladend werken en wel (alweer bij negatieve lading van den wand) afhankelijk van de valentie van het kation; eindelijk, dat deze ontladende werking zelfs tot omlading kan leiden.

Wij hebben dus den indruk gekregen, dat de valentie der ionen een bijzonder groote rol in de kapillair-electrische processen speelt en wel in dien zin, dat de kationen een negatieve lading trachten te verminderen, de anionen een negatieve lading trachten te verhoogen, beide afhankelijk van hun valentie of van de mate, waarin zij geadsorbeerd worden. Het omgekeerde geldt natuurlijk ten aanzien van positieve ladingen. Wij zullen nu deze zelfde regelmatigheden bij zekere verschijnselen der kolloiden terugvinden en alsdan een nadere verklaring dezer verschijnselen bespreken (zie blz. 128 e.v.).

§ 7. Literatuur.

Ook hier verwijzen wij allereerst naar FREUNDLICH'S Kapillarchemie; voorts naar E. F. BURTON. The physical properties of colloidal solutions. De in dit hoofdstuk uitvoeriger besproken verhandelingen zijn te vinden:

J. PERRIN, Journal de chimie physique **2**, 601 (1904); **3**, 50(1905)

G. VON ELISSAFOFF, Zeitschrift für physikalische Chemie **79** 385 (1912).

H. R. KRUYT, Kolloid Zeitschrift **22**, 81 (1918).

F. POWIS, Zeitschrift für physikalische Chemie **89**, 91 (1915).

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK VI.

Kolloiden. Suspensoiden.

§ 1. Kolloiden.

De Engelsche scheikundige THOMAS GRAHAM heeft in het midden van de 19e eeuw de oplossingen van stoffen zooals lijm, gelatine, zetmeel e.d. bestudeerd en was getroffen door de groote mate, waarin deze oplossingen in haar gedrag afwijken van gewone oplossingen van stoffen als suiker, zouten e. d. Hij heeft deze oplossingen naar het Grieksche woord Kolla (lijm) *kolloide* oplossingen genoemd. Vooral op twee punten van onderscheid met de gewone oplossingen heeft hij gewezen. In de eerste plaats trof het hem, dat de stoffen, die kolloide oplossingen geven, zelf in vasten toestand niet kristallijn maar amorf waren, reden waarom hij meende, dat men de stoffen in het algemeen kan onderscheiden in *kolloiden* en *kristalloiden*. In dit opzicht heeft hij gefaald: in het volgende zullen wij zien, dat elke stof, onverschillig of zij in vasten toestand kristallijn of amorf is, in kolloide oplossing gebracht kan worden.

Ten aanzien van het tweede punt heeft hij echter de kwestie in het hart getroffen. GRAHAM constateerde n.l. dat deze kolloide oplossingen zeer langzaam diffundeeren, vergeleken met stoffen in ware oplossingen.

In hoofdstuk I hebben wij het wezen der diffusie besproken. Het is de *verplaatsing* der opgeloste moleculen uit een oplossing in het zuivere oplosmiddel. De diffusiesnelheid hangt (zie blz. 10) samen met het aantal opgeloste deeltjes per volume-eenheid en met de grootte der diffundeerende moleculen. Wanneer dus GRAHAM constateert, dat de diffusiesnelheid uiterst gering is, dan moet de stof in kolloide oplossing òf in zeer gering „moleculaantal" aanwezig zijn, òf uit zeer groote „moleculen" bestaan,

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

d.w.z. de *kinetisch actieve* deeltjes zijn zeer groot en hun aantal per ccm. is gering (vgl. blz. 25).

Wij hebben in hoofdstuk I tevens gezien, dat voor dampspanningsverlaging, kookpuntsverhooging, vriespuntsverlaging en osmotischen druk beschouwingen gelden, welke geheel overeenkomstig zijn aan die voor de diffusie. Wanneer wij van GRAHAM aanvaarden, dat de diffusiesnelheid gering is, kunnen wij dus verwachten, dat de genoemde eigenschappen bij kolloide oplossingen, vergeleken met die bij ware oplossingen, evenzeer daarbij achterstaan. Inderdaad blijken de kolloide oplossingen nauwelijks eenigen osmotischen druk te vertoonen en is de verandering van dampspanning, kookpunt en vriespunt niet waarneembaar.

Al deze verschijnselen leiden tot het vermoeden, dat in kolloide oplossingen een betrekkelijk gering aantal groote deeltjes aanwezig is, althans in vergelijking met de „ware" oplossingen, waarvan wij in hoofdstuk I hebben leeren inzien, dat zij bestaan uit de moleculen der opgeloste stof, onregelmatig verdeeld tusschen de moleculen van het oplosmiddel.

Er waren intusschen eenige feiten, die tegen de onderstelling pleitten, als zou de kolloide oplossing slechts een schijn-oplossing zijn, die de kolloide stof als een fijne suspensie in het oplosmiddel bevatte. Immers geen enkel soort filtreerpapier kan de kolloid opgeloste stof uit de oplossing tegenhouden. Alleen heeft GRAHAM alreeds vastgesteld, dat geen enkele kolloide stof in staat is perkamentpapier te passeeren, terwijl alle stoffen in ware oplossing daartoe wel in staat zijn. Dit verschijnsel, *dialyse* genaamd, stelt ons dus in staat bij een oplossing, die stoffen in kolloide oplossing naast stoffen in ware oplossing bevat, een scheiding tot stand te brengen, doordat de stoffen in ware oplossing het perkamentpapier passeeren en dus verwijderd kunnen worden. In fig. 44 is zulk een dialysator afgebeeld.



Fig. 44

Een tweede bezwaar tegen de voorstelling der kolloide oplossing als fijne suspensie bestond hierin, dat geen enkele kolloide oplossing onder het microscoop ook bij de sterkste vergrooting die onderstelling bevestigde.

Ook talrijke andere stoffen zijn sinds den tijd van GRAHAM

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

in kolloide oplossing gebracht. Wanneer men b.v. zwavelwaterstof leidt in een oplossing van As_2O_3, slaat er geen As_2S_3 neer, maar men krijgt een oranje-gele oplossing, die overeenkomstig het boven besprokene geen kookpuntsverhooging, vriespuntsverlaging of osmotischen druk vertoont: de „opgeloste" stof kan het perkamentpapier niet passeeren en nochtans blijkt de oplossing onder het microscoop volkomen helder te zijn. Wanneer men desgelijks een oplossing van $HAuCl_4$ onder zekere voorzorgen reduceert, waarbij zich de volgende reactie afspeelt:

$$HAuCl_4 + 3\,H = Au + 4\,HCl$$

dan slaat het gevormde goud niet neer, maar blijft klaarblijkelijk in de soms roode, soms blauwe oplossing.

Dergelijke kolloide oplossingen van arseensulfide en goud sluiten zich in hun gedragingen nauw bij de kolloide oplossingen van GRAHAM aan.

§ 2. Ultramicroscopie.

Nochtans is er een verschijnsel, dat onmiddellijk het vermoeden doet rijzen, dat deze kolloide oplossingen toch de opgeloste stof in een grover verdeeling bevatten dan de ware oplossingen. Wanneer men door zuiver water of door een zoutoplossing een lichtbundel laat gaan en men beziet deze oplossing loodrecht op de richting van den invallenden straal, dan kan men den loop van den lichtstraal in de vloeistof niet of nauwelijks volgen. Brengt men daarentegen een troebeling in de vloeistof te weeg, dan ziet men natuurlijk het verloop van den lichtstraal zeer duidelijk. Ditzelfde is nu het geval bij kolloide oplossingen, ook hier heeft een verstrooiing van het licht loodrecht op de richting van den invallenden straal plaats en wel op zoodanige wijze, dat het licht daarbij gepolariseerd wordt, wat bij een grove troebeling niet het geval is.

Dit verschijnsel van zijwaartsche verstrooiing draagt den naam van het TYNDALL-effekt. Het levert het principe, waarop de ultramiscroscopie berust.

Het gewone microscoop in zijn grootste volmaaktheid heeft een beperkt „oplossend vermogen", het is niet in staat deeltjes af te beelden, die veel kleiner zijn dan de golflengte van het

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

licht. Een deeltje kleiner dan 0,1 μ [1]) geeft wel aanleiding tot een zeker interferentieverschijnsel, maar het is niet mogelijk dat te constateeren in onderscheid met het invallende licht. In het gewone microscoop kijkt men n.l. tegen het invallende licht in; een plaatselijke zeer geringe verzwakking van dat licht is men niet in staat te constateeren, evenmin als men overdag de sterren aan den hemel als een kleine lichtversterking kan zien. Daarom berust de ultramicroscopie op een verlichtingswijze, die in fig. 45 schematisch is voorgesteld. Wanneer men n.l. met het miscroscoop waarneemt loodrecht op de richting van het licht, dat van de lichtbron komt, zal men in het algemeen niets in het microscoop waarnemen (fig. *a*), tenzij er zich in de lichtbaan een deeltje bevindt, dat een interferentieverschijnsel te voorschijn roept (fig. *b*). Tegen den donkeren achtergrond zal men in het microscoop nu wel dit interferentieverschijnsel kunnen onderscheiden. Het ultramicroscoop levert dus een verfijnde waarneming van het



Fig. 45*a*. Fig. 45*b*.

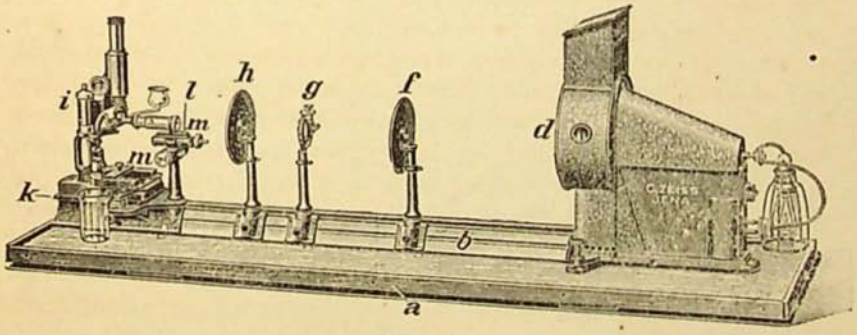


Fig. 46.

TYNDALL-effekt, omdat men het zijwaarts verstrooide licht van de enkele deeltjes waarneemt. Het is intusschen duidelijk, dat men in het ultramiscroscoop deeltjes, aanzienlijk kleiner dan de golflengte van het licht, in zooverre waarneemt, dat men het

[1]) 1 μ (micron) = 10^{-3} mm. 1 μμ (millimicron) = 10^{-3} μ = 10^{-5} mm.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

interferentiebeeldje constateert, dat zij te voorschijn roepen, maar men bedenke wel, dat de vorm, kleur en grootte van dit interferentiebeeldje geen directe maatstaf is voor vorm, kleur of grootte van het deeltje.

In fig. 46 is de ultramicroscopische opstelling weergegeven,

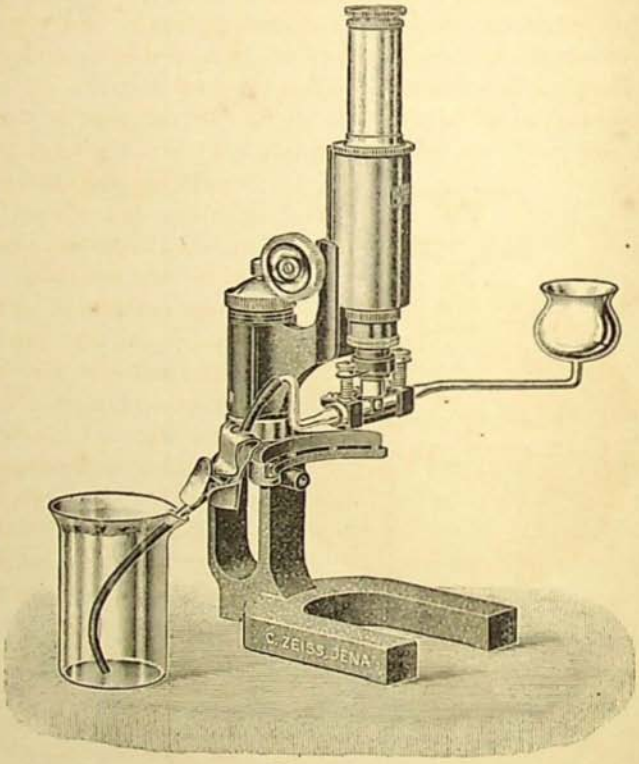


Fig. 47.

zooals die in 1903 voor het eerst door SIEDENTOFF en ZSIGMONDY is geconstrueerd.

Het licht van de booglamp *d* bereikt het microscoop door de lenzen *f* en *h* en het verplaatsbare objectief *l*. Het preparaat wordt derhalve van den zijkant belicht, terwijl het beschouwd wordt door microscoop *i*. De kolloide oplossing bevindt zich in een cuvette (zie fig. 47), die van voren een venstertje bevat voor den intreden-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

den lichtbundel en van boven een voor de bezichtiging door het microscoop. Wanneer men in het gewone microscoop een preparaat bezien wil, snijdt men daaruit een coupe teneinde te bewerken, dat het preparaat niet hooger is dan de afstand, waarover men een duidelijk beeld kan verkrijgen. Uit een vloeistof kan men uiteraard geen coupes maken, maar men heeft hier omgekeerd het verlichte gedeelte zoo dun gemaakt, dat men niet gestoord wordt door vage beelden uit er boven of er onder liggende lagen. Daartoe is tusschen de lenzen *f* en *h* in fig. 46 een regelbare spleet *g* aangebracht, die in fig. 48 vergroot is voorgesteld. Slechts een heel dun laagje van het licht beschijnt het preparaat, terwijl het objectief *l* een beeld van den krater der booglamp in het preparaat vormt. Men heeft dus één plek, die zeer helder verlicht is, terwijl nochtans de diepte van het verlichte gedeelte zeer gering is.

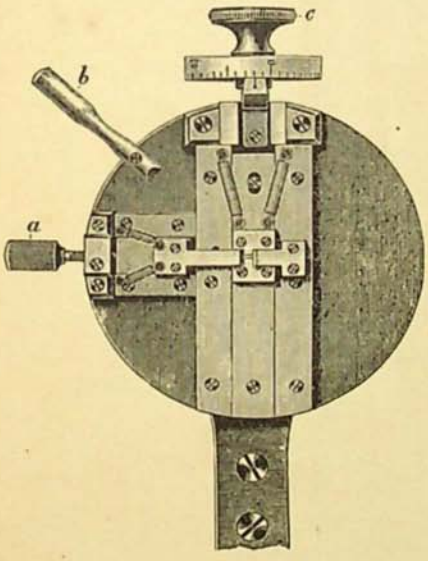


Fig. 48.

Wanneer men een kolloide oplossing, b.v. een goudsol (kolloide oplossingen geeft men in het algemeen den naam *sol*, afkorting van *solutie*), in het ultramicroscoop beziet, neemt men heldere lichtschijfjes waar op een volkomen zwarten achtergrond. Niet alle kolloide oplossingen geven intusschen dit fraaie beeld. in het algemeen zijn het slechts de *suspensoiden*, die goed te onderscheiden buigingsschijfjes vertoonen, terwijl de *emulsoiden* veelal slechts aanleiding geven tot een ongedifferentieerd beeld, d.w.z. tot een lichtkegel zonder meer. Op de onderscheiding tusschen deze beide groepen komen wij nader terug (zie blz. 123 e.v.).

In elk geval is door het ultramicroscoop met zekerheid vastgesteld, dat een aantal typisch kolloide oplossingen uit zeer fijne, met het gewone microscoop niet te onderscheiden deeltjes in suspensie bestaan.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Het was natuurlijk van groot belang nu ook de grootte der zichtbaar gemaakte kolloide deeltjes te bepalen; zooals boven gezegd, is dit niet mogelijk rechtstreeks uit het waargenomen beeld. ZSIGMONDY heeft ons echter een methode geleerd, die in vele gevallen bruikbaar is.

Men heeft b.v. een goudsol, waarvan het goudgehalte bekend is. Men brengt dit goudsol in het ultramicroscoop, na daarin vooraf door middel van een z.g. EHRLICHsche blende een gedeelte van het gezichtsveld afgegrensd te hebben. Men bepaalt nu met een oculair-micrometer de afmetingen van het gezichtsveld. De diepte van het gezichtsveld kan men meten door de in fig. 48 afgebeelde spleet, door middel van het hefboompje *b*, 90° te draaien. Wat zooeven de diepte van het verlichte gedeelte was, is nu de breedte, en ook deze kan men met den oculair-micrometer meten. Men telt dan het aantal deeltjes, dat zich in het nu bekende volume bevinden. Aangezien de deeltjes echter in levendige BROWNsche beweging zijn (zie blz. 5), is hun aantal binnen het gezichtsveld van oogenblik tot oogenblik verschillend. Men redt zich uit deze moeilijkheid door het gemiddelde van b.v. 100 tellingen te nemen. Vervolgens berekent men hoeveel deeltjes er in 1 ccm. zijn. Aangezien de concentratie der oplossing en het S. G. van goud bekend zijn, kan men nu de gemiddelde grootte van één deeltje berekenen. Het bleek ZSIGMONDY, dat de deeltjes in een goudsol zichtbaar waren, indien zij een middellijn hadden grooter dan 6 μμ. Men kan dus in het algemeen zeggen, dat deeltjes tot 0,2 μ in het microscoop zichtbaar zijn, men noemt deze *micronen*; dat deeltjes (althans metaaldeeltjes) tusschen 0,2 μ en 6 μμ in het ultramicroscoop zichtbaar zijn, men noemt ze *ultramicronen*; terwijl de deeltjes, die ook in het ultramicroscoop niet zichtbaar zijn de naam van *amicronen* gekregen hebben.

§ 3. Disperiteit.

Wij hebben in hoofdstuk I gezien, dat het mogelijk is de grootte der moleculen te bepalen. Zoo is het bekend, dat b.v. een waterstofmolecuul een middellijn heeft van ca 0,1 μμ, een benzolmolecuul een van ca 0,3 μμ. Men ziet hieruit, dat de moleculen tot de amicronen behooren.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Wij komen dus tot de conclusie, dat de stof in een oplosmiddel in verschillende graden van fijnheid verdeeld kan zijn, of, om een tegenwoordig gebruikelijk, door Wo. OSTWALD ingevoerd woord te gebruiken, in verschillende mate over het oplosmiddel *gedispergeerd* kan zijn. Een ver gaande verdeeling der opgeloste stof noemt men een hoogen dispersiteitsgraad; een grove verdeeling een lagen dispersiteitsgraad. In het onderstaande schema geven wij nu een globaal overzicht, hoe zekere eigenschappen van disperse systemen geleidelijk met den dispersiteitsgraad veranderen.

1 μ 500 μμ	100 μμ 10 μμ	1 μμ 0.1 μμ
micronen	ultramicronen	amicronen
suspensies	suspensoiden	moleculair disp. syst.
affiltreerbaar	dialyseerbaar	niet dialyseerbaar, eischt semipermeabelen wand
sedimenteert spontaan	relatief stabiel	stabiel

Men ziet dus, dat de eigenschappen, die wij in § 1 voor kolloide systemen hebben leeren kennen, ongeveer samenvallen met de dispersiteitsgraden tusschen 1 μ en 1 μμ.

Wij kunnen dus in het algemeen zeggen, dat suspensies, grover dan overeenkomt met de middellijn 1 μ, gerekend kunnen worden tot de grof mechanische suspensies; dat vervolgens tusschen 1 μ en 1 μμ de dispersiteitsgraad der kolloide systemen ligt en tusschen 1 μμ en 0.1 μμ die der ware oplossingen.

Het ultramicroscoop heeft ons dus geleerd, dat er een continue overgang bestaat van ware oplossingen naar kolloide oplossingen en van deze naar de mechanische suspensies, althans morphologisch.

Men is gewoon in het kolloide systeem te onderscheiden het *dispersiemiddel* (de vloeistof) en de *gedispergeerde phase* (de deeltjes). In het Engelsch spreekt men van *external* en *internal phase*, in het Fransch van *milieu exterieur* en *micelles* of *granules*, terwijl men, daaraan aansluitend het dispersiemiddel soms de *intermicellaire vloeistof* noemt.

Uit het bovenstaande is begrijpelijk, dat de kolloide oplossingen een *toestand* van de gedispergeerde stof zijn en dat er principieel geen reden is, om een stof „een kolloid" te noemen, want dat

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

in zekeren zin elke stof, mits voldoende fijn in een dispersiemiddel verdeeld, in kolloiden toestand verkeert. Natuurlijk kan een stof, die uit zich zelf in de vloeistof oplost, d.w.z. daarin normaliter moleculair-dispers verdeeld wordt, niet in kolloiden toestand in dat oplosmiddel verkeeren. Keukenzout lost b.v. in water op en een kolloide oplossing van NaCl in water is dus onmogelijk. Maar in een organisch oplosmiddel kan men keukenzout zeer goed kolloid dispergeeren.

GRAHAM (zie blz. 114) maakte dus ten onrechte de onderscheiding tusschen kristalloiden en kolloiden alsof de eene stof altijd in ware, de andere altijd in kolloide oplossing zou gaan. De moderne kolloidchemie onderscheidt den *toestand* van moleculaire dispersie en dien van kolloide dispersie, of anders gezegd dien van „ware" oplossing en dien van kolloide oplossing.

Een kolloide oplossing in water noemt men een *hydrosol*, een in alcohol een *alcosol*, een in benzol een *benzosol*, enz.

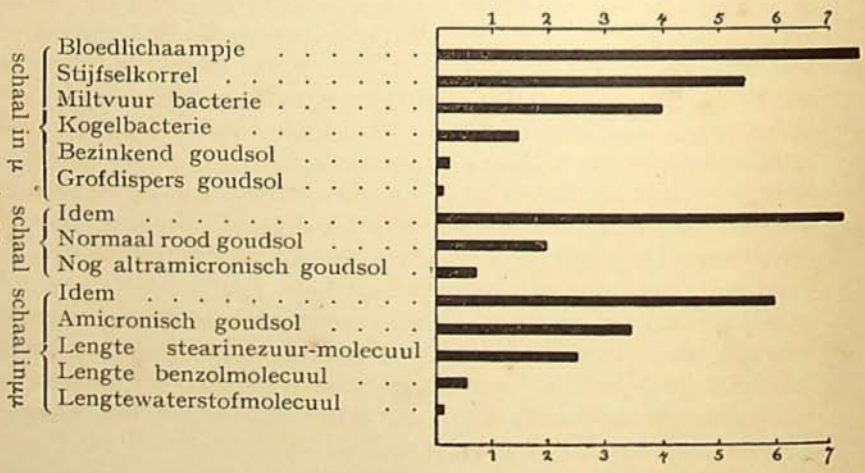


Fig. 49.

In fig. 49 geven wij een schematisch overzicht van de grootte van sommige deeltjes, ten einde den lezer een beter denkbeeld te geven omtrent de verhouding tusschen micronen, ultramicronen en amicronen. Aangezien het niet mogelijk is de uiteenloopende deeltjesgrootte op één schaal tot uitdrukking te brengen, merke

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

men op, dat twee soorten gouddeeltjes telkens tweemaal voorkomen en dus de schakels tusschen de drie grafieken vormen.

Na het voorafgaande zal het nu duidelijk zijn, waarom kolloide oplossingen geen waarneembaren osmotischen druk, noch kookpuntsverhooging of vriespuntsverlaging vertoonen.

Immers wij hebben in hoofdstuk I (zie blz. 12 e.v.) gezien, dat deze verschijnsels bepaald worden door het aantal deeltjes, dat per Liter aanwezig is. Waar wij nu gezien hebben, dat de deeltjes in een kolloide oplossing betrekkelijk groot zijn, moet hun aantal betrekkelijk gering wezen. De volgende berekening zal dat ten overvloede leeren.

Men denke zich een goudsol van 1 $^0/_{00}$ met deeltjes van 4 $\mu\mu$. Als wij in afgeronde getallen rekenen, dan bevat 1 Liter sol 1 gram goud, d.i. 50 mM^3 (s g. goud = 19). De inhoud van een deeltje is in $\mu\mu^3$: 4 × 4 × 4 of rond 50 $\mu\mu^3$; 1 Liter sol bevat dus 10^{18} gouddeeltjes. Wanneer wij bedenken, dat de osmotische druk van een oplossing, die 1 grammolecuul in 22,4 Liter bevat, 1 atmosfeer is, dan kunnen wij dat scherper zeggen in dezen vorm: een oplossing, die 61 × 10^{22} (vgl. blz. 8) vrij bewegende deeltjes per 22,4 L. bevat, heeft een osmotischen druk van 1 atmosfeer. Derhalve berekenen wij voor den osmotischen druk van dit goudsol een druk van ½ mM. water en een vriespuntsdaling van 0,000004°. Men ziet, dat de berekening van de concentratie der kinetisch actieve deeltjes onmiddellijk voert tot de gevolgtrekking, dat de osmotische verschijnsels zoowel als kookpuntsverhooging en vriespuntsverlaging onwaarneembaar klein zijn.

Wij zouden ten slotte nog willen opmerken, dat dus een meting van den osmotischen druk (indien deze meting mogelijk was) van b.v. een As_2S_3-sol de *grootte der deeltjes* en niet het chemische moleculair gewicht van As_2S_3 zou doen kennen, een feit, waarop wij reeds op blz. 25 zinspeelden.

§ 4. Suspensoiden en Emulsoiden.

De kolloide oplossingen zijn in twee hoofdtypen te onderscheiden; men begrijpe intusschen wel, dat deze onderscheiding even weinig absoluut is als b.v. die tusschen de anorganische en de organische chemie. Maar deze twee groepen vertoonen een zoo uiteenloopend gedrag, dat voor een systematische behandeling hunner eigen-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

schappen het volstrekt noodzakelijk is dit onderscheid te maken.

De eene groep wordt gevormd door de kolloide oplossingen zooals die van de metalen en de zouten, de andere groep omvat voornamelijk de eiwitten en de hoogere koolhydraten. Tusschen deze beide groepen in staan b.v. de solen van de hydroxyden.

Men heeft de eerste groep die der *suspensoiden*, de tweede die der *emulsoiden* genoemd.

De suspensoiden zijn zeer gevoelig voor toegevoegde electrolyten. Zeer geringe hoeveelheden daarvan zijn voldoende om de kolloide oplossing te doen *uitvlokken*, d.w.z. om de gedispergeerde phase zich in vlokken te doen afscheiden; in het ultramicroscoop geven de suspensoiden doorgaans een goed gedifferentieerd beeld, en eindelijk verschillen zij in sommige physische eigenschappen zeer weinig van het zuivere dispersiemiddel, Een goudsol of een As_2S_3-sol hebben b.v. vrijwel dezelfde viscositeit en oppervlaktespanning als zuiver water.

Bij de emulsoiden zijn al deze eigenschappen juist andersom: om de gedispergeerde phase af te scheiden zijn groote hoeveelheden electrolyt noodig; in het ultramicroscoop neemt men slechts een diffusen lichtkegel waar; viscositeit en oppervlaktespanning (vooral de eerste) zijn zeer afwijkend van die van water.

Men heeft de groote verschillen dezer groepen door verschillende stellen namen tot uitdrukking willen brengen. De woorden suspensoiden en emulsoiden doelen er op, als zouden de oplossingen van de eene groep een vaste stof, die der andere een vloeistof als gedispergeerde phase hebben. Ware deze onderscheiding al juist, dan zou zij ons nochtans niet verklaren, hoe de zooeven genoemde verschillen met den agregaatstoestand der disperse phase samenhangen. Men spreekt ook van *reversibele* en *irreversibele* kolloiden en doelt daarmede er op, dat veelal de door electrolyt neergeslagen disperse phase al of niet in kolloiden toestand terugkeert, wanneer men de toegevoegde electrolyt door toevoeging van water verdunt. Ook zijn in gebruik de woorden *resolubel* en *irresolubel*, waarbij het oog gericht is op het feit, dat de tot droog toe ingedampte disperse phase al of niet door water opnieuw wordt opgelost. Dan heeft men de onderscheiding tusschen *anorganische* en *organische* kolloiden, aangezien

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

de anorganische stoffen veelal een sol met suspensoid karakter geven en de meeste emulsoiden organische stoffen bevatten. Maar geen van deze onderscheidingen raakt het wezen der zaak. Het uiteenloopende gedrag dezer twee groepen van kolloiden zal ons blijken bovenal samen te hangen met de vraag of de gedispergeerde stof alleen maar als een in het water gedispergeerde stof te beschouwen is, een stof die overigens met dat water in geenerlei wisselwerking staat, dan wel of de gedispergeerde deeltjes ook nog in een bizondere wisselwerking met het dispersiemiddel staan. Men spreekt daarom ook wel (en feitelijk het meest redelijk) van *hydrophobe* en *hydrophile*, of algemeener, aangezien hier wel wat eenzijdig het oog op water als dispersiemiddel gericht is, van *lyophobe* en *lyophiele* kolloiden. Deze namen brengen dus tot uitdrukking of het deeltje een afkeer (Grieksch phobein = doen vluchten, vreezen) dan wel een neiging (Grieksch philein = liefhebben) voor het dispersiemiddel heeft (hudoor = water, Latijn luo = wasschen).

Wij zullen in het volgende, naast deze juist onderscheidende woorden *lyophoob* en *lyophiel* ook de door het gebruik geijkte woorden suspensoiden en emulsoiden blijven gebruiken.

§ 5. Kristalkarakter der suspensoide deeltjes.

In de laatste jaren is een belangrijk feit geconstateerd door DEBYE en SCHERRER aangaande den toestand, waarin de gedispergeerde deeltjes zich bevinden.

Sinds in 1912 VON LAUE ontdekte, dat X-stralen in een kristalplaatje aanleiding geven tot eigenaardige buigingsverschijnsels, hebben wij een middel om van een stof vast te stellen of zij al of niet kristallijn is. De boven genoemde geleerden hebben in 1917 een methode uitgewerkt, waarbij deze interferentieverschijnsels ook te voorschijn geroepen worden, wanneer de stof niet als een kristalplaatsje aanwezig is, maar in den vorm van kristalpoeder, waarbij uit den aard der zaak de verschillende kristalletjes willekeurig dooreen liggen. Nochtans krijgt men dan zeer bepaalde interferentiefiguren, welke omgekeerd een conclusie omtrent den kristalvorm der stof mogelijk maken.

Deze methode van onderzoek heeft SCHERRER ook op kolloide systemen toegepast en hij is tot de belangrijke conclusie ge-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

komen, dat de deeltjes in kolloide oplossingen, althans bij bijna alle suspensoiden, in kristallijnen toestand zijn. Voor de eiwitten en de koolydraten, dus voor emulsoidsystemen, vond hij in het algemeen geen buigingsverschijnsels. Door deze onderzoekingen zijn wij dus tot de belangrijke conclusie gekomen, dat er volstrekt geen tegenstelling tusschen den kristallijnen toestand en den kolloiden toestand bestaat; dat integendeel bij menige kolloide oplossing de gedispergeerde phase kristallijn is. Slaan de deeltjes al in een schijnbaar amorfen toestand neer, het X-stralenonderzoek heeft bewezen, dat deze neerslagen niet amorf zijn maar microkristallijn.

§ 6. Stabiliteit der suspensoiden.

Wij hebben in de voorafgaande paragrafen leeren inzien, dat een kolloid systeem bestaat uit kleine deeltjes, die in het dispersiemiddel gedispergeerd zijn. Onmiddellijk wordt men nu gesteld voor deze vraag: waarom vereenigen die kleine deeltjes zich niet tot grootere individuën? Immers, wij hebben vroeger gezien (zie blz. 93), dat aan de grens van een phase altijd een oppervlaktespanning heerscht; het is dus op het eerste gezicht onbegrijpelijk, waarom deze oppervlakteenergie niet voldoet aan haar neiging om het oppervlak zoo klein mogelijk te maken, wat zeggen wil, waarom zij niet tracht de deeltjes zich te doen vereenigen. Bedenkt men bovendien, dat deze deeltjes in levendige Brownsche beweging zijn, dan zou men zeggen, dat alle voorwaarden vervuld zijn om de deeltjes bijeen te brengen en bijeen te doen blijven. Men staat dus voor het probleem, hoe het mogelijk is, dat deze kolloide systemen zich kunnen handhaven en men zal allereerst moeten zoeken naar een verklaring voor b.v. het feit, dat men een kolloide goudoplossing jarenlang bewaren kan, zonder dat er eenige zichtbare verandering in plaats heeft.

Het antwoord op deze vraag kan eenvoudig het volgende zijn: De kolloide deeltjes zijn alle electrisch geladen en deze gelijkzinnige lading der deeltjes belet hen elkander volkomen te naderen. Zij stooten elkander af en feitelijk materieele botsingen hebben dus niet plaats. In het ultramicroscoop lijkt het wel of de deeltjes telkens tegen elkander botsen, maar men kan daar natuurlijk niet

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

onderscheiden of deze botsingen tegen de stof der deeltjes zelf plaats heeft, dan wel of hun electrische krachtvelden hen alreeds eerder uit elkander doen gaan, vóór ze elkander zoo dicht genaderd zijn; immers men ziet in het ultramiscroscoop niet de deeltjes zelf, maar de veel grootere interferentieringen, waartoe zij aanleiding geven (zie blz. 117).

Dat de kolloide deeltjes electrisch geladen zijn, kan men onmiddellijk besluiten uit het feit, dat zij de kataphoretische beweging vertoonen, die wij in het vorige hoofdstuk bespraken.

In het jaar 1900 heeft HARDY er op gewezen, dat een zeker sol de volgende eigenschap vertoonde: bevatte het sol KOH, dan waren de deeltjes negatief geladen, bevatte het sol zuur, dan waren zij positief geladen, blijkens hun kataphoretische snelheid. Neutraliseerde men echter het sol juist, dan was er geen kataphoretische snelheid waar te nemen, en het sol vlokte uit. HARDY kwam dus reeds toen tot de conclusie, dat slechts electrisch geladen solen bestendig zijn: in wat hij noemt het *isoelectrische* punt is het sol onbestendig en vlokt uit. Hoewel aanvankelijk deze resultaten van HARDY bestreden zijn, heeft BURTON de volgende merkwaardige waarneming gedaan. Hij voegde aan een goudsol kleine hoeveelheden van een aluminiumzout toe, waarvan de concentratie in de eerste kolom van onderstaande tabel gegeven is. In de tweede kolom ziet men de kataphoretische snelheid der deeltjes, in de derde kolom de eigenschappen, die het sol vertoonde.

mg. Al per L.	Kataph. snelheid in μ per volt per sec.	Eigenschap sol
0	330 (naar de *anode*)	onbepaalden tijd houdbaar
0.19	171 („)	na vier uur uitgevlokt
	0	onmiddellijk uitvlakking
0.38	17 (naar de *kathode*)	na vier uur uitgevlokt
0.63	135 („)	na vier dagen nog niet geheel uitgevlokt

Men ziet hieruit ten duidelijkste de gedachte van HARDY bevestigd en tevens de zooeven uitgesproken stelling, dat de stabiliteit van een suspensoid staat en valt met zijn electrische lading.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

Intusschen hebben latere onderzoekingen van POWIS (vergelijk blz. 111) geleerd, dat voor het neerslaan van een sol niet noodig is, dat de lading tot 0 daalt, maar dat de vermindering der lading tot een zekere waarde, die hij gekenmerkt heeft als de *„kritische potentiaal"*, voldoende is om het sol zijn bestaansmogelijkheid te ontnemen. Zoo vond hij b.v. de potentiaal in de grenslaag der deeltjes bij een As_2S_3 sol ca. 60 m. Volt, terwijl een verlaging van deze potentiaal tot 26 m. Volt voldoende was om het sol in korten tijd te doen neerslaan. Deze laatste waarde, die dus verschilt van het isoelectrische punt van HARDY, is de kritische potentiaal voor As_2S_3.

§ 7. De uitvlokkende (ontladende) werking van electrolyten

Wij hebben dus het volgende vastgesteld: het kolloide deeltje handhaaft zich, dank zij zijn electrische lading; electrolyten werken uitvlokkend, naar mate zij de electrische lading wegnemen. Wij hebben daarmede het probleem der uitvlokking door electrolyten grootendeels teruggebracht tot het vraagstuk der ontlading, hetwelk wij alreeds op blz. 108 e.v. uitvoerig besproken hebben. De daar gevonden regelmatigheden zullen dus dezelfde zijn als die voor de uitvlokking.

Inderdaad hebben in de laatste jaren der vorige eeuw LINDER en PICTON, evenals trouwens reeds eerder SCHULZE, de volgende regelmatigheden gevonden voor de uitvlokking door anorganische zouten: de uitvlokkende werking van een zout wordt bepaald door de valentie van het ion, dat een lading draagt, tegengesteld aan die van het deeltje. Het kation van de electrolyt beheerscht dus de uitvlokking van een negatief geladen sol, het anion speelt een ondergeschikte rol. Men ziet, dat deze uitkomst geheel dezelfde is als die, welke wij op blz. 108 voor de kapillair-electrische processen hebben leeren kennen. En deze analogie gaat nog verder: de organische ionen, het H^+ion, het OH^-ion en de ionen der zware metalen hebben een uitvlokkende werking, grooter dan met hun valentie overeenkomt; ook hierin dus overeenkomst tusschen het uitvlokkingsproces en het vroeger besproken kapillair-electrische effekt.

De volgende tabel, welke aangeeft de grenswaarden voor het

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

As_2S_3-sol, kan dit nader toelichten. Onder *grenswaarde* verstaat men de electrolytconcentratie, die juist in staat is het kolloid na een afgesproken tijd (hier twee uur) volkomen neer te slaan.

1-waardige kationen		2-waardige kationen	
LiCl	58	$MgCl_2$	0.72
NaCl	51	$MgSO_4$	0.81
KCl	50	$CaCl_2$	0.65
KNO_3	50	$SrCl_2$	0.63
HCl	*31*	$BaCl_2$	0.69
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	*30*	$ZnCl_2$	0.69
Anilinechloride	*2.5*	$UO_2(NO_3)_2$	0.64
Morphinechloride	*0.42*	*Kininesulfaat*	*0.24*
Nieuwfuchsine	*0.11*	*Benzidinenitraat*	*0.087*

3-waardige kationen

$AlCl_3$	0.093
$Al(NO_3)_3$	0.095
$\frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3$	0.096
$Ce(NO_3)_3$	0.080

Men ziet uit deze tabel het enorme verschil in uitvlokkende kracht tusschen ionen van verschillende valentie. Wanneer wij alleen letten op de gewone anorganische ionen (groot gedrukt), dan zien wij, dat de eenwaardige ionen, zooals die van K^+, een grenswaarde vertoonen van omstreeks 50 m.Mol de tweewaardige, zooals het Ba^{++}, een van omstreeks 0,68 m.Mol, de driewaardige, zooals Al^{+++}, van nog niet 0,1 m.Mol per L.

Wij kunnen dus zeggen, dat de uitvlokkende krachten der ionen K^+, Ba^{++} en Al^{+++} zich verhouden als 1 : 7 : 500.

Dat een polyvalent ion krachtiger ontladend werkt dan een monovalent ion is begrijpelijk, maar er zal een speciale verklaring noodig zijn voor deze overmatige disproportie, die wij overigens ook reeds bij de kapillair-electrische processen hebben ontmoet. (Zie blz. 110, fig. 40).

FREUNDLICH heeft ons in 1907 een theorie gegeven, die in hoofdtrekken ongetwijfeld het verschijnsel verklaart.

FREUNDLICH onderstelt, dat de ontlading door electrolyten veroorzaakt wordt door een adsorptieproces en dat alle gewone anorganische ionen in gelijke moleculairconcentratie ongeveer

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

even sterk geadsorbeerd worden. De dik getrokken lijn in fig. 50 stelt dus voor een adsorptie-isotherm, die voor al deze ionen gelijkelijk geldig is. Ondersteld nu, dat men een negatief geladen deeltje ontladen wil door middel van een kaliumzout en dat daarvoor vereischt wordt een geadsorbeerde hoeveelheid, welke voorgesteld wordt door de lijn A_1c_1; hetzelfde electrische effekt zal uitgeoefend worden door een half zoo groote hoeveelheid geadsorbeerde Ba^{++}-ionen. Zoeken wij echter bij welke vloeistofconcentratie die hoeveelheid geadsorbeerd wordt, dan vinden wij daarvoor de concentratie c_2, immers A_2c_2 is juist de helft van A_1c_1. Op overeenkomstige wijze zal een gelijke ontlading door Al^{+++} geschieden bij een concentratie c_3. Men ziet dus, hoe ten gevolge van den eigenaardigen vorm van den adsorptie-isotherm de concentraties c_1, c_2 en c_3 zich *niet* verhouden als $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$, maar dat de zooeven opgemerkte disproportie hier inderdaad voor den dag komt.

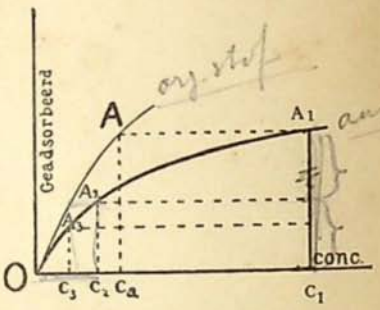


Fig. 50.

Wij hebben in hoofdstuk IV (zie blz. 99) gezien, dat een organische stof sterker geadsorbeerd wordt dan een anorganische. In fig. 50 zij de steiler stijgende lijn de isotherm voor een organische stof met éénwaardig kation b.v. het anilinechloride. Men ziet, dat de hoeveelheid A_1c_1 thans geadsorbeerd wordt bij een concentratie c_a; de andere loop van dezen adsorptie-isotherm brengt dus mede, dat bij een concentratie, kleiner dan die voor het anorganische ion van gelijke valentie, hetzelfde ontladend effekt bereikt wordt. Een soortgelijk betoog geldt natuurlijk voor het H^+ ion en voor de ionen der zware metalen. Uit dit gezichtspunt gezien, zullen de cursief gedrukte cijfers van bovenstaande tabel geen nadere toelichting behoeven.

Een overeenkomstige tabel zou voor een positief geladen sol te geven zijn, waarbij een soortgelijke disproportie voor den dag komt, nu voor het één-, twee, of driewaardige *anion*, dus b.v. voor Cl^-, SO_4^{--} en PO_4^{---}, terwijl organische anionen en het OH^- ion hier de bizondere positie innemen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Het is intusschen begrijpelijk, dat het tegengesteld geladen ion niet absoluut zonder invloed is. Uit onderstaande tabel ziet men, dat het anion bij een negatief geladen sol, het As_2S_3-sol, wel eenige rol speelt en zoo, dat zijn invloed overeenkomt met zijn algemeen electrokapillair karakter.

Electrolyt	Grens-waarde	Aard anion
Kalium citraat^{---}	> 240	organisch, sterk adsorbeerbaar polyvalent
acetaat^{-}	110	organisch, sterk adsorbeerbaar
formiaat^{-}	86	id. id.
sulfaat^{--}	66	anorganisch, polyvalent
chloride^{-}	50	normaal
nitraat^{-}	50	id.

Wij vormen ons dus van de uitvlokking het volgende beeld: In fig. 51 is een As_2S_3 deeltje voorgesteld, waarbij aangenomen is, dat de grenslaag opgebouwd is uit negatief geladen S^{--} ionen, en positieve H^+ ionen, beide afkomstig van het H_2S, dat bij de bereiding van het sol (zie blz. 115) gebruikt is. Voegt men nu een uitvlokkende electrolyt toe, b.v. $BaCl_2$, dan worden de positief geladen kationen door het negatief geladen deeltje aangetrokken en daaraan geadsorbeerd, waarbij de georienteerde grenslaag geheel of gedeeltelijk te niet gaat. Het geadsorbeerde BaS bouwt dus geen grenslaag meer op en het vrijkomende waterstofion gaat in de plaats van het Ba-ion in oplossing, waardoor de buitenstaande vloeistof, tengevolge van het aldus gevormde zoutzuur, zuur wordt. Deze beide feiten zijn alreeds in 1903 door WHITNEY en OBER geconstateerd: in een oplossing, die oorspronkelijk 0,1575 gr. Ba bevatte en 0,0865 gr. Cl, bleek na de uitvlokking aanwezig 0,1523 gr. Ba en 0, 0863 gr. Cl. Een gedeelte van het Ba was dus weggenomen, het chloorgehalte

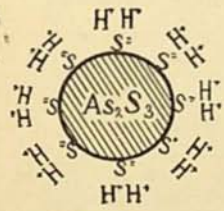


Fig. 51.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

practisch onveranderd gebleven en de oplossing reageerde na de uitvlokking zuur.

Men kan intusschen veel verder gaan. Indien de hier boven door FREUNDLICH gegeven voorstelling juist is, dan moet voor de ontlading van het deeltje (tot aan de kritische potentiaal) steeds een hoeveelheid kation geadsorbeerd worden, die in totaal een bepaalde electrische lading draagt, overeenkomend met A_1c_1 in fig. 50. Indien men dus bepaalt, hoeveel kation door de vlokken meegesleurd wordt bij de concentratie der grenswaarde, dan moet, onafhankelijk van de absolute grootte dezer grenswaarde, steeds een *aequivalente* hoeveelheid kation door het neerslag meegesleept worden. Deze consequentie van FREUNDLICH's theorie is in den loop der jaren voor het As_2S_3-sol schitterend bevestigd. In de onderstaande tabel ziet men, dat bij zeer uiteenloopende grenswaarden de geadsorbeerde hoeveelheid, uitgedrukt in aequivalenten, practisch constant is. Dat de getallen in de laatste kolom niet *volkomen* gelijk zijn, is zeker grootendeels toe te schrijven aan de zeer moeilijke bepaling, aangezien de uitkomst voor den dag komt als het verschil van twee uiteraard zeer kleine concentraties. De analytische chemie leent zich niet altijd volmaakt voor dergelijke moeilijke analyses.

Bij de grenswaarde geadsorbeerd kation door As_2S_3-sol.

Ion	Grenswaarde m. mol per Liter	Geadsorb. milliaeq. kation per 25 gr. As_2S_3
K^+	50	2.05
Aniline$^+$	2½	1.85
Nieuw fuchsine$^+$	0.1	1.90
Ca^{++}	0.6	2.50
Sr^{++}	0.6	2.05
Ba^{++}	0.6	2.15
UO_2^{++}	0.6	2.20
Ce^{+++}	0.09	1.72

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 8. Enkele bizondere gevallen van uitvlokking.

a. Onregelmatige reeksen.

Wanneer men het negatief geladen mastix-sol uitvlokt door $AlCl_3$, toegevoegd in oplossingen van verschillende concentratie, dan krijgt men het volgende te zien: bij uiterst geringe concentratie *geen* uitvlokking; als de grenswaarde bereikt is, *uitvlokking*; bij wat hoogere concentratie weer *geen* uitvlokking, bij nog hoogere concentratie opnieuw *uitvlokking*. Men kan dus zeggen, dat er bij stijgende concentratie eerst een niet-vlokkingszone is, dan een eerste vlokkingszone, dan een tweede niet-vlokkingszone en eindelijk een tweede vlokkingszone. In fig. 52 wordt dit schematisch voorgesteld, als ordinaat is de vlokkingstoestand, als abscis de concentratie gekozen; het geharceerde gedeelte geeft dus den toestand van vlokking weer, het open gedeelte dien van niet uitgevlokt sol. Wanneer men een blik werpt op fig. 43 (zie blz. 112) zal dit gedrag terstond duidelijk zijn. Immers het is ons daar gebleken, dat het aluminium-ion in staat is allereerst te ontladen en daarna om te laden, waarna het begeleidende anion op den duur een tweede ontlading bewerkstelligt. Geheel in overeenstemming hiermede blijkt in de tweede niet-vlokkingszone het mastixol omgeladen, d.i. dus positief geladen te zijn. Dergelijke z.g. *onregelmatige reeksen* zullen dus altijd voorkomen, wanneer een sterk ontladend ion toegevoegd wordt en de omlading zóó ver gaat, dat de kritische potentiaal met omgekeerd teeken bereikt wordt. Zoo vindt men, dat het HgS-sol met $AgNO_3$ een onregelmatige reeks geeft, omdat het Ag^+ ion, het ion van een zwaar metaal, het verschijnsel te voorschijn kan roepen. Evenzoo is het OH^- ion in staat een onregelmatige reeks te voorschijn te roepen bij het positief geladen Fe_2O_3-sol, terwijl strychnine-nitraat, dat een organisch kation bevat, een onregelmatige reeks met het As_2S_3-sol te voorschijn roept.

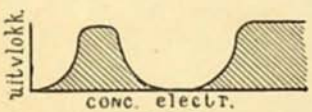


Fig. 52.

b. Wederzijdsche uitvlokking.

In overeenstemming met den ontwikkelden gedachtengang is het begrijpelijk, dat de samenvoeging van twee solen met tegen-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

gestelde lading uitvlokking bewerkstelligen kan. Voegt men bijeen een As_2S_3-sol en een Fe_2O_3-sol, dan krijgt men een vlokkingsverschijnsel te zien, dat door fig. 53 wordt weergegeven, een fig. met dezelfde strekking als fig. 52. Men leest uit deze fig. af, dat de eerste toevoeging van het ijzersol geen uitvlokking bewerkstelligt: de Fe_2O_3 deeltjes vereenigen zich met de As_2S_3 deeltjes, waarvan zij weliswaar de potentiaal verminderen, maar zoolang deze boven de kritische waarde blijft, heeft geen zichtbare uitvlokking plaats. Slechts in het geteekende vlokkingsgebied ligt de potentiaal beneden de kritische en aan de andere zijde, naar het zuivere Fe_2O_3-sol toe, herhaalt zich het gezegde op soortgelijke wijze, maar thans met positief teeken.

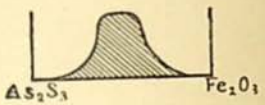


Fig. 53.

§ 9. Het tinoxydesol.

In de jaren 1913 en 1914 zijn door leerlingen van ZSIGMONDY onderzoekingen gedaan over het sol van SnO_2. Men bereidt een dergelijk sol door neergeslagen tinoxyd, na langdurige wassching, door middel van zuur of loog in kolloide oplossing te brengen. Met zuur is het sol positief, met loog negatief geladen. Op grond van onze vroegere besprekingen zou men geneigd zijn dit aldus te verklaren, dat het H^+ ion resp. het OH^- ion preferent geadsorbeerd wordt en dus het binnenbelegsel der electrische dubbellaag vormt.

De genoemde onderzoekingen hebben nu tot de volgende uitkomst geleid: wanneer men de grenswaarde bepaalt door solen van het SnO_2, komt men tot resultaten, die in onderstaande tabel zijn weergegeven.

In den bovensten regel staat aangegeven de verhouding van het oxyde en de loog, die bij de bereiding gebruikt zijn. De solen, waarvoor de kolommen 2 tot 6 gelden, verschillen dus in de verhouding van gedispergeerde stof en toegevoegde loog.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Grenswaarde SnO_2-sol, in m.aeq. per 10 cc.

Sol $\frac{SnO_2}{KOH}$	2	10	25	50	100
NaCl	1.8	1.7	0.34	0.26	0.14
$NaNO_3$	1.9	1.5	0.30	0.28	0.14
Na_2SO_4	1.8	1.7	0.32	0.28	0.14
NaH_2citraat	2.3	2	0.40	0.52	0.50
HCl	0.33	0.07	0.025	0.0135	0.007
$CaCl_2$	0.33	0.075	0.022	0.0135	0.007
$BaCl_2$	0.35	0.065	0.022	0.0130	0.007
$AlCl_3$	0.33	0.07	0.025	0.0135	0.007
$Al(NO_3)_3$	0.33	0.075	0.025	0.0140	0.007
$AgNO_3$	—	—	0.025	0.0180	0.009
Alkali in 10 cc. sol	0.333	0.065	0.026	0.013	0.0064

Men ziet in deze tabel, dat voor elk der solen het volgende geldt: de grenswaarde voor de eenwaardige alkali-ionen is practisch gelijk, die voor alle overige ionen, onverschillig welke valentie zij hebben, is lager maar o n d e r l i n g g e l i j k. Wij hebben hier dus een zeer belangrijk afwijkend gedrag ten opzichte van het As_2S_3-sol, het Au-sol en vele andere suspensoide solen. De vraag rijst, wat de reden kan zijn, dat de electrolyten, genoemd in het tweede deel der tabel, klaarblijkelijk de electrische potentiaal verminderen op een wijze, geheel afwijkend van die, welke wij vroeger hebben ontmoet en leeren begrijpen.

De sleutel tot de verklaring ligt in den ondersten regel der tabel. Wanneer men n.l. berekent, wat de concentratie KOH in elk der solen is, vindt men juist dezelfde waarde als voor de grenswaarden der electrolyten, in het tweede deel der tabel aangegeven. Bedenkt men verder, dat de *stannaten*, afgeleid van H_2SnO_3, behoorend bij de kationen in dit gedeelte der tabel, alle onoplosbaar zijn (het H_2SnO_3 zelf inbegrepen), dan komt de volgende verklaring naar voren: het SnO_2-deeltje dankt zijn lading aan een dubbellaag, die niet OH^-ionen in de binnenlaag heeft, maar

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

stannaat-ionen, SnO_3^{--}ionen. Het toegevoegde KOH heeft chemisch gereageerd met de moleculen, die in de buitenlaag van het SnO_2-deeltje gelegen zijn; het aldus gevormde K_2SnO_3 vormt de dubbellaag, de anionen het binnenbelegsel, de K^+ ionen het buitenbelegsel (zie fig. 54). Voegt men nu een electrolyt toe, die in de dubbellaag een onoplosbaar stannaat vormen kan, dan gaat de dubbellaag en daarmede het potentiaalverschil te gronde, omdat er geen oplosbare electrolyt meer aanwezig is, die deze dubbellaag zou kunnen opbouwen.

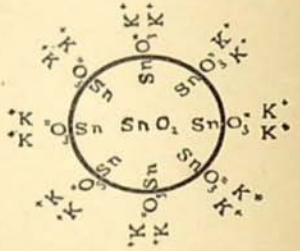


Fig. 54.

Wij ontmoeten hier dus een mechanisme der uitvlokking, dat belangrijk afwijkt van dat, hetwelk wij tot nog toe hebben leeren kennen. Toch blijft onze vroegere verklaring (zie blz. 131) geldig in het bizonder voor de alkalionen. Maar het blijkt, dat de ontlading door adsorptie van het tegengesteld geladen ion in bepaalde gevallen vervangen wordt door een volmaakt stoechiometrische binding tusschen het uitvlokkende ion en het ion, dat het electrische teeken van het deeltje in de dubbellaag bepaalt.

§ 10. Peptisatie.

Wij hebben tot nog toe de electrische lading van het kolloide deeltje als een gegeven feit aanvaard, maar wij willen ons daar thans nader rekenschap van geven.

Wanneer men koolpoeder in water brengt, bezinkt dit na korten tijd; voegt men echter enkele druppels loog toe, dan blijft de kool gedispergeerd. Men zegt nu dat loog een *peptisator* is en, daar de kooldeeltjes negatief geladen zijn, beschouwt men het hydroxylion als het *peptiseerende* ion.

Het is sinds lang bekend, dat een volmaakt zuivere stof zich in het algemeen niet kolloid laat dispergeeren; daartoe is altijd een zeer kleine hoeveelheid electrolyt noodzakelijk. Wanneer men b.v. metalen door verstuiving in een electrischen boog kolloid dispergeert, dan is de toevoeging van wat loog of zout aan het water zeer bevorderlijk voor de vorming van een goed sol.

Zou men door dialyse zulke peptiseerende electrolytsporen

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

uit een sol verwijderen, dan vlokt het sol uit. Dit is b.v. het geval, wanneer men een Fe_2O_3-sol, gemaakt volgens het onderstaande reactieschema.

$$2\,FeCl_3 + 3\,H_2O = Fe_2O_3 + 6HCl \text{ (bij verwarming)}$$

langen tijd dialyseert; op den duur vlokt het sol in den dialysator uit.

Deze peptiseerende invloed van zeer geringe electrolytsporen is ons volkomen duidelijk, wanneer wij ons het besprokene op blz. 110 indachtig zijn. Immers het is ons daar gebleken, dat de eerste electrolytsporen de electrische lading in het grensvlak belangrijk v e r h o o g e n. Het linksche gedeelte der curven in fig. 40 stelt dus de peptiseerende werking eener electrolyt voor, het rechtsche gedeelte de uitvlokkende werking.

Intusschen is ons in de vorige paragraaf duidelijk geworden, dat het eigenlijk peptiseerende ion volstrekt niet altijd het toegevoegde ion is. In het geval van het tinoxydesol was het duidelijk, dat de toevoeging van KOH een etsing van den buitenkant van het deeltje bewerkstelligt, waardoor een SnO_2-molecuul in de buitenlaag omgezet wordt in een K_2SnO_3-molecuul en de ionisatie daarvan den bouw van de dubbellaag bewerkstelligt. De dubbellaag komt dus tot stand, doordat er in de grenslaag van het deeltje ioniseerbare moleculen georienteerd staan. Men krijgt den indruk, dat een molecuul, dat verwant is aan het materiaal van het deeltje, zich in het algemeen zóó opstelt, dat het overeenkomstige gedeelte van het grensvlakmolecuul naar het deeltje toegekeerd is. Een K_2SnO_3-molecuul keert dus het ion SnO_3^{--} naar het deeltje toe en K^+ vormt het buitenbelegsel. Dergelijke gevallen van peptisatie door etsing van de buitenlaag heeft men waarschijnlijk ook in het geval van het zoo juist vermelde Fe_2O_3-sol, waar de peptisatie geschiedt door het $Fe_2O_2Cl_2$, waarvan het kation $Fe_2O_2^{++}$ aan het deeltje gebonden is.

Dergelijke gevallen van orienteering hebben wij overigens op blz. 102 e.v. leeren kennen in de theorie van LANGMUIR en HARKINS. Ook daar hebben wij gezien, dat in de grens tusschen twee phasen de moleculen zich zoodanig opstellen, dat de overgang van de eene phase naar de andere zoo geleidelijk mogelijk wordt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Rechtstreeksche peptisatie overeenkomstig de theorie van LANGMUIR en HARKINS vindt overigens plaats, wanneer men organische stoffen peptiseert b.v. met zeep. De zeepen immers hebben een sterk uitgesproken heteropolair karakter met een ioniseerende groep aan het eene einde van het molecuul; zij zijn dus, als zij geadsorbeerd worden, bij uitstek geschikt tot peptisatie. Wil men b.v. een emulsie van paraffine in water bereiden, dan zal dat slechts gelukken bij toevoeging van kleine spoortjes zeep. Elk gevormd paraffinedruppeltje adsorbeert zeepmoleculen aan zijn oppervlak en deze stellen zich georienteerd op met de COONa-groep naar het water gericht, aldus aanleiding gevend tot de vorming eener electrische dubbellaag (zie fig. 55, waarin de streepjes de koolwaterstofketens der zeepmoleculen voorstellen).

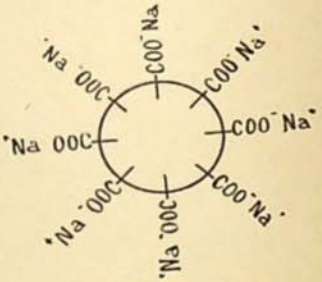


Fig. 55.

Bij kristallijne stoffen (en wij weten uit § 5 van dit hoofdstuk, dat suspensoide deeltjes daar veelal toe behooren) kan men zich de peptisatie nog eenigszins anders voorstellen. Wanneer men oplossingen van zilvernitraat en halogeenzout bijeen laat vloeien, vormt zich zilverhalogenide b.v.:

$$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3.$$

Het gevormde AgBr slaat nu, blijkens een onderzoek van LOTTERMOSER, slechts neer, wanneer tennaastenbij aequivalente hoeveelheden der zouten bijeen gevloeid zijn. Is er echter $AgNO_3$ in overmaat dan blijft het AgBr kolloid gesuspendeerd met positieve lading; is het KBr in overmaat, dan blijft het AgBr negatief geladen gesuspendeerd.

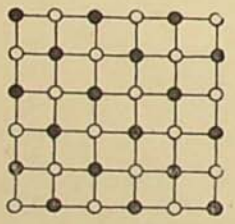


Fig. 56.

In fig. 56 is een doorsnede voorgesteld van het kristalrooster van AgBr. De gesloten cirkels zijn zilveratomen, de open cirkels broomatomen. Men ziet, dat elk Ag-atoom omgeven is door 6 Cl-Atomen, 4 in het vlak der figuur, één vóór het papier en één er achter. Alleen een

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

zilveratoom in den buitenrand van het deeltje heeft er slechts 5. Het spreekt vanzelf, dat, indien zich in de oplossing KBr bevindt, het kristal trachten zal een Br^- ion in de open plaats van het ontbrekende zesde broomatoom te trekken. Daar dit broomatoom electrisch gebonden is aan een kaliumatoom (een gestippelde cirkel), zal zich dit tegenover het „geadsorbeerde" broomatoom plaatsen en wanneer dit op verschillende plaatsen aan den rand van het deeltje gebeurt, ontstaat een electrische dubbellaag, zooals in fig. 57 is voorgesteld. Het deeltje is daarbij negatief geladen.

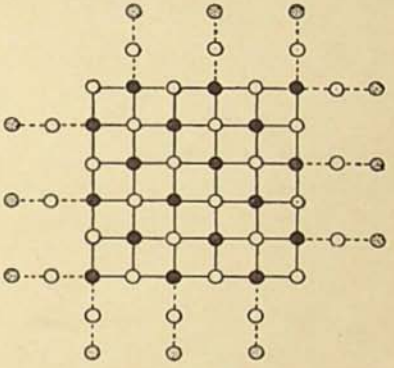


Fig. 57.

Hadden wij in plaats van KBr $AgNO_3$ in overmaat gehad, dan zouden de Br-atomen het Ag^+ ion uit de oplossing tot zich getrokken hebben en een geheel parallele redeneering zou ons een positief geladen sol hebben doen begrijpen.

Deze beschouwingswijze, die wij danken aan MUKHERDJEE en aan FAJANS, geeft ons een inzicht, hoe bij kristallijne stoffen de dubbellaag tot stand moet komen. Bij amorfe stoffen beschikken wij, zooals wij zooeven zagen, over de theorie van LANGMUIR en HARKINS om het ontstaan der eerste electrische lading bij een kolloid deeltje te begrijpen; het mechanisme der peptisatie is ons dus in hoofdtrekken duidelijk geworden.

§ 11. Literatuur.

Er bestaan een aantal belangrijke leerboeken der kolloidchemie. In de eerste plaats zij wederom FREUNDLICH'S Kapillarchemie genoemd en verder:

W. D. BANCROFT, Applied Colloid Chemistry. General Theory.

R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie.

E. F. BURTON, The physical properties of colloidal solutions (alleen de suspensoiden worden hierin behandeld).

H. HANDOVSKY, Leitfaden der Kolloidchemie für Biologen und Mediziner.

Binnenkort hoopt ook Schrijver dezes een leerboek der Kolloidchemie te doen verschijnen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK VII.

Emulsoiden.

§ 1. Algemeene eigenschappen.

Wij hebben op blz. 123 e.v. de algemeene eigenschappen van emulsoiden tegenover die der suspensoiden gesteld en verwijzen dus daarheen voor de algemeene karakteristiek der lyophiele solen. Onze algemeene conclusie was, dat de deeltjes van een lyophiel sol wisselwerking met het dispersiemiddel (dus veelal met water) hebben. Bij geen eigenschap komt dit zoo duidelijk voor den dag als bij de viscositeit. Zijn de suspensoide solen vloeistoffen, die, wat haar dikvloeibaarheid betreft, volkomen aan water doen denken, oplossingen van gelatine of stijfsel zijn strooperige vloeistoffen.

De vraag, welken invloed gesuspendeerde deeltjes op de viscositeit van een vloeistof hebben, is beantwoord door EINSTEIN, die in 1905 afgeleid heeft, dat de viscositeit van een dispers systeem in een zeer eenvoudige betrekking staat tot de viscositeit van het dispersiemiddel n.l.

$$\eta_s = \eta_o (1 + \tfrac{5}{2} \varphi) \qquad (1)$$

waarin η_s de viscositeit van het sol, η_o die van water en φ het totale volume der gedispergeerde deeltjes per L. voorstelt. Wij zeggen uitdrukkelijk het *totale* volume, d.w.z. de som van de volumina van alle deeltjes samen. Het is dus voor de viscositeit van het disperse systeem onverschillig tot welken dispersiteitsgraad de deeltjes gedispergeerd zijn, slechts hun gezamenlijk volume beheerscht de viscositeit van het sol. De formule van EINSTEIN geldt eigenlijk slechts onder bepaalde voorwaarden, n.l. het volume der deeltjes moet betrekkelijk klein zijn ten opzichte van het totale volume, de deeltjes moeten volkomen

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

elastische bollen zijn en groot ten opzichte van de moleculen van het dispersiemiddel. Waarschijnlijk zijn deze omstandigheden ongeveer vervuld bij suspensoide solen; onderzoekingen ter toetsing van bovenstaande vergelijking voor b.v. een mastixsol hebben haar goed bevestigd. Bij de emulsoide stoffen geldt de vergelijking van EINSTEIN wellicht niet volkomen, maar toch is zij in staat om ons, zij het half-kwantitatief, een indruk van den toestand in zoo'n sol te geven.

Wij kunnen bovenstaande vergelijking (1) ook schrijven:

$$\frac{\eta_s}{\eta_o} - 1 = \tfrac{5}{2}\varphi$$

Hierin is $\frac{\eta_s}{\eta_o}$ de z.g. *relatieve viscositeit* van het sol of m.a.w. de viscositeit van het sol, wanneer men die van water gelijk 1 stelt. Ook kan men de vergelijking schrijven:

$$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} = \tfrac{5}{2}\varphi \qquad (2)$$

waaruit men ziet, dat dus de procentueele viscositeits*toeneming* tengevolge van de gedispergeerde deeltjes, recht evenredig is met het volume dier deeltjes.

Wanneer men nu de relatieve viscositeit berekent voor een mastixsol van 1 %, dan vindt men 1,025, terwijl het experiment geleerd heeft 1,026, wat dus een bevredigende overeenstemming is. Berekent men echter de relatieve viscositeit van een agarsol van $^1/_7$ %, dan vindt men deze 1.003, terwijl practisch blijkt, dat ze voor dit sol 1,700 bedraagt. Deze uitkomst stelt ons onmiddellijk voor de vraag, hoe het mogelijk is, dat het volume der deeltjes meer dan 200 maal grooter is, dan overeenkomt met het volume der droge agar, die wij in het water hebben opgelost. Hierop is maar één antwoord mogelijk n.l. dat deze deeltjes klaarblijkelijk hun volume aanzienlijk vergroot hebben door water aan zich te binden. Wij komen dus tot de volgende voorstelling: een agardeeltje of in het algemeen het deeltje van een emulsoid trekt tot zich een aantal watermoleculen, die we ons kunnen voorstellen als een watermantel om het deeltje heen gegroepeerd.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 2. Electrische lading. Electro-viskeus effekt.

De electrische lading der emulsoiddeeltjes is onmogelijk te meten onder het ultramicroscoop, aangezien de deeltjes in dat instrument niet tot zichtbaarhetd te brengen zijn (zie blz. 119 en 124) Men is dus voor de meting der kataphoretische snelheid aangewezen op een toestel, zooals wij in fig. 41 op blz. 111 hebben afgebeeld. Het is nu gebleken, dat het teeken van de lading van eiwitten en hun derivaten in hooge mate afhankelijk is van het milieu, waarin de deeltjes zich bevinden en wel in het bijzonder van de concentratie der H^+-ionen. Wij komen daarop terug in § 3 van dit hoofdstuk. Bij de hoogere koolhydraten, zooals de reeds besproken agar, komt de kataphoretische beweging veel meer met die der suspensoiden overeen. Intusschen zijn kataphoretische metingen bij deze ongekleurde solen vrij lastig uit te voeren.

Bij een onderzoek van den Schrijver met Dr. H. G. DE JONG is een andere methode te voorschijn gekomen, waardoor een indruk van de electrische lading der deeltjes te krijgen is.

In fig. 58 is voorgesteld de invloed van een toegevoegde electrolyt op de viscositeit van het agarsol. Men ziet, dat deze invloed zeer markant is in de kleine concentraties, om in de hoogere concentraties zeer gering te worden. Een dergelijke invloed van kleine concentraties dringt onmiddellijk de herinnering naar voren aan de kapillair-electrische verschijnsels (zie Hoofdstuk V).

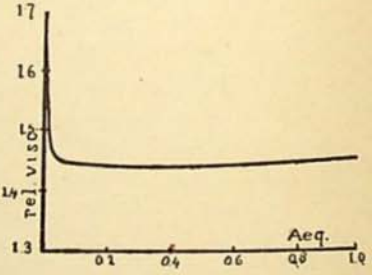


Fig. 58.

VON SMOLUCHOWSKI heeft in 1918 afgeleid, dat de formule van EINSTEIN, die wij in de vorige paragraaf leerden kennen, alleen geldig is voor deeltjes, die niet electrisch geladen zijn. Is er wel een electrische lading aanwezig, dan oefenen de deeltjes met hun electrische krachtvelden een zoodanige werking uit, dat de viscositeit grooter is dan met het volume der deeltjes overeenkomt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

De volgende vergelijking brengt dit tot uitdrukking:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \tfrac{5}{2}\varphi\,[1 + f(\zeta)] \qquad (3)$$

waarin f (ζ) een functie is van de potentiaal in de electrische dubbellaag der deeltjes. Men vergelijke betrekking (2) met (3). De verhooging der viscositeit door de electrische lading noemen wij het *electro-viskeus effect.*

De invloed van toegevoegde electrolyten op de viscositeit is dus nu begrijpelijk: zij ontladen de deeltjes overeenkomstig de valentie van het tegengesteld geladen ion. In fig. 59 ziet men de aanvangstukken dezer viscositeitslijnen voor verschillende toegevoegde electrolyten geteekend. Alle zouten met éénwaardig kation ontladen de agardeeltjes op dezelfde wijze, zoodat de curven alle samenvallen in de geteekende zwarte strook en desgelijks is er een strook voor tweewaardige, een voor driewaardige ionen en ten slotte is ook een vierwaardige ion in den kring der onderzoekingen getrokken.

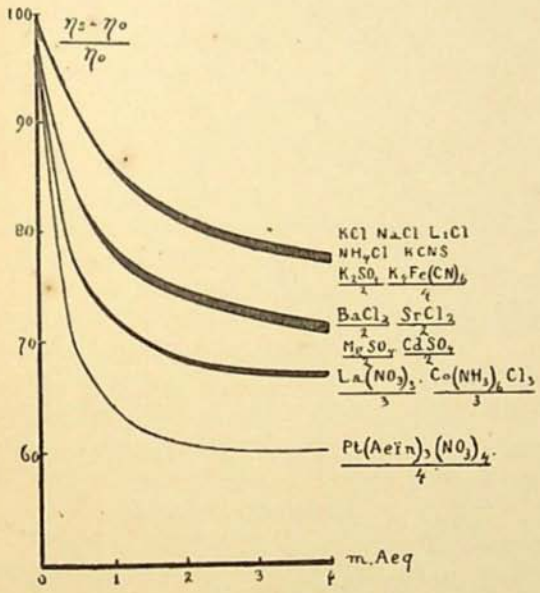


Fig. 59.

Uit deze waarnemingen blijkt dus duidelijk, dat de agardeeltjes behalve den watermantel, waarover wij in de vorige paragraaf spraken, een electrische lading hebben, die geheel met die der suspensoiden vergelijkbaar is. Wij hebben nu op blz. 124 gezien, dat toevoeging van kleine hoeveelheden electrolyt de emulsoide

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

solen *niet* tot uitvlokking brengt, terwijl wij nu vinden, dat deze toch de electrische lading der deeltjes verminderen, resp. wegnemen. De emulsoide solen worden dus niet alleen beschermd door hun electrische lading, maar tevens door een anderen factor, die daar min of meer onafhankelijk van is.

Het ligt voor de hand te onderstellen, dat die andere factor de watermantel is, waarover wij zooeven spraken. Deze onderstelling wordt bevestigd door de volgende ervaring. Wanneer men aan een agarsol alcohol toevoegt, verwisselt het plotseling al zijn emulsoide eigenschappen voor suspensoide; de viscositeit wordt die van het dispersiemiddel (het overeenkomstige mengsel water-alcohol); in het ultramicroscoop ziet men duidelijk de deeltjes in levendige BROWNsche beweging, het sol krijgt het blauwachtige aanzien (TYNDALL-effect), dat mastix- en zwavelsolen eigen is.

Alcohol is, zooals bekend, een sterk dehydrateerende stof; de alcohol legt dus beslag op het water, dat zooeven de agardeeltjes als watermantel gebonden hadden. De agardeeltjes, beroofd van hun watermantel, verschillen in niets meer van een suspensoid sol; voegt men nu kleine hoeveelheden electrolyt toe, dan precipiteert onmiddellijk de agar. Had men omgekeerd eerst electrolyt toegevoegd, waardoor, blijkens het verdwijnen van het electro-viskeus effect, de lading weggenomen wordt en daarna alcohol, dan zou men evenzeer uitvlokking bewerkstelligd hebben.

Deze onderzoekingen leeren ons dus, dat een emulsoid een gehydrateerd suspensoid is, dat suspensoiden en emulsoiden dus de bescherming door een electrische lading gemeen hebben, maar dat de laatste groep er de bescherming door een watermantel bij heeft. De woorden *hydrophiel* en *hydrophoob* geven dus inderdaad het wezenlijk onderscheid tusschen deze beide groepen weer (zie blz. 125).

§ 3. Eiwitten.

Wanneer men de solen onderzoekt van eiwitten, zooals men die uit de levende natuur verkrijgt, dan blijken bij deze de deeltjes electrisch geladen te zijn. Door langdurige dialyse neemt deze lading af en het gelukte WO. PAULI op deze wijze een bijna „neutraal eiwit" te bereiden. Het blijkt intusschen, dat de elec-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

trische lading der eiwitten in hooge mate afhankelijk is van het feit of het milieu zuur of basisch reageert, m.a.w. de electrische lading der eiwitten hangt af van de waterstofionen-concentratie der omgeving, waarvoor wij op blz. 69 de P_H als maatstaf hebben leeren kennen.

Het is gemakkelijk te begrijpen, wat daarvan de oorzaak is. De eiwitten zijn, zooals bekend, complexe aminozuren, die dus, doordat zij gelijktijdig de groep -COOH en $-NH_2$ bevatten, zoowel als zuur als als basis kunnen fungeeren. Is het milieu alkalisch (door NaOH), dan is het eiwitmolecuul in staat zouten te geven, getypeerd door de groep -COONa; is het mileu zuur (door HCl), dan geven zij zouten met de groep $-NH_2HCl$.

Ten onrechte heeft men de electrische eigenschappen der eiwitoplossingen veelal trachten te verklaren door deze solen als electrolytoplossingen te beschouwen. Nochthans is zulks ongeoorloofd, niet alleen, omdat deze solen alle karakteristieke eigenschappen van kolloide oplossingen hebben, maar zij missen de karakteristieke eigenschappen van een ware oplossing, d.i. van een moleculairdispers systeem (zie blz. 121). Immers, wanneer men suiker, ureum, keukenzout of welke andere stof ook, in oplossing brengt,krijgt men een systeem, dat uitsluitend gekenmerkt wordt door de concentratie; behandelingswijze en voorgeschiedenis zijn van geen beteekenis, omdat de eindtoestand juist als die van een moleculairdispers systeem volkomen bepaald is. Bij eiwitten is dit geenszins het geval: de eigenschappen eener oplossing hangen van de voorgeschiedenis af. Wanneer men b.v. de viscositeit bepaalt van twee proteïne-oplossingen, die, wat de gewichtsverhouding betreft, volkomen identiek zijn, zal men verschillende waarden vinden, tenzij men deze oplossingen met stipte uniformiteit bereid heeft. Maar elk verschil in de voorgeschiedenis der beide oplossingen zal zich in de eigenschappen der oplossing uiten.

Ook dit is volkomen begrijpelijk. De bereiding van het eiwitsol is afhankelijk van den aard der primaire deeltjes, die in het droge eiwit gepreformeerd zijn en van de wijze, waarop men het peptisatieproces laat verloopen.

De eitwitoplossing is dus een eitwits*ol*, d.w.z. bestaat uit polymoleculaire deeltjes en de wisselwerking met het milieu zal in het algemeen slechts door de moleculen van hun grenslaag worden

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

uitgeoefend. Maar doordat de groepen COONa en NH_2HCl in hooge mate polaire groepen zijn, zullen deze overeenkomstig de theorie van LANGMUIR en HARKINS (zie blz. 102 e.v.) zich oriënteeren en de dubbellaag van het deeltje opbouwen.

Het ligt dus voor de hand, dat in alkalisch milieu het deeltje door de $R.COO^-$ ionen negatief geladen, in zuur milieu door de RNH_3^+ ionen positief geladen zal worden. De theoriën, die opgesteld zijn van het standpunt van eiwitten-als-electrolytoplossingen, hebben dus slechts beteekenis voor het gedrag der moleculen in de periferie van het deeltje.

Uitgaande van den gedachtengang der voorafgaande paragraaf, zullen wij de physisch-chemische eigenschappen der eiwitsolen trachten te verklaren.

De zuurfunctie en de basisfunctie van het aminozuurmolecuul zijn natuurlijk in het algemeen niet even sterk. Gewoonlijk overheerscht het zure karakter, d.w.z. de neiging om waterstofionen af te splitsen is grooter dan die van het amineradicaal om als kation naast hydroxylionen op te treden. Het aminozuur heeft dus, algemeen gesproken, een zuur karakter.

Een aminozuur, dat in ware oplossing is, zooals $NH_2C_5HC_4OOH$, aminobenzoezuur, splitst zich dus in drie ionen: een H^+ ion, een OH^-ion en een ion, dat wij kunnen aangeven door $^-QOC.R.NH_3^+$. Wij weten (zie blz. 69), dat er tusschen de concentratie der waterstofionen en de hydroxylionen het volgende verband bestaat:

$$[H^+]\ [OH^-] = K_1$$

Noemen wij de dissociatie van het aminozuur als zuur K_2, die van het aminozuur als base K_3, dan wordt dus in een dergelijke oplossing gelijktijdig aan drie betrekkingen voldaan, nl.:

$$[H^+]\ [OH^-] = K_1 \qquad [NR_2\,R\,COO^-]\ [H^+] = K_2$$
$$[COOH\,R\,NH_3^+]\ [OH^-] = K_3$$

Afhankelijk van de waterstofionenconcentratie van het milieu, die wij hetzij door zuurtoevoeging, hetzij door toevoeging van bufferoplossingen (zie blz. 72) kunnen regelen, zal de verhouding tusschen waterstofionen, hydroxylionen en aminozuurionen verschillend zijn. De concentratie, waarbij $c_H = c_{OH}$, noemt men het *isoelectrische punt* voor het aminozuur.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

Bij de eiwitten, die uit kolloide deeltjes bestaan, zijn alleen de oppervlaktemoleculen in dit evenwicht begrepen. Derhalve zal de ladingstoestand van het deeltje afhankelijk zijn van het feit, of het eiwition bij een gegeven waterstofionenconcentratie anion of kation is, in welke gevallen het deeltje resp. negatief of positief geladen is (zie fig. 60*a* en *b*). In het isoelectrische punt, waar de ionisatie der grensvlakmoleculen een minimum is en het

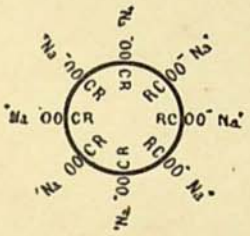


Fig. 60*a*.

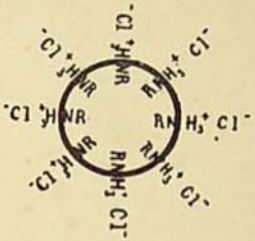


Fig. 60*b*.

aminozuurion met evenveel waterstof- als hydroxylionen in evenwicht is, zal het deeltje vrijwel ongeladen zijn.

Bovenstaande beschouwingswijze herinnert in beginsel aan datgene, wat wij op blz. 134 e.v. bespraken over het sol van SnO_2. Hier zijn het de eiwitmoleculen in het oppervlak van het deeltje, die de ionen geven, welke aan de binnenzijde der electrische dubbellaag gelegen zijn. Het eigenaardige reversibele karakter der electrische lading is een gevolg van het amphotaire karakter van het eiwitmolecuul, dat in zijn tweezijdige polariteit zoowel als kation als als anion kan optreden.

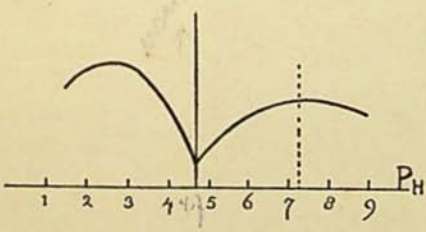


Fig. 61.

Uit onderzoekingen van Loeb is gebleken, dat b.v. de viscositeit van het gelatinesol samenhangt met de waterstofionen-concentratie van het milieu op een wijze, die door fig. 61 wordt tot uitdrukking gebracht. Als abscissen zijn de waterstofionen-exponenten van het milieu gekozen, de viscositeit is ordinaat. Uit deze onderzoekingen is gebleken, dat het gelatinesol kata-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

phoretisch niet beweegt bij een $P_H = 4{,}7$, het isoelectrische punt voor gelatine. De electrische lading der deeltjes is daar dus een minimum en met die lading eveneens het electro-viskeus effekt. Vergrooting of verkleining van de P_H d.i. toevoeging van hetzij zuur, hetzij alkali, geeft het deeltje een electrische lading, zooals kataphoretische onderzoekingen leeren. Deze lading is het gevolg van het feit, dat in de grens der deeltjes een zout gevormd wordt met een groep, hetzij $-NH_2HCl$, hetzij -COONa, die het deeltje een georiënteerde grenslaag en daarmede een electrische lading geeft; hiermede gaat natuurlijk gepaard een optreden van het electro-viskeuze effekt. Het is dus volkomen begrijpelijk, dat het isoelectrische punt $P_H = 4{,}7$ een *minimum punt* in de viscositeitskromme is, zooals fig. 61 aangeeft.

Wij hebben bij de bespreking der kapillair-electrische verschijnsels (zie blz. 109) gezien, dat zulk een opladend effekt nimmer onbeperkt voortgaat, maar steeds een maximumwaarde bereikt, om vervolgens te dalen. Hetzelfde zien wij in fig. 61, waar de twee takken, die van het isoelectrische punt uit stijgen, beide een maximumwaarde bereiken om vervolgens te dalen.

Geheel overeenkomstige lijnen vindt Loeb voor de z.g. alcoholgetallen, dat is het aantal cc. alcohol, dat toegevoegd moet worden om de gelatine te doen uitvlokken. Wij hebben boven gezien, dat de werking van alcohol bestaat in een dehydratatie, d.i. in het wegnemen van den watermantel, die een stabiliteitsfactor van het deeltje is. Wij hebben toen ook gezien, dat de stabilisatie door hydratatie en die door electrische lading elkander ondersteunden. Het is dus volkomen begrijpelijk, dat men sterker moet dehydrateeren, naarmate de electrische lading grooter is. Het isoelectrische punt, waar de electrische lading 0 en de hydratatie de eenig overgebleven stabibliteitsfactor is, blijkt natuurlijk weer een minimum in de curve der alcoholgetallen te zijn. (zie fig. 62).

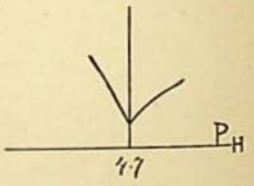


Fig. 62.

Dat fig. 62 eveneens schematisch het verband weergeeft tusschen de waterstofionenconcentratie eenerzijds en het electrisch geleidingsvermogen anderzijds, vindt ook weer zijn verklaring in het feit, dat de mogelijkheid tot transport van den electrischen

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

stroom rechtstreeks afhankelijk is van de lading der deeltjes.

Wij zien dus, dat onze gedachtengang uit de vorige paragraaf in staat is de besproken verschijnsels bij het gelatinesol te verklaren. Wij hebben intusschen stilzwijgend aangenomen, dat er geen functioneel verband bestaat tusschen electrische lading en hydratatie. Inderdaad schijnt bij een neutraal emulsoid zooals agar een dergelijk verband niet te bestaan of een ondergeschikte rol te spelen. Bij de eiwitten is de mogelijkheid van zulk een samenhang evenwel niet te veronachtzamen en zal men er rekening mee moeten houden, dat, wanneer de electrische lading verandert in afhankelijkheid van de waterstofionen-concentratie van het milieu, gelijktijdig de hydratatie daarmede min of meer verandert. De twee stabiliteitsfactoren, hydratatie en lading, zijn dus niet altijd geheel van elkander onafhankelijk, wat niet wegneemt, dat men ze in hun karakter van stabiliteitsfactoren gescheiden beschouwen kan.

Men kan den boven ontwikkelden gedachtengang even goed op andere eiwitsolen, zooals kippeneiwit, runderalbumine en caseine, toepassen; deze eitwitsolen zijn vooral in het laboratorium van Wo. Pauli onderzocht.

Niet alle eiwitten vormen echter solen, wanneer men ze met zuiver water samenbrengt. Caseine b.v. lost op in zure en in alkalische oplossingen, doch niet in water. Klaarblijkelijk is dus het caseinedeeltje niet zoodanig gehydrateerd, dat het bij zwakke electrische lading alreeds een stabiel sol kan geven; bij dergelijke eiwitten is de electrische lading onontbeerlijk en er moet dus door een gepaste P_H van het milieu een voldoende ionisatie der grenslaagmoleculen bewerkstelligd worden. Bij gelatine of kippeneiwit is de hydratatie voldoende, zoodat het sol desnoods uit kracht van deze stabiliteitsfactor alleen kan blijven bestaan.

§ 4. Uitzouten.

Wij hebben vroeger reeds opgemerkt (zie blz. 124), dat voor het neerslaan van een emulsoid sol in het algemeen veel grootere electrolyt-concentraties noodig zijn dan voor een suspensoid sol. Wij hebben voorts gezien (zie blz. 126 e.v.), dat voor het wegnemen der electrische lading van kolloiden slechts enkele millimolen electrolyt noodig zijn. De meer toegevoegde electrolyt zal dus

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

bij de emulsoiden een andere rol moeten spelen en het ligt voor de hand, dat deze rol er een van dehydratatie zal moeten zijn.

Wanneer men de volgorde vergelijkt, waarin b.v. de natriumzouten van de volgende zuren uitzoutend werken, dan krijgt men de volgende reeks:

$$SO_4 > \text{citraat} > \text{tartraat} > \text{acetaat} > Cl > Br > NO_3$$

Wanneer men denzelfden invloed onderzoekt voor b.v. de sulfaten van verschillende metalen krijgt men de volgende reeks van kationen:

$$Li > Na > K > Rb > Cs > Mg$$

Deze *lyotrope* reeksen zijn wij al meer tegen gekomen (zie blz. 38, 63 en 102) en wij zullen ze ook in de volgende paragraaf weer ontmoeten. De lyotrope werking der zouten is steeds in verband gebracht met de mate, waarin de ionen in staat zijn water te binden: naar mate het waterbindend vermogen van het toegevoegde ion sterker is, zal het aan de oorspronkelijk aanwezige stof meer water onttrekken. Het is dus begrijpelijk, dat de lyotrope volgorde der ionen er een is van dehydratatie.

Het mechanisme van de uitvlokking komt dus op het volgende neer: wanneer men een eitwit neerslaat met ammoniumsulfaat, nemen de eerste toegevoegde milliaequivalenten de electrische lading weg en de verder toegevoegde hoeveelheid werkt dehydrateerend, zoodat dus het zout achtereenvolgens de beide stabiliteitsfactoren van het eiwitsol wegneemt.

§ 5. Het gel.

Behalve met de vloeibare kolloide systemen, houdt de kolloidchemie zich bezig met de vaste producten, die uit de solen ontstaan. Men heeft deze den gemeenschappelijken naam van *gel* gegeven, de eerste lettergreep van het woord *gelatineeren*. De eigenaardige omzetting die n.l. een gelatine-oplossing bij afkoeling ondergaat en waardoor disperse stof en dispersiemilieu te zamen een aaneengesloten vaste massa vormen, is karakteristiek voor de gelvorming.

Wanneer men een gelatine-oplossing laat afkoelen, neemt

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

haar viscositeit voortdurend toe, totdat ten slotte het bekende gel zich gevormd heeft. Men is geneigd dezen overgang als geheel continu te beschouwen; onderzoekingen uit het laboratorium van ZSIGMONDY, vooral van BACHMANN, hebben ons echter het gelatineeringsproces beter doen kennen.

Beschouwt men een afkoelend gelatinesol in het ultramicroscoop, dan neemt men om te beginnen een zeer zwakken lichtkegel waar. Na eenigen tijd ziet men den lichtkegel meer en meer duidelijk worden; dan beginnen submicronen in BROWNsche beweging langzamerhand zich af te teekenen; weer later ziet men de beweging van deze deeltjes afnemen, doordat zij zich meer en meer met elkander vereenigen. De BROWNsche beweging ontaardt dan in een schommeling om een evenwichtsstand en ten slotte is het geheele veld overdekt met het stilliggende beeld, dat in fig. 63 is weergegeven.

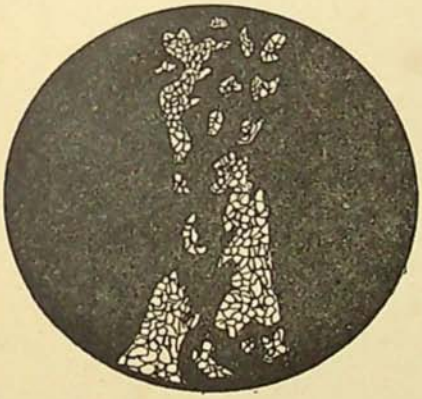


Fig. 63.

Gelatineering is dus het zich aaneenleggen van gehydrateerde a- en submicronen tot een groot sponzig netwerk, waarin water is ingesloten in ruimten en kanalen van ultramicroscopische afmetingen.

Het gelatineeringsproces schijnt dus eenigermate verwant te zijn aan het uitvlokkingsproces in dezen zin, dat er zich deeltjes bij vereenigen, maar klaarblijkelijk is het gebonden aan een groote hydratatie der samentredende deeltjes, waardoor het mogelijk wordt, dat groote hoeveelheden vloeistof aan de deeltjes gebonden blijven en zoodoende een kleine hoeveelheid stof aanleiding geeft tot een omvangrijk netwerk, waarin nog veel water intermicellair opgenomen blijft. De wijze en de voorwaarden, waarop het gelatineeringsproces geschiedt, zijn nog onvoldoende opgehelderd. Scherpzinnige onderzoekingen uit het laboratorium van ZSIGMONDY hebben ons geleerd, dat inderdaad

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

de kleine openingen tusschen de deeltjes ultramicroscopische afmetingen hebben. Voor het kiezelzuurgel b.v. liggen deze in de buurt van 6 $\mu\mu$ doorsnede.

Sommige gelen hebben de eigenschap om, wanneer zij in water of een andere vloeistof gebracht worden, water op te nemen. Dit is het z.g. *zwellings*proces. De ongevulcaniseerde rubber toont b.v. in benzol en andere organische vloeistoffen een sterk zwellingsvermogen. Een gelatinegel, in water gebracht, zwelt op en neemt dus nog meer water op, dan het aanvankelijk reeds had. Het is onzeker, of deze zwelling alleen berust op een verwijding der intermicellaire ruimten, of wel dat ook de deeltjes, die de wanden dezer ruimten vormen, nog meer hydratatiewater opnemen; vermoedelijk is echter beide het geval. Het zwellingsverschijnsel wordt in hooge mate bevorderd, wanneer men b.v. lijmplaatjes niet in water hangt, maar in oplossingen van verschillende electrolyten. H^+ zoowel als OH^- ionen bevorderen de zwelling in hooge mate, terwijl de andere ionen het proces in de volgorde van de lyotrope reeks beïnvloeden:

$$\underset{\text{verzwakken}}{SO_4} > Cl > Br > NO_3 > J > \underset{\text{versterken}}{CNS}$$

de zwelling

Ook hier is een verband begrijpelijk tusschen de wijze, waarop de ionen voor zichzelf het water in beslag nemen en waarin zij het ter beschikking van het zwellende materiaal laten.

Een verschijnsel, dat in zekeren zin het tegendeel van zwellen is, noemt men *syneresis*. Wanneer men b.v. een agarsol laat gelatineeren, krijgt men een betrekkelijk massief gelblok. Na eenigen tijd vindt men echter, dat het gel geheel door water omgeven is, hetwelk dus klaarblijkelijk niet langer door het gel gebonden wordt. Dit uitzweeten van vooraf gebonden water noemt men syneresis. Het moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan het feit, dat de vereeniging van gehydrateerde deeltjes in het gel verder gaat en het gel daardoor samentrekt, onder vermindering zijner intermicellaire ruimte, waarbij het in de kanalen ingesloten water vrij komt.

§ 6. Beschermende werking.

Een eigenaardige eigenschap van sommige emulsoiden blijft nog ter bespreking over; het is de beschermende werking tegen

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

uitvlokking door electrolyten, die zij in staat zijn aan suspensoide solen mede te deelen. Wanneer men aan een alkalisch goudsol een zekere hoeveelheid electrolyt toevoegt, vlokt dat sol uit, blijkens het feit, dat het aanvankelijk roode goudsol zijn kleur in blauw verandert. Heeft men echter van te voren aan dit sol een uiterst kleine hoeveelheid gelatine toegevoegd, dan blijkt de toevoeging van een gelijke hoeveelheid electrolyt het uitvlokkingsproces niet meer te kunnen bewerkstelligen. Deze beschermende werking is een specifieke eigenschap voor verschillende eiwitten en wordt wel gebruikt te hunner herkenning. Onder *goudgetal* verstaat men het aantal milligrammen van het emulsoid, dat juist voldoende is om den kleuromslag tegen te houden in 10 cc. goudsol, wanneer daaraan toegevoegd wordt 1 cc. van een 10 % keukenzoutoplossing.

Zoo is b.v. voor gelatine het goudgetal 0,005, voor caseine 0,01, voor Arabische gom 0.15, voor dextrine echter ca 10. Men ziet hieruit de krachtige beschermende werking van gelatine eenerzijds, de zwakke van dextrine anderzijds.

Wij moeten ons deze beschermende werking klaarblijkelijk aldus voorstellen: het gouddeeltje adsorbeert gelatinedeeltjes aan zijn oppervlak, dientengevolge wordt het gouddeeltje omgeven door gelatinedeeltjes, die alle hun boven besproken watermantel dragen, zoodat het gouddeeltje niet meer alleen door zijn electrische lading, maar tevens door den hydratatiemantel der gelatinedeeltjes er tegen beschermd wordt om bij botsing met andere deeltjes zich daarmede te vereenigen. Het beschermende kolloid deelt dus zijn extra-stabiliteitsfactor aan het beschermende deeltje mede.

Gelatine en eiwitten oefenen deze beschermende werking echter alleen op *alkalische* goudsolen uit; zure goudsolen worden niet beschermd, integendeel de gelatine werkt nu juist in hooge mate uitvlokkend. De concentraties waarin verschillende eiwitten de uitvolkking van het goudsol bewerkstelligen, de z.g. U-getallen, (Umslagszahlen), zijn evenzeer karakteristiek als de getallen voor de beschermende werking. Daar het goudsol in zuur milieu waarschijnlijk dicht bij zijn kritische potentiaal is en de gelatine in dit milieu tegengesteld geladen is aan het Au-sol, hebben wij hier met wederzijdsche uitvlokking (zie blz. 133) te doen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 7. Samenvatting.

Wij hebben in de voorafgaande paragrafen gezien, dat het emulsoide sol daarin verschilt van het suspensoide, dat het behalve de bescherming door een electrische lading er ook nog een heeft ten gevolge van den hydratatiemantel. De eerste wordt door electrolyten weggenomen op een wijze, geheel overeenkomstig aan die bij suspensoiden, de tweede wordt weggenomen door wateronttrekkende middelen, hetzij niet-electrolyten zooals alcohol, hetzij electrolyten, die dan in de volgorde der lyotrope reeks werken.

In het onderstaande schema hebben wij de stabiliteit van een emulsoid sol en de wijze, waarop deze weggenomen kan worden, tot uitdrukking gebracht.

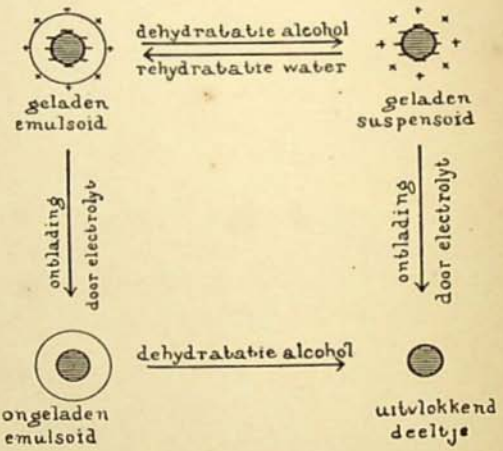


Fig. 64.

Karakteristiek voor de emulsoiden bleek ons te zijn de gemakkelijke wijze, waarop zij konden worden omgeladen. Wij hebben dit teruggebracht tot het aminozuurkarakter der grensvlakmoleculen, die tot tweeërlei soort electrische dubbellaag aanleiding kunnen geven; het besproken sol van caseine b.v. komt het vroeger besproken sol van SnO_2 zeer nabij. Het zal den lezer niet moeilijk vallen, het schema van fig. 64 uit te breiden voor het geval, dat omlading mogelijk is.

Pauli heeft de eiwitsolen van uit een ander gezichtspunt beschouwd: evenals Loeb ziet hij in de solen ware oplossingen, d.i. moleculair- en iondisperse systemen.

Pauli onderscheidt scherp de eigenschappen der eiwit*ionen* en die der ongesplitste moleculen. Hij stelt zich op het standpunt, dat de verschillen in viscositeit daaraan zijn toe te schrijven, dat ionen zeer sterk gehydrateerd zijn (vergelijk blz. 63), ongesplitste

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

moleculen slechts zeer zwak. Ook van dat gezichtspunt uit is het minimum in de viscositeitslijn (vergelijk fig. 61) begrijpelijk.

Tegenover elke opvatting, die er van uit gaat, dat het sol een ware oplossing zou zijn, hebben wij hierboven bezwaren ontwikkeld (zie bovendien blz. 161). Het voordeel onzer beschouwing bestaat bovendien daarin, dat wij de suspensoide en de emulsoide ionen van uit één gezichtspunt kunnen beschouwen.

§ 8. Literatuur.

In de verschillende leerboeken der kolloidchemie vindt men een behandelingswijze der emulsoiden, die belangrijk van de bovenstaande afwijkt. Deze is nog slechts ontwikkeld in de volgende verhandelingen:

H. R. KRUYT en H. G. DE JONG, Zeitschrift für physikalische Chemie **100**, 250 (1922).

H. R. KRUYT, Kolloid Zeitschrift **31**, 338 (1922).

H. G. BUNGENBERG DE JONG, Rec. Trav. Chim. des Pays Bas **43**, 198 (1924).

Utrechtsche dissertaties van H. G. DE JONG, H. LIER en H. J. C. TENDELOO.

Interessante beschouwingen, waarmede Schrijver dezes zich echter niet in allen deele vereenigen kan, vindt men in:

WO. PAULI, Kolloidchemie der Eiweisskörper.

J. LOEB, Proteins and the theory of colloidal behavior [1]).

T. BRAILSFORD ROBERTSON, The physical chemistry of the Proteins.

---

[1]) De laatste door LOEB bijgewerkte uitgave is de Duitsche vertaling: Die Eiweisskörper, und die Theorie der kolloidalen Erscheinungen.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

HOOFDSTUK VIII.

Aanvullingen.

In dit hoofdstuk zullen wij eenige onderwerpen bespreken, die zich aansluiten bij het vroeger behandelde, maar daar niet behandeld konden worden, omdat voor hun goed begrip de kennis noodig was van feiten, die eerst in volgende hoofdstukken aan de orde kwamen.

§ 1. Membraanevenwichten volgens Donnan.

Wanneer men den osmotischen druk van een kolloide oplossing wil bepalen, stuit men op de moeilijkheid, dat deze nooit geheel vrij is van peptiseerende electrolyten (zie blz. 136). Men heeft gemeend aan deze moeilijkheid te ontkomen door als osmotisch membraan te kiezen een stof zooals perkamentpapier of collodion, die wel de electrolyten doch niet de kolloiden doorlaat, in de meening aldus alleen den osmotischen druk der aanwezige kolloiden te meten.

Wij zullen in het volgende zien, dat deze opvatting geheel onjuist is en kiezen daartoe een goed onderzocht voorbeeld, n.l. de meting van den osmotischen druk van congorood.

Het congorood is het natriumzout van een aromatisch sulfozuur; het anion is echter niet in staat door perkamentpapier te diffundeeren (vgl. blz. 161). Wij hebben hier dus het geval, dat het membraan permeabel is voor het kation, maar niet voor het anion.

Hoe het staat met den osmotischen druk van een mengsel van congorood en NaCl is door een theorie van Donnan tot klaarheid gebracht. Men denke zich het genoemde mengsel in een osmometer en daar buiten een keukenzoutoplossing. Op het

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

eerste gezicht zou men meenen, dat het keukenzout, hetwelk zich vrij door het perkament-membraan bewegen kan, zoodanig zal diffundeeren, dat er binnen en buiten een gelijke concentratie van dit zout aanwezig moet zijn, wanneer het evenwicht is bereikt.

Dat deze meening onjuist is, blijkt uit de volgende overweging:

Laat ons allereerst de concentraties binnen in den osmometer aangeven door de letter *i*, die buiten door de letter *u*. Natuurlijk kunnen losse ionen het membraan niet passeeren; een Na^+ ion kan dat dus alleen in gezelschap van een Cl^-ion. Ware het immers anders, er zouden sterke electrische krachten optreden, die zich tegen zulk een toestand zouden verzetten. Wij vragen ons nu af, waardoor de kans bepaald wordt, dat tegelijkertijd een Na^+ ion en een Cl^-ion van binnen uit den osmometer de vlakte-eenheid van het membraan treffen. Wanneer wij ons het besprokene in hoofdstuk II herinneren, dan is het duidelijk, dat die kans afhankelijk is van het product $[Na^+]_i\,[Cl^-]_i$. Evenzoo is de kans, dat een Na^+ ion en een Cl^- ion van den buitenkant af een cM^2. van het membraan naderen evenredig met $[Na^+]_u[Cl^-]_u$. Eindelijk weten wij (zie Hfst. I), dat er slechts dan evenwicht is, wanneer per tijdseenheid in beide richtingen dezelfde verplaatsing geschiedt; derhalve zal er evenwicht zijn wanneer:

$$[Na^+]_i.\,[Cl^-]_i = [Na^+]_u.\,[Cl^-]_u \qquad (1)$$

Wij komen dus tot de conclusie, dat het product der Na^+ en der Cl^- ionen binnen en buiten gelijk moet zijn. Nu stammen echter de Na^- ionen binnen niet slechts van het keukenzout, maar ook van het congorood, wat natuurlijk aanleiding geeft tot een complicatie in het evenwicht tusschen de keukenzout-concentratie binnen en buiten.

Laten wij den toestand aan het begin van de proef aangeven op een wijze, die door het onderstaande schema zal worden verduidelijkt. Daarin stelt wat links van de streep staat de vloeistof binnen, rechts die buiten den osmometer voor. Wij onderstellen, dat de oplossingen zoo verdund zijn, dat er totale electrolytische dissociatie plaats heeft, dat het volume binnen en buiten gelijk is en dat de concentratie in het begin voor het

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Congorood (dat wij NaR noemen) c, voor het keukenzout binnen c en voor het keukenzout buiten c bedraagt.

Na^+ R^- c c Na^+ Cl^- c c	Na^+ Cl^- c c	→	Na^+ R^- c c Na^+ Cl^- c−x c−x	Na^+ Cl^- c+x c+x

Op grond van het zooeven gezegde is het duidelijk, dat er bij den begintoestand te veel natriumionen binnen in den osmometer zijn. Er zal dus keukenzout moeten uittreden en wij onderstellen, dat zulks geschiedt voor een concentratie x, zoodat dus de eindtoestand gekenmerkt wordt door het schema, dat achter het pijltje hierboven is weergegeven.

Deze eindtoestand moet in overeenstemming zijn met de bovenstaande vergelijking (1). Derhalve

$$(2c - x)\ (c - x) = (c + x)^2$$
$$2c^2 - 3cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2$$
$$x = c$$

Derhalve zal er evenwicht zijn, wanneer de keukenzoutconcentratie binnen bedraagt $\frac{1}{3}$ c en buiten $\frac{2}{3}$ c.

Wij tellen bovendien hoeveel osmotisch actieve deeltjes er binnen en buiten zijn en vinden dan binnen $3\frac{1}{3}$ cN, buiten $2\frac{2}{3}$ cN als N de constante van AVOGRADO (vgl. blz. 5) is.

Wanneer wij dezen geheelen gedachtengang niet kenden, maar ons stelden op het standpunt, dat het keukenzout geen rol speelt, omdat het perkamentpapier daarvoor doorgankelijk is, dan zouden wij voor den osmotischen druk berekend hebben volgens blz. 14:

$$\pi = 2c\ RT$$

Maar nu wij weten, dat bij het eindevenwicht zich binnen $3\frac{1}{3}$ cN en buiten $2\frac{2}{3}$ cN deeltjes per volume-eenheid bevinden, komen wij tot de conclusie, dat de osmotische druk π gedraagt: $1\frac{1}{3}$ cRT.

Derhalve vinden wij door de overwegingen der theorie van DONNAN, dat de osmotische druk 40 % lager is, dan met een klakkeloos toepassen der wet VAN 'T HOFF overeenkomt.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Wanneer wij de bovenstaande theorie thans toepassen op eenzelfde osmometer-systeem, maar bij andere concentraties van congorood en keukenzout, dan vinden wij de uitkomsten van onderstaande tabel.

Oorspronkelijke concentratie			Eindtoestand	
NaR_i	$NaCl_u$	verhouding	% $NaCl_i$	verhouding $NaCl_u : NaCl_i$
0,01	1	0,01	49,7	1,01
0,1	1	0,1	47,6	1,1
1	2	0,5	40	1,5
1	1	1	33	2
1	0,1	10	8,3	11
1	0,01	100	1	99

Uit deze tabel ziet men dus, hoe b.v. in het geval der onderste regel het keukenzout zich bijna volkomen in de buitenvloeistof bevindt. Men zou dus geneigd zijn te zeggen, dat het membraan impermeabel is voor keukenzout!

Berekenen wij de verhouding tusschen osmotischen druk overeenkomstig den gewonen regel van VAN 'T HOFF en deze theorie van DONNAN, dan vinden wij voor die verhouding de waarden, die in onderstaande tabel gegeven worden bij verschillende verhoudingen van de concentratie der besproken stoffen. Hierin is c_1 de concentratie van het congorood, c_2 de totaalconcentratie keukenzout, π_D en π_H de osmotische drukking, resp. volgens DONNAN en volgens VAN 'T HOFF berekend.

$\frac{c_2}{c_1}$	$\frac{\pi_D}{\pi_H}$
10	0,92
1	0,67
0,5	0,60
0,1	0,52

Men zou kunnen meenen, dat deze complicaties alleen op-

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

treden, wanneer het diffusibele zout een ion *gemeen* heeft met de stof van het type congorood. Dit is echter geenszins het geval want, wanneer de osmometer in zijn begin- en eindtoestand beantwoordde aan het onderstaande schema

$$\begin{array}{cc|cc} Na^+ & R^- & K^+ & Cl^- \\ c_1 & c_1 & c_2 & c_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{cc|cc} Na^+ & R^- & K^+ & \\ c_1 - z & c_1 & c_2 - x & Cl^- \\ K^+ & Cl^- & Na^+ & \\ x & x-z & z & c_2 - x + z \end{array}$$

dan kunnen wij gemakkelijk inzien hoe het eindevenwicht er uit zal zien. Immers wij kunnen vergelijking (1) op blz. 157 in dezen vorm schrijven:

$$\frac{[Na^+]_i}{[Na^+]_u} = \frac{[Cl^-]_u}{[Cl^-]_i}$$

Daar nu voor het passeeren van K^+ ionen en Cl^- ionen precies dezelfde redeneering geldt als wij boven voor de Na^+ en de Cl^- ionen gaven, zal thans aan de volgende betrekking voldaan moeten worden:

$$\frac{[Na^+]_i}{[Na^+]_u} = \frac{[Cl^-]_u}{[Cl^-]_i} = \frac{[K^+]_i}{[K^+]_u}$$

Berekening leert voorts, dat elk dezer drie verhoudingen gelijk is aan $\frac{c_1 + c_2}{c_2}$ waarvoor men de volgende waarden vindt:

$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1 + c_2}{c_2}$
1	2
10	11
100	101

De bovenstaande uitkomsten kunnen aanleiding geven tot velerlei beschouwingen.

Allereerst merken wij op, dat de conclusies, waartoe DONNAN komt, volstrekt niet gebonden zijn aan het voorbeeld, dat wij boven besproken hebben, maar dat altijd, wanneer wij te doen hebben met ionen, die wel en die niet gebonden zijn aan stoffen, welke het membraan niet passeeren kunnen, zich de kwestie

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

voordoet, die hier voor het speciale geval van de electrolyt congorood is afgeleid. Dus ook, wanneer wij te doen hebben met een electrolyt (vergelijkbaar met het NaCl boven), die in *adsorptie-evenwicht* is met een k o l l o i d d e e l t j e, moeten zich deze verschijnsels van ongelijkmatige verdeeling der electrolyten aan weerszijden van het membraan voordoen [1]).

Een tweede gevolgtrekking sluit zich hier onmiddellijk bij aan. Bij alle pogingen tot het meten van den osmotischen druk van kolloiden is men dus gestoord door deze evenwichten en kan men onmogelijk de „moleculairgrootte", laten wij liever zeggen de deeltjesgrootte (zie blz. 25 en 123) bepalen door middel van de eenvoudige vergelijking van VAN 'T HOFF. Alle gegevens over de „moleculairgrootte" van eiwitten zijn dus bedenkelijk en niet in staat ons eenig inzicht te geven omtrent de werkelijke afmetingen der deeltjes.

Een derde gevolgtrekking uit de theorie is deze, dat er een electrische potentiaal moet optreden, wanneer wij één electrode binnen en één buiten den osmometer aanbrengen. Immers er is een verschillende concentratie van b.v. de chloorionen binnen en buiten den osmometer; met twee calomel-electroden roept men een concentratiecel te voorschijn (vergelijk blz. 76); de bovenstaande beschouwing levert de concentraties en de formule (2) op blz. 76 het potentiaalverschil. Eenzelfde E. M. K. moet dus (met tegengesteld teeken) heerschen aan weerszijden van het membraan.

§ 2. Dialyse en membraanwerking.

Wij hebben in het voorafgaande gezien, dat stoffen in ware oplossing een dialysemembraan (perkamentpapier, collodion, vischblaas) passeeren kunnen, dat kolloiden echter tegengehouden worden.

Een onderzoek van BILTZ heeft geleerd, dat de organische kleurstoffen, die men bereiden kan in allerlei molecuulgrootten, een collodionmembraan al of niet passeeren, afhankelijk van het

[1]) LOEB heeft dit feit klaarblijkelijk over het hoofd gezien, wanneer hij uit het optreden van DONNAN-evenwichten omgekeerd meent te mogen besluiten met een stof van het type congorood te doen te hebben. Voor de toepasselijkheid van het DONNAN-evenwicht is het volkomen onverschillig, *hoe* de diffundeerende electrolyt samenhangt met het niet-diffundeerende bestanddeel.

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

electrode, bestaande uit het kolfje A. Bij de meting der stroomingspotentialen bleek de potentiaal aan den glaswand geheel beheerscht te worden door de valentie van de kationen der electrolyten, die in het water opgelost waren; bij het beschreven toestel van HABER bleken metaalkationen zonder eenigen invloed. De invloed van waterstofionen toonde echter aan, dat de glaselectrode zich vrijwel als een waterstofelectrode gedroeg: de potentiaal was alleen afhankelijk van de concentratie der H^+ionen.

Er is dus klaarblijkelijk tweeërlei potentiaalsprong aan een grensvlak vast-vloeibaar. FREUNDLICH en RONA hebben het eerst op dit hoogst belangrijke onderscheid gewezen en het aldus trachten te verklaren.

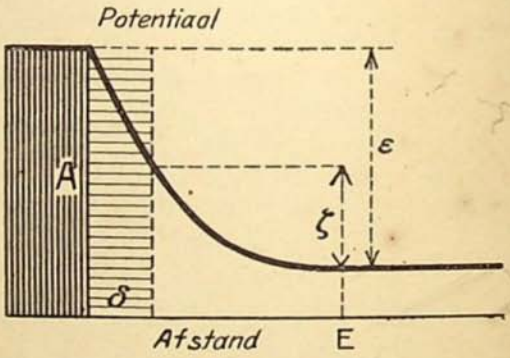


Fig. 66.

Fig. 66 is een grafische voorstelling, waarin de verandering der electrische potentiaal in afhankelijkheid van den afstand van den vasten wand af schematisch tot uitdrukking wordt gebracht. Wij kunnen ons dus voorstellen, dat links in de fig. de vaste wand A gelegen is en dat de getrokken lijn de verandering van de potentiaal aangeeft in de verschillende punten, die, naar rechts gerekend, steeds verder van den wand afgelegen zijn. Meet men de potentiaal van den wand zelf (of van een punt links daarvan) ten opzichte van de elektrode E, dan vindt men de spanning ε. Bij kapillair-electrische verschijnsels meet men echter de potentiaal van de langsstroomende vloeistof ten opzichte van het materiaal, waar zij langs stroomt. Bij zulk een stroo-

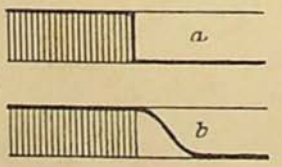


Fig. 67*a* en *b*.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

ming blijft er echter altijd een dun laagje vloeistof aan den wand vastzitten, dat aan de vloeistofstrooming geen deel neemt (vergelijk onze beschouwing op blz. 41). Nemen wij aan, dat de dikte van dat laagje in fig. 66 door δ wordt voorgesteld; het potentiaalverschil, gemeten door de stroomingspotentiaal, zal dus dan bedragen ζ.

Deze beschouwing gaat uit van de onderstelling, dat het potentiaalverval aan een grensvlak *niet* plotseling is, maar geleidelijk. Indien toch fig. 67*a* den toestand weergaf, waarbij het geharceerde gedeelte den vasten wand voorstelt en de dik getrokken lijn het potentiaalverloop, dan zou het onverschillig zijn, hoe men den potentiaalsprong mat.

In de bovenstaande beschouwing van FREUNDLICH en RONA is aangenomen, dat fig. 67*b* (overeenkomend met fig. 66) den toestand weergeeft en nu is het niet onverschillig tusschen welke punten men het potentiaalverschil meet.

Wij hebben in hoofdstuk VI geleerd, welk een bijzonder nauw verband er bestaat tusschen de potentiaalverschillen van electrokapillairen aard en de stabiliteit der kolloiden. Het blijkt nu dus, dat voor kolloidchemische beschouwingen de potentiaalsprong ζ degeen is, die deze verschijnsels beheerscht en dat de potentiaalsprong ε daarvoor van geen belang is.

LOEB heeft aanvankelijk gemeend de stabiliteit der kolloiden te kunnen verklaren op grond van metingen van ε, maar zijn eigen latere onderzoekingen hebben bewezen, dat het niet deze potentiaalsprong ε is, dien men eenvoudig door middel van twee electroden kan meten, maar dat het om den kapillair-electrischen potentiaalsprong ζ gaat, dien hij langs kataphoretischen weg gemeten heeft.

Men krijgt den indruk, dat ook voor *biologische* vraagstukken minder de potentiaalverschillen van het type ε van belang zijn, maar dat het juist de potentiaalsprong ζ is d.w.z. die tusschen den wand en de daarlangs spoelende vloeistof, die de verschijnsels beheerscht.

§ 4. Heterogene katalyse.

Wij hebben op blz. 43 de heterogene katalyse niet verder besproken. Wanneer men een katalysator in een reageerend

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

systeem brengt, maar zoo, dat hij met de reageerende bestanddeelen niet een homogeen systeem vormt, dan moet zich de versnellende invloed van den katalysator wel afspelen op de plaatsen, waar die katalysator met de reageerende stoffen in aanraking is; dat is dus in het grensvlak van katalysator en omspoelende vloeistof (of gas, indien het een gasvormig systeem is).

De heterogene katalyse is dus ongetwijfeld een grensvlak-verschijnsel. Wij hebben in hoofdstuk IV gezien, dat deze grensvlakken de zetels zijn der adsorptieverschijnsels. Het ligt dus voor de hand deze beide verschijnsels met elkander in verband te brengen.

Men zou kunnen meenen, dat de versnelling door een katalysator alreeds daardoor tot stand gebracht wordt, dat de reageerende stoffen in de grenslaag geconcentreerd worden en dus een vergroote snelheid bewerkstelligd wordt door de vergroote actieve massa (zie blz. 30) daar ter plaatse. Onderzoekingen hebben echter uitgemaakt, dat zulk een concentratie vaak tot een vertraging en niet tot een versnelling van de reactie voert. Wanneer men b.v. de verzeeping van een aromatischen ester onderzoekt

$$NaSO_3\,C_6H_4\,COOCH_3 + NaOH = NaSO_3\,C_6H_4\,COONa + CH_3OH$$

dan blijkt de toevoeging van adsorbeerende kool de reactie te *vertragen*; daarentegen is gebleken, dat de volgende reactie:

$$\underset{\text{dibroombarnsteenzuur}}{COOH\,CHBr\,CHBr\,COOH} + 2\,KJ =$$

$$COOH\,CH : CH\,COOH + 2\,KBr + J_2$$

door toevoeging van kool versneld wordt. De theorie van LANGMUIR en HARKINS, die wij op blz. 102 besproken hebben, kan ons eenigermate verklaren, waarin dat verschil gelegen is. De genoemde ester zal aan de koolstof geadsorbeerd worden met haar meest polaire groep SO_3Na naar de zijde van het water gericht. Aangezien de natronloog reageeren moet met den anderen kant van het estermolecuul, bewerkt de adsorptie een negatieve katalyse.

Bij het dibroombarnsteenzuur is de toestand echter juist anders. De keten der koolstofatomen zal zich naar het kooldeeltje toekeeren, de vier polaire groepen richten zich alle naar het water,

PERPUSTAKAAN NASIONAL REPUBLIK INDONESIA

de KJ-moleculen kunnen dus gemakkelijk de atomen bereiken waarmede zij reageeren moeten. Uit het feit, dat de reactie versneld wordt, moet men de gevolgtrekking maken, dat de broomatomen door de adsorptie zelf in een stand gebracht worden, waarbij zij gemakkelijker reageeren, dan wanneer zij zich niet-geadsorbeerd in de homogene oplossing bevinden.

Bij de adsorptie is dus tweeërlei mogelijk: een goede orientatie kan versnelling der reactie met zich mede brengen, een verkeerde orientatie kan deze tegenwerken.

Tevens is begrijpelijk, dat bepaalde aanwezige stoffen de heterogene katalyse ernstig kunnen verstoren. Dit is b.v. het geval met de z.g. *vergiffen*, die b.v. de katalyse, welke het platinasol op de ontleding van H_2O_2 uitoefent, zeer kunnen belemmeren. Immers wij hebben op blz. 100 het verschijnsel der adsorptie-verdringing leeren kennen; wanneer deze vergiffen een verdringende werking uitoefenen op de reageerende stoffen, storen zij de katalyse.

Aan den anderen kant kent men ook omstandigheden, waardoor een toegevoegde stof de adsorptie van een andere bevordert. Dit verklaart de werking van z.g. *promotoren*, stoffen die de katalyse bevorderen.

De *enzymen* leveren alle kolloide oplossingen. De reactievergelijkingen, die wij in hoofdstuk II hebben afgeleid, gelden dus niet voor de enzymreacties. De enzymreacties zijn bovendien buitengewoon specifiek, d.w.z. een bepaald enzym kan slechts een bepaalde reactie katalyseeren. Dit gaat, zooals bekend is, zelfs zoo ver, dat een enzym soms de reactie van een bepaalde stof bevordert, maar niet die van de optische antipode van die stof. EMIL FISCHER heeft naar aanleiding daarvan gezegd, dat klaarblijkelijk enzym en reageerende stof op elkander moeten passen als een sleutel op een slot.

In het licht der theorie van LANGMUIR en HARKINS kunnen wij dat eenigermate begrijpen. Er bestaat volgens deze theorie een verband tusschen de materie van het adsorbens en die der geadsorbeerde stof. Het is dus begrijpelijk, dat de juist gerichte adsorptie veroorzaakt kan worden door de speciale betrekking, die er bestaat tusschen de constitutie van de moleculen in de grenslaag van het enzymdeeltje en die van de stoffen, waarmede het moet reageeren.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

§ 5. Literatuur.

De theorie van DONNAN vindt men in diens verhandelingen:
F. G. DONNAN, Zeitschrift für Elektrochemie **17**, 572 (1911);
Journal chemical Society (London) **99**, 1554 (1910).
Chemical Reviews **1**, 73 (1924).

In verband met de op LOEB geoefende kritiek zie men het werk van een leerling van DONNAN:
H. RINDE, Philosophical Magazine **1**, 32 (1926).

Voor het vraagstuk van tweeërlei potentiaalsprong zij verwezen naar FREUNDLICH'S Kapillarchemie.

Het in § 4 ontwikkelde standpunt is ontleend aan:
H. R. KRUYT en C. F. VAN DUIN, Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, **40**, 249 (1921) en Proceedings Royal Academy Amsterdam **25**, 324 (1923).

Over katalyse en enzymwerking zijn verschillende interessante monographieën verschenen, wij noemen:
E. K. RIDEAL en H. TAYLOR, Catalysis in theory and practice.
W. D. BANCROFT, Reports of the Commitee on Contact Catalysis; Journal of industrial and engineering Chemistry **14**, (1922) en Journal of physical Chemistry **27**, 801 (1923).
H. G. FALK, The chemistry of Enzyme Actions.
W. M. BAYLISS, The nature of Enzyme Action.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

REGISTER.

Absorptie 90 e.v.
Aciditeit 74
Actieve massa 30
Activeeringswarmte 53
Adsorptie 92 e.v.
— isotherm 95 e.v.
— snelheid 98
— milieu 98 e.v.
— van electrolyten 101 e.v.
— en uitvlokking 130 e.v.
Affiniteitsconstante 67
Alcoholgetal 148
Alcosol 121
Amicronen 120
Ammoniaksynthese 50
ARRHENIUS, regel voor invloed temp. en snelh. 39, 52 e.v.
— ionentheorie 64
Arseentrisulfidesol, bereiding 116
— grenswaarde 129, 131
— meegesleepte electrolyt 132
Autokatalyse 35
AVOGADRO, wet van 4 e.v.
— constante van 8

Benzosol 121
Beschermende werking 152
Bewegelijkheid der ionen 58 e.v.
BOYLE, wet van 1, 2
BROWNsche beweging 5 e.v.
Buffermengsels 72, 88

Calomelelectrode 78, 80
Caseine 148
Chinhydron electrode 81
CLARKcel 77
Concentratiecel 76, 171

Dampspanningsverlaging 19
Dauwpuntsbepaling 21
Deeltjesgrootte 24,25,123, 161,162
Dialyse 115, 161
Diazo-azijnester 67
Differentiaalquotient 26 e.v.
Diffusie 8 e.v.
— van kolloiden 114
Diffusieconstante 10
— en verplaatsing 10
— en mol. gew. 11
Diffusiepotentiaal 76, 80
Dispersiemiddel 121
Dispersiteit 120
DONNAN, membraanevenwicht 156 e.v.
Druk, invloed op evenwicht 47e.v.
Druppelteller 94
Dubbellaag 75, 101 e.v., 131 e.v.
Dwang, principe v. d. kleinsten 49 e.v.

Eiwitsolen 144 e.v.
— als electrolytopl. 154
Electrisch geleidingsverm. 61 e.v.
—— van gelatine 148
Electro-endosmose 106 e.v.
Electrolytische dissociatie 64 e.v.
— — van water 68 e.v.
Electrochemie 57 e.v.
— van eiwitten 148 e.v.

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Electromotorische kracht 74 e.v.
Electro-viskeus effect 142 e.v.
Emulsoiden, 140 e.v.
— onderscheid suspensoiden 123
Enzymen 43, 167
Eutecticum 23
Evenwicht, bewegelijk 47
— heterogeen 46 e.v., 87 e.v.
— homogeen 43 e.v.
— statisch en dynamisch 9
Evenwichtsconstante 44

FARADAY, wet van 57
FICK, wet van 10
Fluorescentie 54
FREUNDLICH, formule van 97

Gasconstante 1, 2, 8, 10
Gecombineerde reacties 35
Gedispergeerde phase 121
Gel 150
Gelatineeren 150
Geleidingsvermogen (spec., aeq., mol.,) 62
Goudgetal 153
Goudsol, bereiding 116
— kataphorese 127
Grensvlakverschijnsels 93 e.v., 101 102 e.v., 163 e.v.
Grenswaarde 129
Grootte der koll. deeltjes, bepaling 120
— vergelijking 122

Haemoglobine 47
Halfdoorlatende wand, zie semipermeabel
HENRY, wet van 90
VAN 'T HOFF, wet van 13 e.v., 64, 158 e.v.
Hydratatie van ionen 63
— van emulsoiden 140 e.v.
Hydrolyse 70
Hydrophiele solen 125
Hydrophobe solen 125
Hydrosol 122
Hypertonisch 15
Hypotonisch 15

i, factor VAN 'T HOFF 64 e.v.
Indicatoren, theorie 85
—methode der PH-bepaling 79 e.v.
Integraalrekening 28
Integratieconstante 28
Intermicellaire vloeistof 121
Ionen 57 e.v.
Ionenproduct 87
Irresolubele solen 124
Irreversibele solen 124
Isoelectrisch punt 127, 146
Isotonische oplossingen 15, 19

Kapillair-electrische verschijnsels 105 e.v., 163 e.v.
Kapillair-electrode 77
Kapillaire verschijnsels, zie Grensvlakverschijnsels
Kataforese 110
Katalyse, heterogeen 43, 165 e.v.
— homogeen 33 e.v., 55 e.v.
Kinetische theorie 2 e.v.
Kolloiden, algemeen 114 e.v.
Kookpuntsverhooging 20 e.v., 64, 123
Koudmakende mengsels 23
Kristalkarakter der kolloide deeltjes 125, 138
Kryohydraat 24

Lading en stabiliteit 127, 144
LANGMUIR en HARKINS' theorie 102, 138, 146, 167
LOEB's theorie 147, 160, 165
Lyophiele solen 125

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Lyophobe solen 125
Lyotrope reeks 38,63,102,150,152

Massawerking, wet der 45
Membraan, zie semipermeabel
Milieu, invloed reactiesnelheid 37
Moleculairgewicht 5, 25
— bepaling 4, 19 e.v., 22 e.v.

N, zie AVOGARDO
Natuurlijke logarithme 28
NERNST, verdeelingswet van 92
Neutralisatiewarmte 68
Nevenreacties 36
Normaalelectrode 77
Normaalelement 77

Omlading 112
Onregelmatige reeksen 133
Oplosbaarheidslijn 23, 24
Oplossingsdrang 76 e.v.
Oplosbaarheidsproduct 86
Oppervlaktespanning 93 e.v., 102
Orientatie grenslaag 102 e.v.
Opvolgende reactie 36
Osmose, kolloiden 123
— membraanevenwicht 156 e.v.
— ware oplossing 11 e.v., 64
OSTWALD, verdunningswet van 65

P_H 68 e.v.
Paraffine sol 138
PAULI's theorie 154
Peptisatie 136 e.v.
Phosphorescentie 54
Polaire groepen 103
Potentiaal, zie spanning
Potentieele aciditeit, zie aciditeit
Promotoren 167

R, zie gasconstante
Reactiesnelheid, heterogene 40e.v
— homogene 29 e.v.
— en straling 52 e.v.
Reactiewarmte 51, 54
Reëele aciditeit, zie aciditeit
Resolubele solen 124
Reversibele solen 124

Semipermeabele wand 12, 16, 161
Snelheid en verplaatsing 3, 7 e.v.
— der moleculen 3
Sol 119
Spanning, electrische cel 75 e.v.
— meting 80
— tweeërlei 163 e.v.
Stabiliteit der emulsoiden 143 e.v.
— der suspensoiden 126 e.v.
Stalagmometer 94
STOKES, wet van 6, 8, 63
Stroomingspotentialen 109
Suikerinversie 32, 38, 67
Suspensoiden 123 e.v.
Syneresis 152

Tegengestelde reacties, 37, 43 e.v.
Temperatuur, invloed reactiesnelheid 38, 52 e.v.
—— evenwicht 50 e.v.
Tinoxydesol 134
Transportgetal 61
TYNDALLeffect 116

U-getal 153
Uitvlokken van solen 124
Uitzouten 149
Ultrafiltratie 162
Ultramicronen 120
Ultramicroscoop 116

Valsche evenwichten 40
Verdeelingswet 91
Verdringing bij adsorptie 100
Verdunningswet 65

PERPUSTAKAAN NASIONAL RI
PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

Vergiften 100, 167
Verplaatsing en snelheid 3, 7 e.v.
Viscositeit van solen 140 e.v.
Vriespuntsverlaging 21 e.v., 64, 123

Water, inwendig evenwicht 102
— electrolytische dissociatie 68
Waterstofelectrode 79 e.v.
Waterstofionen 67 e.v.
— concentratie, meting 67, 79 e.v., 82 e.v.
— exponent 68 e.v.
Wederzijdsche uitvlokking 133, 153
Westoncel 77

IJzeroxydesol, bereiding 137
— lading 133

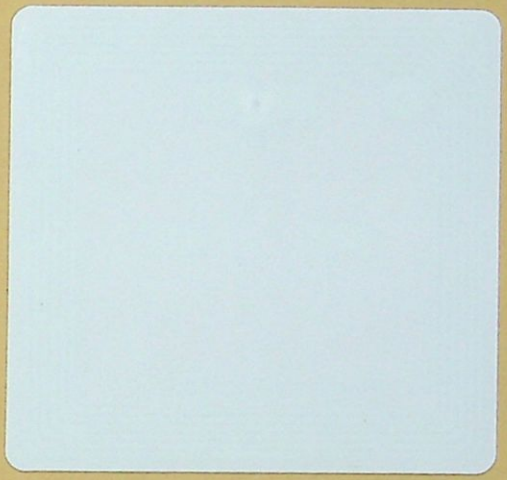
Zilverzoutsolen 138
Zwelling 152

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA

SUPRIYADI
TRL050905



PERPUSTAKAAN NASIONAL
REPUBLIK INDONESIA