

INLEIDING TOT DE
PHYSISCHE CHEMIE

*De Kolloidchemie in
het bijzonder*

Medische Bibliotheek Vondellaan
Rijksuniversiteit Utrecht
Vondellaan 24
3511 GG Utrecht
tel. 030 - 88 05 21

overgeplaatst uit
Vakgebiedsbibliotheek

ASL 5093
~~88-100-17~~

INLEIDING TOT DE PHYSISCHE CHEMIE

DE KOLLOIDCHEMIE IN HET BIZONDER

VOOR BIOLOGEN EN MEDICI

door

Dr H. R. KRUYT

in leven Oud-Hoogleraar aan de Rijksuniversiteit te Utrecht

en

Dr J. Th. G. OVERBEEK

Hoogleraar aan de Rijksuniversiteit te Utrecht



zestiende druk

H. J. PARIS AMSTERDAM 1961

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



1027 3021

Aan de nagedachtenis van
ERNST COHEN

VOORWOORD VOOR DE 14E DRUK

Tengevolge van onze samenwerking heeft deze nieuwe druk weliswaar het algemene beeld van vorige drukken behouden, maar tal van wijzigingen zijn toch aangebracht; vooral de jongste ontwikkeling der kolloïdchemie gaf daar aanleiding toe.

Overigens zij aan deze druk dezelfde opmerkingen medegegeven als aan de vorige: ieder, die dit boek gebruikt zij er attent op, dat wie werkelijk ernst wil maken met de toepassing der fysische chemie (en zeker ook van het speciale hoofdstuk der kolloïdchemie) op andere natuurwetenschappen, zich de moeite zal moeten getroosten uitvoeriger werken, ja de oorspronkelijke literatuur te bestuderen. Als dieper gaand leerboek der algemene fysische chemie van toch niet al te grote omvang bevelen wij aan: A. J. Rutgers, *Fysische Scheikunde*, of de weer nieuwere onder de titel *Physical Chemistry* verschenen Amerikaanse uitgave hiervan¹⁾.

Voor de kolloïdchemie kan het onder redactie van één onzer door een achttal Nederlandse auteurs geschreven *Colloid Science* (2 delen, uitg. Elsevier) genoemd worden.

Verder zij elke biologisch georiënteerde student aanbevolen: R. Höber, *Physical Chemistry of Cells and Tissues*, en R. A. Gortner jr and W. A. Gortner, *Outlines of Biochemistry*, terwijl als inleiding W. Bladergroen, *Physikalische Chemie in Medizin und Biologie* aanbeveling verdient²⁾.

1953

H. R. KRUYT
J. TH. G. OVERBEEK

Aanvullingen bij het verschijnen van de 15e druk (1957):

¹⁾ Minder ver gaand en meer in biologische richting: H. L. Booy, *Inleiding tot de fysische biochemie*.

²⁾ ook: H. B. Bull, *Physical biochemistry*.

VOORWOORD VOOR DE 15E DRUK

Wederom is aan een aantal nieuwe uitkomsten recht gedaan, terwijl, om de omvang van het boek niet belangrijk te vergroten, een aantal onderwerpen geschrapt is.

Dat het boek toch iets dikker geworden is, vindt zijn oorzaak daarin, dat de lezer aan het einde van elk hoofdstuk een aantal vragen wordt voorgelegd, opdat hij kan toetsen of hij het voorafgaande inderdaad heeft verwerkt. (Voor antwoorden zie men blz. 230).

Voorts is hier en daar de behandelingswijze van bepaalde onderwerpen gewijzigd.

Bij de bewerking van deze druk hebben wij de medewerking gehad van de H.H. Dr J. Lijklema, P. F. Mijnlieff en Dr V. V. Koningsberger.

1958

H. R. K.
J. TH. G. O.

VOORWOORD VOOR DE 16E DRUK

Op 31 augustus 1959 is Prof. Dr. H. R. Kruyt, de oorspronkelijke schrijver van dit boek, overleden. Aan zijn grote didactische gaven dankt deze „Inleiding tot de Fysische Chemie” zijn ontstaan en zijn succes. In een lange reeks van nieuwe drukken heeft hij het boek steeds up to date weten te houden, en er de ontwikkeling van de wetenschap in verwerkt en toch het niveau eenvoudig en de omvang beperkt gehouden. In opzet bedoeld voor studenten in de biologie en in de medicijnen heeft het ook voor vele chemici een allereerste kennismaking met de fysische chemie en de kolloïdchemie betekend. De waardering ook buiten onze grenzen blijkt uit een in 1960 verschenen vertaling in het Engels, bij Heinemann, Londen, waarvan Prof. Kruyt zelf de laatste drukproef corrigeerde, terwijl in 1961 een vertaling in het Frans verscheen bij Masson et Cie, Parijs, waarmee nog bij zijn leven een begin was gemaakt.

Ik hoop bij toekomstige bewerkingen de kwaliteiten van het boek te kunnen bewaren.

Deze 16e druk is behoudens een aantal kleine correcties, die voor een groot deel aan de opmerkzaamheid van Dr. J. Lyklema te danken zijn, gelijk aan de vorige.

J. TH. G. OVERBEEK

Utrecht 1961

INHOUD

VOORWOORD

HOOFDSTUK I

Eigenschappen van Gassen en Verdunde Oplossingen Osmotische druk

1— <i>De wet van Boyle-Gay Lussac</i>	1
2— <i>Kinetische theorie</i>	2
3— <i>Wet van Avogadro</i>	5
4— <i>De Brown beweging</i>	6
5— <i>Andere methoden om het getal van Avogadro te be- palen</i>	9
6— <i>Diffusie</i>	11
7— <i>Osmose</i>	14
8— <i>Dampspanningsverlaging en kookpuntsverhoging</i> . .	21
9— <i>Vriespuntsverlaging</i>	24
10— <i>Slotbeschouwing</i>	26
11— <i>Literatuur</i>	28
12— <i>Opgaven</i>	28

HOOFDSTUK II

Reactiesnelheid en Evenwicht

1— <i>Snelheid als differentiaalquotient</i>	30
2— <i>Reactiesnelheid in een homogeen milieu</i>	33
3— <i>Katalyse</i>	38
4— <i>Autokatalyse</i>	39
5— <i>Gecombineerde reacties</i>	40
6— <i>Invloed van de temperatuur</i>	43
7— <i>Reactiesnelheid in een heterogeen systeem</i>	47
8— <i>Evenwichtsverschijnsels</i>	49
9— <i>Invloed van druk en temperatuur op het evenwicht. Bewegelijk evenwicht</i>	54

10—	<i>Thermochemie, wet van Hess</i>	59
11—	<i>Literatuur</i>	61
12—	<i>Opgaven</i>	61

HOOFDSTUK III

Electrochemie

1—	<i>Ionen. Wet van Faraday</i>	65
2—	<i>Snelheid der Ionen</i>	66
3—	<i>Electrisch geleidingsvermogen</i>	69
4—	<i>De ionentheorie van Arrhenius en Ostwald</i>	74
5—	<i>Toepassingen</i>	76
6—	<i>Electrolytische dissociatie van water. De grootheid pH</i>	78
7—	<i>Hydrolyse</i>	80
8—	<i>Buffermengsels</i>	82
9—	<i>Buffercapaciteit</i>	84
10—	<i>Electromotorische kracht</i>	85
11—	<i>Waterstofelectrode</i>	91
12—	<i>Indicatorenmethode</i>	95
13—	<i>Titreren van zuren en basen en de daarbij gebruikte indicatoren</i>	97
14—	<i>Reductie- en oxydatiepotentialen (Redoxpotentialen)</i>	101
15—	<i>Oplosbaarheidsproduct</i>	106
16—	<i>Literatuur</i>	108
17—	<i>Opgaven</i>	109

HOOFDSTUK IV

Grensvlakverschijnselen

1—	<i>Wet van Henry. Verdelingswet van Nernst</i>	113
2—	<i>Adsorptie</i>	116
3—	<i>Grensvlakverschijnsels</i>	117
4—	<i>Adsorptie-isotherm</i>	120
5—	<i>Chromatografie</i>	125
6—	<i>Adsorptie van electrolyten</i>	126
7—	<i>Bouw der grenslaag volgens Langmuir en Harkins</i>	128
8—	<i>Literatuur</i>	132
9—	<i>Opgaven</i>	132

HOOFDSTUK V

Electro-kinetische Verschijnsels

1— <i>De betekenis der electro-kinetische verschijnsels</i>	134
2— <i>Electro-endosmose</i>	135
3— <i>Stromingspotentialen</i>	137
4— <i>Electrophorese</i>	139
5— <i>Tekenomkeer van de potentiaal</i>	143
6— <i>Nadere verklaring dezer verschijnsels</i>	144
7— <i>Literatuur</i>	148
8— <i>Opgaven</i>	148

HOOFDSTUK VI

Kolloïden

1— <i>Kolloïden</i>	150
2— <i>Ultramicroscopie</i>	152
3— <i>Bepaling der deeltjesgrootte</i>	154
4— <i>Electronenmicroscopie</i>	155
5— <i>Dispersiteit</i>	157
6— <i>Hydrophobe en hydrophiele kolloïden</i>	160
7— <i>Literatuur</i>	162
8— <i>Opgaven</i>	162

HOOFDSTUK VII

Hydrophobe Kolloïden

1— <i>Kristalkarakter der hydrophobe deeltjes</i>	164
2— <i>Stabiliteit der hydrophobe solen</i>	164
3— <i>De uitlokkende werking van electrolyten</i>	169
4— <i>Enkele bijzondere gevallen van uitvlokking</i>	171
5— <i>Peptisatie</i>	173
6— <i>Vorm der deeltjes</i>	175
7— <i>Literatuur</i>	176
8— <i>Opgaven</i>	176

HOOFDSTUK VIII

Macromoleculaire Kolloïden

1—	<i>Inleiding</i>	177
2—	<i>Macromoleculen</i>	177
3—	<i>Moleculairgewichtsbepaling</i>	179
4—	<i>Viscosimetrie der macromoleculaire kolloïden</i>	180
5—	<i>Biokolloïden</i>	183
6—	<i>Literatuur</i>	185
7—	<i>Opgaven</i>	186

HOOFDSTUK IX

Hydrophiele Kolloïden

1—	<i>Inleiding</i>	187
2—	<i>Electrisch gedrag. Electro-viskeus effect</i>	187
3—	<i>De stabiliteit van hydrophiele solen</i>	189
4—	<i>Eiwitten</i>	191
5—	<i>Uitzouten</i>	194
6—	<i>Samenvattend schema</i>	195
7—	<i>Coacervatie</i>	196
8—	<i>Beschermende werking</i>	198
9—	<i>Literatuur</i>	199
10—	<i>Opgaven</i>	200

HOOFDSTUK X

Associatie Kolloïden

1—	<i>Zepen en verwante stoffen</i>	202
2—	<i>Literatuur</i>	204
3—	<i>Opgaven</i>	204

HOOFDSTUK XI

Vaste Kolloïden

1—	<i>Gelatinering</i>	205
2—	<i>Viscositeit en plasticiteit</i>	206
3—	<i>Thixotropie</i>	208

4— <i>Gelen van macromoleculaire kolloïden</i>	208
5— <i>Zwelling, Imbibitie en syneresis</i>	209
6— <i>Literatuur</i>	212
7— <i>Opgaven</i>	212

HOOFDSTUK XII

Aanvullingen

1— <i>Membraanevenwichten volgens Donnan</i>	213
2— <i>Dialyse en membraanwerking</i>	218
3— <i>Moderne theorieën over electrolyten</i>	221
4— <i>Literatuur</i>	228
5— <i>Opgaven</i>	229
Uitkomsten der opgaven	230
Register	235

HOOFDSTUK I

EIGENSCHAPPEN VAN GASSEN EN VERDUNDE OPLOSSINGEN - OSMOTISCHE DRUK

§ 1 - DE WET VAN BOYLE-GAY LUSSAC

In de elementaire natuurkunde wordt behandeld het verband tussen druk (P) en volume (V) bij een gas. Dit verband wordt beheerst door de wet van BOYLE, die aangeeft dat $P \times V$ constant is, mits de temperatuur dezelfde blijft, terwijl combinatie met de wet van GAY LUSSAC leert, dat $PV = RT$, wanneer T de temperatuur is, gerekend van het absolute nulpunt af en R de zogenaamde gasconstante. Aangezien deze constante R in allerlei berekeningen een grote rol speelt, is het de moeite waard er zich rekenschap van te geven, welke waarde deze grootte 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 kg kunnen kiezen, doch men is vooral in fysisch-chemische beschouwingen gewoon daarvoor het gram-molecuul te kiezen. Heeft men in een gegeven geval met n gram-molecuul te doen, dan luidt de betrekking dus $PV = nRT$.

Uit de elementaire scheikunde is bekend, dat een gram-molecuul bij een temperatuur van 0° C. en bij de atmosferische druk een volume van 22,4 liter inneemt. Derhalve kunnen wij R in deze eenheden berekenen, door aldus te schrijven:

$$\underset{\text{in at}}{1} \times \underset{\text{in l}}{22,4} = R \times \underset{\text{in } ^\circ\text{Kelvin}}{273}$$

$$R = \frac{22,4}{273} = 0,0821 \text{ liter-atmosferen per graad.}$$

Wanneer wij deze uitkomst willen omrekenen in c. g. s. eenheid, krijgen wij de volgende resultaten:

1 atmosfeer druk = $76 \times 13,6 \times 981$ is $1,014 \times 10^6$ dynes per cm^2
cm kwik s.g. kwik

$$22,4 \text{ l} = 22,4 \times 10^3 \text{ cm}^3; \text{ derhalve}$$

$$1,014 \times 10^6 \times 22,4 \times 10^3 = 273 \text{ R}$$

$$R = 8,31 \times 10^7 \text{ ergs per graad}$$

Wanneer we nu deze waarde-in-ergs omrekenen in caloriën, dan krijgen wij door invoering van het mechanisch warmte-aequivalent $1 \text{ cal.} = 4,18 \times 10^7 \text{ ergs}$:

$$R = 2 \text{ cal. per graad} \quad (\text{nauwkeurig } 1,986)$$

Soms is het gewenst R in elektrische eenheden uit te drukken (zie blz. 87); daar $1 \text{ Volt} \times 1 \text{ Coulomb}$ (= 1 Joule) gelijk is aan 10^7 ergs , kunnen wij voor R in plaats van $8,31 \times 10^7 \text{ ergs}$ ook 8,31 Joules schrijven.

Samenvattend ziet men dus, dat de waarde van R uitgedrukt kan worden als 0,0821 liter-atmosferen, $8,31 \times 10^7 \text{ ergs}$, 2 caloriën, en 8,31 Joules (alles per graad).

Soms berekent men de gasconstante niet voor een grammolecuul, maar voor één enkel molecuul. Wij zullen op blz. 9 zien, hoeveel moleculen elk grammolecuul bevat; laat ons dat aantal voorlopig N noemen. Berekent men nu de gasconstante voor één molecuul (in plaats van voor een grammolecuul), dan geeft men dat te kennen door daarvoor niet R te schrijven, maar k . Deze k wordt de „constante van BOLTZMANN” genoemd, en is dus

gelijk aan $\frac{R}{N}$.

§ 2 - KINETISCHE THEORIE

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

In figuur 1 is voorgesteld een afgesloten ruimte, laten wij aan-

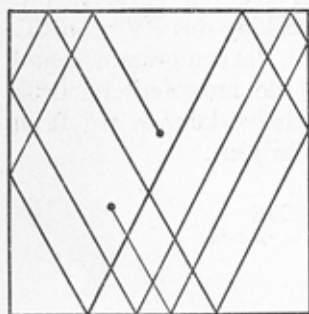


Fig. 1

nemen een kubus met ribben van l cm, gevuld met gas. 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. Men leidt dan af, hoe groot de druk op één wand is ten gevolge van de botsingen dier n moleculen tegen de wand. Elk molecuul zal een grillige zig-zag weg afleggen, zoals in onze fig. 1 is aangegeven (waarbij afgezien is van botsingen tegen andere moleculen), met dien verstande, dat het telkens volkomen veerkrachtig tegen de wand botst. Het zal begrijpelijk zijn, dat men door ontbinding van snelheden in de drie richtingen der ruimte het geheel der botsingen vervangen kan denken door die van drie stromen, die zich elk evenwijdig aan een der kubusribben heen en weer bewegen. Laat ons de beweging van één molecuul in één stroom volgen. Het molecuul zal in één seconde tegen één wand $\frac{v}{2l}$

keren botsen. De hoeveelheid van beweging van een molecuul zal bij elke botsing $2mv$ gewijzigd worden, want de snelheid neemt eerst tot 0 af, doordat het molecuul tegen de wand stoot, en neemt daarna weer tot v toe, in tegengestelde richting, als de wand veerkrachtig het molecuul teruggedrukt. De kracht op de wand wordt gegeven door de verandering van de hoeveelheid van beweging per seconde. De druk is gelijk aan de kracht per cm^2 en de door *alle* botsingen van de stroom loodrecht op die wand uitgeoefende druk bedraagt dus:

$$P = \frac{\frac{1}{3} n \times \frac{v}{2l} \times 2mv}{l^2}$$

$$Pl^3 = \frac{1}{3} n mv^2$$

of $PV = \frac{1}{3} Mv^2$.

Deze uitkomst maakt het ons mogelijk de snelheid van een molecuul te berekenen. Immers: 1 l lucht weegt bij 0° en 760 mm druk 1,29 gram, dus M is voor 1 cm^3 0,00129 gram. Derhalve, de druk van één atmosfeer (zie blz. 2) gelijkstellend aan $1,014 \times 10^6$ dynes per cm^2 , vinden wij

$$1,014 \times 10^6 = \frac{1}{3} \times 0,00129 \times v^2$$
$$v = 486 \text{ meter per sec.}$$

Derhalve zou een „luchtmolecuul” een gemiddelde snelheid van 486 m per seconde hebben. Lucht is echter een mengsel van zuurstof en stikstof. De berekening voor deze gassen leert intussen in goede overeenstemming met onze berekening voor lucht, dat de snelheid voor zuurstof 461 m en voor stikstof 493 m bedraagt, terwijl b.v. de snelheid voor waterstofgas 1839 m per seconde bedraagt.

Wij vestigen 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 grillige zig-zag weg afleggen; niettegenstaande deze reusachtige snelheid zullen dus hun verplaatsingen betrekkelijk gering zijn. Wij komen straks op deze onderscheiding tussen snelheid en verplaatsing terug (zie blz. 8).

De druk is in de 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 hogere temperatuur bewegen zich de moleculen sneller, in een gegeven volume zal dus verhoging van temperatuur vergroting van de druk betekenen. Gelijikheid van temperatuur betekent in deze gedachtengang gelijkheid van *arbeidsvermogen van beweging* 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 zowel m als v verschillend, maar $\frac{1}{2} mv^2$ zal voor beide molecuulsoorten gelijk zijn. Het is zelfs onverschillig in welke aggregaatstoestand zij zich bevinden. Weliswaar zijn de moleculen in een vast lichaam niet vrij bewegelijk, zij schommelen slechts om evenwichtsstanden, maar toch is hun $\frac{1}{2} mv^2$ d.i. hun kinetische energie gelijk aan die van gas- of vloeistofmoleculen bij dezelfde temperatuur.

Aan het voorafgaande moet een restrictie toegevoegd worden: wij spreken steeds van de snelheid der moleculen, het is echter juist om te spreken van hun *gemiddelde* snelheid. Het ene molecuul heeft een grotere snelheid dan het andere en dat wis-

selt van moment tot moment als gevolg van de onderlinge botsingen, maar de gemiddelde kinetische energie van een groot aantal moleculen is kenmerkend voor de temperatuur.

§ 3 - WET VAN AVOGADRO

Het is gemakkelijk in te zien, hoe de wet van AVOGADRO in de voorafgaande redenering past. Deze wet luidt: Gelijke volumina van verschillende gassen, onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk, bevatten een gelijk aantal moleculen.

Denken wij nu van elk gas 1 cm³. 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 deling 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 weging van gasvolumina de *verhouding* der molecuulairgewichten.

Zoals bekend neemt men in de scheikunde als eenheid het volume van 2 g waterstofgas, 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 gehele 19de eeuw heeft men de molecuulairgewichten (berekend t.o.v. dat van waterstofgas als 2) gebruikt zonder de waarde van N te kennen. De onbekendheid met dit fundamentele getal was oorzaak, dat men aan de gehele atomistische grondslag der scheikunde kon twifelen, evenals aan de kinetische gastheorie; o.a. WILHELM OSTWALD heeft zich lang op dit standpunt geplaatst. De onderzoekingen omtrent de BROWN beweging (en enige andere verschijnselen) omstreeks het jaar 1906 verricht, hebben echter elke twijfel ten deze opgeheven en ons tevens het getal N, het zogenaamde getal van AVOGADRO, leren kennen.

§ 4 - DE BROWN BEWEGING

De Engelse 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 uit te voeren. Hij meende aanvankelijk met een levensverschijnsel te doen te hebben, maar zijn voortgezette onderzoekingen aan allerlei materiaal, zowel uit de levende als uit de anorganische natuur, gaven steeds hetzelfde verschijnsel te zien, wanneer hij de stof maar fijn genoeg verdeelde.

In de 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 BROWN beweging ten grondslag ligt. Al deze onderzoekingen leidden tot de conclusie, dat de BROWN beweging niet toe te schrijven is aan van buiten komende oorzaken, maar een generale eigenschap der stof in fijne verdeling is. De uitvinding van het ultramicroscoop (zie pag. 152) bracht het verschijnsel der BROWN beweging opnieuw naar voren, omdat men in dat toestel de BROWN beweging merkwaardig duidelijk waarneemt en onmiskenbaar de indruk krijgt datgene voor ogen 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 BROWN beweging te beschouwen als de warmtebeweging der waarneembare deeltjes, dan zou het overeenkomstig onze bovenstaande beschouwingen mogelijk zijn langs deze weg de ware massa der moleculen te leren kennen en daarmee 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 BROWN beweging uitvoeren, er temperatuur-bewegingsevenwicht is tussen de moleculen van vloeistof of gas en de gesuspendeerde deeltjes.

Derhalve

$$\left(\frac{1}{2} mv^2\right)_{\text{Brown deeltjes}} = \left(\frac{1}{2} mv^2\right)_{\text{moleculen}} \quad (1)$$

Hierin is de snelheid der gasmoleculen bekend, overeenkomstig het besprokene in § 2. De massa m van het BROWN-

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

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

waarin d de dichtheid der betreffende stoffen en g de versnelling der zwaartekracht betekent. Wanneer men nu ten slotte nog v voor het deeltje in BROWN 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 BROWN deeltje te meten. Talrijke pogingen zijn verricht om dit door rechtstreekse waarnemingen te doen, hetzij met het oog, hetzij door middel van kinematografische opname. Toch leverden deze onderzoekingen onzekere of onwaarschijnlijke uitkomsten. In 1904 hebben onafhankelijk van elkaar EINSTEIN en VON SMOLUCHOWSKI de weg aangegeven om tot een juiste uitkomst te geraken. De snelheid van een deeltje meende men tot die tijd n.l. te kunnen afleiden door de zigzagweg na te meten, die het deeltje in een bepaalde 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 miljoen 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, n.l. zijn *verplaatsing*.

Wanneer een deeltje zich geheel willekeurig beweegt te midden van miljoenen andere deeltjes, dan kan men zich natuurlijk niet voorstellen, waar een bepaald deeltje zich na zekere tijd be-

vinden zal. Wel is duidelijk, dat de waarschijnlijkheid, dat een deeltje verder van zijn uitgangspunt gekomen zal zijn, groter is naar mate men langer wacht. Beschouwingen op grond der waarschijnlijkheidsberekening hebben de beide genoemde physici

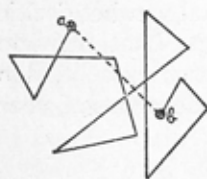


Fig. 2

er toe gebracht de gemiddelde verplaatsing van een deeltje in afhankelijkheid van de tijd te berekenen. Terwijl de afgelegde weg (de getrokken lijn in fig. 2 tussen a en b) evenredig is met de tijd, blijkt de verplaatsing (de stippellijn a b) evenredig met de wortel uit de tijd (dit geldt voor het gemiddelde van de verplaatsing, gemeten aan een groot aantal deeltjes).

Nu zagen wij zoeven, dat

$$\left(\frac{1}{2} m v^2\right)_{\text{deeltje}} = \left(\frac{1}{2} m v^2\right)_{\text{gasmoleculen}}$$

Volgens blz. 3 weten wij

$$PV = RT = \frac{1}{3} M v^2 = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m v^2\right) N$$

derhalve

$$\left(\frac{1}{2} m v^2\right)_{\text{deeltje}} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} = \frac{3}{2} kT$$

We verwachten dat de gemiddelde verplaatsing evenredig is met de snelheid der moleculen, dus evenredig met de wortel uit RT/N . Verder zal de verplaatsing kleiner zijn, naarmate er meer botsingen op dezelfde weglengte vallen. Een groot aantal botsingen uit zich in grote wrijving met de omgeving. Men kan dus ook verwachten dat de verplaatsing afneemt naarmate de wrijvingsconstante van STOKES ($6\pi\eta r$) toeneemt. Hoewel de formule voor de verplaatsing hier niet kan worden afgeleid, laat zich nu toch wel enigermate inzien, dat de eindformule voor $\bar{\Delta}$, de gemiddelde verplaatsing in een bepaalde richting (precieser: de wortel uit het gemiddelde van het kwadraat van de verplaatsing in een bepaalde richting) in de tijd, t , er aldus uitziet:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}} \quad (2)$$

Door de gemiddelde verplaatsing te meten, kan men N , het

getal van AVOGADRO, de enige nog onbekende grootheid in formule (2) berekenen.

Uit metingen van PERRIN, verricht aan in water gesuspenderde guttegom-bolletjes, vond men de volgende resultaten:

Straal der deeltjes	0,45 μ	$N = 9.4 \times 10^{23}$
	0,50 μ	$N = 6.6 \times 10^{23}$
	0,212 μ	$N = 7.3 \times 10^{23}$

Het gemiddelde van 3000 metingen¹⁾ aan mastix leverde 7.15×10^{23} . Nauwkeuriger metingen, in latere jaren verricht, hebben geleerd, dat de beste waarde voor de N van AVOGADRO is $6,0235 \times 10^{23}$. PERRIN heeft vastgesteld, dat het arbeidsvermogen van beweging van deeltjes, waarin de massa's zich verhouden als 1 : 50.000, inderdaad bij dezelfde temperatuur dezelfde was.

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

§ 5 - ANDERE METHODEN OM HET GETAL VAN AVOGADRO TE BEPALEN

Van de uiteenlopende methoden om het getal van AVOGADRO te bepalen, willen wij er nog twee bespreken.

De eerste berust er op dat men de lading van het electron, e , en de door een gramaequivalent ionen gedragen lading, F, onafhankelijk van elkaar kan bepalen. Een simpele deling levert dan het getal van AVOGADRO, waarbij men niet moet vergeten e en F in dezelfde eenheden uit te drukken.

De lading van het electron is bijv. bepaald met de proef van MILLIKAN (beweging van geladen oliedruppeltjes in een verticaal electrisch veld) en blijkt te zijn $e = 4,8025 \times 10^{-10}$ el. stat. eenh. van lading.

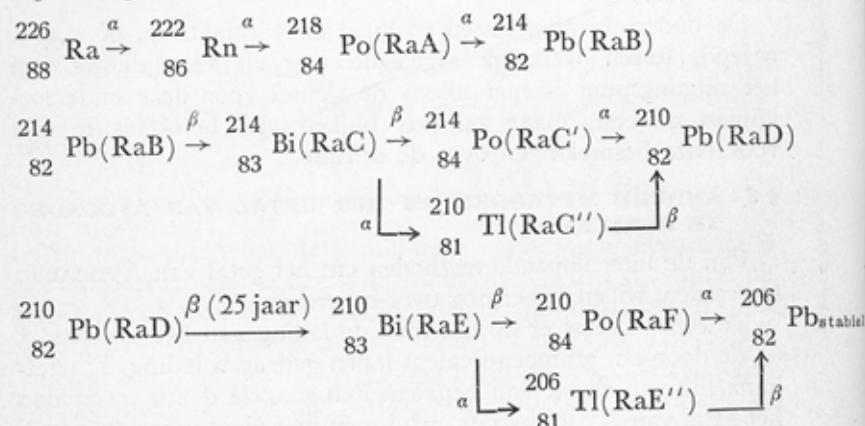
De lading van het gramaequivalent volgt uit electrolyseproeven (zie hoofdstuk III § 1) en is gelijk aan 96488 Coulomb. Dus

¹⁾ Op blz. 5 zagen wij, dat de karakteristieke grootheid de *gemiddelde* snelheid is. Vandaar dat hier ook het *gemiddelde* van 3000 verplaatsingen aan de berekening ten grondslag wordt gelegd.

$$N = \frac{F}{e} = \frac{96488 \text{ Coulomb}}{4,8025 \times 10^{-10} \text{ e.s.c.}} = \frac{96488 \times 3 \times 10^9}{4,8025 \times 10^{-10}} = 6,027 \times 10^{23}$$

De tweede methode maakt gebruik van de spontane ontleding der radioactieve elementen. Enerzijds bepaalt men na hoeveel tijd de helft van het element ontleed is, of, wat hiermee equivalent is, hoeveel ontledingsproduct (b.v. He) er per tijdseenheid wordt afgegeven. Anderzijds telt men het aantal ontledingen per tijdseenheid, vroeger door het tellen van de „scintillaties”, lichtflitsjes op een fluorescerend scherm die ontstaan telkens wanneer het scherm door een α -deeltje (He-kern) getroffen wordt, moderner met behulp van een GEIGER-MÜLLER teller.

We laten hier de berekening voor het element Ra volgen. Daarbij verloopt de ontleding in de volgende stappen.



Per jaar verliest 1 gram radium 156 mm^3 He (0°C , 76 cm Hg). Deze zijn afkomstig van de 4 stappen vóór RaD waarbij α -deeltjes vrijkomen. De verdere ontleding van het RaD zelf is zo langzaam dat ze verwaarloosd kan worden. Deze 156 mm^3 He komen overeen met

$$\frac{156 \times 10^{-3}}{22.400} = 6.96 \times 10^{-6} \text{ gramatomen He}$$

Uit het tellen der scintillaties kan men afleiden dat 1 gram

radium in 1 sec. $3,4 \times 10^{10}$ scintillaties zou geven, die slechts van de eerste ontledingsstap afkomstig zijn.

In een jaar, en met 4 vermenigvuldigd, levert dit

$$3,4 \times 10^{10} \times 4 \times 60 \times 60 \times 24 \times 365 = 4,29 \times 10^{18}$$

atomen He

Het getal van AVOGADRO wordt gevonden door het aantal atomen te delen door het aantal gramatomen dus

$$N_{Av.} = \frac{4,29 \times 10^{18}}{6,96 \times 10^{-6}} = 6,15 \times 10^{23}$$

§ 6 - 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 getekende scheidingslijn is dus voorlopig een denkbeeldige.

Wij nemen nu in beschouwing een cm^2 van dit denkbeeldige scheidingsvlak. Aangezien wij

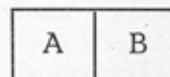


Fig. 3

veronderstellen, dat de twee gasvolumina met elkander in evenwicht zijn, moeten wij op grond van de gedachtengang der 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 stilstaat, maar het kan evenzeer tot uiting komen, doordat de naald met gelijke uitslagen naar links en rechts schommelt.

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 compenseren 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 zolang doorgaan, totdat een eindtoestand ingetreden is, waarbij wederom per tijdseenheid door een cm^2 van het scheidingsvlak evenveel mole-

culen 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 zowel water- als suikermoleculen gaan, water in beide richtingen, suiker voorlopig 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 weliswaar gaan in beide richtingen zowel suiker als water, maar daar de verhouding suiker: water in de beide ruimten verschillend is, zullen aanvankelijk de voorwaarden 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 ogenblik letten op de hoeveelheid stof dm , die in een zeer korte tijd door het grensvlak passeert, deze evenredig is aan de grootte van het scheidingsvlak (q), het concentratieverval aan weerszijden van het scheidingsvlak¹⁾ en de 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:

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

¹⁾ Onder *concentratieverval* is te verstaan de verandering der concentratie in afhankelijkheid van de 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. 30 e.v. in het algemeen terug.

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 bestaan tussen de diffusieconstante en de verplaatsing $\bar{\Delta}$, die wij in de vorige paragraaf bespraken.

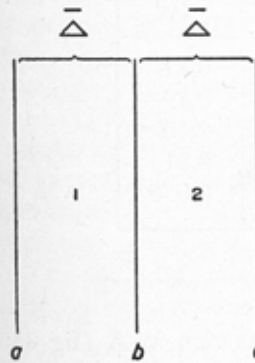


Fig. 4

Men denke zich in de oplossing drie evenwijdige vlakken a , b en c (zie fig. 4) met oppervlak q en gescheiden door afstanden $\bar{\Delta}$, de gemiddelde verplaatsing der diffunderende moleculen in de tijd t . De moleculen uit de afdeling 1 zullen voor de helft het vlak a naar links en voor de andere helft het vlak b naar rechts passeren. Voor de moleculen uit 2 geldt iets analoogs. In t seconden zal dus het netto transport door b gegeven zijn door:

$$dm = \frac{1}{2} q \bar{\Delta} c_1 - \frac{1}{2} q \bar{\Delta} c_2$$

waarbij c_1 en c_2 de gemiddelde concentraties (of de concentraties in het midden) van de afdelingen 1 en 2 zijn.

Dit kan ook geschreven worden als

$$dm = \frac{\bar{\Delta}^2}{2t} \cdot q \cdot \frac{c_1 - c_2}{\bar{\Delta}} \cdot t$$

$(c_1 - c_2)/\bar{\Delta}$ is juist gelijk aan het concentratieverval dc/dx .

Voor kleine t mogen we desgewenst ook dt schrijven. Op blz. 8 zagen we in formule (2), dat $\bar{\Delta}^2/2t$ constant is. Deze constante is dus blijkbaar gelijk aan de diffusieconstante D uit de wet van FICK. Dus

$$D = \frac{\bar{\Delta}^2}{2t} = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

Men ziet dus, dat er een omgekeerde evenredigheid bestaat tussen de diffusieconstante D en r , de straal van het diffunderende

molecuul. De grootte van een molecuul hangt natuurlijk samen met het moleculairgewicht. In het onderstaande tabelletje zijn van enige stoffen moleculair-gewicht en diffusieconstante gegeven; men ziet, dat bij een groter moleculairgewicht een kleinere diffusieconstante behoort.

	Moleculair gewicht	D cm ² per dag
Ureum	60	0,81
Chloraalhydraat	165	0,59
Manniet	182	0,40
Rietsuiker	342	0,31
Haemoglobine	63000	0,059

§ 7 - OSMOSE

Wij hebben zoeven het geval gesteld, dat zich in A (fig 3) water, in B een suikeroplossing bevond. Men zou zich als scheidingsvlak tussen 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 verdeling 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 cm² van het scheidingsvlak staan links uitsluitend watermoleculen, rechts echter deels watermoleculen, deels suikermoleculen. Per tijds-eenheid 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 deze eenzijdige stroom te compenseren? Het

voor de hand liggende antwoord is natuurlijk: ja, indien men de watermoleculen in de ruimte B aan een zodanige persing onderwerpt, dat men juist zoveel watermoleculen extra in de richting B naar A perst als ter compensatie van het overschot uit A nodig is.

Wat wij hier aan onze schetsfiguur bespreken, is niet anders dan wat in de osmometer (zie figuur 5) plaats heeft.

Binnen in de osmometer O bevindt zich suikeroplossing, buiten (B) bevindt zich water. Aan het stijgende niveau in de buis ziet men het binnentreden der watermoleculen in de osmometer. Eerst als een zekere persingsdruk (tengevolge van het gewicht der vloeistofzuil 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.

Ten einde de complicatie van hydrostatische druk en concentratieverandering door binnen-



Fig. 5

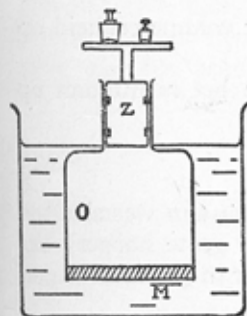


Fig. 6

stromend water te vermijden, denken wij ons een osmometer, zoals in figuur 6 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 de druk te bewerken, die de hydrostatische druk van zoeven vervangt. De osmotische druk wordt dus gemeten door het gewicht per cm^2 , dat op de zuiger geplaatst moet worden, ten einde het water te beletten de osmometer

binnen te dringen. Hoe groot is nu de vereiste persdruk om de eenzijdige waterstroom te compenseren?

In de eerste plaats worde opgemerkt, dat de osmotische druk niet afhankelijk is van het mechanisme waarmee de membraan de suikermoleculen tegenhoudt. Indien namelijk twee verschillende half doorlatende membranen verschillende osmotische stijg-

hoogten voor dezelfde oplossing zouden geven, zou men op grond van dit hoogteverschil gemakkelijk een perpetuum mobile kunnen construeren, en we zijn er wel van overtuigd geraakt dat dat onmogelijk is. We kunnen dus een bijzonder eenvoudig mechanisme in de membraan veronderstellen, b.v. daarin bestaande dat op elk punt van de membraan de suikermoleculen met een kracht K teruggedreven worden naar de oplossing terwijl op de watermoleculen totaal geen kracht wordt uitgeoefend. De suikermoleculen zullen dan (als de membraan voldoende dik is) slechts een klein eindje in de membraan kunnen doordringen, maar er niet door heen komen. Dit is geheel vergelijkbaar met de aardse atmosfeer waarin de moleculen onder de invloed van de zwaartekracht zich wel een eind van het aardoppervlak kunnen verwijderen, maar toch niet in de wereldruimte verdwijnen. De druk, p , in de atmosfeer op zeeniveau is nu gelijk aan het gewicht van een luchtkolom van 1 cm^2 doorsnede, maar dit is blijkbaar ook gelijk aan

$$p = \frac{RT}{V} = RTc \quad \begin{array}{l} pV = nRT \\ p = RT \cdot \frac{n}{V} = RT \cdot c \end{array}$$

waarin c het aantal grammoleculen lucht per volume-eenheid op zeeniveau voorstelt.

Evenzo moet de kracht, π , die 1 cm^2 van het membraan op de suikermoleculen uitoefent, gelijk zijn aan

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

en dit is ook het drukverschil dat bij evenwicht aan weerskanten van de membraan (tussen zeeniveau en zeer grote hoogte) bestaat. Hierin is c de concentratie van de suiker in grammoleculen per volume-eenheid.

Is de evenwichtsdruk, π , niet aanwezig, dan zal ze zich trachten in te stellen door het enige beschikbare middel, beweging van water door de membraan heen.

Men merke op dat we hier niet spreken van een druk die door de botsing van suikermoleculen tegen het membraan wordt uitgeoefend, maar van een druk (exacter: drukverschil) die aanwezig moet zijn, wil het systeem in evenwicht blijven.

De uitkomst der hier gehouden bespreking laat zich formuleren

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 osmotische druk heeft dezelfde waarde als de gasdruk, die de opgeloste stof zou uitoefenen, als zij zich in gasvorm in hetzelfde volume bevond als waarin zij nu opgelost is. Formule (3) is de wiskundige uitdrukking van de wet van VAN 'T HOFF. Men lette er dus wel op, dat de osmotische druk dezelfde waarde heeft als de gasdruk, maar dat zij daarmee geenszins identiek is. De veelal gebruikelijke voorstelling, alsof de osmotische druk het rechtstreeks gevolg van de kinetische energie der moleculen van de opgeloste stof ware, zoals de gasdruk is voor de moleculen van het gas, is dus geheel onjuist.

Wanneer wij zouden willen uitrekenen, hoe groot b.v. de osmotische druk is, die een één procent glucoseoplossing geeft, als hij door een semipermeabel membraan gescheiden is van zuiver water, dan komen wij tot de volgende redenering;

1 procent glucose d.i. 10 g per liter; moleculairgewicht glucose: 180. Concentratie derhalve $\frac{10}{180}$ mol per liter of één mol in 18 liter. Eén mol in 22,4 liter geeft bij 0° een osmotische druk van één atmosfeer, onze glucoseoplossing derhalve

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

Dit gold bij 0°. Willen wij de druk berekenen voor kamertemperatuur, dan vinden wij voor 15° (288° absoluut):

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

Tot hetzelfde resultaat komt men natuurlijk onmiddellijk door substitutie in vergelijking (3), bedenkend dat $R = 0,0821$ mits de druk in atmosferen wordt geteld en de concentratie in gram-moleculen per liter (vgl. blz. 2):

$$\begin{aligned} \pi &= RTc \\ &= 0,0821 \times 288 \times \frac{1}{18} = 1,32 \text{ at} \end{aligned}$$

Uit het voorafgaande zal duidelijk gebleken zijn, dat het geen redelijke zin heeft om te spreken van „de osmotische druk van een oplossing”. Immers een afzonderlijke oplossing heeft geen osmotische druk. De osmotische druk als compensatie van een eenzijdige waterstroom treedt eerst op, wanneer de vloeistof door een semipermeabele wand van het oplosmiddel gescheiden is. Wanneer men al zulk een uitdrukking wil gebruiken, door te spreken van „een oplossing van één atmosfeer osmotische druk”, dan bedenke men daarbij wel, dat deze uitdrukking niet gelijkwaardig is met die van „een gas van één atmosfeer druk”, maar een elliptische uitdrukking is, zoals „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 ener zelfde stof beschouwen, of wel twee oplossingen van verschillende stoffen. Men spreekt van *isotonische* oplossingen, wanneer deze dezelfde osmotische druk hebben, van een *hypotonische* of een *hypertonische*, naarmate de ene een kleinere resp. grotere osmotische druk vertoont dan de andere, waarmede men vergelijkt.

Evenals de wet van BOYLE slechts geldt voor verdunde gassen, zo is ook de wet van VAN 'T HOFF slechts toepasselijk op verdunde oplossingen. Bij hogere concentraties gaan afwijkingen van dit eenvoudige zgn. *ideale gedrag* optreden.

In onze beschouwingen over de osmotische druk hebben wij het bestaan ingevoerd van een semipermeabel membraan. Bestaat zulk een ding? Zoals bekend voldoet de varkensblaas min of meer aan deze eis en vele onderzoekingen over de osmotische 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 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ te brengen; het $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ slaat dan in de poreuze massa neer en blijkt zeer goed als semipermeabel membraan te werken.

Voor de *theorie* der osmose is het bestaan van zulk een half-doorlatende wand feitelijk onverschillig. Ook als de natuur er geen opleverde, zou men over deze verschijnsels kunnen spreken, zoals wij boven gedaan hebben. Nu zij er wel zijn, rijst na-

tuurlijk de vraag, door middel van welk mechanisme zulk een membraan zijn eigenlijke rol vervult.

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

Op soortgelijke wijze kan men een gas-osmose vertonen. In figuur 7 stelt K voor een kelk, die van boven met een flanelle lap L is afgesloten, welke met water doordrenkt is. In het omgekeerde bekersglas B leidt men van onderen ammoniakgas; de ammoniak lost in het water van het flanel op en komt in de kelk, de lucht echter lost in water in zeer geringe mate op, derhalve kan er geen luchtuitwisseling door het flanel plaats hebben. De binnendringende ammoniakdamp bewerkt dus een stijging in de manometer M, waarmede de kelk verbonden

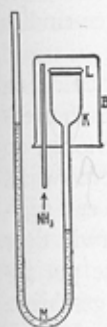


Fig. 7

is. Deze proef is volkomen vergelijkbaar met die van de osmometer in de figuren 5 en 6. De lucht vormt de inhoud van de osmometer, het ammoniakgas vervult de rol der buitenvloeistof; de halfdoorlatendheid van de natte lap, die wel ammoniak maar geen lucht doorlaat, is vergelijkbaar met die van de varkensblaas. Deze proef is ook daarom zo 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).

Uit deze beide voorbeelden ziet men intussen, dat het mechanisme van de halfdoorlatende wand dat ener selectieve oplosbaarheid kan zijn. Op andere mogelijke verklaringen komen wij later terug (zie blz. 219 e.v.), maar uit deze voorbeelden blijkt, dat een zeefwerking zonder meer niet de enige mogelijkheid is.

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

Intussen zal het duidelijk zijn op grond van onze vroegere besprekingen, dat een eigenlijke evenwichtstoestand door middel van een osmotische druk hier niet mogelijk is. Immers om het ene bestanddeel tegen te houden zou men een osmotische persing in de ene 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 de osmometer, gevolgd door een daling, want het enig mogelijke eind-evenwicht is nu homogenisatie van binnen- en buitenvloeistof, overeenkomstig het besprokene in de vorige § (blz. 11). Men kan ook zeggen, dat bij het zuiver osmotische geval de diffusieconstante (zie blz. 13) der opgeloste stof door het membraan gelijk 0 is, terwijl het oplosmiddel een diffusieconstante van zekere waarde heeft. In het zoeven besproken geval is er echter niet de tegenstelling in de diffusiesnelheden van 0 en zekere eindige waarde, maar eenvoudig een verschil tussen twee eindige diffusiesnelheden.

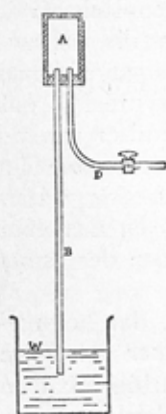


Fig. 8

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

In figuur 8 is A een poreuze pot, B een stijgbuis, die in het water W uitkomt, terwijl door de buis D waterstofgas in de poreuze pot gebracht wordt. Zolang deze aanvoer geschiedt, gaat het waterstofgas gedeeltelijk door de wanden van de poreuze pot, gedeeltelijk borrelt het door het water weg. Sluit men echter de gastoevoer uit de buis D, dan bewegen zich de lichte en daardoor snelle waterstofmoleculen sneller door de wand van de poreuze pot naar buiten dan de zwaardere luchtmole-

culen naar binnen diffunderen. 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 de osmotische 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. 151), is het mogelijk het „verschijnsel van de osmotische druk” te vertonen met een suikeroplossing in een osmometer, die met een perkament membraan is afgesloten.

Evenzo ontstaat er een schijnbaar osmotisch verschijnsel 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 osmotische druk lijken, nog geenszins tot het grensgeval behoren, waarvoor de wet van VAN 'T HOFF geldt. Samenvattend kunnen wij zeggen, dat osmotische verschijnsels optreden, zodra er verschil in diffusiesnelheden door het membraan is; dat de wet van VAN 'T HOFF echter slechts geldt, wanneer één der diffusiesnelheden 0 is. Bij biologische waarnemingen zij men deze onderscheiding gedachtig.

§ 8 - DAMPSPANNINGSVERLAGING EN KOOKPUNTSVERHOGING

In figuur 9 stelt A voor water en B de verzadigde waterdamp, die er mede in evenwicht is. Het kenmerk van deze 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. condenseren).

Denken wij ons in A het water vervangen door een oplossing van suiker in water van dezelfde temperatuur; denken wij ons vervolgens in B dezelfde waterdamp van zoeven, dan krijgen wij weer dezelfde kwestie, die wij in de vorige § bespraken: doordat er in de suikeroplos-

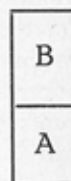


Fig. 9

sing watermoleculen vervangen zijn door suikermoleculen, zullen er aan het grensvlak per tijdseenheid minder watermoleculen verdampen dan condenseren. Voor de toestand van evenwicht tussen damp en suikeroplossing zal het dus nodig zijn, dat er minder watermoleculen in de damp B aanwezig zijn, m.a.w. de dampspanning van een oplossing is geringer dan die van het zuivere oplosmiddel bij dezelfde temperatuur.

Men kan het grensvlak tussen gas en vloeistof enigszins vergelijken met een semipermeabele wand. Het oplosmiddel kan er door passeren, maar de opgeloste stof niet. In een mengsel van n_w moleculen water en n_s suikermoleculen wordt de verdamping op de fractie $n_w/(n_w + n_s)$ van haar oorspronkelijke waarde gebracht. Wil de damp dan weer in evenwicht met de vloeistof zijn, dan moet ook de dampspanning van p_0 op

$$\frac{n_w \cdot p_0}{n_w + n_s} = p \text{ dalen,}$$

$$\text{of} \quad \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_s}{n_w + n_s}$$

Deze wetmatigheid, die als de wet van RAOULT bekend is, levert dus een methode om moleculairgewichten te vergelijken. Lost men in 100 gram water 1 gramme molecuul van verschillende stoffen op, dan zal de dampspanningsverlaging voor alle dezelfde zijn, wanneer wij tenminste voorlopig electrolyten buiten beschouwing laten (zie daarover blz. 74 e.v.).

Intussen is het meten van dampspanningen experimenteel vrij moeilijk uit te voeren. In plaats daarvan meet men liever de kookpuntsverhoging ¹⁾. Immers het kookpunt is de temperatuur, waarbij de dampspanning ener vloeistof 1 atmosfeer bedraagt. Daar de opgeloste stof de dampspanning verlaagt, zal men om de oplossing te laten koken naar een temperatuur moeten gaan hoger dan het kookpunt van het oplosmiddel. Men heeft de kookpuntsverhoging, welke veroorzaakt zou worden door het oplossen van 1 gramme molecuul ener stof in 100 gram oplosmiddel, de *moleculaire kookpuntsverhoging* genoemd: Δ . Deze grootheid

¹⁾ De methode der kookpuntsverhoging noemt men *ebullioskopie*, de in de volgende § te bespreken methode der vriespuntsverlaging *kryoskopie*.

is voor elk oplosmiddel verschillend en wordt hieronder voor enkele bekende oplosmiddelen opgegeven.

Water	5,12	Benzeen	25,3
Aethylacetaat	27,7	Zwavelkoolstof	23,4
Chloroform	36,3	Aether	20,2

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

Men kan langs thermodynamische weg afleiden, dat de moleculaire kookpuntsverhoging Δ samenhangt met de verdampingswarmte van het oplosmiddel. VAN 'T HOFF heeft daarvoor de volgende formule gegeven:

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

waarin Q de verdampingswarmte per gram oplosmiddel is.

De bepaling van een moleculair gewicht volgens de methode der kookpuntsverhoging geschiedt gewoonlijk in een toestel volgens BECKMANN (zie figuur 10). In de 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 kokende oplosmiddel in de oplossing, die daardoor tot koken gebracht wordt, waarna de temperatuur op de thermometer T wordt afgelezen. Men herhaalt de proef met het zuivere oplosmiddel in B, het verschil der gevonden temperaturen levert de kookpuntsverhoging. De hierbij gebruikte thermometer volgens BECKMANN heeft een inrichting om de hoeveelheid kwik te variëren door een deel van de kwikvulling tijdelijk in een zijbuis te bergen. Daardoor kan hij bij verschillende temperaturen gebruikt worden, hoewel de schaal (welke in

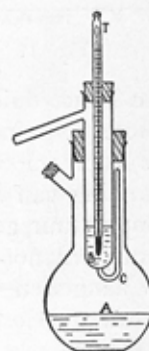


Fig. 10

honderdsten van graden verdeeld is) zich slechts over enkele graden uitstrekt.

§ 9 - VRIESPUNTSVERLAGING

Wanneer men een oplossing van een stof in water op lage temperatuur brengt, vriest er ijs uit en de temperatuur, waarbij de bevroering 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 alweer alleen voor zeer verdunde oplossingen.

Wij kunnen deze regel voor de vriespuntsverlaging onmiddellijk in verband brengen met de dampspanningsverlaging. Wanneer uit een vloeistof zich de vaste stof afscheidt, hebben wij te doen met een evenwicht tussen de vaste, de vloeibare en de dampvormige 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 tussen de vaste stof en de damp. Het vriespunt is dus het punt, waar water en ijs dezelfde dampspanning hebben. In figuur

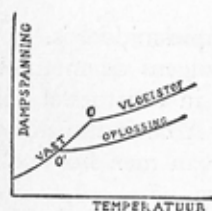


Fig. 11

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° (precieser: het tripelpunt). 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. Hij 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. En aangezien de dampspanningsverlaging evenredig is met het aantal opgeloste moleculen is de vriespuntsverlaging dat ook.

Men spreekt van *moleculaire vriespuntsverlaging* Δ in dezelfde zin als van moleculaire kookpuntsverhoging. Hieronder volgen

enige waarden dezer grootheid voor verschillende oplosmiddelen, terwijl ook hier de op blz. 23 vermelde formule geldt, waarin Q thans de *smeltwarmte* van het oplosmiddel betekent.

Hieronder volgen Δ waarden voor enige oplosmiddelen:

water	18°.6	naphtaleen	69°
azijnzuur	39°	phenol	74°
benzeen	49°	kamfer	400°

De bijzonder hoge waarde van de vriespuntsverlaging van kamfer hangt samen met het hoge smeltpunt (176°), maar vooral met de geringe smeltwarmte (slechts 5 cal/gram; zie de formule op blz. 23). Daar gesmolten kamfer voor vele organische stoffen een goed oplosmiddel is, wordt de bepaling van de vriespuntsverlaging van kamfer in de organische chemie veel gebruikt als moleculairgewichtsbepaling (Methode van RAST).

De vriespuntsverlaging van water wordt ook in een toestel volgens 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 R_1 en R_2 geplaatst en men bepaalt de temperatuur, waarbij de BECKMANN-thermometer aangeeft, dat het bevroeringsproces een aanvang neemt: het eerst geleidelijk dalende kwik in de thermometer blijft dan n.l. enige tijd stilstaan.

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 het verband tussen de concentratie en de temperatuur, waarbij hetzij ijs, hetzij salpeter uit oplossingen van verschillende concentraties kristalliseert. Als ordinaten zijn temperaturen afgezet, terwijl op de horizontale as het punt A zuiver water, het

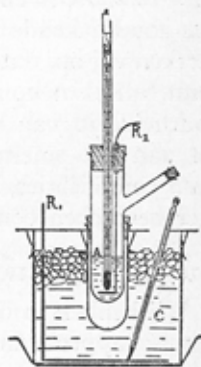


Fig. 12

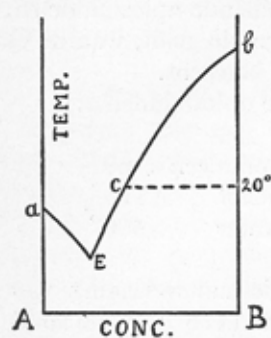


Fig. 13

punt B KNO_3 voorstelt; alle mogelijke mengsels worden dus door punten tussen A en B weergegeven. Het punt a stelt voor het vriespunt van water, het lijntje aE is dus een voorstelling van de vriespuntsverlaging. De betekenis 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 de bodem kan liggen, zonder in oplossing te gaan. In het punt E hebben wij dus te doen met een oplossing, die zowel ijs als vast salpeter in evenwicht naast zich verdraagt. Het punt E noemt men het *eutecticum* of het *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 en de temperatuur van het punt E heeft. Zolang er nog ijs en salpeter aanwezig is, handhaaft zich de temperatuur van het eutecticum nl. -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, b.v. door hydraatvorming, intreden, wat in de hier besproken combinatie inderdaad niet het geval is).

§ 10 - 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 de gedachtengang van de kinetische gastheorie en de theorie der BROWN beweging zijn wij tot het inzicht gekomen, dat de

verhouding van de aantallen kinetisch actieve deeltjes de verschillende eigenschappen beheerst, die in dit hoofdstuk behandeld zijn. Wanneer men dus een dezer eigenschappen gebruikt om het moleculairgewicht der betrokken stof te bepalen, zij men zich er van bewust, dat men dan een grootheid bepaalt, die maatstaf is voor het aantal *kinetisch actieve deeltjes* dier stof per liter oplossing.

Wij leggen op deze onderscheiding de nadruk, omdat men op deze wijze soms tot enigszins andere uitkomsten kan komen dan men op bloot chemische overweging zou verwachten. Indien men b.v. zou menen het moleculairgewicht 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 ten naaste bij bevestigd, indien water het oplosmiddel is, maar men vindt een waarde van ca. 120, wanneer benzeen als oplosmiddel wordt gebruikt. Trouwens een dampdichtheidsbepaling van azijnzuurdamp levert ook een waarde hoger dan 60. Nochtans zal men in de chemie het moleculairgewicht 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 moleculairgewicht 120 voor azijnzuur kwalijk laten verenigen. 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 moleculairgewicht volgens de eenvoudige chemische formule overeenstemt met het moleculairgewicht, 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. 150 en 160) 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. Onder deze omstandigheden zijn osmotische druk, damspanningsverlaging, kookpuntsverhoging en vriespuntsverlaging slechts afhankelijk van het aantal deeltjes en onafhankelijk van de aard van de opgeloste stof. We spreken in dat geval van ideale oplossingen.

Voor geconcentreerde oplossingen worden de relaties ingewikkelder en gaan de individuele eigenschappen der verschillende stoffen een rol spelen; maar bovendien is onze theoretische kennis meestal onvoldoende om deze ingewikkelde relaties te begrijpen. In velelei biologische, maar ook in zuiver fysisch-chemische vragen gevoelt men de moeilijkheid die deze lacune in ons begrip met zich meebrengt.

§ 11 - LITERATUUR

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

De behandeling van het onderwerp *osmotische 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 van dit hoofdstuk op blz. 213, die eerst een plaats kon vinden na de behandeling der electrochemie en der kolloïde systemen.

§ 12 - OPGAVEN

1. Wat is de partiële druk van de zuurstof in een mengsel van 2 gewichtsdelen zuurstof op 1 gewichtsdeel helium bij een totale druk van 1 atmosfeer?
2. Zou deuterium (waterstof met atoomgewicht 2) sneller of langzamer dan gewone waterstof door een poreuze pot diffunderen? Schat de verhouding der diffusiesnelheden.
3. Verklaar dat de diffusie gericht is, terwijl toch de diffusie gebaseerd is op de BROWN beweging, die geen voorkeur voor enige richting heeft.
4. Twee grote reservoirs zijn verbonden door een buis van 10 cm lang en 3 mm² doorsnede. Het ene reservoir is gevuld met een oplossing van 50 gram rietsuiker per liter, het andere met schoon water, de buis met een mengsel der beide oplossingen. Na enige weken stelt zich een stationnaire toestand in, waarbij de rietsuiker met constante snelheid van het eerste naar het tweede reservoir diffundeert. Aangenomen dat convectorie geheel vermeden wordt en we met de concentratieveranderingen in de grote reservoirs geen rekening hoeven te houden, wordt gevraagd hoeveel rietsuiker per week van het ene naar het andere reservoir

- diffundeert als de diffusieconstante van rietsuiker $0.3 \text{ cm}^2/\text{dag}$ bedraagt?
5. Wat is bij 37° de osmotische druk (tegen zuiver water) van een oplossing die 1.71 gewichtsprocenten rietsuiker bevat? Welke vriespuntdaling zou diezelfde oplossing hebben?
M rietsuiker = 342; mol. vriesp. verl. water = $18^\circ.6$.
 6. Een rietsuikeroplossing (mol.gew. 342) van 1 gram per liter vertoont bij 27° C een osmotische stijghoogte tegen schoon water van 0.75 m. De dichtheid van de oplossing is 1. Het absolute nulpunt ligt bij -273° C . Bereken uit deze gegevens de gasconstante R in c.g.s. eenheden als de versnelling van de zwaartekracht 980 cm/sec.^2 bedraagt.
 7. Hoe geconcentreerd moet een keukenzout oplossing in water zijn om isotonisch te zijn met een oplossing die bij -0.0186° C bevriest? Mol. vriesp. verl. van water = $18^\circ.6$.
 8. Een oplossing van suiker in water kookt bij 1 atmosfeer druk bij 100.100° C . Wat is de osmotische druk van deze oplossing tegen schoon water bij 25° C ?
Gegeven: Mol. kookp. verh. van water = 5° .
Een grammol. van een ideaal gas neemt bij 1 atm. en 25° een volume van 24 liter in. De dichtheden van water en de suikeroplossing mogen gelijk 1 gesteld worden.
 9. Bereken de dampspanning bij 22° C van een oplossing die 0.1 N aan Na_2SO_4 is. De dichtheid van de oplossing mag gelijk 1 genomen worden. De dampspanning van zuiver water bij 22° C is 20.0 mm.
 10. Hoeveel liter aethanol moet men aan 1 liter water toevoegen om te zorgen dat het pas bij -5° C kan bevriezen?
Mol. vriespuntdaling van water = $18^\circ.6$. Dichtheid aethanol = 0.80.
 11. Een oplossing van 5.664 gram zwavel in 100 ml zwavelkoolstof kookt 0.411° hoger dan zuivere zwavelkoolstof. Wat is de moleculaire formule van de opgeloste zwavel? $\text{C} = 12$. $\text{S} = 32$. Moleculaire kookpuntsverhoging van zwavelkoolstof 23.4° . Dichtheid van zwavelkoolstof 1.263 gram/ml.

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.

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

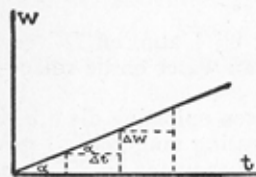


Fig. 14

In fig. 14 is dit grafisch voorgesteld.

De ordinaat geeft aan de afgelegde weg, de abscis-as is verdeeld in tijdseenheden. De snelheid v is dus voor te stellen door de breuk:

$$\frac{\text{afgelegde weg gedurende zekere tijd}}{\text{die tijd}}$$

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

Fig. 15 is een soortgelijke fig., maar geeft een grotere snelheid weer. Men ziet in beide figuren, dat $\frac{\Delta w}{\Delta t} = \text{tg } \alpha$, wanneer α

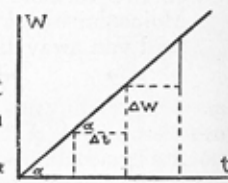


Fig. 15

de hoek is welke de lijn met de abscis-as maakt. De grootte $\text{tg } \alpha$ is dus de maatstaf voor de snelheid.

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

Wanneer wij een stukje van de getrokken kromme als recht konden beschouwen, zoals in fig. 16 is aangegeven, dan zou de snelheid op dat tijdstip weer bepaald zijn door $\frac{\Delta w}{\Delta t} = \text{tg } \alpha$,

wanneer α thans de hoek is in de fig. aangegeven. Feitelijk echter is geen enkel stukje van de kromme een rechte lijn. Wanneer men echter het driehoekje hoe langer hoe kleiner laat worden en men tenslotte het driehoekje denkt met dw en dt , daarmede bedoelend, dat Δt oneindig klein genomen wordt, waarvan een oneindig kleine waarde van Δw het gevolg is, dan valt de rechte lijn, die de hypotenusa vormt van het driehoekje, feitelijk met de kromme samen, terwijl het driehoekje met de eindige rechthoekszijden Δw en Δt slechts twee punten er mede gemeen had. Nu is $\frac{dw}{dt} = \text{tg } \alpha'$ als α' de hoek is, die de raaklijn met de t -as maakt, d.i. de limiet, waarin de hoek α overgaat, zo men Δt oneindig klein laat worden.

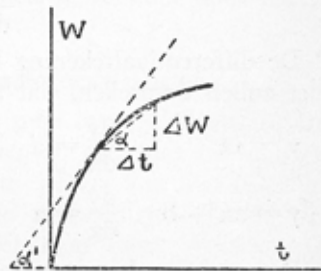


Fig. 16

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*.

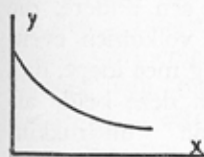


Fig. 17

Wanneer men te doen heeft met een afneming in plaats van met een toeneming (zie fig. 17), een kleiner worden van y bij groter wordende x , dan is de hoek α' stomp, $\text{tg } \alpha'$ negatief en $\frac{dy}{dx}$ ook negatief, daar immers bij een toeneming van x (positieve dx) een afneming van y (negatieve dy) behoort.

In de differentiaalrekening wordt nu behandeld, hoe men de waarde van het differentiaalquotient rechtstreeks kan vaststellen, wanneer men de samenhang kent tussen de twee veranderlijke grootheden y en x , of in ons vorig voorbeeld w en t . Wij zagen

b.v. zoeven, dat, als $w = vt$, dan $\frac{dw}{dt} = v$, d.w.z. dat de snelheid dus een constante is en niet afhangt van t .

Voor een eenparig versnelde beweging weten wij dat $w = \frac{1}{2} at^2$ en dat de snelheid op zeker moment at is. In dat geval is

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

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

$$\begin{array}{l|l} y = ax & \frac{dy}{dx} = a \\ y = ax + b & \frac{dy}{dx} = a \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} y = x^n \\ y = ax^n \end{array} \quad \frac{dy}{dx} = nx^{n-1} \quad \frac{dy}{dx} = anx^{n-1}$$

Een ander verband, dat wij in de volgende paragrafen meermalen zullen ontmoeten, is, dat als ¹⁾

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

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 teken \int . Wanneer men echter de vergelijking voor de differentiaalquotienten

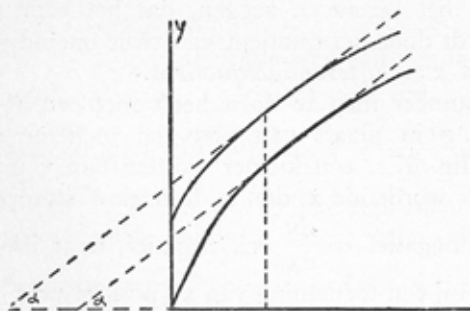


Fig. 18

heeft voor een lijn en voor een andere, die daar volkomen evenwijdig mee loopt, dan zullen deze beide afgeleide uitdrukkingen gelijk zijn, want $\operatorname{tg} \alpha$ is telkens voor twee overeenkomstige punten dezer lijnen

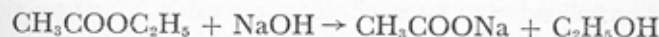
¹⁾ Het teken \ln geeft de z.g. „natuurlijke logaritmie” aan, d.i. een logaritmie met als grondtal niet 10, maar het getal e (dat 2,71828... is). Exponentiële functies met dit getal e als grondtal blijken in de beschrijving van vele verschijnselen een rol te spelen. Zie blz. 43, 58, 87.

gelijk (zie fig. 18). Men kan dus integrerend wel de vorm van de lijn vaststellen, maar niet de plaats, waar zij in het platte vlak ligt. (Dit is trouwens begrijpelijk, nu wij boven zagen, dat bij de differentiatie een constante term wegvalt). Bij elke integratie komt dus een zekere integratie-constante, die voorlopig onbepaald is, maar die men gewoonlijk door zekere gegevens kan vaststellen.

§ 2 - REACTIESNELHEID IN EEN HOMOGEEN MILIEU

De meeste chemische reacties, die men in de elementaire anorganische chemie behandelt, verlopen zo snel, dat het nauwelijks mogelijk is zich rekenschap te geven van de feitelijke snelheid, waarmee zulk een reactie zich voltrekt. In de elementaire organische chemie ontmoet men reeds reacties, die langzamer verlopen 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:



Deze reactie speelt zich af in homogeen milieu, d.w.z. alle reagerende 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, het andere vast is.

Wanneer wij nu de reactiesnelheid der genoemde homogene verzeepingsreactie nader willen bespreken, is het gemakkelijk te begrijpen, dat, wil een estermolecule reageren met een natronmolecule (juister gezegd, met een OH^- ion), het ten minste nodig 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 reageren, het nodig is, dat zij tegen elkander botsen. Een maatstaf voor de

reactiesnelheid zal dus wezen de onderlinge botsingskans der reagerende moleculen. Het is gemakkelijk te begrijpen, dat de botsingskans tweemaal zo groot wordt, wanneer het aantal moleculen van één soort in eenzelfde ruimte verdubbeld wordt. Hetzelfde geldt, indien men het aantal moleculen van de andere soort verdubbelt. Derhalve is bij gegeven temperatuur de botsingskans, en dus ook de reactiesnelheid, evenredig met de concentratie van elk der reagerende bestanddelen.

Noemen wij in onze verzeepingsreactie de concentratie der ester c' , die der OH^- -ionen c'' en beschouwen wij de vermindering der esterconcentratie met de tijd, $-\frac{dc'}{dt}$, die natuurlijk gelijk is aan de vermindering der loogconcentratie met de tijd, $-\frac{dc''}{dt}$, als maatstaf voor het voortschrijden der reactie.

Wij kunnen op grond der zoeven vermelde afhankelijkheid van botsingskans en concentratie vaststellen, dat

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

of, onderstellend dat ester en loog eenzelfde uitgangskoncentratie 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 differentiaalquotient weg te werken, komen wij tot het volgende:

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

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

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

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

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

—————af trekken

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

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

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

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

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

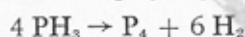
Daar ons dus blijkt, dat de snelheid ener bimoleculaire reactie evenredig is aan c^2 , die ener trimoleculaire reactie aan c^3 , ligt het voor de hand, dat de snelheid ener monomoleculaire reactie evenredig is aan c . Men stelle zich b.v. de reactie voor, waarbij een stof AB dissocieert in A en B dus: $AB \rightarrow A + B$. 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 zoeven te werk gingen, dan krijgt men

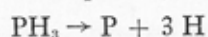
$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Door dus te bepalen, hoe de concentratie van een reagerend mengsel verandert en daarna deze uitkomsten te toetsen aan 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 de reactiesnelheid kan men dus het feitelijke type der reactie afleiden.

Zo ziet men uit onderstaande tabel, waarin de ontleding van phosphorwaterstofgas weergegeven wordt, dat de vergelijking voor de quadrimoleculaire vergelijking



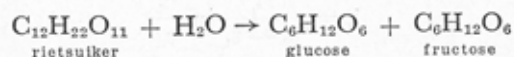
geen constante waarde voor k oplevert, terwijl de monomoleculaire



dat wel doet. De reactie verloopt dus monomoleculair. (Op de reden daarvoor komen wij op blz. 41 en 49 terug).

Tijd in uren	Ontleding in procenten	k volgens monomolec. reactie in 10^{-5} /uur	$k \times c_0^3$ volgens quadrimolec. reactie in 10^{-5} /uur ($c_0 = \text{beginconcentratie}$)
0	0	—	—
7,83	4,17	544	580
24,17	12,37	546	670
41,25	19,97	540	769
63,17	29,29	549	965
89,67	39,23	555	1285

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



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 onvergelykelyk veel groter 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 ener monomoleculaire reactie vertonen. Men denke zich een één procents rietsuikeroplossing, 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 tegen de concentratie van het water als een constante te beschouwen.

De reactie is zeer goed te volgen door middel van de polarimeter, omdat de uitgangsstof, rietsuiker, een andere draaiing van het polarisatievlak vertoont dan de gevormde invertsuiker. Indien de draaiingshoek voor de zuivere rietsuiker α° bedraagt en voor de volledig geïnverteerde suiker $-\beta^\circ$, dan is de draaiingshoek na $(100 - x)\%$ inversie, dus als er nog $x\%$ rietsuiker over is,

$$-\frac{100-x}{100}\beta + \frac{x}{100}\alpha = -\beta + \frac{\alpha + \beta}{100}x.$$

Bedraagt deze laatste draaiingshoek γ° , dan kan men x , het resterende rietsuikerpercentage uit γ berekenen volgens

$$\gamma = -\beta + \frac{\alpha + \beta}{100}x \quad \text{of} \quad \frac{x}{100} = \frac{\gamma + \beta}{\alpha + \beta}.$$

De onderstaande tabel laat zien, dat een goede constante voor de monomoleculaire reactie verkregen wordt volgens:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{x} = \frac{1}{t \times 0.4343} {}^{10}\log \frac{25.16 + 8.3}{\gamma + 8.3}.$$

Tijd in minuten	Draaiingshoek γ	k in 10^{-5} min^{-1}
0	25,16	—
56	16,95	503
116	10,38	503
176	5,46	505
236	1,85	506
371	-3,28	511
∞	-8,3	
k gemiddeld $506 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$		

§ 3 - KATALYSE

De laatst besproken reactie verloopt uit zichzelf uiterst langzaam. Zoals bekend is, bevordert de toevoeging van een weinig zuur deze reactie in hoge mate. De eigenlijke versneller der reactie is gebleken te zijn het waterstofion, dat alle zuren afsplitsen (zie bladz. 77).

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

Ook hierbij moet men homogene en heterogene katalyse onderscheiden, afhankelijk daarvan of de katalysator zich al of niet homogeen met de reagerende stoffen vermengt. Het zoeven genoemde geval, de katalyse der suikerinversie door zuur is dus een voorbeeld van homogene, de versnelde vereniging van zuurstof en waterstof door platinaspons is een voorbeeld van heterogene katalyse.

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



wordt sterk vertraagd door toevoeging van organische stoffen zoals manniet, aniline, benzaldehyde, enz.

Het blijkt, dat de versnellende invloed van een katalysator evenredig gesteld kan worden aan zijn concentratie c' . Wanneer wij de versnellende invloed van een katalysator gekarakterisi-

seerd denken door een factor k' , dan zal dus b.v. voor een monomoleculaire reactie gelden,

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= kc + k'c'c \quad \text{of} \\ &= (k + k'c')c \end{aligned} \quad (1)$$

De gekatalyseerde en de ongekatalyseerde reactie verlopen onafhankelijk naast elkaar.

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

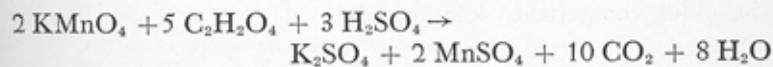
$$-\frac{dc}{dt} = k_k c$$

De vergelijking is dus wederom die ener monomoleculaire reactie, alleen de reactieconstante heeft een grotere waarde gekregen.

Negatieve katalyse kan niet door het naast elkaar verlopen van twee reacties verklaard worden. In deze gevallen moeten we aannemen dat de katalysator in het mechanisme van de ongekatalyseerde reactie ingrijpt b.v. door een tussenproduct van de reactie weg te nemen.

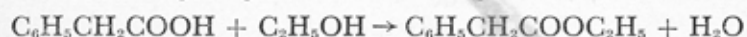
§ 4 - AUTOKATALYSE

Het gebeurt soms, dat een reactie, terwijl zij verloopt, een reactieproduct vormt, dat de reactie hetzij versnelt, hetzij verlangsamt, 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 :



De aanvankelijk zeer langzame reactie wordt geleidelijk meer en meer gekatalyseerd door het gevormde MnSO_4 , met andere woorden, de „reactieconstante” is niet constant maar neemt met het voortschrijden der reactie toe.

Een reactie waarbij een katalyserende stof verdwijnt heeft het verloop van een negatieve autokatalyse. Als voorbeeld noemen wij de esterificatie van een organisch zuur met alcohol, die onder invloed van toegevoegde waterstofionen geschiedt b.v.



Men bedenke echter, dat phenylazijnzuur zelf ook waterstofionen geeft, die geleidelijk verdwijnen, waardoor dus een negatieve autokatalyse bewerkt wordt.

§ 5 - GECOMBINEERDE REACTIES

Het gebeurt vaak, dat de eindproducten ener reactie niet door één enkele reactie uit de uitgangsstoffen gevormd zijn, maar dat wij met een aantal gecombineerde reacties te doen hebben. Men kan daarbij verschillende groepen onderscheiden, zoals:

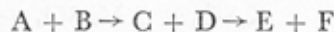
Nevenreacties. Men denke b.v. aan een reactie, waarbij benzoëzuur genitreerd wordt. Er zal zich dan vormen ortho-, meta- en para- nitrobenzoëzuur; wij hebben hier dan drie nevenreacties. Het spreekt van zelf, dat de vermindering van het benzoëzuur gegeven wordt door de som der verminderings, die het 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

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = k_1c + k_2c + k_3c = (k_1 + k_2 + k_3)c = kc$$

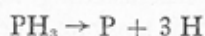
zodat men kan zeggen, dat de reactieconstante k voor de totale reactie additief uit de reactieconstanten k_1 , k_2 en k_3 voor de drie gecombineerde nevenreacties afgeleid kan worden.

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

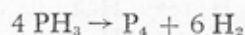


dat wil dus zeggen, dat de in eerste instantie gevormde reactieproducten wederom reageren en een nieuw stel reactieproducten ontstaat, zo spreekt men van opvolgende reacties. Wanneer men de snelheid meet, waarmede het eindproduct gevormd wordt,

dan zal die snelheid blijken beheerst te worden door die van de langzaamste 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 leiden kan. Het uiteenvallen van phosphorwaterstof zou een monomoleculaire reactie zijn, indien de reactievergelijking was:



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



Nochtans leert de proef, dat deze reactie monomoleculair verloopt (zie blz. 36). We hebben dus klaarblijkelijk te doen met deze opeenvolgende reacties:

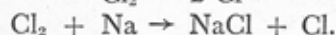
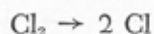


en de gevonden snelheid is die der eerste reactie, omdat deze de langzaamste is, terwijl de twee andere zo snel verlopen, dat de tussenproducten P en H niet in merkbare hoeveelheid optreden.

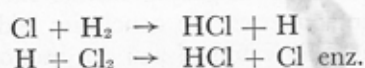
Bepaalt men de snelheid waarmee H_2 en P_4 gevormd worden of de snelheid waarmee PH_3 verdwijnt, dan geeft dit slechts inlichting over de reactieconstante van het eerste gedeelte der reeks.

Kettingreacties. Een bijzonder type van opvolgende reacties wordt gevormd door de kettingreacties, waarbij reactiekettingen van vele duizenden schakels gevormd kunnen worden. We vinden dit b.v. bij de chloorknalgasreactie. Een mengsel van chloor en waterstof reageert bij gewone temperatuur slechts heel langzaam. De reactie wordt echter aanzienlijk versneld door uit enkele chloormoleculen chlooratomen vrij te maken. Dit kan geschieden door licht, door verhitting of door het toevoegen van enig natrium.

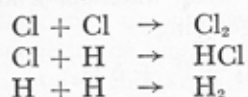
licht, of warmte



Een zo gevormd Cl-atoom reageert nu met een waterstofmolecuul, maar daarbij blijft een vrij waterstofatoom over, dat op zijn beurt weer met een chloormolecuul reageert onder vrij maken van een Cl-atoom, dat hetzelfde spelletje weer van voren af aan begint.



In dit geval kan de reactieketting wel een miljoen schakels bevatten. De ketting wordt tenslotte afgebroken doordat de vrije atomen elkaar vernietigen volgens één der volgende reacties:



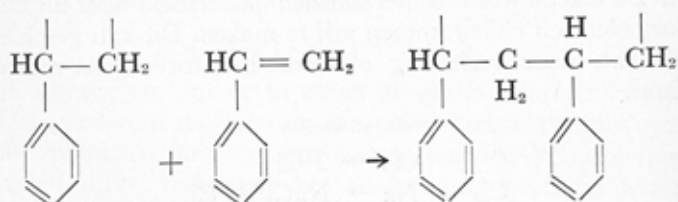
maar door de geringe concentratie der vrije atomen zijn deze stopreacties zeer zeldzaam.

Worden bij deze kettingreactie door één vrij atoom (vrij radicaal) vele duizenden moleculen als reactieproduct gevormd, bij een ander type kettingreactie blijven alle reactieproducten aan elkaar hangen, zodat zeer grote moleculen ontstaan.

Styreen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, bevat een dubbele binding die onder invloed van licht of warmte vrij gemakkelijk in een enkele binding overgaat, waarbij de twee naburige koolstofatomen een vrije valentie krijgen:



Botst zo'n molecuul met een vrije valentie tegen een intacte dubbele binding dan wordt de dubbele binding opengemaakt, de vrije valentie wordt verzadigd, maar er blijft een vrije valentie aan het andere einde van het nieuwe molecuul over.



Het gevormde dubbelmolecuul is nog even reactief als het oorspronkelijke en reageert verder waarbij tenslotte een zeer lang ketenmolecuul ontstaat, het *polystyreen*, dat uit vele duizenden styreenmoleculen kan zijn opgebouwd. Over de merkwaardige eigenschappen van dergelijke *macromoleculen* zie Hoofdstuk VIII.

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

ester + water \rightarrow zuur + alcohol zuur + alcohol \rightarrow ester + water.

Dit gedrag geeft intussen aanleiding tot zo belangrijke conclusies, dat wij het straks nader en in algemener verband (zie blz. 49) willen behandelen.

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

§ 6 - INVLOED VAN DE TEMPERAATUUR

De temperatuur is van zeer grote 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 intussen op grond der waarschijnlijkheidsrekening uitrekent hoe de botsingskans met de temperatuur verandert, komt men tot de conclusie, dat deze evenredig is met de snelheid der moleculen dus met de wortel uit de absolute temperatuur (verg. blz. 4): bij 300° absoluut (d.i. ongeveer bij kamertemperatuur) zou de reactiesnelheid dus ongeveer $\frac{1}{6}$ % per graad stijgen tengevolge der verhoogde botsingskans. De ervaring leert intussen geheel anders: reactiesnelheden stijgen ongeveer 100 à 300 % per 10°.

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

$$k = Ze^{-\frac{A}{T}}$$

waarin e weer het getal 2,71828... is en Z en A constanten zijn. Neemt T toe, dan wordt A/T kleiner, de e -macht dus groter in

overeenstemming met het stijgen der reactiesnelheid bij temperatuursverhoging.

Deze formule laat zich ook als volgt schrijven

$$k = Z e^{-\frac{A}{T}} = Z e^{-\frac{RA}{RT}} = Z e^{-\frac{\alpha}{RT}}$$

Daar RT de dimensie van een energie heeft en een exponent een onbenoemd getal moet zijn, moet α ook een energie voorstellen. De physicus BOLTZMANN heeft nu zeer algemeen bewezen dat

$$e^{-\alpha/RT}$$

de fractie der moleculen is, die over een extra energie $\frac{\alpha}{N}$ ($N =$ getal van AVOGADRO) beschikken. Deze extra energie hebben ze bijvoorbeeld gekregen uit een aantal bijzonder harde botsingen, of uit een groot aantal botsingen die toevallig alle in dezelfde richting plaats vonden.

Steunend op deze wet van BOLTZMANN kan men dan de constanten uit de wet van ARRHENIUS aldus interpreteren: Z stelt de werkelijke botsingsfactor voor, waarbij er eventueel nog rekening mee te houden is, dat de botsende moleculen elkaar op de juiste plaats moeten raken. De factor $e^{-A/T} = e^{-\alpha/RT}$ geeft de fractie van alle botsingen aan die tot reactie voert omdat bij die botsingen de botsende moleculen over een extra energie α/N beschikken.

Deze α wordt *activeringsenergie* genoemd en stelt dus de energie voor die nodig zou zijn om N botsingen tegelijk te activeren.

De sterke verhoging der reactiesnelheid bij toenemende temperatuur berust dus niet in de eerste plaats op een verhoogde botsingskans, maar op de verhoging van het percentage efficiënte botsingen.

Voorts wordt het wezen der monomoleculaire reacties ons nu duidelijker: dat hier de botsingskans in het geheel geen rol speelt, spreekt haast vanzelf en wordt nog eens bevestigd, door het feit dat de snelheid van monomoleculaire gasreacties ongevoelig is voor een bijgemengd neutraal gas. Men zou kunnen denken: als een molecuul zich wenst om te zetten of uiteen te vallen, waar-

om gaat het dan zijn gang maar niet ineens? Het antwoord moet luiden: omdat alleen de *actieve* moleculen tot reactie in staat zijn, omdat er dus activeringsenergie moet worden toegevoerd om de inactieve in actieve moleculen om te zetten.

Een beeld: er ligt een steen in een dakgoot. Brengt men hem buiten de goot, dan valt hij op de straat, want daar ligt hij op een lager energieniveau. De arbeid, die nodig is om hem over de rand van de goot heen te tillen komt zo dadelijk als arbeidsvermogen van beweging weer terug; maar toch gaat de steen niet vallen, alvorens iemand hem over de rand der goot heen helpt, hij moet over de energieberg heen geholpen worden. Dat is een beeld van de activeringsenergie.

Wat precies het wezen van de geactiveerde toestand is, ligt op een gebied, dat buiten de omvang van dit boek valt; het hangt samen met electronenverschuivingen in atoom of molecuul. De onderstelling der geactiveerde toestand maakt ons intussen velerlei samenhang duidelijk.

Daar is allereerst de katalyse: wij zagen, dat de katalysator niet verbruikt wordt, alleen de reactieconstante k vergroot. Hij verlaagt dus klaarblijkelijk de belemmering, die overwonnen moet worden (de hoogte van de gootrand! d.w.z. de energieberg). Bij de heterogene katalyse (b.v. platinaspons, dat knalgas tot felle reactie brengt) worden de reagerende moleculen geadsorbeerd aan het platina (over adsorptie zie blz. 116 e.v.) en daardoor wordt hun activeringsenergie verlaagd.

Bij de kettingreacties (zie blz. 41) zagen wij voorbeelden waarbij licht of warmte enkele moleculen in een geactiveerde toestand bracht. Bij de reactie kwam de opgenomen activeringsenergie niet vrij in de vorm van warmte, zoals dat normaal gebeurt, maar de energie werd doorgegeven aan een ander molecuul (of atoom) dat daardoor zelf in de actieve toestand kwam en de reactieketting voortzette.

De grootte van de activeringsenergie kan nogal variëren, maar $\alpha = 20.000$ cal/mol is toch wel als een representatieve waarde te beschouwen. Vergelijkt men nu reactieconstanten bij 10° temperatuurverschil, dan krijgt men:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{Ze^{-\alpha/R(T+10)}}{Ze^{-\alpha/RT}} = e^{-\frac{10\alpha}{RT(T+10)}}$$

Hierbij hebben we aangenomen, dat Z weinig of niet met de temperatuur verandert.

Het quotiënt k_{T+10}/k_T wordt, speciaal in de biologische literatuur, vaak aangegeven door Q_{10} . Q_{10} is dus afhankelijk van T en van de voor elke reactie karakteristieke activeringsenergie α .

Met $\alpha = 20.000$ cal/mol, $R = 2$ cal/graad (zie blz. 2) en $T = 300^\circ$ ($= 27^\circ$ C) wordt $\frac{10\alpha}{RT(T+10)}$ ongeveer gelijk 1 en Q_{10} dus ongeveer 2,7.

Hieronder geven wij enige voorbeelden van Q_{10} .

Reactie	Temp.	Q_{10}
$H_2 + J_2 \rightarrow 2 HJ$	445° C	1.47
$2 HJ \rightarrow H_2 + J_2$	445° C	1.53
$PH_3 \rightarrow P + 3 H$	720° C	1.8
$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow$ $CH_3COONa + C_2H_5OH$	25° C	1.9
$KClO_3 + 6 FeSO_4 + 3 H_2SO_4 \rightarrow$ $KCl + 3 Fe_2(SO_4)_3 + 3 H_2O$	20° C	2.44
$CH_2ClCOOH + H_2O \rightarrow$ $CH_2OHCOOH + HCl$	100° C	2.55
Inversie van rietsuiker	40° C	3.63

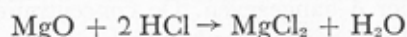
Een enkel woord over wat men „*valse evenwichten*” noemt. Het gebeurt herhaaldelijk, dat reactiesnelheden zo klein zijn, dat men ook na zeer lange tijd niet de minste verandering in het systeem kan waarnemen. B.v. verbranden alle organische stoffen in aanraking met de lucht, indien men door temperatuursverhoging deze reactie zich sneller doet voltrekken; er is dus reden om aan te nemen, dat reeds bij lage temperatuur deze verbrandingsreacties verlopen, zij het met een onmeetbaar kleine snelheid. De verbranding van waterstof tot water, de knalgasreactie derhalve, is in dit opzicht uitvoerig bestudeerd en daarbij is gebleken dat deze reactie, die bij hoge temperatuur (boven 700°) zo stormachtig verloopt, bij dalende temperatuur geleidelijk langzamer voortschrijdt, zodat men be-

neden 400° een gebied bereikt, waar de voortgang dezer reactie zich praktisch 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 de toestand, waarbij geen merkbare verandering intreedt, er slechts een van vals, beter nog van schijnbaar evenwicht noemen. Het is dan ook begrijpelijk, dat een katalysator deze toestand van vals evenwicht kan opheffen.

§ 7 - 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 wil nagaan, b.v. de snelheid waarmee MgO door een zoutzuuroplossing aangetast wordt, dan bestudeert men de heterogene reactie:



waarin MgO in vaste, de overige bestanddelen echter in opgeloste toestand verkeren.

Wij denken ons een MgO -staaf, die zich bevindt in V liter HCl -oplossing met de concentratie c (zie fig. 19). Reactie kan slechts plaats hebben aan het oppervlak van het MgO , in zoverre zich daar HCl bevindt. Deze reactie op zichzelf geschiedt ongetwijfeld met onmeetbaar grote snelheid; het gevolg daarvan is, dat de concentratie van het zoutzuur in de nabijheid van het MgO -oppervlak terstond nul wordt. Het HCl zal daardoor naar het MgO -oppervlak toe diffunderen en de voortgang der reactie is afhankelijk van de snelheid dier diffusie. Wanneer men nu voor een flinke roering in de vloeistof zorgt, dan behoeft die diffusie alleen te geschieden door een dun laagje vloeistof, dat aan het MgO -oppervlak vastkleeft.

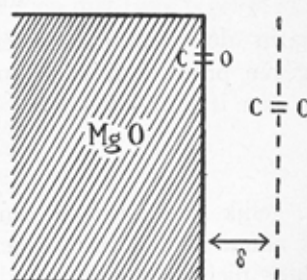


Fig. 19

Ten aanzien van de snelheid dier diffusie leerden wij op blz. 12 de wet van FICK kennen, welke luidde:

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

die dus aangeeft de hoeveelheid HCl, die in de tijd dt diffundeert en dus een afneming der HCl concentratie $-\frac{dc}{dt} = -\frac{dm}{Vdt}$ bewerkt.

Wij kunnen deze wet dus nu schrijven:

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

wanneer O het totale oppervlak der magnesia is. Dat wij voor het concentratieverval $\frac{c}{\delta}$ schrijven, is uit fig. 19 te begrijpen: tussen het vaste MgO en de zoutzuuroplossing bevindt zich de vastzittende laag, die door de stippellijn begrensd gedacht is; haar dikte is door δ aangegeven. De concentratie van het HCl vlak bij het MgO is, zoals gezegd, 0 (alle zoutzuur in aanraking met de wand reageert spontaan), aan de andere kant van de laag is de HCl-concentratie c ; derhalve verandert de concentratie van 0 tot c over een afstand δ en dus is het concentratieverval (zie de noot op blz. 12) $\frac{c}{\delta}$.

De laatste vergelijking kunnen wij ook in deze vorm schrijven:

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

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

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

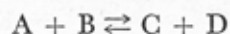
d.i. gelijk aan die voor een monomoleculaire reactie. Omtrent het aantal met elkaar reagerende moleculen zegt deze uitkomst echter niets. Uit het feit, dat NERNST en BRUNNER de bovenstaande betrekkingen experimenteel bevestigd vonden, kunnen

wij wel concluderen, dat de reactiesnelheid in een heterogeen systeem het reactiebeeld ener 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 ener monomoleculaire reactie vertoont.

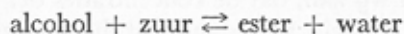
Zo kregen HINSHELWOOD en TOPLEY duidelijk aanwijzingen, dat de op blz. 36 besproken ontleding van PH_3 niet zo zeer een homogene monomoleculaire gasreactie is, maar in hoofdzaak verloopt aan de wanden van het reactievat, en dus van het heterogene type is. We hebben hier dus met heterogene katalyse te maken. Bij de heterogene katalyse, die zowel in de techniek als in de levende natuur (enzymssystemen) zo'n belangrijke rol speelt, is de diffusie naar het katalysatoroppervlak vaak snelheidsbepalend.

§ 8 - EVENWICHTSVERSCHIJSLS

Wanneer de reactie in een homogeen systeem



een zodanige is, dat A en B met elkander reageren 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. 43). Als voorbeeld noemen wij:



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 zich dan per tijdseenheid evenveel moleculen A + B omzetten tot moleculen C + D, als zich C + D moleculen omzetten in A + B. Wij hebben dan te doen met een toestand van dynamisch

evenwicht $-\frac{dc_1}{dt} = -\frac{dc_2}{dt}$; dan moet dus

$$k_1 c_A c_B = k_2 c_C c_D$$

dat wil zeggen, dat in de 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 esterverzeping. Welke der twee mogelijkheden men als uitgangstoestand neemt, hetzij alcohol + zuur, hetzij ester + water, steeds zal de reactie zolang doorgaan, 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 bij kamertemperatuur intreedt, wanneer de reactie uitgaande van aethylalcohol en azijnzuur, voor ongeveer $\frac{2}{3}$ verlopen is. Nemen wij aan, dat de concentraties der uitgangsstoffen onderling gelijk en wel c zijn, dan moet dus als het evenwicht bereikt is 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 ver-

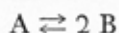
houding bij het evenwicht altijd zo zal moeten zijn, dat de concentratiebreuk de waarde 4 krijgt.

Dit leidt ons tot de volgende overweging: maakt men de concentratie van één bestanddeel groter b.v. 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 groter worden, d.w.z. de omzetting voltrekt zich verder dan $^{2/3}$, verder dus dan het geval was bij gelijke concentraties der uitgangsstoffen.

Algemener gezegd: door toevoeging van een der reagerende stoffen wordt het evenwicht verschoven naar de andere zijde, en het zal duidelijk zijn, dat omgekeerd het onttrekken van een der reagerende bestanddelen 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 Noorse natuurkundigen GULDBERG en WAAGE en geldt, blijkens onze bovenstaande afleiding, in de gegeven vorm alleen voor homogene systemen.

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



De uitdrukking voor de reactiesnelheid van links naar rechts is nu

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

die van rechts naar links

$$+\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_B^2$$

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 $mA + nB + pC \rightleftharpoons qD + rE$ aldus komt uit te zien:

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

waarbij de uitdrukkingen tussen rechthoekige haken altijd betekenen het aantal grammoleculen per liter. We krijgen dus als evenwichtsbetrekking voor b.v. de reactie $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$;

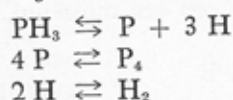
$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = K$$

voor de dissociatie van het joodwaterstof, $2 \text{HJ} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{J}_2$:

$$\frac{[\text{H}_2] [\text{J}_2]}{[\text{HJ}]^2} = K$$

In de phosphorwaterstof ontleding (§ 2 en § 5 van dit hoofdstuk) hebben wij een reactie leren kennen die kinetisch anders verloopt (n.l. monomoleculair) dan men op grond van de reactievergelijking zou verwachten. Op de formulering van de wet van de massawerking heeft dit echter *geen* invloed. Men kan de evenwichtsbetrekking altijd correct opschrijven als de stoechiometrie van de reactie bekend is.

Voor het geval van de phosphorwaterstof kan men dit als volgt inzien. Veronderstel, dat wij met drie reacties te maken hebben, die bij het evenwicht alle met elkaar in evenwicht zijn:



Noemen wij de evenwichtsconstanten van deze reacties resp. K_1 , K_2 en K_3 dan geldt:

$$K_1 = \frac{[\text{P}] [\text{H}]^3}{[\text{PH}_3]}$$

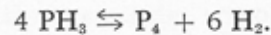
$$K_2 = \frac{[\text{P}_4]}{[\text{P}]^4}$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}]^2}$$

Uit deze drie betrekkingen laten de concentraties der H-atomen en P-atomen zich elimineren. Met als resultaat

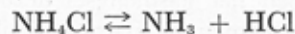
$$\frac{[\text{P}_4] [\text{H}_2]^6}{[\text{PH}_3]^4} = K_1^4 \cdot K_2 \cdot K_3^6 = K.$$

Dit had men ook direct kunnen opschrijven als conclusie uit de reactievergelijking



De ervaring heeft geleerd, dat een katalysator wel de reactiesnelheid verandert, maar niet de concentraties, die bij evenwicht heersen. De evenwichtsconstante K is dus onafhankelijk van een toegevoegde katalysator, maar aangezien deze K het quotiënt is der beide reactiesnelheidsconstanten k , moet de katalysator dus in gelijke mate invloed op de beide tegengestelde reacties uitoefenen.

Onze voorafgaande beschouwingen golden, zoals gezegd, uitsluitend voor een homogeen systeem. Het zal intussen blijken, dat wij de beschouwingen ook op een heterogeen evenwicht kunnen toepassen, wanneer wij onze redenering dienovereenkomstig wijzigen. Men denke zich allereerst de damp van salmiak in evenwicht met NH_3 en HCl .



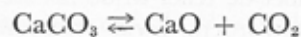
Volgens de wet der massawerking hebben wij dus:

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} = K$$

zolang alle producten zich in gasvorm bevinden. Ondersteld nu, dat zich uit deze damp *vast* salmiak gaat afzetten. In de dampfase blijft de wet natuurlijk geldig; het neergeslagen salmiak zal bij de proeftemperatuur een zekere dampspanning hebben die dus overeenkomt met een bepaalde concentratie $[\text{NH}_4\text{Cl}]$. Deze concentratie blijft voortdurend dezelfde, zolang de damp zich in aanraking bevindt met vaste salmiak. Zodra dus een nieuwe fase, in dit geval vaste salmiak, optreedt, wordt daarvoor 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:

$$[\text{NH}_3] [\text{HCl}] = K [\text{NH}_4\text{Cl}] = K'$$

Bij de reactie



die zich bij het kalkbranden afspeelt, worden zelfs twee concentraties constant, zodat de wet van de massawerking hier de eenvoudige vorm krijgt

$$p_{\text{CO}_2} = \text{constant},$$

hetgeen wil zeggen, dat de koolzuurdruk onafhankelijk is van de hoeveelheden vast CaO en vast CaCO₃ die aanwezig zijn (mits er van elk maar iets is) en alleen nog van de temperatuur afhangt.

§ 9 - INVLOED VAN DRUK EN TEMPERATUUR OP HET EVENWICHT — BEWEGELIJK EVENWICHT

a - Invloed van de druk

Wij willen beschouwen de zoeven reeds als voorbeeld genoemde reactie



Ondersteld wij hebben het gasmengsel dezer stikstofoxyden bij een druk P, en wij noemen de partiële druk van N₂O₄ p₁, die van het NO₂ p₂. Dus is P = p₁ + p₂

Aangezien
$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = K$$

is dus

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

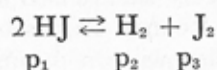
Ondersteld nu, dat ik het gasmengsel samendruk tot het halve volume. Bij een klakkeloos toepassen van de wet van BOYLE zou men tot de conclusie komen, dat de druk 2 P en de partiële drukken 2p₁ en 2p₂ geworden zouden zijn. De wet voor de massawerking zou dan echter geven:

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

De K in vergelijking (1) en in vergelijking (2) zou dan echter niet dezelfde zijn, maar in (2) tweemaal zo 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 groter worden, d.w.z. er moeten een aantal NO₂-

moleculen zich met elkander verbinden tot N_2O_4 -moleculen als gevolg van die uitgeoefende druk.

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



De wet van de massawerking geeft hier

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

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

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

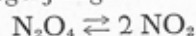
Aangezien teller en noemer beide met 4 vermenigvuldigd zijn, blijft onder die omstandigheden dus aan vergelijking (3) voldaan. Wij zien dus, dat in het geval van de joodwaterstof de druk geen invloed uitoefent op de ligging van het evenwicht.

Vergelijken wij de twee besproken gevallen nauwkeurig, dan blijkt, dat de invloed van de druk alleen dan tot uiting zal komen, wanneer bij de reactie het volume verandert; in de gas-toestand is het volume evenredig met het aantal moleculen (wet van AVOGADRO!), de volumeverandering kan men dan dus aflezen uit het verschil van het aantal moleculen links en rechts van het reactieteken. Bij de dissociatie van het N_2O_4 staat aan de ene zijde van het reactieteken één, aan de andere zijde staan twee moleculen. In het geval van het joodwaterstof echter bestaan de beide systemen aan weerszijden van het teken uit twee moleculen.

De vraag of het evenwicht verandert door de druk, wordt dus beheerst door de vraag of de reactie onder volumevergroting, 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 de druk laat zich zeer algemeen

formuleren in het het z.g. „principe van de kleinste 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 zodanige omzetting voltrekken, dat de dwang zo min mogelijk tot uiting komt. In ons bovenstaande geval van het stikstofoxyde oefenden wij een dwang uit door middel van de druk. De uitwerking van de druk vermindert, wanneer onder invloed van die druk het reagerende systeem inkrimpt; daarom zal, volgens het principe van de kleinste dwang, door de druk het evenwicht in het systeem verschuiven in de richting van het systeem met het kleinste volume. 2NO_2 representeert een tweemaal zo groot volume als N_2O_4 , derhalve wordt door de druk het evenwicht in de vergelijking:



van rechts naar links verschoven.

In het geval $2 \text{HJ} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{J}_2$ staan aan weerszijden van het teken gelijke volumina. Verschuiving der reactie zou dus geen invloed hebben op het effect van de uitgeoefende dwang: deze reactie is dan ook voor druk ongevoelig.

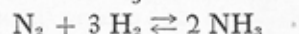
b - Invloed van de temperatuur

Het bovenstaande principe van de kleinste dwang laat zich evenzeer toepassen op de invloed, die toegevoerde warmte op het evenwicht heeft. Wanneer de reactie $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ verloopt onder warmteontwikkeling dan spreekt men van een *exotherme* reactie, verloopt hij echter met warmteopneming, dan noemt men hem *endotherm*. Oefent men nu op een reactie een dwang uit door warmte toe te voeren, dan zal weer de reactie zo verlopen, dat deze dwang zo min mogelijk in temperatuursverhoging tot uiting komt, m.a.w. de reactie verschuift ten gevolge van de toegevoegde warmte in de richting, waarin het chemisme warmte vraagt. Verbindingen, die zich vormen onder warmteontwikkeling ontleden dus bij hoge temperatuur en omgekeerd worden endotherme verbindingen bij hogere temperatuur stabiel.

Het principe van de kleinste dwang is volmaakt algemeen en niet alleen voor heterogene en homogene chemische evenwichten geldig, maar ook voor fysische evenwichten. Nemen wij

een eenvoudig fysisch voorbeeld: het evenwicht tussen damp en vloeistof. Wij weten, dat voor verdamping warmte nodig is, daarom zal bij warmtetoever aan een vloeistof het evenwicht verschuiven in de richting, die warmte eist, derhalve zal er zich bij stijgende temperatuur damp vormen en dus de spanning van de verzadigde damp groter worden.

Een interessant (en technisch belangrijk) voorbeeld van een homogeen evenwicht vinden wij in de reactie.



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

914° C	0,007 % NH ₃
801° C	0,011
772° C	0,019
631° C	0,036
561° C	0,069
500° C	0,128

Bij 400° loopt de reactie echter zeer langzaam. Men ziet dus de moeilijkheid om ammoniak uit stikstof en waterstof te maken: bij hoge temperatuur verbinden zij zich nauwelijks, bij lage temperatuur, waar het evenwicht voordeliger ligt, loopt de reactie te langzaam. Dit laatste is ten dele te verhelpen door een katalysator te gebruiken, die in het proces volgens HABER zeer fijn verdeeld ijzer kan zijn. Het principe van VAN 'T HOFF-LE CHATELIER leert intussen nog een andere weg om verder te komen. Immers ziet men aan de reactie-vergelijking, 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 atmosferen druk ligt het evenwicht dan ook bij ca. 25 % ammoniak. Dit kan dan gecondenseerd worden bij lage temperatuur, waar van de condensatie van stikstofgas nog geen sprake is. Het HABER-procédé is dus een typische toepassing van het principe van de kleinste dwang.

Evenals we een kwantitatieve formulering voor het principe

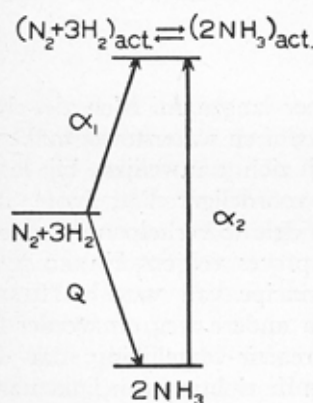
van de kleinste dwang hebben voor de invloed van druk of concentratie (wet van de massawerking) kunnen we ook voor de invloed van de temperatuur op de evenwichtsconstante een kwantitatieve wet afleiden.

Nemen we als voorbeeld de ammoniaksynthese, dan kunnen we voor de evenwichtsconstante schrijven

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{Z_1 e^{-\frac{\alpha_1}{RT}}}{Z_2 e^{-\frac{\alpha_2}{RT}}} = K_0 e^{(\alpha_2 - \alpha_1)/RT} = K_0 e^{Q/RT}$$

waarbij K_0 het quotiënt der twee botsingsgetallen voor de heen- en de terugreactie is en Q het verschil der beide activeringsenergiën. Dit is ook gelijk aan de hoeveelheid warmte die vrijkomt als de reactie van links naar rechts geheel verloopt, dat is dus de *reactiewarmte*.

Het eenvoudigst ziet men dit in met behulp van een grafische voorstelling, waarin de verticale richting een energieschaal voorstelt (fig. 20).



Om $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ te activeren zijn α_1 calorieën nodig. Gaat het geactiveerde complex (de moleculen bij de botsing in de overgangstoestand) over in 2NH_3 , dan komen er α_2 calorieën vrij, want dat is immers ook juist nodig om 2NH_3 in de geactiveerde toestand te brengen. De netto vrijkomende warmte is dus gelijk aan $\alpha_2 - \alpha_1$ en dit noemen we de reactiewarmte Q .

Door logarithmeren en differentiëren kan de boven afgeleide betrekking ook geschreven worden als

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

in welke vorm zij door VAN 'T HOFF langs thermodynamische weg

is afgeleid. Men ziet hier nog eens duidelijk dat bij een exotherme reactie (Q positief) het evenwicht naar links verschuift (K wordt kleiner) bij temperatuursverhoging. Bij een naar rechts endotherme reactie is het juist andersom en bij $Q = 0$ zal het evenwicht ongevoelig voor de temperatuur zijn.

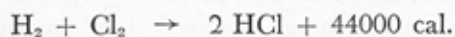
§ 10 - THERMOCHEMIE — WET VAN HESS

De activeringsenergie kan met behulp van de wet van ARRHENIUS (zie § 6) berekend worden, als de reactiesnelheid bij meer dan één temperatuur bekend is. Rechtstreeks te meten is de activeringsenergie niet, omdat ze niet van buiten wordt aangevoerd, maar ontleend aan de warmtebeweging der moleculen.

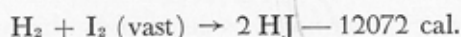
Met de reactiewarmte is het anders gesteld. Deze wordt wel van buiten toegevoerd (endotherme reactie) of naar buiten afgegeven (exotherme reactie) en kan dus, door de reactie in een calorimeter te laten verlopen, gemeten worden. Hierbij treden echter vaak praktische moeilijkheden op, met name als de reactie zeer langzaam of zeer onvolledig verloopt. Komt het daarbij tot een goed meetbaar evenwicht, dan kan uit de verschuiving van het evenwicht met de temperatuur de reactiewarmte Q berekend worden. (§ 9, Wet van VAN 'T HOFF).

In veel andere gevallen kan men de wet van HESS toepassen, die niet anders is dan de wet van het behoud van arbeidsvermogen toegepast op chemische reacties en die zegt dat indien een reactie langs twee verschillende wegen kan verlopen, de totale reactiewarmte langs beide wegen dezelfde is. Een voorbeeld moge dit toelichten.

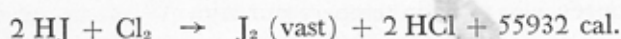
Zoutzuurgas kan men maken door chloor en waterstof met elkaar te laten reageren. Deze reactie verloopt bij wat hogere temperatuur snel en volledig. De reactiewarmte kan calorimetrisch bepaald worden.



Men kan ook eerst de waterstof met vast jodium laten reageren waarbij de reactiewarmte gevonden wordt uit de sublimatiewarmte van jodium en de reactiewarmte berekend met de wet van VAN 'T HOFF uit het evenwicht tussen H_2 , J_2 en HJ .



Tenslotte kan in een calorimeter het HI reageren met Cl_2 onder vorming van HCl en terugvorming van vast jodium.



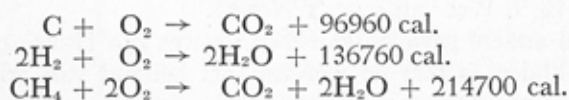
Het netto resultaat van de laatste twee reacties is de productie van 2 HCl en van $55932 - 12072 = 43860$ cal. in zeer goede overeenstemming met de directe meting in de eerste reactie.

Daar verbrandingen meestal snel en volledig verlopen en hun Q's dus gemakkelijk te bepalen zijn, worden zij vaak in de wet van HESS toegepast om moeilijker toegankelijke reactiewarmtes te berekenen.

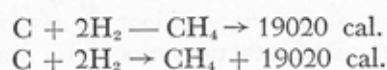
Als voorbeeld nemen wij de vormingswarmte van methaan uit zijn elementen.



x kan nu gevonden worden uit de verbrandingswarmtes van koolstof, waterstof en methaan.



Door de twee eerste regels te sommeren en er de derde van af te trekken, vinden we



De reactie is dus duidelijk exotherm.

Op de wet van HESS berust ook de mogelijkheid de calorische waarde van bestanddelen van ons voedsel te bepalen. De afbraak van voedingsstoffen in ons lichaam loopt langs heel ingewikkelde wegen, maar zet ze tenslotte tot koolzuur en water om. Daarbij komt dan in totaal dezelfde hoeveelheid warmte vrij die we ook bij een gewone verbrandingsproef meten.

Voor de verbranding van koolhydraten en vetten vindt men in

physiologische proeven 4100 resp. 9400 cal/gram en in gewone verbrandingsproeven 4200 resp. 9500 cal/gram. Dit klopt prachtig binnen de vrij grote proeffout van het physiologische experiment.

Voor eiwitten lijkt het verschil wat groot nl. physiologisch 4.1 kcal/gram tegenover fysisch-chemisch 5.7 kcal/gram. Maar dit verschil wordt geheel verklaard door het feit dat bij de gewone verbranding de stikstof uit de eiwitten als elementaire stikstof vrijkomt, terwijl bij de afbraak in het dierlijke organisme ureum het eindproduct is.

§ 11 - LITERATUUR

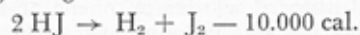
De theorie van reactiesnelheden en evenwichten wordt natuurlijk in alle leerboeken der fysische chemie behandeld; in het algemeen kan dus verwezen worden naar de boeken in ons Voorwoord vermeld.

§ 12 - OPGAVEN

1. Bij een chemische reactie blijkt na 1 uur de helft, na 2 uur drie kwart en na 3 uur zeven achtste van het uitgangsmateriaal te zijn omgezet. Wat is de orde van deze reactie?
2. De thermische ontleding van gasvormig acetaldehyde verloopt als volgt:

tijd in minuten	0	3	6	12	18	48	138
partiële druk van acetaldehyde in mm	250	200	167	125	100	50	20

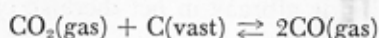
 Is dit een monomoleculaire of een bimoleculaire reactie? Wat is de reactieconstante?
3. De straling van een radioactief preparaat dat slechts één radioactief element bevat, is na 12 uur tot op een derde gedaald. Na hoeveel tijd is de straling tot een duizendste gedaald? Na hoeveel tijd tot nul?
4. Geef in een grafiek aan hoe de reactiesnelheid en de opbrengst van een autokatalytische reactie zoals b.v. de reactie tussen permanganaat en oxaalzuur van de tijd afhangt.
5. Kan Q_{10} wel eens kleiner dan 1 zijn? Wel eens kleiner dan nul?
6. De ontleding van acetondicarbonzuur loopt bij 27° C 16 keer zo snel als bij 7° C. Wat is de Q_{10} van deze reactie? Indien de wet van ARRHENIUS nauwkeurig voor deze reactie zou gelden, wat is dan de verhouding der reactiesnelheden bij 127° C en 147° C?
7. De activeringsenergie van de reactie



bedraagt 44.000 cal., de reactiewarmte — 10.000 cal.

Is de Q_{10} van de reactie $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ + 10.000 \text{ cal.}$ groter of kleiner dan die van de eerste reactie?

8. Verhit men een mengsel van 3 volumina waterstof en 1 volume stikstof gedurende lange tijd bij 1 atmosfeer op 480° , dan is er 1 vol. % ammoniak gevormd. Wat is de waarde van de evenwichtsconstante? Hoeveel % ammoniak zou er gevormd zijn indien de druk niet 1 maar 108.9 atmosfeer had bedragen?
9. Bij 1000° en een druk van 15 atm. ligt het evenwicht van de reactie



z6, dat op elke 9 moleculen CO, 1 molecuul CO_2 voorkomt.

- a. Verplaatst het evenwicht zich indien men in het gasmengsel stikstof bijperst tot de druk 30 atm. geworden is?
- b. Bij welke druk van het gasmengsel (nu weer zonder stikstof) is de moleculaire verhouding $CO : CO_2 = 4 : 1$? De temperatuur blijft 1000° .
10. Men verhit een mengsel van gelijke volumina CO_2 en H_2 op $1000^\circ C$ bij 0.1 atm. Na het bereiken van het evenwicht is dan aanwezig $33\frac{1}{3}\%$ CO_2 , $33\frac{1}{3}\%$ H_2 , $16\frac{2}{3}\%$ CO en $16\frac{2}{3}\%$ H_2O (alles in vol. %).
 - a. Hoe worden deze percentages indien de totale druk 1 atm. bedraagt?
 - b. De evenwichtsconstante van de dissociatie van water bij 1000° is

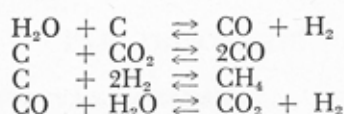
$$\frac{(P_{H_2})^2 \cdot P_{O_2}}{(P_{H_2O})^2} = 1.44 \times 10^{-20} \text{ atm.}$$

Hoe groot is bij 1000° de evenwichtsconstante van de dissociatie van CO_2 in CO en zuurstof?

11. Bij een temperatuur van $350^\circ C$ en een totale druk van 1 atm. is NO_2 voor 20 % ontleed in NO en zuurstof. Bereken de evenwichtsconstante. Neemt het ontledingspercentage toe of af met toenemende totale druk? Bij welke totale druk zou NO_2 bij deze temperatuur voor de helft ontleed zijn?
12. Door het toevoegen van Na-damp aan een mengsel van chloor en waterstof bij 1 atmosfeer en kamertemperatuur wordt een kettingreactie opgewekt. Als 1 milligram Na juist in staat is 1000 liter chloorknalgas (chloor + waterstof) volledig tot HCl om te zetten, hoe lang is dan de reactieketting?
13. Men maakt een aequimoleculair mengsel van aethylalcohol en azijnzuur. Onmiddellijk na het bereiden kan 10 ml van dit mengsel geneutraliseerd worden op phenolphtaleine met 100 ml 1 n NaOH. Als het estervormingsevenwicht is ingesteld, kan 10 ml van het mengsel reeds met 40 ml 1 n NaOH geneutrali-

seerd worden. Hoe groot is de evenwichtsconstante van de estervorming? Waarom blijft na eerstgenoemde titratie de rode kleur van phenolphthaleine lang bestaan terwijl de kleur na de tweede titratie weer spoedig verdwijnt?

14. Wat is de invloed van verhoging van temperatuur en druk op de reactiesnelheid van de vorming van ammoniak uit stikstof en waterstof?
15. Als men waterdamp over cokes leidt, zijn de volgende reacties van belang:



Bij één atmosfeer druk en bij 600° resp. 700° C heeft men de volgende waarden voor de samenstelling van het gasmengsel in volume % gevonden:

	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ O
600° C	15	38	20	8	19
700° C	34	45	9	4	8

Bepaal hieruit welke van bovengenoemde reacties exotherm en welke endotherm zijn.

16. De ligging van het evenwicht $\text{aethanol} + \text{azijnzuur} \rightleftharpoons \text{aethylacetaat} + \text{water}$ wordt niet door de temperatuur beïnvloed. Wat kunt u dan zeggen van de reactiewarmte? Hoe zal de snelheid van verzeppen van aethylacetaat met veel water door toename van de temperatuur beïnvloed worden?
17. Stikstof dioxyde is in gasvorm voor een gedeelte geassocieerd tot N_2O_4 . Bij 27° C en 1 atm. neemt 3,12 gram van dit gas een volume van 1 liter in. Bij 111° C en dezelfde druk is het volume 2,04 liter geworden.
 - a. Wat is de dissociatiegraad bij 27° C?
 - b. Bij welke van de twee temperaturen is de dissociatie het grootst?
 - c. Is deze dissociatie exotherm of endotherm?
 - d. Indien het gas niet bij constante druk maar bij constant volume verhit wordt tot 111° C, is de druk dan groter dan, gelijk aan of kleiner dan 2,04 atm.?
18. De reactie $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ is naar rechts endotherm. Als men door een bed van gloeiende cokes bij 800° C en 1 atm. druk zuurstof blaast, is de uittredende gasstroom een mengsel van 8 volumina CO en 1 volume CO₂. Indien men in plaats van zuurstof lucht door het cokesbed blaast, moet dan de temperatuur hoger of lager dan 800° gekozen worden om dezelfde verhouding van CO

en CO_2 te vinden? Neem aan dat stikstof niet met kool reageert, dat de zuurstof volledig in kooloxyden wordt omgezet en dat steeds evenwicht bereikt wordt.

19. Verklaar dat de radioactiviteit van een aan zichzelf overgelaten radiumpraeparaat eerst toeneemt en daarna practisch constant wordt (radioactief evenwicht).

HOOFDSTUK III

ELECTROCHEMIE

§ 1 - IONEN — WET VAN FARADAY

Sinds lange tijd heeft de voorstelling ingang gevonden, dat zouten, zuren en basen zich in twee (of meer) delen 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 . Evenzo geven alle zilverzouten met KJ een neerslag van AgJ . Uit deze voorbeelden, die met talloze 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 zilverzouten een gedeelte Ag hebben naast de zuurrest.

De ervaringen met de geleiding van de elektrische 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 bestanddelen der opgeloste stof, die resp. positief en negatief geladen zijn en wier beweging met de elektrische stroom verband houdt.

Wanneer de elektrische stroom door een metaaldraad gaat, heeft er generlei transport plaats van het metaal, waaruit de draad gemaakt is. De electriciteit wordt getransporteerd door beweging der electronen. Leidt men echter de elektrische stroom door een zoutoplossing, dan hebben er stoffelijke veranderingen plaats, zodat men de indruk krijgt, dat de electriciteitsbeweging met een verplaatsing 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 negatieve electrode) scheidt zich koper af. Dit verschijnsel laat zich het best begrijpen, wanneer men aanneemt, dat de geleiding van de elektrische 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 elektrische stroom door verschillende zoutoplossingen liet gaan, de hoeveelheid afgescheiden metaal steeds evenredig was met de hoeveelheid electriciteit, die de oplossing gepasseerd was. Deze bedraagt nl. 96488 coulombs, wanneer 1 gramaequivalent wordt afgescheiden, dus b.v. 107,88 g zilver, $\frac{63,54}{2}$ g koper, enz. Eenzelfde uitkomst vindt men voor de bestanddelen, die zich aan de anode afscheiden.

Men krijgt dus hieruit de 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 gramaequivalent 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 zoveel electronen armer als zijn valentie bedraagt, en draagt daardoor een overeenkomstige positieve lading¹⁾.

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

§ 2 - SNELHEID DER IONEN

Wanneer een elektrische stroom geleid wordt door een op-

¹⁾ De lading van een gramaequivalent, de genoemde 96488 Coulombs, heeft men de Faraday genoemd, met als symbool F. De lading van een eenwaardig ion (vaak door e aangegeven) bedraagt dus $\frac{F}{N}$, waarin N de constante van Avogadro (zie blz. 9) is.

lossing van CuSO_4 , waarin twee koperelectroden 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 anode armer wordt aan koperionen zullen de achterblijvende sulfaationen een acquirante hoeveelheid koper uit de electrode oplossen. Aan de andere kant zullen sulfaationen zich van de kathode naar de anode bewegen en de achterblijvende koperionen zullen op de kathode neerslaan. Het effect van de 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 even snel? Men is geneigd deze vraag bevestigend te beantwoorden, omdat men zou menen dat, wanneer deze snelheid niet even groot was, er eigenaardige elektrische spanningen in de oplossingen zouden moeten ontstaan. Deze opvatting is echter geheel onjuist en wij willen dat door

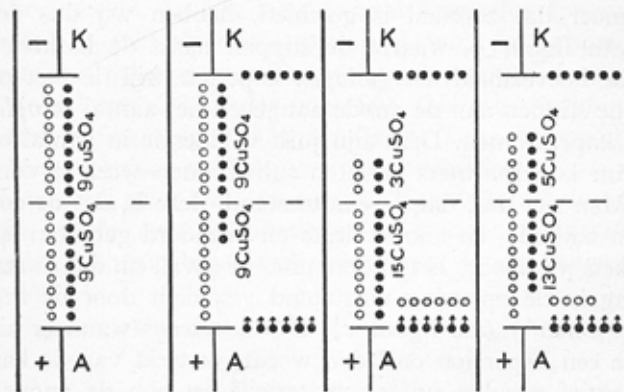


Fig. a

Fig. b

Fig. c

Fig. d

Fig. 21

de schetsfiguren van fig. 21 trachten toe te lichten. In de figuren zijn K en A de beide koperelectroden en wel resp. kathode en anode. De ruimte tussen deze beide is gevuld met water, waarin kopersulfaatmoleculen. Deze ruimte verdelen wij in twee helften, die wij de *kathoderuimte* en de *anoderuimte* zullen noe-

men. De kopersulfaatmoleculen stellen wij schematisch voor door $\bullet\circ$, de koperionen nl. door \bullet , de sulfaationen door \circ .

Denken wij ons nu de toestand in figuur *a* zo, dat er zich zowel in kathode- als in anoderuimte 9 kopersulfaat-moleculen bevinden (men kan zich natuurlijk evengoed 9 miljoen moleculen voorstellen, elke stip stelt dan een miljoen ionen voor).

Denken wij nu dat de stroom zolang doorgaat, dat er 6 koperionen op de kathode zijn neergeslagen. Wij willen nu allereerst het uiterste geval van snelheidsverschil tussen de beide ionen beschouwen en wel in dier voege, dat het vervoer der electriciteit uitsluitend door de koperionen geschiedt, terwijl de sulfaationen stilstaan 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 elektrische lading op de kathode neerslaat.

Wanneer dat zesmaal is geschied, hebben wij dus de 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. Deze zijn juist voldoende in aantal om de door hun koperpartners verlaten sulfaationen weer te compenseren. 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, nl. dat de stroomgeleiding in de oplossing uitsluitend geschiedt door de negatief geladen ionen¹⁾ (zie figuur *c*). D.w.z. telkens wanneer aan de kathode een koper ion ontladen wordt, vertrekt van de kathode een negatief geladen sulfaation, terwijl het aan de anode aankomende sulfaation een koperatoom van de electrode in oplossing trekt. Van de kathode vertrekken, tengevolge van het ontladen

¹⁾ Deze onderstellingen zijn volstrekt niet zo onwettelijk als de lezer wellicht denkt; want zulke stroomgeleiding door slechts één ionensoort (zg. unipolaire geleiding) komt wel degelijk voor, nl. in vele gevallen van stroomgeleiding door *kristallen*, dus bij electrolyten in *vaste* toestand. In een AgCl-kristal b.v. wordt de stroom getransporteerd door de Ag⁺-ionen alleen, bij een PbBr₂-kristal door de Br⁻-ionen alleen.

van 6 koperionen dus 6 sulfaationen. In figuur *c* ziet men de 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 tussen de onderstelling der beide figuren in. Figuur *d* geeft nl. 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 beide ionen aan het stroomtransport deelnemen, ieder met eigen snelheid. Men zie maar in de figuren *b*, *c* en *d* aan de anode welk *transport* er heeft plaats gehad: in geval *b* zes koperionen, in geval *c* zes sulfaationen, in geval *d* vier sulfaat- en twee koperionen. In het laatste geval loopt dus een sulfaation tweemaal zo snel als een koperion. 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 0,667 is. Strikt genomen zijn deze cijfers resp. 0,356 en 0,644. Deze transportgetallen geeft men aan door t_+ of t_{kat} voor het kation en t_- of t_{an} voor het anion, waarbij geldt dat $t_+ + t_- = 1$. Van de totale stroom wordt dan de fractie t_+ door de kationen en t_- door de anionen overgebracht. Als men de snelheden der ionen door v aangeeft, moet dus gelden:

$$\frac{v_{\text{kat}}}{v_{\text{an}}} = \frac{t_{\text{kat}}}{t_{\text{an}}} \quad \text{of} \quad t_{\text{kat}} = \frac{v_{\text{kat}}}{v_{\text{kat}} + v_{\text{an}}}$$

waarbij v gedefinieerd kan worden als de snelheid van het ion in cm per sec. bij een potentiaalverval van 1 volt per cm.

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

§ 3 - ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN

Het transport van de electrische stroom geschiedt dus door

ionen; onderzoeken over de weerstand, die deze stroom in oplossingen ondervindt, zoals die vooral door KOHLRAUSCH verricht zijn, hebben een dieper inzicht in deze verschijnselen geleverd. Hij heeft de weerstand der oplossingen gemeten door middel van de brug van WHEATSTONE, die hieronder schematisch is weergegeven. AB is een langs de meetlat uitgespannen stuk weerstanddraad, het contact C is beweeglijk, W is een weerstandsbank, X het vaatje, waarin zich de oplossing bevindt,

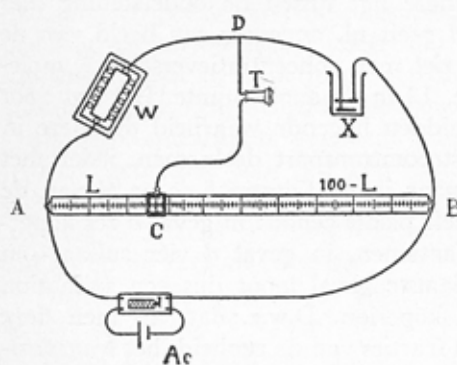


Fig. 22

T is een telefoon en Ac een accumulator, die de primaire stroom levert aan de kleine RUHKORFF-klos. Wanneer men nu het sleepcontact C zo instelt, dat de meetlat AB verdeeld is in een stuk L en een stuk $100-L$, terwijl er geen stroom gaat door de 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 $L : (100 - L)$.

Men is gewoon in plaats van weerstanden in Ohms het geleidingsvermogen aan te geven in reciproke Ohms, Ohm^{-1} . Men onderscheidt nu het *specifieke geleidingsvermogen* κ , zijnde het omgekeerde van de weerstand, veroorzaakt door de oplossing, wanneer deze zich bevindt tussen twee electroden, die ieder 1 cm^2 groot en 1 cm van elkander verwijderd zijn. Wij noemen de concentratie c en geven daarmee aan het aantal gramaequivalenten electrolyt, dat zich in 1 cm^3 oplossing bevindt. Men noemt $\frac{\kappa}{c}$ het *aequivalente geleidingsvermogen*, hetwelk aangegeven wordt door λ . Deze grootte geeft dus om zo te zeggen aan, hoeveel elk gramaequivalent aan het geleidingsvermogen bijdraagt.

KOHLRAUSCH is nu tot de volgende uitkomsten gekomen: het specifieke geleidingsvermogen κ hangt natuurlijk af van de concentratie; naarmate 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 grootte groter wordt naarmate de oplossing verdunder is, terwijl zij nadert tot een eindwaarde λ_{∞} , d.w.z. is eenmaal een voldoende verdunning bereikt, dan is $\lambda = \lambda_{\infty}$ en heeft verdere verdunning geen invloed op de waarde van λ .

KOHLRAUSCH heeft nu opgemerkt dat er een eenvoudig verband bestaat tussen het equivalent geleidingsvermogen, λ , en de snelheden der ionen, zoals we die uit de beschouwingen over het transportgetal hebben leren kennen. Hij bewees n.l. dat

$$\lambda = F (v_{kat} + v_{an})$$

waarin $F = 96488$ Coulomb, de grootte vermeld in § 1 van dit hoofdstuk (zie blz. 66).

Het bewijs kan worden geleverd aan de hand van fig. 23.

De figuur stelt een kubus voor met ribben van 1 cm, gevuld met een oplossing van concentratie c . Het linker zijvlak is de positieve pool (de anode), het rechter de negatieve pool (de kathode). Laat men nu gedurende 1 sec de stroom doorgaan onder invloed van een spanning van E Volt, dan bewegen alle kationen zich over een afstand

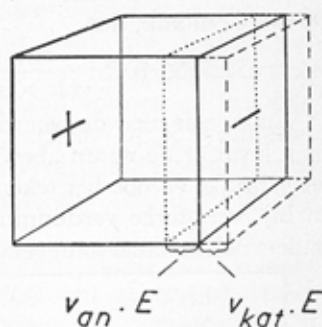


Fig. 23

$v_{kat} \cdot E$ naar rechts en alle anionen gaan een afstand $v_{an} \cdot E$ naar links. Bij de kathode worden in die tijd alle kationen ontladen die als het ware „voorbij de electrode geschoven zijn” ($v_{kat} \cdot E \cdot c$ gramaequivalenten) en bovendien nog alle kationen die door de anionen „in de steek gelaten zijn” ($v_{an} \cdot E \cdot c$ gramaequivalenten). Deze kationen dragen dus in totaal een lading

$$(v_{kat} + v_{an}) E \cdot c \cdot F.$$

over aan de kathode. De definitie van stroomsterkte zegt dat de

stroomsterkte, i , gelijk is aan de per sec. door een doorsnede overgedragen lading. In ons geval is dus

$$(v_{\text{kat}} + v_{\text{an}}) E \cdot c \cdot F = i.$$

Aangezien volgens de wet van Ohm $E = i \times R$ en volgens de hierboven gegeven definitie van het specifiek geleidingsvermogen, κ , de weerstand R van onze kubus gelijk $1/\kappa$ is, kunnen we herleiden:

$$(v_{\text{kat}} + v_{\text{an}}) F = \frac{1}{c} \cdot \frac{i}{E} = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{c} = \lambda.$$

waarmee de door KOHLRAUSCH gevonden betrekking is afgeleid.

Wij kennen dus van de snelheid der ionen nu het quotiënt (zie blz. 69) en de som, kunnen derhalve beide waarden voor v uitrekenen. B.v. leerden de metingen NaCl (bij 25°), dat

$\frac{v_{\text{Na}^+}}{v_{\text{Cl}^-}} = \frac{0.396}{0.604}$ terwijl $\lambda_{\infty} = 126.45 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ gramacqui-}$
valent $^{-1}$ derhalve $Fv_{\text{Na}^+} = 50.10$ en $Fv_{\text{Cl}^-} = 76.35$ en, daar $F = 96488$ Coulomb, dus

$$v_{\text{Na}^+} = 52.0 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{volt} \times \text{sec}} \text{ en } v_{\text{Cl}^-} = 79.0 \times 10^{-5} \text{ idem.}$$

Vaak geeft men de waarde Fv in plaats van de snelheid v zelf; men heeft er de naam „bewegelijkheid van het ion” aan gegeven en gebruikt ervoor het teken l_{kat} . resp. l_{an} . Deze waarde (bij 25° en bij zeer sterke verdunning) is voor verschillende ionen in de onderstaande tabel aangegeven.

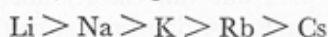
Li	38.68	Cl	76.35
Na	50.10	Br	78.14
K	73.50	J	76.84
Rb	77.81	SCN	66.5
Cs	77.26	JO ₃	38.9
$\frac{1}{2} \text{ Zn}^{1)}$	52.8	ClO ₃	64.6
$\frac{1}{2} \text{ Cd}$	54	NO ₃	71.46
$\frac{1}{2} \text{ Ca}$	59.50	$\frac{1}{2} \text{ SO}_4$	80.0
$\frac{1}{2} \text{ Ba}$	63.63	$\frac{1}{2} \text{ CO}_3$	69.3
H	349.8	CH ₃ COO	40.9
		OH	198.6

¹⁾ Met het symbool $\frac{1}{2} \text{ Zn}$ enz. wordt men er aan herinnerd dat het bijbe-

Het is op zichzelf verwonderlijk, dat de bewegelijkheid van verschillende ionen (het H^+ en het OH^- -ion uitgezonderd) zo weinig uiteenloopt. Zulks treft te meer, wanneer men ook de organische ionen vergelijkt, die bij een zeer groot moleculairgewicht een niet veel verschillende bewegelijkheid hebben. De wet van STOKES (zie blz. 7) mag weliswaar niet op enkele moleculen toegepast worden, maar een dergelijk verband tussen de snelheid en de grootte der ionen (waarbij de kracht door lading \times veldsterkte gegeven is) kon toch verwacht worden. Ja, nog sterker, de volgorde der bewegelijkheid voor de ionen der alkalimetalen (Li tot Cs in bovenstaande tabel) is juist andersom dan men a priori zou verwachten.

Volgens de wet van STOKES zou men voor het kleine Li de grootste, voor het grote Cs de kleinste bewegelijkheid verwachten. Blijkens de tabel is het juist andersom (van de kleine anomalie bij Rb-Cs zien we hier af). Wat is nu de oorzaak, dat het volume der bewegende deeltjes zo anders is dan men zou verwachten? Verschillende onderzoekingen, o.a. van WASHBURN, hebben aangetoond, dat de ionen enige watermoleculen tot zich trekken, die met hen een vrij vast verband vormen en hen dan ook bij het electrische transport vergezellen. Deze hydratatiemoleculen vergroten het ion; deze ionenhydratatie neemt de verschillen, die overigens tussen de grootte der ionen bestonden, min of meer weg.

Uit de zoeven genoemde onderzoekingen blijkt, dat de volgorde, waarin de ionen der alkalimetalen een afnemend aantal watermoleculen binden, de volgende is:



Dit noemt men de *lyotrope* volgorde, die samenhangt met de binding van water door de ionen en die wij in Hfdst. IV, VII en XI wederom zullen ontmoeten, beide voor kat- en anionen.

Het is gebleken, dat het waterstofion altijd één molecuul water bindt. Men vindt daarom soms dit ion aangegeven als H_3O^+ in plaats van H^+ .

horende getal de bijdrage van 1 gram equivalent ($\frac{1}{2}$ gramion) Zn ionen tot het equivalent geleidingsvermogen geeft. De loopsnelheid van een Zn ion bij 1 Volt/cm wordt dus gevonden door 52.8 door 96488 te delen.

§ 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 de elektrische stroom, deze splitst dus niet de moleculen, maar de ionen zijn alreeds aanwezig in de oplossing.

Hij is daartoe gekomen door de onderzoeken van VAN 'T HOFF, die wij in het eerste hoofdstuk besproken hebben. Het was nl. gebleken, dat voor zouten, zuren en basen, de z.g. *electrolyten*, de wetten der verdunde oplossingen niet geheel uitkwamen: osmotische druk, kookpuntsverhoging en vriespuntsverlaging hadden steeds een te grote waarde. Men moest het uit de chemische formule berekende moleculair gewicht delen door een factor i om bovengenoemde wetten te laten uitkomen.

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 betekent, dan heerst dus in de oplossing het evenwicht:



Passen wij op deze evenwichtsvergelijking de wet der massawerking toe (zie blz. 51), 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. 6) zich bevinden $(1 + \alpha)N$ deeltjes. De factor i van VAN 'T HOFF komt dus overeen met $1 + \alpha$.

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

$$\text{voor } C_K \quad \alpha C, \text{ voor } C_A \quad \alpha C \text{ en voor } C_{KA} \quad (1 - \alpha)C$$

wanneer C grammolecuul per liter opgelost is. Wij krijgen dan:

$\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = K$, ook wel geschreven $\frac{1}{V} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K$, waarin $V = \frac{1}{C} =$

het aantal liters waarin juist een grammolecuul is opgelost. Deze formule noemt men gewoonlijk verdunningswet van OSTWALD¹⁾. Men ziet uit deze vergelijking, waarin K een constante is bij gegeven temperatuur, dat α nadert tot 1, naarmate V groter wordt. Wanneer $V = \infty$ ($C = 0$), wordt $\alpha = 1$.

In deze gedachtengang kunnen wij de regel van KOHLRAUSCH, die we in de vorige § hebben leren kennen nader preciseren. Indien alleen de vrije ionen aan het electriciteitstransport meewerken dan moeten wij voor de door de kationen van één grammolecuul getransporteerde lading niet F maar αF nemen. De formule van KOHLRAUSCH voor het equivalent geleidingsvermogen wordt dan

$$\lambda = \alpha F (v_{\text{kat}} + v_{\text{an}})$$

en daar bij oneindige verdunning de dissociatiegraad $\alpha = 1$ wordt

$$\lambda_{\infty} = F (v_{\text{kat}} + v_{\text{an}}).$$

Bepaling van het equivalent geleidingsvermogen bij twee verschillende verdunningen is dus een middel om de verhouding van de dissociatiegraden te bepalen.

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

hetgeen indien men een der twee verdunningen zeer groot neemt overgaat in

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

¹⁾ Bovenstaande afleiding geldt voor een electrolyt KA , die dus slechts 2 ionen geven kan ($n = 2$), b.v. $NaCl$. Het is gemakkelijk in te zien, dat voor $n = 3$ (b.v. $BaCl_2$ of K_2SO_4) $i = 3\alpha + (1 - \alpha) = 1 + 2\alpha$ en in het algemeen voor n ionen

$$i = 1 + (n - 1)\alpha$$

terwijl de verdunningswet bij n ionen de vorm aanneemt

$$\frac{C^{n-1} \alpha^n}{1 - \alpha} = \frac{1}{V^{n-1}} \cdot \frac{\alpha^n}{1 - \alpha} = K$$

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 verenigen met de kennis, die wij van het metaal natrium en van chloorgas hebben. Men bedenke echter, dat een natrium-ion een natriumatoom is met een positieve elektrische lading, dat een chloorion een chlooratoom is met een negatieve elektrische lading. We weten, dat de atomen opgebouwd zijn uit een positief geladen kern omgeven door een aantal al of niet „gevulde” electronenschillen. Zo heeft het natrium-atoom een 11-voudig positief geladen kern waaromheen twee volle schillen met 2 resp. 8 electronen en een derde schil met maar 1 electron. Het atoom verliest dit electron betrekkelijk gemakkelijk en daardoor is het natrium juist zo'n reactieve stof, maar als het eenmaal na verlies van het buitenste electron in een ion is overgegaan, is het in chemisch opzicht zo „tam als een edelgas-atoom” geworden. Voor chloor met zijn 17-voudig positief geladen kern en $2 + 8 + 7$ electronen geldt op analoge wijze dat het zijn agressiviteit verliest door het completeren van de buitenste schil met nog één electron.

De theorie van ARRHENIUS levert in het algemeen zeer bevredigende resultaten. Nochtans is men in de loop der jaren op een aantal gevallen gestuit, waarin zij niet voldoet. Het is gebleken, dat de verdunningswet van OSTWALD alleen geldt voor die electrolyten, welke slechts in geringe mate in ionen zijn gesplitst, zoals de meeste organische zuren; de sterke anorganische zuren en alle zouten blijken vrijwel volledig in ionen gesplitst te zijn. Toch hangt ook bij deze sterke electrolyten het equivalent geleidingsvermogen van de mate van verdunning af, maar indien men op de hieruit berekende α de verdunningswet van OSTWALD toepast blijkt deze niet door te gaan.

In latere jaren is van verschillende zijden beproefd een nieuwe theorie op te stellen voor het bovenstaande en andere ermee samenhangende verschijnselen, die de afwijkende feiten bevredigend verklaart. Wij komen daarop terug (Vgl. blz. 221).

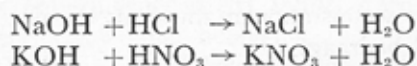
§ 5 - TOEPASSINGEN

Het verschil tussen sterke en zwakke zuren is in de ge-

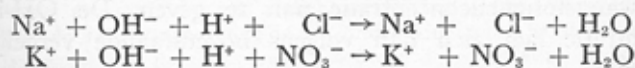
dachtengang der ionentheorie daarin gelegen, dat deze zuren, in vergelijkbare concentratie in water opgelost, veel of weinig vrije waterstofionen leveren. De α bij zekere verdunning, of beter nog de K in de verdunningswet van OSTWALD voor het betreffende zuur, is dus een maatstaf voor de sterkte van het zuur. Deze constante K noemt men daarom de *dissociatieconstante* van het zuur. Wanneer men b.v. zink laat inwerken op aequivalente oplossingen van verschillende zuren, dan zal het blijken, dat de in zekere tijd ontwikkelde hoeveelheid waterstof afhankelijk is van de sterkte der zuren, zoals deze zo juist gedefinieerd is.

Er zijn een aantal reacties, die blijken door waterstofionen gekatalyseerd te worden. Een er van hebben wij vroeger (zie bladz. 37) besproken, het was de suikerinversie. Het blijkt, dat de katalyserende kracht van een toegevoegd zuur rechtstreeks afhangt van de concentratie der vrije waterstofionen. Omgekeerd kan men dus de concentratie der waterstofionen afleiden uit de snelheid, waarmede een rietsuikeroplossing geïnverteerd wordt.

Een andere toepassing der ionentheorie kan men vinden in het volgende. 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 13360 calorieën bedraagt, onafhankelijk welk zuur men gebruikt heeft. Wanneer men de neutralisatiereactie zou voorstellen door de vergelijking

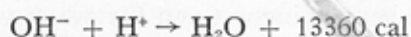


dan kan men niet inzien, waarom de vorming dezer uiteenlopende producten steeds tot hetzelfde calorische bedrag leidt. Bedenkt men echter, dat de verdunde oplossingen feitelijk geheel gedissocieerde moleculen bevatten, dan ziet men in, dat men b.v. de genoemde vergelijkingen moet schrijven:



M.a.w. Na^+ en Cl^- (resp. K^+ en NO_3^-) nemen feitelijk aan de

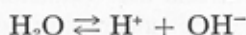
reactie geen deel, zij zijn voor en na de reactie op geheel dezelfde wijze aanwezig. *Elke* neutralisatiereactie laat zich dus voorstellen door:



Zulke „ionenvergelijkingen” kan men niet slechts voor deze neutralisatiereacties schrijven, maar voor *elke* reactie, waarin de reagerende stoffen geheel of ten naaste bij geheel gedissocieerd zijn. Wij zullen het nut daarvan reeds in § 7 leren kennen.

§ 6 - ELECTROLYTISCHE DISSOCIATIE VAN WATER — DE GROOTHEID pH

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



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

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K' \text{ of } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K$$

daar $[\text{H}_2\text{O}]$ gerust als een constante kan worden beschouwd, dan leert de ervaring, dat K hierin bij 25°C de waarde van ca. 10^{-14} (gr. mol)²/l² heeft. Dat wil dus zeggen, dat in zuiver water de concentratie der waterstofionen zowel als die der hydroxylionen 10^{-7} (gr. aeq./l) bedraagt.

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

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K$$

gelden. Wij kunnen dus zulke oplossingen kenmerken door alleen hun waterstofionenconcentratie aan te geven. De OH^- ionen concentratie laat zich dan volgens bovenstaande vergelijking berekenen.

Ten einde niet steeds met getallen met zeer veel decimalen

te hoeven werken, heeft men afgesproken niet de waterstofionen concentratie aan te geven, maar de z.g. *waterstofionen exponent*¹⁾, pH (soms ook P_H geschreven).

Hieronder verstaat men voor een waterstofionenconcentratie 10⁻⁷ het getal 7; dus in het algemeen de macht van 10 met het tegengestelde teken, of iets algemener gezegd, de negatieve logaritme der waterstofionenconcentratie. Dus

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Ziehier enige voorbeelden:

Wat is de pH van 0,01 n. HCl? Daar HCl practisch geheel in ionen gesplitst is, bevat 0,01 n. HCl dus ook 0,01 n [H⁺]. D.w.z. de concentratie C_{H+} = 10⁻². De pH is dus 2.

Wat is de pH van 0,01 n. KOH? Ook KOH kunnen wij beschouwen als geheel in ionen gesplitst; 0,01 n. KOH bevat dus een concentratie aan OH-ionen C_{OH-} van 10⁻². Daar

$$C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \quad (1)$$

heeft genoemde oplossing dus een C_{H+} van 10⁻¹². De pH is dus 12.

Men zou natuurlijk het begrip pOH (negatieve logaritme der hydroxylionen-concentratie) evengoed kunnen invoeren als het begrip pH. Deze twee begrippen zijn verbonden door verg. (1); men neme slechts de logaritmen van de beide leden:

$$\begin{aligned} \log C_{\text{H}^+} + \log C_{\text{OH}^-} &= -14 \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned}$$

Men realiseere zich dus, dat een neutrale oplossing de pH = 7 heeft, dat *zure* oplossingen een pH *kleiner* dan 7, basische oplossingen een pH groter dan 7 hebben.

Tenslotte een iets ingewikkelder voorbeeld. Wanneer de waterstofionenconcentratie 2 × 10⁻⁶ bedraagt, wat is dan de pH?

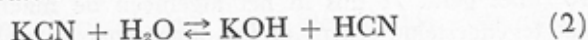
Antwoord:

$$\text{pH} = -\{\log 2 - 6\} = -\{0.301 - 6\} = 5,699$$

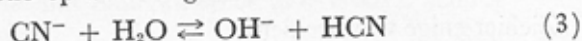
¹⁾ Deze grootheid heeft bovendien andere voordelen boven de H⁺-ionenconcentratie, o.a. deze, dat een grafiek, waarin het verband van een eigenschap met de H⁺-ionenconcentratie tot uitdrukking moet worden gebracht, veelal belangrijk overzichtelijker wordt als men de verandering ten opzichte van pH, dan wanneer men die ten opzichte van C_{H+} aangeeft (zie b.v. blz. 98, 193).

§ 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:



of geschreven als „ionenvergelijking”, zoals wij dat voor de neutralisatiereactie op blz. 78 gedaan hebben:



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

Wij willen nu bespreken, waarom een dergelijke reactie zich juist bij het zout van een zwak zuur 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 geïoniseerd, KOH eveneens, maar HCN is een zeer zwak zuur, hetwelk in water opgelost grotendeels uit ongesplitste moleculen bestaat. In deze oplossing moet tegelijkertijd aan de onderstaande vergelijkingen voldaan zijn:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = K_{\text{zuur}} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{water}}$$

Deelt men deze beide vergelijkingen op elkander, dan krijgt men

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{water}}}{K_{\text{zuur}}} = K_{\text{hydr.}} \quad (4)$$

waarin $K_{\text{hydr.}}$ de z.g. *hydrolyse constante* is. Immers deze uitdrukking is niet anders dan de vergelijking der massawerking, toegepast op de reactievergelijking (3).

Bedenkt men, dat volgens vergelijking (3) er steeds evenveel OH^- -ionen als moleculen HCN ontstaan, dan is dus $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$. Wij kunnen vergelijking (4) dus ook schrijven:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CN}^-]} = K_{\text{hydr.}} \quad (5)$$

Nu is K_{water} , zoals wij boven zagen, in ronde cijfers 10^{-14} ; K_{zuur} , de dissociatieconstante voor HCN, is 10^{-10} , dus is de hydrolyseconstante volgens (4)

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

In een oplossing van 1 normaal KCN zal men de concentratie der CN^- ionen op 1 kunnen stellen ¹⁾. Derhalve is uit (5) te berekenen

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^2 &= 10^{-4}. \\ \text{of } [\text{OH}^-] &= 0,01 \text{ n, de pH is 12.} \end{aligned}$$

Hieruit begrijpt men, dat deze oplossing alkalisch reageert en aangezien met het aanwezig zijn der OH^- ionen een gelijke hoeveelheid HCN correspondeert (zie vergelijking 3), 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 grote invloed is bij oplossingen, waarin zwakke zuren een rol kunnen spelen. Voor de carbonaten geldt natuurlijk dezelfde overweging, vandaar het alkalisch reageren ener sodaoplossing.

Geheel hetzelfde betoog kan men intussen ook opzetten voor het zout van een sterk zuur met een *zwakke base*. Een analoge redenering leidt er dan toe, dat de hydrolyse een zure reactie der oplossing veroorzaakt; vandaar 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 pH van lichaamsvochten hangt ten nauwste met deze verschijnsels van hydrolyse samen. Intussen blijkt de pH in het levende organisme altijd binnen nauwe grenzen een constante waarde te hebben. Welke factoren het constant blijven der pH beheersen, zullen wij in de volgende § zien.

¹⁾ Door de vorming van ongedissocieerd HCN zijn er weliswaar wat CN^- ionen verdwenen, maar zoals uit de berekening blijkt toch niet meer dan 1 % van het totaal, hetgeen in een benaderende berekening gerust verwaarloosd mag worden.

§ 8 - BUFFERMENGSELS

Wanneer men een vloeistof wil maken, die een $\text{pH} = 2$ bezit, dan is dat vrij eenvoudig: immers wij zagen reeds op blz. 79, dat een zoutzuuroplossing van 0,01 n een $\text{pH} = 2$ bezit. Zou men zich echter een oplossing willen verschaffen met $\text{pH} = 6$, 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 $\text{pH} = 12$ te maken; aan die eis toch voldoet een oplossing van 0,01 n. NaOH. Maar een zeer verdunde oplossing van natron, overeenkomend met $\text{pH} = 8$, 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 en constant blijvende waterstofionenconcentratie. Daartoe dienen de z.g. *buffermengsels*. Men kan zulk een buffermengsel bereiden door de oplossing van een zwak zuur te mengen met die van een zout van datzelfde zuur, dus b.v. azijnzuur en natriumacetaat. 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:

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

Voegt men nu aan deze oplossing het zout MA toe, dan kan men $[\text{A}^-]$ 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 $[\text{A}^-]$ zeer vergroot wordt, wordt $[\text{H}^+]$ veel kleiner. Het gelijknamige zout dringt dus de dissociatie van het zuur belangrijk terug. Derhalve kan men $[\text{HA}]$ gelijk stellen aan de totale concentratie van het zuur c_{zuur} ; immers $[\text{H}^+]$ is thans slechts een zeer geringe fractie van c_{zuur} . Wij krijgen dus dat

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

hetgeen wij iets anders kunnen schrijven door de beide leden der vergelijking te logarithmeren, waarna wij bovendien de tekens omkeren:

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

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

Wij zien dus, dat de pH geheel bepaald wordt door de concentratieverhouding 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 er van 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 pH van zulk een oplossing *berekenen* uit die concentraties en de dissociatieconstante 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 pH waarden heeft groter dan 7.

De formule voor dit geval luidt

$$\text{pH} = \log \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{zout}}} - \log \frac{K_{\text{water}}}{K_{\text{base}}}$$

Wij geven in onderstaande tabel een voorbeeld van dergelijke bufferoplossingen met de er bij behorende waterstofionen-exponenten.

Mengsels van CH_3COOH en CH_3COONa		Mengsels NH_4OH en NH_4Cl	
Verhouding $\frac{\text{zuur}}{\text{zout}}$	pH	Verhouding $\frac{\text{zout}}{\text{base}}$	pH
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	5.95	1 : 16	10.70
1 : 32	6.25	1 : 32	11.00

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

Men voelt dit verschil, wanneer men op het volgende let. Onderstelt, 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 toevloeden, dan zullen de vrije waterstofionen onmiddellijk reageren met de toevloeiende OH-ionen. Terstond zullen weder een aantal azijnzuurmoleculen zich splitsen, opdat de kleine waterstofionen-concentratie gehandhaafd blijft¹⁾ en dit gaat door, totdat al het azijnzuur geneutraliseerd is. Titrerend bepaalt men dus de *potentiële aciditeit*, terwijl men de *reële aciditeit*, d.i. de waterstofionen-concentratie aan het begin der titratie, niet gewaar wordt. Een oplossing van 0,1 n HCl en een van 0,1 n azijnzuur hebben dus dezelfde potentiële zuurgraad, maar de oplossing van het sterke zuur HCl bevat veel meer H⁺-ionen en heeft dus een veel *hogere reële aciditeit*, derhalve een *lagere pH*.

Aangezien het intussen gebleken is, dat voor velerlei gebeuren in de levende natuur juist de reële aciditeit van grote betekenis is, komt het grote belang naar voren om over methoden te beschikken, welke ons die grootheid leren kennen en die dan ook tegenwoordig in physiologische laboratoria een grote rol spelen.

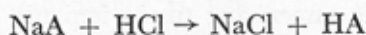
Alvorens echter deze methoden te kunnen bespreken (zie blz. 91 e.v.) moeten wij eerst enige andere electrochemische kwesties behandelen.

§ 9 - BUFFERCAPACITEIT

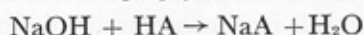
Wij hebben op blz. 83 gezien, dat men bufferoplossingen met een $\text{pH} < 7$ maakt uit een zwak zuur HA en zijn zout, bijv. NaA, en dat de pH alleen afhangt van de *verhouding* der concentraties van zuur en zout. Wat zal er nu gebeuren als in een bufferoplossing van b.v. $\text{pH} = 5$ (die dus slechts 0,00001 gr. aeq.

¹⁾ Wij zullen intussen op blz. 99 zien, dat hetgeen hier geschiedt toch nog wat ingewikkelder is, dan het hier nu wordt voorgesteld.

waterstofionen per l. bevat!) een druppel sterk zoutzuur (of een druppel sterke loog) valt, met zijn grote hoeveelheid H^+ -ionen (resp. OH^- -ionen)? Deze toevoeging wordt nu *gebufferd* d.i. opgevangen, doordat zich verregaand de reactie



voltrekt, d.w.z. voor het sterk geïoniseerde HCl komt een aequivalente hoeveelheid HA in de plaats, waardoor dus de gevolgen der toevoeging sterk worden verminderd. Iets overeenkomstigs zal bij basetoevoeging geschieden met de reactie



Geheel zonder invloed is de toevoeging natuurlijk *niet*, want als zuur toegevoegd is, wordt de C_{zout} iets lager en de C_{zuur} iets hoger, de verhouding $\frac{C_{zuur}}{C_{zout}}$ wordt dus iets veranderd. *Hoeveel* die verhouding verandert hangt er van af, hoe groot de concentraties C_{zuur} en C_{zout} zelf zijn d.w.z. of de besproken kleine veranderingen een groter of kleiner stuk van C_{zuur} resp. C_{zout} zijn ¹⁾.

Dit alles voert tot het begrip *buffercapaciteit*: een oplossing van 0,0001 n. zuur en 0,0001 n. zout heeft een kleinere buffercapaciteit dan een van 0,1 n. van hetzelfde zuur en zout.

Men kan de buffercapaciteit kwantitatief kenmerken door de vraag te stellen: hoeveel aequivalenten sterk zuur of sterke base moet ik aan een liter bufferoplossing toevoegen om de pH één eenheid te verschuiven (de buffercapaciteit is dus $\frac{dX}{dpH}$ als dX het aantal aequivalenten sterk zuur of base voorstelt dat, toegevoegd aan 1 liter bufferoplossing, een pH verandering van dpH bewerkt).

§ 10 - ELECTROMOTORISCHE KRACHT

Alvorens de vraag te beantwoorden, hoe men reële H^+ -ionenconcentraties meet, dienen wij eerst na te gaan, hoe men in het

¹⁾ Bovendien leert berekening, dat de buffercapaciteit afhangt van de verhouding $\frac{C_{zuur}}{C_{zout}}$. De verhouding 1 blijkt ten deze het gunstigst.

algemeen de werkelijk aanwezige concentratie van enig ion bepalen kan.

In zekere zin hebben wij daarvoor een methode ontmoet in de meting van het electrisch geleidingsvermogen. Immers op bladz. 75 hebben wij de samenhang tussen ionisatie en geleidingsvermogen leren kennen. Maar wanneer wij een oplossing hebben, waarin verschillende electrolyten tegelijk opgelost zijn, dan kan één enkel cijfer voor het electrisch geleidingsvermogen ons onmogelijk de kennis van alle meewerkende ionenconcentraties leveren. Wij moeten dus een methode hebben, die ons de maatstaf verschaft om één enkele ionenconcentratie uit het geheel der aanwezige ionensoorten afzonderlijk te bepalen.

De electrische cel en zijn electromotorische kracht (E.M.K.) kunnen ons in die richting helpen. Een electrische cel (fig. 24)

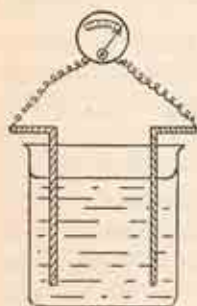


Fig. 24

bestaat in zijn eenvoudigste 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 de aard nader willen bespreken.

Deze E.M.K. kan men zich aldus denken, dat elk der electroden een spanning heeft ten opzichte der electrolytoplossing.

De E.M.K. der cel is dan de algebraïsche som van de potentiaalsprongen aan elk der electroden.

Wij willen nu allereerst de vraag bespreken, hoe men zich deze 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 van de 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, die de neiging hebben op de zinkstaaf neer te slaan. De zinkstaaf zal in even-

wicht met de omgevende vloeistof zijn, wanneer er per tijds-eenheid evenveel zinkionen uitgestoten worden als er uit de vloeistof op de zinkstaaf neerslaan (zie fig. 25).

Hieruit blijkt, dat de potentiaal van de zinkstaaf ten opzichte van de vloeistof afhankelijk is van de „oplossingsdrang” der zinkionen vanuit het zink en van de concentratie der zinkionen van het zinksulfaat in de oplossing.

NERNST heeft nu afgeleid, dat de potentiaalsprong, als E voorgesteld, aldus met de oplossingsdrang K en de zinkionen-concentratie c samenhangt:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{K} \quad (6)$$

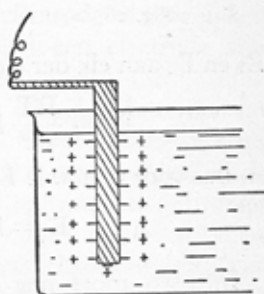


Fig. 25

Hierin is E dus de potentiaal in Volts van de zinkstaaf verminderd met die van de oplossing, R is de gasconstante, uitgedrukt in Joules (zie blz. 2), n de valentie van het betrokken ion (voor Zn b.v. dus 2) en F 96488 Coulombs, de lading per gram-aequivalent.

De wet van NERNST is af te leiden met behulp van de op blz. 44 genoemde wet van BOLTZMANN. Bij een potentiaalverschil E tussen staaf en oplossing moet een arbeid nEF verricht worden om 1 gr. aeq. ionen uit de vloeistof tot juist bij de staaf te brengen. De concentratie der ionen in (of liever aan het oppervlak van) de staaf (K) verhoudt zich dan volgens de wet van BOLTZMANN tot die in de vloeistof (c) als

$$\frac{K}{c} = e^{-\frac{nEF}{RT}}$$

of $\ln \frac{c}{K} = \frac{nFE}{RT}$

waaruit vergelijking (6) onmiddellijk volgt.

In een elektrische cel moet men nu formule (6) op elk der elektroden toepassen. Een eenvoudig voorbeeld hiervan levert de

z.g. concentratiecel (zie figuur 26). Men denke zich twee zinkelectroden gedompeld in oplossingen van zinksulfaat met de concentratie c_1 , respectievelijk de concentratie c_2 . Past men nu vergelijking (6) toe op elk der elektroden, dan krijgt men voor de potentiaalsprongen

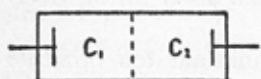


Fig. 26

E_1 en E_2 aan elk der elektroden

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

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

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad (7)$$

Intussen 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 bewegelijkheid hebben, zal aan het aanrakingsvlak van de beide zinksulfaatoplossingen nog een derde potentiaalverschil optreden, een z.g. *diffusiepotentiaal*.

Het $ZnSO_4$ diffundeert van de geconcentreerde naar de verdunde oplossing, maar aangezien de bewegelijkheid van het SO_4 -ion groter is dan die van het Zn -ion (zie de tabel op blz. 72), lopen de SO_4 -ionen voorop en geven zo aan de verdunde oplossing een negatievere potentiaal. NERNST heeft afgeleid dat de grootte van zulk een diffusiepotentiaal $E_{diff.}$, dat is de potentiaal van de oplossing c_2 verminderd met die van de oplossing c_1 , aldus is te berekenen:

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

waarin v_K en v_A de loopsnelheden van kat- en anion voorstellen, en n de valentie van beide is. Het is mogelijk door tussenschakeling van andere electrolytoplossingen het potentiaalverschil, dat ontstaat door aanraking der beide vloeistoffen, te doen verdwijnen. Hiertoe moet men een geconcentreerde electrolytoplossing tussenschakelen, waarin de loopsnelheden der beide ionen zo goed mogelijk gelijk zijn ($v_K \approx v_A$). Veel gebruikt wordt hiervoor een verzadigde oplossing van KCl , daar $Fv_K = 73,5$ en $Fv_{Cl} = 76,3$.

Het is intussen niet mogelijk de potentiaal aan één enkele electrode te meten; men meet natuurlijk steeds het potentiaalverschil tussen twee electroden. Een conventionele waarde voor de potentiaalsprong aan een enkelvoudige electrode kan men vinden door haar met een bepaalde z.g. normaalelectrode te vergelijken.

Wat is een normaalelectrode? Het moet een electrode zijn, die een bepaalde constante potentiaal heeft.

De bovenstaande vergelijking (6) leert ons, dat daarvoor nodig 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 hij verzadigd is. Koper in een verzadigde kopersulfaat-oplossing, waarin de kristallen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{aq}$ aanwezig zijn, voldoet hieraan. Praktisch blijkt echter kwik, waarop een papje van calomel (Hg_2Cl_2) of van mercurosulfaat (Hg_2SO_4) ligt, beter te voldoen, o.a. omdat kwik gemakkelijk zeer zuiver te maken is.

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

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

De calomel electrode

Hg — verz. Hg_2Cl_2 opl. —

is dus een normaalelectrode, maar, omdat calomel zeer weinig oplosbaar is en zijn verzadigde oplossing daarom een slecht geleidingsvermogen heeft, voegt men wat KCl-oplossing toe. De oplosbaarheid van Hg_2Cl_2 is echter (vgl. blz. 106) afhankelijk van de KCl-concentratie, deze moet dus een afgesproken waarde hebben. Gewoonlijk werkt men met 1 n. KCl opl. en spreekt dan van de „1 normaal calomel electrode”, of met 0,1 n. KCl opl. en spreekt dan van de „decinormaal calomel electrode”. Ook wordt wel verzadigde KCl-oplossing gebruikt.

Wil men de waarden van de oplossingsdrang K van verschillende metalen bepalen met behulp van formule (6), dan doet

zich de moeilijkheid voor, dat men om een elektrische cel te maken altijd twee elektroden moet gebruiken. Zijn deze van hetzelfde metaal, dan valt de K uit de formule van de E.M.K. van de cel weg (zie formule (7)). Gebruiken we twee verschillende metalen, dan bevat de formule voor de E.M.K. de beide K 's. Bestaat de cel uit elektroden van metaal A en metaal B gedompeld in oplossingen met concentratie c_A aan A-ionen, resp. c_B aan B-ionen en verwaarlozen we de diffusiepotentiaal tussen de twee oplossingen dan is de E.M.K.

$$\begin{aligned} \text{E.M.K.} &= E_A - E_B = \frac{RT}{n_A F} \ln \frac{c_A}{K_A} - \frac{RT}{n_B F} \ln \frac{c_B}{K_B} \\ &= \frac{RT}{n_A F} \ln c_A - \frac{RT}{n_B F} \ln c_B + \left[\frac{RT}{n_A F} \ln \frac{1}{K_A} - \frac{RT}{n_B F} \ln \frac{1}{K_B} \right] \quad (8) \end{aligned}$$

Uit metingen van de E.M.K. bij bekende concentraties kan men dus op zijn best de uitdrukking tussen vierkante haken bepalen, nooit K_A en K_B afzonderlijk.

Teneinde aan dit bezwaar tegemoet te komen pleegt men voor één bepaalde electrode de K bij afspraak gelijk één te stellen ($\ln 1/K$ wordt dan dus nul) en nu kan men voor alle andere metalen K wel opgeven. In tabellen vindt men dan de gehele uitdrukking $\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K}$ voor ieder metaal opgegeven. Dit noemt men de *normaalpotentiaal*, symbool E° .

NORMAAL POTENTIALEN

Metaal - Ion	E° in Volt (bij 25°)
Zn; Zn ⁺⁺	- 0.76
Fe; Fe ⁺⁺	- 0.44
Cd; Cd ⁺⁺	- 0.40
Sn; Sn ⁺⁺	- 0.14
Pb; Pb ⁺⁺	- 0.12
H ₂ ; H ⁺	0
Cu; Cu ⁺⁺	+ 0.34
Hg; Hg ₂ ⁺⁺	+ 0.80
Ag; Ag ⁺	+ 0.80
Au; Au ⁺⁺⁺	+ 1.36

Met behulp van deze normaalpotentialen kan men dus de E.M.K. van bovenbeschreven cel als volgt uitdrukken

$$\text{E.M.K.} = E_A - E_B = E_A^\circ + \frac{RT}{n_A F} \ln c_A - E_B^\circ - \frac{RT}{n_B F} \ln c_B \quad (9)$$

De volgorde der normaalpotentialen is die van de „spanningsreeks der metalen”. Bovenaan staan de onedele metalen, onderaan de edele. De onedele metalen vormen in het algemeen de negatieve pool van de cel, de edele metalen de positieve pool. Als we zo'n cel kortsluiten gaat er een stroom lopen, waarbij de ionen van het edele metaal op de electrode neerslaan en die van het onedele in oplossing gaan, in overeenstemming met de begrippen edel en onedel.

De concentratietermen in formule (9) zijn meestal niet groot genoeg om het teken van de E.M.K. te veranderen. Alleen wanneer de twee normaalpotentialen dicht bij elkaar liggen is het mogelijk de concentraties zo te kiezen dat de E.M.K. van teken omkeert en de stroom dus van het minder edele naar het edeler metaal loopt.

§ 11 - WATERSTOFELECTRODE

In de bovenstaande tabel komt ook waterstof voor, en nog wel als de standaard electrode waarvoor we $K = 1$ gesteld hebben. Hier rijst natuurlijk de vraag, hoe men zich een waterstofelectrode moet voorstellen. Het is gebleken, dat, wanneer men platina in aanraking brengt met waterstof, zodat het metaal het gas adsorbeert (zie blz. 116), deze electrode zich gedraagt, als ware zij uit waterstof gemaakt. Vooral wanneer men het platina bedekt met electrolytisch daarop neergeslagen fijn verdeeld platina, z.g. platinazwart, vervult de electrode haar rol als waterstofelectrode uitnemend.

Daar echter de hoeveelheid geadsorbeerd waterstofgas afhangt van de druk van het gas, waarmede het platina in aanraking is, verandert de oplossingsdrang dezer „waterstofelectrode” met de gasdruk van de waterstof. De standaardelectrode in de bovenstaande tabel is een waterstofelectrode, gevormd door het platina in aanraking te brengen met waterstofgas van 1 atmosfeer druk.

Wij hebben boven het verband gezien tussen de potentiaal van een zinkstaaf en de concentratie der zinkionen in de oplossing. Op dezelfde wijze bestaat er een verband tussen de potentiaalsprong aan een waterstofelectrode en de concentratie der waterstofionen in de oplossing. Immers wanneer men een waterstofelectrode dompelt in een oplossing, die 1 gramion waterstof per liter bevat, die dus een concentratie $C_{H^+} = 1$ heeft¹⁾, dan is de potentiaalsprong dezer electrode $\frac{RT}{nF} \ln 1/K_H = 0$.

Meet men deze electrode bv. tegen een calomel electrode dan vindt men

$$E_1 = E_H - E_{cal.} = 0 - E_{cal.}$$

Steekt men de waterstofelectrode in een andere oplossing, waarin de concentratie der waterstofionen door C_H is aangegeven, dan vindt men weer

$$E_c = E_H - E_{cal.} = \frac{RT}{F} \ln C_H - E_{cal.}$$

Trekt men deze vergelijkingen van elkander af dan krijgt men:

$$E_c = E_1 + \frac{RT}{F} \ln C_H = E_1 + \frac{RT}{F \cdot 10^{\log e}} \cdot 10^{\log C_H}$$

In deze vergelijking is bij 18° de factor $\frac{RT}{F \cdot 10^{\log e}} = 0,0577$ Volt.

Wij krijgen dus:

$$-\log C_H = \frac{E_1 - E_c}{0,0577} = \text{pH}. \quad (10)$$

Dat wil dus zeggen: Als $E_1 - E_c$ gelijk is aan 57,7 mVolt (d.i. 0,0577 Volt), dan is $\text{pH} = 1$; als $E_1 - E_c = 2 \times 57,7$ mVolt, dan is $\text{pH} = 2$ enz. Algemeen gezegd: elke 57,7 mVolt potentiaalverschil representeert één eenheid in de pH.

Deze grootheid E_1 is dus een grootheid, die men voor een pH-meting kennen moet. Om haar te bepalen behoeft men

¹⁾ Zulk een electrode wordt de *normaal-waterstofelectrode* genoemd; hij is dus gedefinieerd doordat waterstofgas van 1 atmosfeer boven de electrode staat en een oplossing van $C_{H^+} = 1$ die electrode omspoelt.

niet beslist een meting te doen met een oplossing waarvan $C_{H^+} = 1$. Gewoonlijk wordt E_1 bepaald door de E_e te meten van een cel (waterstofelectrode tegen calomelectrode) waarbij de waterstofelectrode in een oplossing van bekende pH steekt. Hiervoor gebruikt men b.v. één der op blz. 83 beschreven bufferoplossingen. In formule (10) is dan de pH bekend. E_e wordt gemeten en E_1 kan worden uitgerekend.

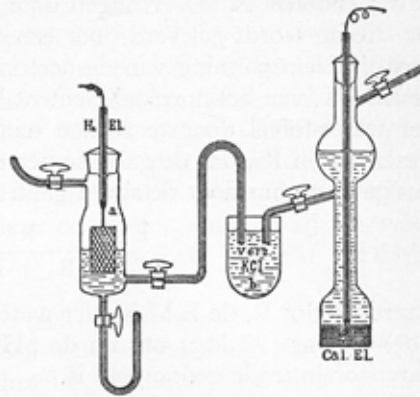


Fig. 27

Men ziet dus, dat de waterstofelectrode ons in staat stelt de pH van een oplossing rechtstreeks te bepalen. In figuur 27 is een schets gegeven van een opstelling met de waterstofelectrode. In de ruimte a bevindt zich waterstofgas van 1 atmosfeer druk. Ook de vloeistof is daarmee verzadigd. De platina electrode steekt in de vloeistof, waarvan men de pH wenst te bepalen. Deze vloeistof is door middel van de cuvette verbonden met een normaal calomelectrode, die wij op blz. 89 besproken hebben. In de cuvette b bevindt zich een geconcentreerde KCl oplossing, die de diffusiepotentiaal zeer gering maakt (zie blz. 88).

Men meet de E.M.K. van zulk een combinatie door middel van de z.g. POGGENDORF-schakeling, waarvan in figuur 28 een schets gegeven is. R_1 en R_2 vormen te zamen twee weerstanden, hetzij twee weerstandsbanken, hetzij de twee gedeelten ener meetlat, wanneer de pijl een verplaatsbaar contact is. In de shunt tussen A en de pijl bevinden zich de te meten waterstofcel X en een galvanometer P, terwijl het mogelijk is

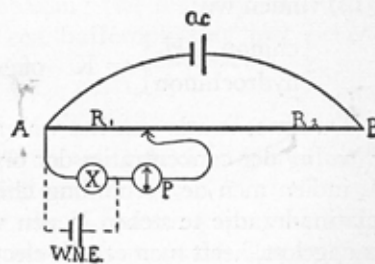


Fig. 28

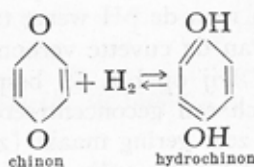
de waterstofcel X te vervangen door een normaalelement WNE. De stroom wordt geleverd door een accumulator ac. Nadat men eerst de klemspanning van de accumulator vergeleken heeft met de E.M.K. van het normaal-element WNE, meet men de E.M.K. der waterstofcel door te zoeken naar een zodanige verhouding tussen R_1 en R_2 , dat de galvanometer geen uitslag vertoont en er dus geen stroom door de shunt gaat. In dat geval is:

$$\frac{E}{E_{ac}} = \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

waardoor dus E, de E.M.K. der waterstofcel, bekend is. Formule (10) op pag. 92 leert ons nu de pH van de vloeistof, waarin de waterstofelectrode gedompeld is.

Vormen van waterstofelectroden, die van die in fig. 27 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 wordt vaak gebruikt: het is de z.g. *chinhydron*-electrode (volgens BILMANN). Chinhydron is een verbinding van 1 mol chinon met 1 mol hydrochinon; deze bestanddelen zijn in oplossing aldus met elkander in evenwicht:



Op dit evenwicht de wet der massawerking toepassend (blz. 51), vinden wij:

$$\frac{[\text{chinon}][\text{H}_2]}{[\text{hydrochinon}]} = K \quad \text{of} \quad [\text{H}_2] = \frac{[\text{hydrochinon}]}{[\text{chinon}]} K$$

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 zodoende een uitstekende waterstofelectrode (althans bij pH-waarden beneden 8).

In sommige gevallen worden metingen met de waterstofelectrode onmogelijk gemaakt door stoffen, die, zoals men dat noemt, de electrode vergiftigen. Is b.v. in de te meten vloeistof H_2S aanwezig, dan wordt dit gretig door het platina geadsorbeerd (zie blz. 116), waardoor de meting onmogelijk wordt. Eveneens storen eventueel aanwezige oxyderende stoffen, omdat zij de waterstof oxyderen, hetgeen juist door het platina katalytisch bevorderd wordt.

Er is dan nog een andere uitweg: het is gebleken, dat ordinair glas zich kan gedragen als een waterstofelectrode. Een glazen buis wordt van onderen zeer dun uitgeblazen, zodat zijn elektrische weerstand niet te groot is; in de buis doet men een goed geleidende electrolyt-oplossing en daarin steekt men een electrode. Het glas wordt vooraf in een zure vloeistof gebracht, die er vervolgens afgespoeld wordt; deze glaselectrode blijkt nu zijn potentiaal te veranderen in afhankelijkheid van de pH der oplossing, waarin men hem dompelt, geheel overeenkomstig verg. (10) op blz. 92 (althans bij pH-waarden beneden 10). Men kan dit aldus verklaren: glas is een silicaatmassa, door de behandeling met zuur is een deel der metaalionen in het silicaat door waterstofionen vervangen. Bij de omstandigheden van de pH-meting zijn de bijzonder kleine H^+ -ionen de enige ionen die door het glas kunnen bewegen en de stroom transporteren. Deze ionen zullen ook een zekere neiging hebben uit het glas in de oplossing over te gaan, juist zoals de waterstofelectrode H^+ -ionen in de oplossing zendt. In beide gevallen is er dus een „oplossingsdrang” der H^+ -ionen en is formule (6) van toepassing (zie blz. 87). Men ijkt de glaselectrode eerst weer tegen een bufferoplossing met bekende pH, zoals op blz. 93 is beschreven.

§ 12 - INDICATORENMETHODE

Men kan de pH intussen ook op een geheel andere wijze bepalen, nl. door middel van indicatoren.

Een indicator is een kleurstof, die in oplossing een verandering van kleur vertoont, wanneer men de zuurgraad dier oplossing verandert. Ten onrechte meent men vaak, dat een indicator steeds

Men wil nu b.v. de pH meten van een oplossing, die blijkt methyloranje noch geheel rood, noch geheel oranje te kleuren. Men bereidt nu bufferoplossingen (zie blz. 82), die waarden voor de pH hebben, welke tussen 3 en 4,3 gelegen zijn. Daaraan voegt men enige druppels methyloranje toe en krijgt zodoende een reeks buisjes, waarin alle tussenschakeringen van rood tot oranje aanwezig zijn. Men voegt evenveel methyloranje toe aan de oplossing, waarvan men de pH wil bepalen en zoekt nu met welk buisje uit de reeks de kleur hiervan overeenkomt en weet dus op die wijze de pH. Uit figuur 29 ziet men tevens, welk een grote keus van indicatoren er is en hoe de omslagtrajecten dezer indicatoren het gehele veld tussen $\text{pH} = 1$ en $\text{pH} = 13$ bedekken.

Intussen moet als een bezwaar der indicatorenmethode 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.

Er is zoveel belangstelling voor de meting van waterstofionenconcentraties, omdat het gebleken is, dat verschillende gebeurtenissen in de levende natuur gebonden zijn aan zeer bepaalde waterstofionenconcentraties. Zo werkt een enzym slechts tussen pH-grenzen, die voor elk enzym specifiek zijn; zo hangt de geschiktheid van de bodem voor de goede ontwikkeling van bepaalde gewassen van zijn pH af; enz.

§ 13 - TITREREN VAN ZUREN EN BASEN EN DE DAARBIJ GEBRUIKTE INDICATOREN

De in vorige paragrafen verworven kennis is bevorderlijk voor het goed begrijpen van datgene, wat eigenlijk gebeurt bij het titreren van zuren en basen. Wij zagen boven reeds, dat het bij titratie gaat om de bepaling der potentiële aciditeit, maar nochtans zal in deze § blijken, dat men zich toch goed voor ogen moet houden, hoe de pH bij het titreren verandert.

Fig. 29 liet zien, dat de kleuromslag van een indicator niet altijd in het neutrale punt $\text{pH} = 7$ geschiedt. Een indicator zoals phenolphthaleïne vertoont kleuromslag bij ongeveer $\text{pH} = 9$; wanneer men dus een alkalische oplossing door toevoeging van zuur

neutraliseert, bewerkt men kleuromslag alreeds bij $\text{pH} = 9$, dus nog vóór de oplossing feitelijk neutraal is. Indicatoren rechts van $\text{pH} = 7$ noemt men daarom *zuurgevoelig*, die links *alkaligevoelig* (eigenlijk zou men moeten spreken van *zuurovergevoelig* en *alkaliovergevoelig*).

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

Denken wij ons, dat wij de pH bepalen van 0.1 n. HCl, waaraan toenemende hoeveelheden NaOH worden toegevoegd.

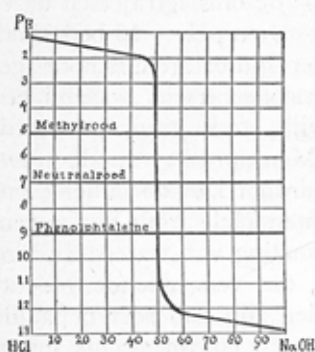


Fig. 30a

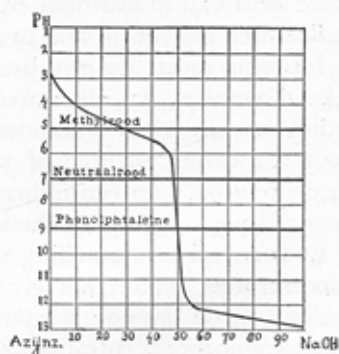


Fig. 30b

In fig. 30a wordt de uitkomst grafisch weergegeven. De pH is op de ordinaat uitgezet, de procentuële verhouding van loog en zuur op de horizontale as. Onze uitgangsvloeistof, 0,1 n HCl, heeft een pH van ongeveer 1. Toevoeging van loog, d.i. vorming van NaCl, zal voorlopig weinig invloed hebben op de pH, daar de waterstofionenconcentratie eenvoudig evenredig aan de vrije zoutzuurconcentratie verandert. Pas wanneer het HCl voor $\frac{9}{10}$ geneutraliseerd is, en er dus $\frac{1}{10}$ van het oorspronkelijk aanwezige HCl over is, is de pH tot 2 gestegen, (wij verwaarlozen de verdunning) en bij 99% neutralisatie is nog slechts een pH van 3 bereikt. Is het HCl precies geneutraliseerd, en dus een oplossing van NaCl zonder overmaat zuur of loog bereikt, dan is de $\text{pH} = 7$, daar NaCl niet gehydrolyseerd is. Voegt men nu 1% overmaat NaOH toe dan wordt de concentratie OH-ionen

$\frac{1}{1000}$ n en de pH dus 11. Bij 10 % overmaat is de pH 12 en voor zuiver 0,1 n NaOH is de pH = 13. In de buurt van het neutrale punt vertoont de pH dus een grote sprong zoals in fig. 30a 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. 30b). Ten eerste is 0,1 n azijnzuur minder gedissocieerd dan 0,1 n HCl en heeft dus al om te beginnen een hogere pH waarde; voegt men nu loog toe, dan vormt zich natriumacetaat, dat goed gedissocieerd is. De acetaationen dringen de dissociatie van het azijnzuur nog terug en de pH stijgt sterk. Het mengsel van azijnzuur en natriumacetaat is een buffermengsel. Uit de tabel op blz. 83 blijkt dat tussen 20 % neutralisatie (zuur : zout = 4 : 1) en 80 % neutralisatie (zuur : zout = 1 : 4) de pH slechts 1.2 eenheid toeneemt. De titratiekromme begint dus steil, heeft daarna een tamelijk vlak stuk (daar is de buffercapaciteit het grootst) en heeft tenslotte bij het aequivalentiepunt weer een steil gedeelte. Door de hydrolyse van het natriumacetaat ligt het aequivalentiepunt niet bij pH = 7 maar bij 8.9. Onze kromme passeert de horizontale lijn voor pH = 7 dus bij een verhouding van zuur en loog kleiner dan 1 : 1.

De onderste helft der fig. 30b is echter overeenkomstig met die van fig. 30a, want hier hebben wij mengsels van NaOH en natriumacetaat, dus van twee sterke electrolyten.

Het zal geen nadere toelichting behoeven, dat figuur 30c, welke geldt voor de neutralisatie van zoutzuur met de zwakke base ammonia het getekende verloop heeft.

Wij hebben in de figuren aangegeven, waar de plaatsen liggen die voor drie indicatoren de kleurenslag karakteriseren, nl. voor methylrood (pH = 5), voor neutraalrood (pH = 7), en phenolphtaleïne (pH = 9). Een beschouwing der figuren zal aantonen hoe bij verschillende verhoudingen van loog en zuur deze

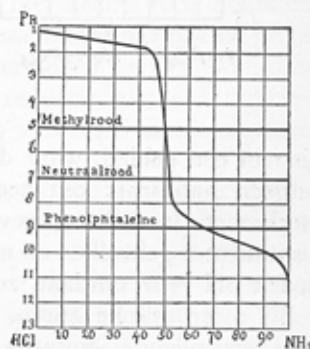


Fig. 30c.

drie indicatoren zullen omslaan, in verband met de sterkte der gebruikte zuren en basen.

Wanneer men een sterk zuur met een sterke base titreert, kan men elk der drie aangegeven indicatoren gebruiken, aangezien volgens fig. 30a de gehele afstand tussen $\text{pH} = 4$ en $\text{pH} = 10$ bij een uiterst geringe toevoeging van NaOH doorlopen wordt. Geheel anders is het echter als men zoutzuur met ammoniak zou willen titreren. Een blik op figuur 30c doet zien, dat $\text{pH} = 9$ eerst bereikt wordt bij een grote overmaat ammoniak en boven-

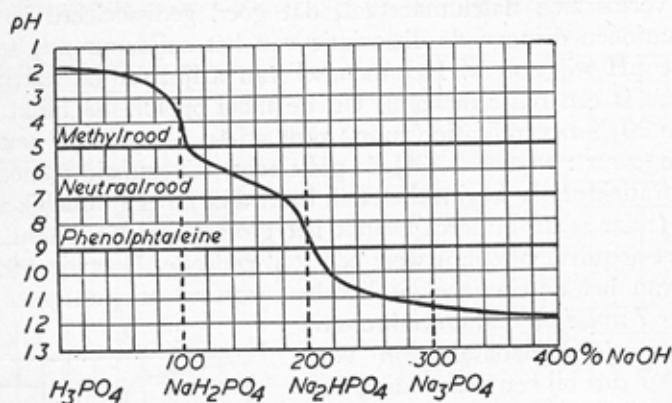
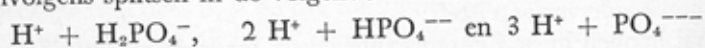


Fig. 31

dien in een gebied, waar de helling der kromme zeer gering is, hetgeen natuurlijk een zeer geleidelijke kleuromslag met zich meebrengt. In zulk een geval kan men dus phenolphthaleïne niet als indicator gebruiken en moet men een indicator nemen, die beneden $\text{pH} = 7$ omslaat, zoals b.v. methylrood of methyloranje.

Bij meerbasische zuren, zoals het fosforzuur, heeft men met verschillende ionisaties te rekenen. H_3PO_4 kan zich achtereen volgens splitsen in de volgende ionen:



De evenwichtsconstante voor elk dezer splitsingsevenwichten is verschillend, zodat 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. 31 geven wij een voor-

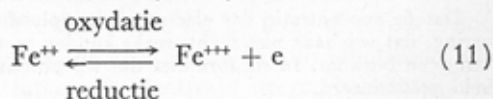
stelling van de neutralisatie van phosphorzuur door natron. Wanneer men deze figuur vergelijkt met de voorafgaande figuren 30a en b, zal men een denkbeeld krijgen van de eigenaardige eigenschappen dezer fosphaat-phosphorzuurmengsels en hun bufferwerking, welke in het levende organisme meer dan eens een rol speelt. De verdere discussie dezer fig. laten we aan de lezer over.

Tenslotte zij opgemerkt, dat men natuurlijk zeer goed titreren kan zonder indicatoren, maar met behulp van een waterstofelectrode, die in de te titreren vloeistof is geplaatst. Men noteert de potentiaal (t.o.v. de vergelijkingsselectrode, die eveneens met de vloeistof in verbinding staat) na elke toevoeging en krijgt zodoende een curve als in een der figuren 30 of 31 gegeven; immers volgens vergelijking (10) op blz. 92 zijn E_1-E_0 en pH met elkaar evenredig. Het steilste deel der gevonden kromme geeft het neutralisatiepunt aan. Men noemt dit *potentiometrische* titratie.

§ 14 - REDUCTIE- EN OXYDATIEPOTENTIALEN (REDOX-POTENTIALEN)

Langs elektrische weg kunnen wij niet slechts reële aciditeiten bepalen, de sterkte van een zuur of base dus, maar ook de grootte van het reducerend of oxyderend vermogen van een oplossing. Om te begrijpen wat oxydatie en reductie met electriciteit te maken hebben, beschouwen wij als voorbeeld het onderscheid tussen een ferro- en een ferrizout.

Wij leren in de anorganische chemie, dat er een oxyde FeO bestaat, dat door oxydatie in Fe_2O_3 overgaat. Door deze oxyden in zuren op te lossen krijgt men resp. een ferro (Fe^{++}) en een ferri (Fe^{+++}) zout. Men zegt, dat Fe^{++} tot Fe^{+++} kan worden geoxydeerd, Fe^{+++} tot Fe^{++} kan worden gereduceerd, alhoewel daarbij geen zuurstof wordt gebonden. Immers deze ionen verschillen alleen in lading, d.i. in electronental; het ferri-ion heeft een positieve lading meer, dus een electron minder. Stellen wij dat electron door e voor, dan kunnen wij schrijven:



Terwijl wij dus zuiver chemisch geoxydeerd worden omschrijven als een zich verbinden met zuurstof, kunnen wij het electrochemisch aldus formuleren:

geoxydeerd worden is afgifte van een of meer electronen.

gereduceerd worden is opneming van een of meer electronen.

Men toetse deze regel aan andere gevallen b.v. manganatpermanganaat, cupro-cuprizouten, geelbloedloogzout-roodbloedloogzout.

Wij weten nu, dat er zwakke en sterke oxydatiemiddelen bestaan; hoe zullen wij dat echter in getallenmaat tot uitdrukking brengen?

Sinds VAN 'T HOFF weten wij, dat de affiniteit van een reactie gemeten kan worden door de elektrische arbeid, die er door verricht kan worden. De affiniteit der reactie



is dus te meten door de E.M.K. van een Daniell-element te meten, dat aldus is samengesteld:

Zn electrode | Zn SO₄ oplossing | Cu SO₄ oplossing | Cu electrode

De elektrische arbeid immers is potentiaalverschil vermenigvuldigd met hoeveelheid electriciteit; wij weten uit de wet van Faraday, dat de hoeveelheid electriciteit bij de overgang van metaal in ion altijd 96488 coulombs per equivalent bedraagt (vgl. blz. 66); het potentiaalverschil, de E.M.K. van de cel, waarin zich de reactie voltrekt, is dus maatstaf voor de intensiteit (de affiniteit) der reactie.

Beschouwen wij nu een platina-electrode, die in een oplossing steekt van een Fe⁺⁺⁺zout en een Fe⁺⁺zout, dan kan men het potentiaal verschil tussen de electrode en de vloeistof vinden door te letten op de oplossingsdrang der electronen. Volgens de formule van NERNST (formule (6) van blz. 87), wordt

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{e1}}{K_{e1}} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{e1}}{K_{e1}} \quad (12)$$

waarbij de valentie der electronen, $n = -1$, en c_{e1} en K_{e1} de concentratie ¹⁾ en de oplossingsdrang der electronen voorstellen.

¹⁾ Dat de concentratie der electronen in oplossingen bijzonder gering is, zo gering, dat wij haar niet rechtstreeks kunnen meten, is bij deze beschouwingen geen bezwaar. In de formules die wij practisch toepassen is deze grootheid geëlimineerd.

Passen wij nu op vergelijking (11) de wet van de massawerking toe, dan zien wij dat

$$\frac{[\text{Fe}^{+++}] c_{e1}}{[\text{Fe}^{++}]} = K_{\text{Fe}} \quad (13)$$

waarbij K_{Fe} een constante is karakteristiek voor de Fe^{+++} , Fe^{++} combinatie.

Elimineren we nu c_{e1} uit formule (12) en (13) dan vinden we

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]} \cdot \frac{K_{\text{Fe}}}{K_{e1}} = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]} \quad (14)$$

Hierin is E° de potentiaalsprong tussen electrode en vloeistof wanneer de concentraties van Fe^{+++} en Fe^{++} gelijk zijn.

In het algemeen geldt voor mengsels van een gereduceerde en geoxydeerde vorm

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (15)$$

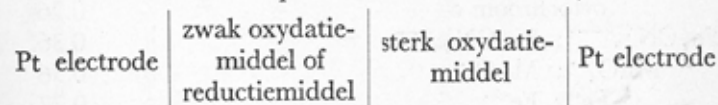
waarin n het aantal electronen voorstelt dat bij de overgang van de gereduceerde in de geoxydeerde vorm wordt afgegeven.

Hebben wij met een stof te maken, waarvan de geoxydeerde vorm een sterk oxydatiemiddel is, dan zal deze gretig electronen opnemen. De evenwichtsconstante, analoog aan die van formule (13) zal dus klein zijn, en E° , die gelijk is aan

$$E^\circ = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{evenw.}}}{K_{e1}}$$

zal dus een hoge positieve waarde hebben.

Maakt men een galvanische cel uit een combinatie van een sterk oxydatiemiddel en een zwakker oxydatiemiddel (dat is dus een reductiemiddel ten opzichte van het sterke oxydatiemiddel):



dan moet volgens bovenstaande redenering de rechter electrode de positieve pool zijn. Verbindt men nu de twee electroden door een sluitdraad dan lopen de electronen in die sluitdraad van links naar rechts. De linker Pt electrode neemt blijkbaar elec-

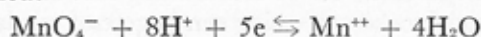
tronen van het reductiemiddel op, de rechter geeft electronen aan het oxydatiemiddel af. Het sterke oxydatiemiddel wordt dus gereduceerd, het zwakke geoxydeerd, hetgeen ook zou gebeuren indien de twee vloeistoffen eenvoudig gemengd werden.

Evenmin als het mogelijk was absolute waarden voor de oplossingsdrang te bepalen (blz. 90) kan men absolute waarden van de E° 's voor reductie-oxydatiemengsels vinden. Ook hier heeft men de normaal waterstofelectrode als nulpunt gekozen. De zo gedefinieerde E° noemt men de *normaal redoxpotentiaal*. De betekenis hiervan is dus het potentiaal verschil tussen twee electroden waarvan de ene in het beschouwde reductie-oxydatiemengsel steekt (50 % gereduceerd, 50 % geoxydeerd) en de andere in een oplossing van 1 N. waterstofionen, die verzadigd is met waterstofgas van 1 atmosfeer. De twee oplossingen zijn verbonden via een verzadigde KCl-oplossing, die de diffusiepotentiaal onderdrukt.

Hieronder geven wij enige normaalredoxpotentialen (bij 25°), waarbij ook een aantal die biologisch van veel belang zijn:

$\frac{1}{2} \text{H}_2; \text{H}^+$ (bij pH = 7)	— 0.42 Volt
$\text{Cr}^{++}; \text{Cr}^{+++}$	— 0.41
$\text{V}^{++}; \text{V}^{+++}$	— 0.26
melkzuur; pyrodruivenzuur + 2H^+ (bij pH = 7)	— 0.18
geel ferment	— 0.06
barnsteenzuur; fumaarzuur + 2H^+ (bij pH = 7)	0.0
$\frac{1}{2} \text{H}_2; \text{H}^+$ (bij pH = 0)	0.000
$\text{Ti}^{+++} + \text{H}_2\text{O}; \text{TiO}^{++} + 2\text{H}^+$ (bij pH = 0)	+ 0.04
vitamine C	0.08
$\text{Sn}^{++}; \text{Sn}^{++++}$	0.15
$\text{Cu}^+; \text{Cu}^{++}$	0.15
cytochroom c	0.26
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}; \text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$	0.36
$\text{MnO}_4^{--}; \text{MnO}_4^-$	0.56
$\text{Fe}^+; \text{Fe}^{++}$	0.77
$2\text{H}_2\text{O}; \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ (bij pH = 7)	0.81
$\text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}; \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ (bij pH = 0)	1.52
$\text{Ce}^{++}; \text{Ce}^{++++}$	1.61
$\text{Co}^+; \text{Co}^{+++}$	1.82

De redoxpotentialen zijn soms afhankelijk van de pH van het reagerende systeem, nl. in die gevallen, dat de waterstofionen het evenwicht mede bepalen. Als voorbeeld zij genoemd KMnO_4 in zuur milieu:

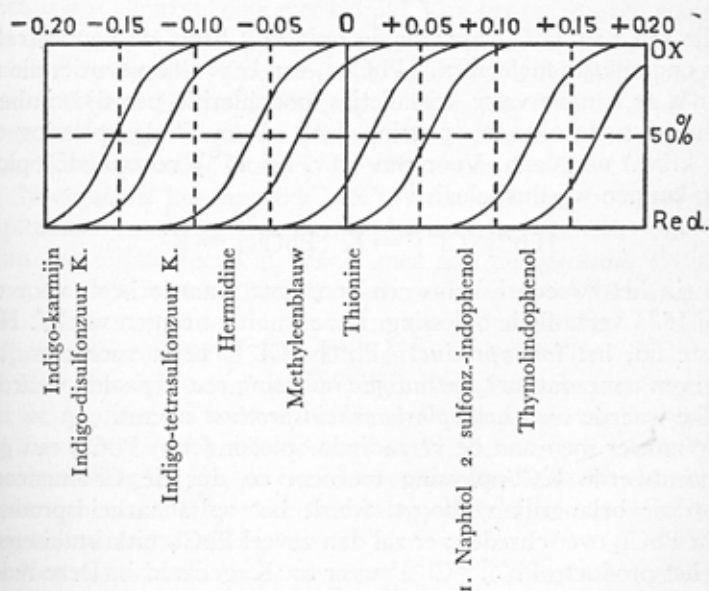


Het evenwicht wordt bepaald door:

$$K = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot (c_{e1})^5}{[\text{Mn}^{++}]} = \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \cdot [\text{H}^+]^8 \cdot (c_{e1})^5.$$

Daar wij boven zagen, dat deze K de waarde van de redox-potentiaal bepaalt, is het duidelijk, dat deze laatste dus in dit geval afhankelijk is van de pH.

Tenslotte willen wij nog opmerken dat, evenals men de pH van een oplossing verkennen kan door na te gaan, welke indicator die oplossing op zijn tussentint brengt (zie blz. 96), men eveneens met z.g. *redoxindicatoren* kan verkennen, welke redoxpotentiaal de oplossing ongeveer heeft. Deze redoxindicatoren zijn organische stoffen, die, zelve gekleurd, door oxydatie of reductie in een



kleurloze of in een anders gekleurde stof overgaan. Natuurlijk geschiedt de oxydatie resp. reductie van de indicator voor 50 % weer bij een bepaalde redoxpotentiaal (bij een gegeven pH); aan het al of niet optreden van de kleuromslag kan men dus vaststellen of de te onderzoeken oplossing een hogere of een lagere redoxpotentiaal heeft dan de indicator.

In bovenstaande grafiek is aangegeven bij welke redoxpotentialen een achttal redoxindicatoren omslaan, wanneer de pH de waarde 7 heeft.

§ 15 - OPLOSBAARHEIDSPRODUCT

Wij willen de electrochemische besprekingen besluiten met een enkele opmerking over de omstandigheden, waaronder een vaste stof zich uit een oplossing van electrolyten afzet.

In een oplossing van loodchloride hebben wij een evenwicht tussen ongesplitst PbCl_2 , lood- en chloorionen:

$$\frac{[\text{Pb}^{++}] [\text{Cl}^-]^2}{[\text{PbCl}_2]} = K$$

In een aan PbCl_2 verzadigde oplossing heeft de concentratie der ongesplitste moleculen, $[\text{PbCl}_2]$, een bepaalde waarde, die zo is, dat er van de vaste kristalletjes loodchloride per tijdseenheid evenveel moleculen in oplossing gaan als er uit de oplossing op het kristal neerslaan. Voor een (b.v. bij 15°) verzadigde oplossing kunnen wij dus schrijven

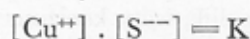
$$[\text{Pb}^{++}] [\text{Cl}^-]^2 = K [\text{PbCl}_2] = K'$$

waarin het tweede lid dus een constante waarde heeft voor de (bij 15°) verzadigde oplossing. Deze waarde noemen wij K' . Het eerste lid, het *ionenproduct* $[\text{Pb}^{++}] [\text{Cl}^-]^2$ heeft voor een (bij gegeven temperatuur) *verzadigde* oplossing een bepaalde waarde, welke waarde men het *oplosbaarheidsproduct* noemt.

Wanneer men aan de verzadigde oplossing van PbCl_2 een geconcentreerde KCl-oplossing toevoegt en dus de Cl-ionenconcentratie belangrijk verhoogt, wordt het oplosbaarheidsproduct voor PbCl_2 overschreden; er zal dan zoveel PbCl_2 uitkristalliseren, tot het product $[\text{Pb}^{++}] [\text{Cl}^-]^2$ weer tot K' gedaald is. Deze rede-

nering is eigenlijk dezelfde als die, welke wij vroeger (blz. 54) voor evenwichtsreacties in het algemeen uitspraken. Men bedenke echter, dat het betoog niet precies geldt in geconcentreerde oplossingen en de theorie van het oplosbaarheidsproduct daarom slechts waarde heeft voor zeer verdunde oplossingen, dus bij weinig oplosbare electrolyten. Wij zullen daarvan nog enkele voorbeelden bespreken.

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



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

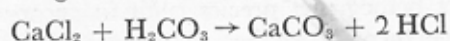
Leidt men echter zwavelwaterstof in een zure oplossing van FeSO_4 , dan slaat er geen FeS neer; het oplosbaarheidsproduct van FeS is dus klaarblijkelijk niet bereikt. Om het te bereiken zou men de concentratie der S-ionen moeten vergroten, maar wanneer men zwavelwaterstofgas door de oplossing leidt, stelt de oplosbaarheid van dit gas in water bij 1 atmosfeer druk in combinatie met de geringe dissociatie van het zeer zwakke zuur H_2S een grens aan de S-ionenconcentratie, die wij kunnen bereiken.

Nochtans is het mogelijk FeS te doen ontstaan, mits men een oplosbaar zout van het zwavelwaterstofzuur aan de oplossing van ijzersulfaat toevoegt. Voegt men aan de oplossing $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toe, dat als zout natuurlijk goed geïoniseerd is, dan kan men de S-ionenconcentratie opvoeren en zodoende het oplosbaarheidsproduct van FeS overschrijden.

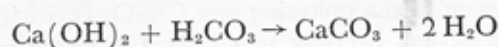
Het verschil tussen de metalen der „zwavelwaterstofgroep” in de kwalitatieve analyse en die der „zwavelammonium-groep” is dus gelegen in het feit, dat men bij de eerste het oplosbaarheidsproduct wel, bij de tweede niet bereiken kan met de zwavelionenconcentratie ener zure oplossing, die met zwavelwaterstofgas bij 1 atmosfeer verzadigd 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



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

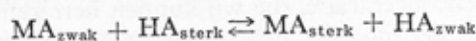


Waar ligt nu het onderscheid?

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 door gebrek aan CO_3^{--} -ionen niet bereikt. In het geval der tweede reactie echter valt dit laatste bezwaar weg. De H^+ -ionen en de OH^- -ionen reageren bovendien te zamen tot het zwak geïoniseerde H_2O , 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:



waarin M een metaalion, A_{zwak} het anion van een zwak zuur en A_{sterk} dat van een sterk zuur voorstelt, verloopt dus verregaand van links naar rechts.

§ 16 - LITERATUUR

Een uitvoeriger behandeling der electrochemie vindt men in de algemene leerboeken der physische chemie, die in het Voorwoord zijn vermeld. Ook P. DINGEMANS, *Electrochemie* (Waltman, Delft) en D. A. MAC INNES, *Principles of electrochemistry* (Reinhold, New York) kunnen voor verdere studie worden aanbevolen.

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

W. M. CLARK, The determination of hydrogen ions (Williams and Wilkins, Baltimore).

R. G. BATES, Electrometric pH-determinations (Wiley, New York, Chapman and Hall, London).

I. M. KOLTHOFF, Die kolorimetrische und potentiometrische pH-Bestimmung (Springer, Berlijn). Amerikaanse uitgave: pH and electrotitrations. The colorimetric and potentiometric determination of pH, door I. M. KOLTHOFF and W. M. LATIMER (Wiley, New York).

M. DOLE, The glass electrode (Wiley, New York).

Voor de redoxpotentialen raadplege men:

I. M. KOLTHOFF en N. H. FURMAN, Potentiometric titrations (Wiley, New York).

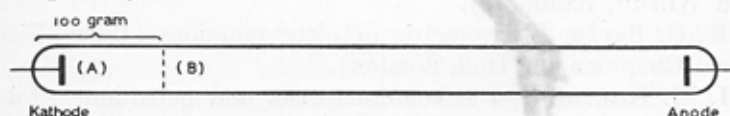
§ 17 - OPGAVEN

- Een stroom van 1 ampère scheidt 0.001118 gram zilver af per seconde. Het atoomgewicht van zilver is 107.880. Leidt hieruit de waarde van de Faraday (F) af.
- Bij het ontladen van een loodaccumulator is de reactie aan de positieve pool

$$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 e \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
 en aan de negatieve pool

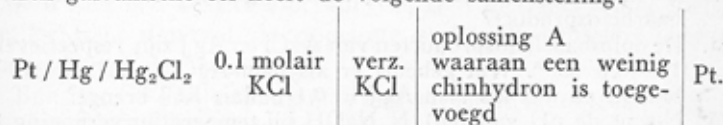
$$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 e$$
 Hoeveel gram PbO_2 en hoeveel grammoleculen H_2SO_4 moet de accumulator minstens bevatten om gedurende 30 uur een stroom van 1 ampère te kunnen leveren?
 1 Faraday = 96000 Coulomb Pb = 208
- Men voert een gelijkstroom achtereenvolgens door gelijke volumina van een verdunde en van een geconcentreerde oplossing van CuSO_4 . Alle elektroden zijn van platina, en even groot. In beide oplossingen staan ze even ver van elkaar.
 - Wordt aan één of meer der elektroden gas ontwikkeld?
Zo ja, aan welke het meest?
 - Wordt op één of meer der elektroden koper neergeslagen?
Zo ja, op welke het meest?
 - Worden de oplossingen warmer of kouder? Welke verandert het meest van temperatuur?
- Een lange buis is gevuld met een oplossing die 1 gram AgNO_3 per kg oplossing bevat. Aan de beide einden van de buis bevinden zich zilveren elektroden. Men laat gedurende $1\frac{1}{2}$ uur een stroom van 10 mA doorgaan. Daarna analyseert men de

vloeistof in de buurt van de kathode. 100 gram oplossing (A) blijkt 0.049 gram AgNO_3 te bevatten. Iets verder van de kathode, bij B, is de samenstelling nog 1 gram AgNO_3 per kg oplossing.



- a. Zijn de elektroden van gewicht veranderd? Zo ja, hoeveel?
- b. Is de concentratie van het AgNO_3 in de buurt van de anode toe- of afgenomen?
- c. Wat is het transportgetal van het zilver ion in de AgNO_3 -oplossing? $\text{Ag} = 108$ $\text{N} = 14$ $\text{O} = 16$.
Neem voor $F = 10^5$ Coulomb/g.aeq.
5. Een NaOH -oplossing wordt geëlectrolyseerd tussen platina-elektroden. In serie hiermee wordt een AgNO_3 -oplossing geëlectrolyseerd tussen zilveren elektroden. Na de proef is de zilver anode 3,24 gram lichter geworden. In de buurt van de platina kathode is de hoeveelheid NaOH met 6 milli-aequivalenten toegenomen, terwijl bij de platina anode een even grote afname geconstateerd wordt.
 - a. Hoeveel is de zilveren kathode in gewicht veranderd?
 - b. Is er bij de proef gas ontwikkeld? Zo ja, welke gassen, aan welke elektroden, en hoeveel? De druk is 1 atm., de temp. 0°C .
 - c. Wat is het transportgetal van het OH^- -ion in NaOH ?
6. Maak een grafiek van het specifiek geleidingsvermogen en van het equivalent geleidingsvermogen van azijnzuuroplossingen als functie van de concentratie, tot aan een concentratie van 1 molair.
 $K_{\text{azijnzuur}} = 2 \times 10^{-5}$; $\lambda_\infty = 350$.
7. Het specifiek geleidingsvermogen van een 0.0156 n oplossing van propionzuur in water bij 25°C bedraagt $0.0001725 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Het equivalent geleidingsvermogen bij oneindige verdunning is $386 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{ g.aeq.}^{-1}$.
Bereken de dissociatie constante van het zuur.
8. Het equivalent geleidingsvermogen bij zeer grote verdunning bedraagt voor $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 143, voor KNO_3 146 en voor KJ 151 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{g.aeq.}^{-1}$. Het specifiek geleidingsvermogen van een verzadigde oplossing van loodjodide is $4,44 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
Wat is het oplosbaarheidsproduct van PbJ_2 ?
9. Rangschik onderstaande oplossingen in volgorde van afnemend specifiek geleidingsvermogen.
0.1 N HCl , 0.1 N azijnzuur, een mengsel dat 0.09 N aan HCl en 0.1 N aan azijnzuur is.

10. Het equivalent geleidingsvermogen bij oneindige verdunning van azijnzuur bedraagt 400. Het specifiek geleidingsvermogen van een 0.101 n azijnzuur oplossing bedraagt $0.0004 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Bereken hieruit de pH van deze oplossing en de dissociatieconstante van het zuur.
11. Een oplossing bevat 0.01 grammolecuul van een éénbasisch zuur per liter en heeft een pH van 3.4. Bereken de dissociatieconstante. Is het een zwak of een sterk zuur? Is het specifiek geleidingsvermogen groter of kleiner dan dat van een 0.01 normaal oplossing van NaCl?
12. Gegeven: $[\text{H}^+] = 0.04 \text{ n}$, $[\text{OH}^-] = 0.07 \text{ n}$, $[\text{OH}^-] = 0.0003 \text{ n}$.
Gevraagd de pH.
Gegeven: pH = 3.3, pH = 4.15, pH = 10.6.
Gevraagd de H^+ en de OH^- ionen concentraties.
13. Wat is de pH van een oplossing die 0.1 n is aan azijnzuur en 0.001 n aan HCl? En van een oplossing die 0.1 n is aan HCl en 0.001 n aan azijnzuur? $K_{\text{azijnzuur}} = 2 \times 10^{-5}$.
14. Bereken de pH van: 1 n HCl, 0.03 n HCl, 0.2 n NaOH, 1 n azijnzuur.
 $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ $K_{\text{azijnzuur}} = 10^{-5}$.
15. Strychnine is een zwakke base met dissociatieconstante 10^{-7} . Bereken de pH van 0.1 N strychnine base, van 0.1 N strychninechloride en van een equimoleculair mengsel van deze twee.
16. Hoe bereidt men oplossingen met pH = 2, 5, 8 en 12 als gegeven zijn water, 0.1 N azijnzuur, 0.1 N zoutzuur, 0.1 N ammonia en 0.1 N natronloog. De dissociatieconstante van azijnzuur is 2×10^{-5} , die van ammoniumhydroxyde 1.5×10^{-5} en het ionen product van water is 10^{-14} .
17. Een mengsel van gelijke hoeveelheden 0.1 N azijnzuur en 0.1 N zoutzuur wordt met NaOH getitreerd. Als het mengsel voor de helft geneutraliseerd is, is dan in hoofdzaak zoutzuur, in hoofdzaak azijnzuur of ongeveer evenveel van beiden geneutraliseerd? Bereken de pH van dit half geneutraliseerde mengsel. De dissociatieconstante van azijnzuur is 2×10^{-5} .
18. Een galvanische cel heeft de volgende samenstelling:



Als A een buffer met pH = 3 is, is de E.M.K. van de cel 0.190 Volt (rechter electrode positief). Als A een bloedserum is, is de E.M.K. = 0.019 Volt (rechter electrode negatief).

Wat is de pH van het serum?

$$\frac{RT}{F \log e} = 0.057 \text{ Volt.}$$

19. Men plaatst een waterstof electrode in 0.001 N HCl en een tweede waterstof electrode in 0.001 N NaOH. De beide oplossingen zijn verbonden door een KCl-brug. Hoe groot is het potentiaal verschil tussen de twee electroden? Welke electrode is positief? Welk chemisch proces verloopt er als men de twee electroden door een metaaldraad verbindt?
Het ionenproduct van water is 10^{-14} . $RT/F \log e = 0.058$ V.
20. De standaard potentiaal van een ijzer-electrode in een 1 molair oplossing van FeCl_2 bedraagt -0.44 Volt. De standaard redox-potentiaal van een edelmetaal electrode in een aequimoleculair mengsel van FeCl_2 en FeCl_3 bedraagt $+0.76$ Volt. Wat gebeurt er indien men in een oplossing die 1 mol. FeCl_3 en 1 mol. FeCl_2 per liter bevat een platina- en een ijzerdraad steekt en deze draden met elkaar verbindt? Wat gebeurt er indien men alléén een ijzerdraad, en wat indien men alléén een platinadraad in de oplossing steekt?
21. In een oplossing van 0.1 n HCl steekt men een zilveren electrode en een glaselectrode. De oplossing wordt nu met 1 n AgNO_3 getitreerd. Men gaat met de titratie door tot een flinke overmaat zilver aanwezig is. Geef in een graphiek aan hoe de spanning tussen de twee electroden tijdens de titratie verandert (op de x-as aantal cc's toegevoegd AgNO_3 , op de y-as de spanning). Het oplosbaarheidsproduct van AgCl bedraagt 10^{-10} .
 $RT/F \log e = 0.058$ volt.
22. Een mengsel van azijnzuur en ammonium chloride, opgelost in water, wordt getitreerd met NaOH en gedurende de titratie wordt voortdurend de pH gemeten. Geef een grafische voorstelling (schematisch) van het verloop van de pH als functie van de toegevoegde hoeveelheid loog en geef aan hoe men uit deze titratie-figuur het gehalte van de twee componenten van het mengsel kan vaststellen. De dissociatie constanten van azijnzuur en van ammonia zijn beide ongeveer 10^{-5} . Hoe wijzigt zich de titratiekromme, als er, behalve het azijnzuur en het ammoniumchloride ook nog zoutzuur aanwezig is?
23. De oplosbaarheid van MgF_2 is 0.075 gram/l. Wat is het oplosbaarheidsproduct?
24. De oplosbaarheidsproducten van AgCl en AgJ zijn respectievelijk 10^{-10} en 10^{-16} . Wat gebeurt er als men AgCl in 0.1 molair KJ brengt, en wat als men AgJ in 0.1 molair KCl brengt?
25. Neemt de pH van 0.01 N NaOH bij temperatuurverhoging toe of af, of blijft hij constant? En de pH van 0.01 N HCl?
26. Wat heeft de grootste osmotische druk: een oplossing van zoutzuur van pH = 3 of een oplossing van azijnzuur van pH = 3? Welke van deze oplossingen heeft het grootste specifiek geleidingsvermogen, welke het grootste equivalent geleidingsvermogen? $\lambda_{\text{H}} = 350$, $\lambda_{\text{Cl}} = 76$, $\lambda_{\text{acetaat}} = 41$.

HOOFDSTUK IV

GRENSVLAKVERSCIJNSELEN

§ 1 - DE WET VAN HENRY — VERDELINGSWET VAN NERNST

Wanneer een gas in aanraking is met een vloeistof, zal in het algemeen de vloeistof een gedeelte van dit gas absorberen. Een dergelijk evenwicht hebben wij vroeger besproken (zie blz. 21) 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 water het gas koolzuur staat, zal er zoveel 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 de druk van het koolzuurgas verdubbelt, zullen er tweemaal zoveel moleculen koolzuur als te voren vóór elke cm^2 van het oppervlak staan; derhalve zullen er ook tweemaal zoveel moleculen in het water moeten oplossen. Deze wetmatigheid, 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 verdelen over de waterlaag en de aetherlaag.

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

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

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		$\frac{c_1}{c_2}$
in water c_1	in aether 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 medebrenkt, dat een gelijk aantal moleculen per tijdseenheid het scheidingsvlak der twee lagen in beide richtingen passeert.

Wanneer echter de opgeloste stof in het ene milieu een ander moleculairgewicht heeft dan in het tweede, b.v. wanneer de formule dier stof in water voorgesteld wordt door A, in de andere vloeistof b.v. benzeen door A₂, dan zijn niet de concentraties zonder meer evenredig, maar geldt:

$$\frac{(C_A \text{ in water})^2}{(C_{A_2} \text{ in benzeen})} = \text{constant}$$

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

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

In de onderstaande tabel ziet men een en ander bevestigd:

c_1 in water	c_2 in benzeen	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
1,50	24,2	0,062	0,305
1,90	41,2	0,048	0,304

Men kan dit inzien door op te merken, dat de evenredige ver-

deling alleen geldt voor moleculen van dezelfde grootte dus b.v. voor de enkelvoudige moleculen.

$$\frac{c_{A1} \text{ (water)}}{c_{A1} \text{ (benzeen)}} = \text{constant.}$$

Volgens de wet van de massawerking geldt in benzeen

$$\frac{(c_{A1})^2}{(c_{A2})} = K.$$

Substitueren we dit in de betrekking voor het verdelingsevenwicht, dan komt er

$$\frac{c_{A1} \text{ (water)}}{\sqrt{c_{A2} \text{ (benzeen)}}} = \text{constant} \sqrt{K}.$$

Wanneer nu in water practisch alle benzoëzuur in de enkelvoudige vorm is, terwijl het in benzeen practisch geheel tot dubbelmoleculen geassocieerd is dan wordt dus

$$\frac{c \text{ (in water)}}{\sqrt{c \text{ (in benzeen)}}} = \text{const.}$$

Deze uitdrukking is door NERNST het eerst afgeleid en de *verdelingswet* laat zich algemeen in deze vorm weergeven:

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

als n de verhouding der molecuulgrootten in de media 2 en 1 aangeeft. De verdelingswet van NERNST is dus een meer algemene uitdrukking voor de regel van BERTHELOT en JUNGFLAISCH.

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

In de praeparatieve chemie worden de verdelingsevenwichten vaak gebruikt om een stof van bijproducten te ontdoen of om haar in een ander oplosmiddel te doen overgaan. Om snel evenwicht te krijgen schudt men de twee vloeistoffen eerst flink door elkaar alvorens ze weer van elkaar te scheiden. Deze werkwijze noemt men *uitschudden*.

Fig. 32 is de grafische voorstelling zowel voor de wet van HENRY als voor de verdelingswet, wanneer men als ordinaten gebruikt de concentraties c_2 in het ene oplosmiddel en als abscissen de concentraties c_1 in het andere (resp. de dampdrukken in het geval van de wet van HENRY). Men zal echter als ordinaten moeten nemen c_2 , $\sqrt{c_2}$ of $\sqrt[3]{c_2}$, afhankelijk van de moleculaire toestand van de opgeloste stof in de twee media.

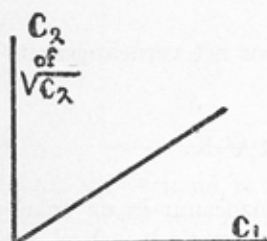


Fig. 32

Er mag hier echter niet verzwegen worden, dat de feiten lang niet altijd in overeenstemming zijn met deze regels. De regels gelden slechts voor wat men *ideale* oplossingen noemt. In de praktijk betekent dat, dat ze verdunde oplossingen redelijk beschrijven, des te beter naarmate de concentraties kleiner zijn.

§ 2 - ADSORPTIE

Wanneer men een oplossing van b.v. fuchsine schudt met beenderkool, dan blijkt de opgeloste kleurstof zich te verdelen 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.

Men zou kunnen menen hier te doen te hebben met eenzelfde proces als in de vorige § besproken is; de kool zou dan de rol spelen, die zoeven 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 juist een zeer algemene eigenschap van kool 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. Trouwens, ook andere volumineuze poeders vertonen soortgelijke eigenschappen: infusoriënnaarde, gemalen bentoniet, aluinaarde en stoffen, die wel compact lijken maar

later toch zullen blijken een groot inwendig oppervlak te bezitten, zoals het z.g. silicagel (vgl. blz. 205).

Wij hebben hier dus te doen met een proces, dat zich van de absorptie onderscheidt, doordat niet het volume van de kool bepalend is voor de mate, waarin de stof gebonden wordt (de concentratie wordt immers per volume-eenheid berekend), maar een, waarbij het beschikbare oppervlak de mate van opnemng beheerst. Een zodanig proces noemt men *adsorptie*.

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

§ 3 - GRENSVLAKVERSCHIJSSELEN

a - Bij een enkelvoudige stof

Het is bekend, dat, wanneer een vloeistof in aanraking is met zijn damp of met de lucht, zich eigenaardige kapillaire verschijnsels in dit grensvlak afspelen, die men aan de stijging in kapillaire buizen en aan de bolvorm van druppels duidelijk waarneemt. Het grensvlak is de zetel ener oppervlakte spanning, die bij water b.v. 73 dynes per cm bij kamertemperatuur bedraagt, d.w.z. dat er een arbeid van 73 ergs nodig is om het oppervlak 1 cm² te vergroten. Een vrije druppel neemt dan ook de bolvorm aan, waarbij het oppervlak zo klein mogelijk is.

Voor de theorie dezer verschijnsels zij verwezen naar leeren handboeken der Natuurkunde. Ter wille van onze verdere beschouwingen dienen echter enkele punten naar voren gebracht te worden.

Als men twee druppels met elkaar in aanraking brengt vloeien ze samen; dat is begrijpelijk, daar het oppervlak de zetel is der oppervlakte-energie (we zeiden juist: in elke cm² wateroppervlak is 73 ergs potentiële energie gebracht).

Daar de energie steeds tracht een minimum te worden, zal verkleining van oppervlak, indien mogelijk, plaats grijpen. Men

zou dit ook kunnen uitdrukken door te zeggen, dat de druppels elkaar aantrekken; trouwens in de kapillariteitstheorie is gebleken, dat al deze kapillaire verschijnsels terug te brengen zijn tot de onderlinge aantrekking der moleculen, de z.g. VAN DER WAALS krachten. Deze krachten werken slechts op geringe afstand; terwijl b.v. elektrische krachten werkzaam zijn omgekeerd evenredig met het kwadraat van de afstand (wet van COULOMB), neemt de VAN DER WAALS aantrekking af met de *zevende* macht van de afstand. Naar LONDON, die belangrijke theoretische beschouwingen over deze krachten gegeven heeft, spreekt men vaak van LONDON-VAN DER WAALS krachten. Ook grotere aggregaten van moleculen

oefenen attractie op elkaar uit. We komen daar bij de kolloïden (blz. 167) op terug.

In fig. 33 is nu het volgende afgebeeld: als abscis is uitgezet de afstand tussen twee moleculen of tussen twee molecuulaggregaten, als ordinaat de potentiële energie, die zij bij elke afstand ten opzichte van elkander hebben. Dat de aantrekking zo snel met de afstand afneemt, hangt samen met het zojuist vermelde verband (kracht omgekeerd evenredig met de zevende macht en energie met de zesde macht van de afstand); op kleine afstand heeft een effectieve aantrekking plaats.

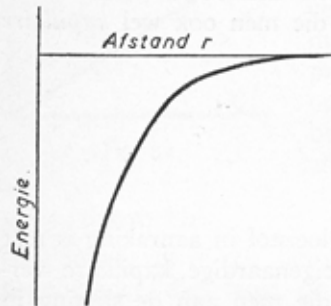


Fig. 33

Men kan grensvlakspanningen op verschillende wijzen meten. Behalve de meting der stijghoogte in kapillaire buizen is een der gebruikelijke methoden om de oppervlaktespanning vloeistof-lucht te bepalen die met de *stalagmometer*, de z.g. druppelteller (zie fig. 34). Het is een pipet met een eigenaardig afgeplat kraalvormig uiteinde; de uitvloeiende druppels vormen zich langzaam, zodat men de gelegenheid heeft te tellen, hoeveel druppels het volume bij de uitvloeiing levert. Hoe groter de oppervlaktespanning, des te groter is elke druppel, voordat hij door zijn gewicht loslaat. Men kan dit toestel ook



Fig. 34

gebruiken om de grensvlakspanning *tussen twee vloeistoffen* te meten. Vult men de stalagmometer met water en plaatst men hem vervolgens zo, dat de uitvloeioopening onder olie uitkomt, dan kan men weer door druppeltelling de grensvlakspanning tussen olie en water (resp. verschillende oplossingen) bepalen.

Dat er ook van een grensvlakspanning bij *vaste* stoffen sprake is, kan men als volgt inzien: het is een bekend verschijnsel, dat in een afgesloten ruimte kleine druppels overdistilleren naar grote druppels, wanneer deze zich in elkanders nabijheid bevinden. De reden hiervan is, dat de kleine druppels als dragers van betrekkelijk veel oppervlakteënergie een grotere dampspanning hebben dan de grote. Dit verschil in dampspanning hangt dus rechtstreeks samen met het bestaan ener oppervlakteënergie. Waar het nu op overeenkomstige wijze gebleken is, dat kleine kristallen een grotere sublimatiespanning hebben dan grote, moet men ook dit verschijnsel met een oppervlakteënergie der kristallen in verband brengen.

b - Bij oplossingen

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 heeft dus een oplossing in de kapillaire laag een andere concentratie, dan in het inwendige van de vloeistof.

De Amerikaanse physicus W. GIBBS heeft langs thermodynamische 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 tussen olie en water. Is in het laatste een stof opgelost, die de grensvlakspanning verlaagt, dan hoopt die stof zich op in de grens-

laag 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 ener 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.

§ 4 - ADSORPTIE-ISOTHERM

Wanneer wij de kwantitatieve samenhang van geadsorbeerde stof en concentratie der vloeistof gaan bespreken, willen wij voorop stellen, dat de hier volgende besprekingen *voorlopig 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 molair ener 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 molair 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 eenzelfde eindtoestand realiseert: de adsorptie is dus een *omkeerbaar* evenwichtsverschijnsel.

In de tweede plaats zal men trachten te bepalen, welk verband er bestaat tussen de hoeveelheid 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 zoeven zagen, dat de adsorptie typisch een oppervlakteproces is, zou men de adsorptie willen kenmerken door de totaal geadsorbeerde hoeveelheid x te delen door het totale oppervlak. Waar dit nu op moeilijkheden stuit, heeft men zich aldus gered: bij een zeker koolpreparaat zal het totale oppervlak van 2 gram koolpoeder ongetwijfeld het dubbele zijn van dat van 1 gram. In plaats van te delen door het oppervlak berekent men de geadsorbeerde hoeveelheid per gram kool, een reken-

wijze, die natuurlijk alleen zin heeft, zolang men uitkomsten vergelijkt, die met een en hetzelfde koolpreparaat verkregen zijn.

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

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

waarin m is de hoeveelheid adsorbens, k en n constanten zijn, welke voor elke opgeloste stof en milieu andere waarden hebben, en c de concentratie dier stof is, *nadat het adsorptie-evenwicht zich heeft ingesteld*; $\frac{1}{n}$ heeft gewoonlijk een waarde tussen 0,2 en 0,7.

In fig. 35 is het verband tussen de per g koolstof geadsorbeerde hoeveelheid en de evenwichtsconcentratie der vloeistof grafisch voorgesteld. Wanneer men deze lijn, die men de *adsorptie-isotherm* noemt (zij verandert nl. met de temperatuur van gedaante), beschouwt, treft onmiddellijk dat weliswaar bij grotere waarde van c de geadsorbeerde hoeveelheid toeneemt, maar dat de verhouding tussen de geadsorbeerde hoeveelheid en de concentratie der vloeistof stijgt, naarmate de oplossing van *geringere* concentratie is. M.a.w. het adsorptieproces heeft relatief de grootste betekenis in de meest verdunde oplossingen.

Men kan de gevonden uitdrukking

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

ook anders schrijven; neemt men nl. de logaritmen van elk der leden dezer vergelijking, dan krijgt men

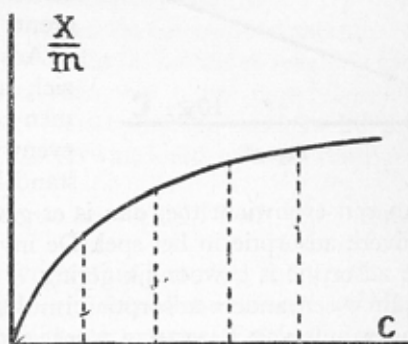


Fig. 35.

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

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. 36).

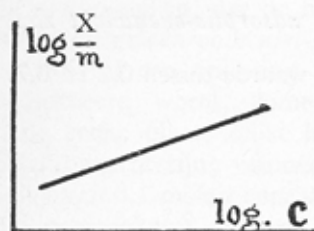


Fig. 36.

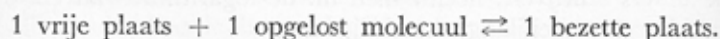
De formule van de adsorptie-isotherm, zoals wij die zoeven bespraken en die gewoonlijk de formule van FREUNDLICH genoemd wordt, bezit geen theoretische achtergrond, maar is eenvoudig op grond van de feiten opgesteld. Adsorptie-evenwichten stellen zich snel in. In het algemeen kan men zeggen, dat zuivere adsorptie-evenwichten in 10 à 20 minuten tot stand komen. Is men dan nog niet aan een evenwicht 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.

Er is een andere adsorptieformule, die ook goed voldoet en die de formule van LANGMUIR wordt genoemd:

$$\frac{x}{m} = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c}$$

waarin k_1 en k_2 konstanten zijn, die voor elke opgeloste stof en milieu andere waarden hebben; de letters x , m en c hebben dezelfde betekenis als in de andere formule. Deze formule is theoretisch beter gefundeerd dan die van FREUNDLICH.

Op een zeker oppervlak bijv. 1 cm^2 zijn N voor adsorptie geschikte plaatsen, waarvan er bij evenwicht n bezet zijn door het adsorbaat en $N-n$ nog vrij. Men kan de adsorptie als een reactie-evenwicht beschouwen, waarbij



Past men hierop de wet van de massawerking toe, dan vindt men

$$\frac{[\text{bezette plaatsen}]}{[\text{vrije plaatsen}] \cdot c} = k$$

of

$$\frac{n}{(N-n)c} = k$$

waaruit dan volgt

$$n = \frac{Nkc}{1 + kc}$$

Daar x/m evenredig is met het aantal bezette plaatsen n per cm^2 volgt hieruit direct LANGMUIR's adsorptie-isotherm.

Een belangrijk onderscheid tussen de adsorptie-isothermen van FREUNDLICH en van LANGMUIR is dat de laatste er rekening mede houdt, dat bij zeer grote waarden van c het oppervlak „verzadigd” raakt, niet nog meer kan opnemen. Immers bij grote waarden van c kan 1 tegen k_2c verwaarloosd worden, dan wordt

$\frac{x}{m} = \frac{k_1}{k_2}$, d.w.z. de geadsorbeerde hoeveelheid heeft een constante

waarde bereikt, die dus bij c -vergroting niet meer toeneemt.

Wij hebben, zoals gezegd, bij deze betrekkingen voorlopig 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. *Zeer sterk* geabsorbeerd worden alle aromatische stoffen. In elke groep neemt de adsorptie toe met toenemende molecuulgrootte.

Het spreekt vanzelf, dat het adsorptieproces met zijn eigenaardig karakter van plaatselijke concentratievergroting in de grenslaag een rol moet spelen in die processen, waarin zeer kleine hoeveelheden plaatselijk een groot effect uitoefenen. Wij denken aan katalytische werkingen, aan de werking van enzymen, aan desinfecterende, toxicologische en farmacologische werkingen. Bij al deze processen ontmoet men een groot effect, door uiterst verdunde oplossingen veroorzaakt, maar het is zeer waar-

schijnlijk, dat deze geringe concentratie plaatselijk tot hogere concentratie aanleiding geeft, door ophoping der opgeloste stof in een grenslaag, dus door een adsorptieverschijnsel.

Men bepaalt de adsorptie eenvoudig zo, dat men een afgevoegen hoeveelheid van het adsorbens (koolpoeder b.v.) brengt in een oplossing van bekende sterkte. Nadat het adsorptie-evenwicht zich heeft ingesteld, scheidt men het koolpoeder van de vloeistof door centrifugeren of door filtratie (waarbij intussen zekere voorzorgen in acht genomen moeten worden, aangezien ook het filtreerpapier als adsorbens fungeren kan). Daarna bepaalt men in de heldere eindvloeistof de concentratie opnieuw en berekent uit deze gegevens de geadsorbeerde hoeveelheid per g 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 de *verdringende* invloed van een sterker geadsorbeerde. Aangezien wij ook hier met volkomen omkeerbare evenwichten te doen hebben, kan het gebeuren, dat, wanneer het adsorptie-evenwicht met één stof zich heeft ingesteld en men een tweede stof toevoegt, deze laatste de eerste uit het adsorptie-evenwicht verdringt.

Een voorbeeld van een dergelijk geval bestudeerde RONA: aan een oplossing, die 9 gram glucose per liter bevatte, werd door 3 gram kool bijna 4 gram glucose per l onttrokken. Voegde men echter 8 gram 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, zodat deze laatste daar dus niet geresorbeerd kan worden.

§ 5 - CHROMATOGRAFIE

Adsorptie wordt in de praeparatieve chemie en in de techniek veel toegepast. Voor het ontkleuren van allerlei oplossingen gebruikt men actieve kool, waaraan de meeste kleurstoffen sterk geadsorbeerd worden. Gassen en vloeistoffen kunnen gedroogd worden door het water aan fijn verdeeld silica — zgn. silicagel — te adsorberen.

Een veel verfijndere toepassing vindt men in de *chromatografie*. Deze methode die in 1903 door de botanicus TSWETT ontdekt is, was in het vergeetboek geraakt, maar is in het eind van de dertiger jaren opnieuw in de belangstelling gekomen en is thans een van de machtigste scheidingsmethoden die tot onze beschikking staan. TSWETT liet een extract van plantenkleurstoffen in ligroïne over een kolom van fijn verdeeld calciumcarbonaat lopen en spoelde vervolgens de kolom met zuivere ligroïne na. De kleurstoffen bleken aan het calciumcarbonaat geadsorbeerd te worden en werden dus om te beginnen in het bovenste deel van de zuil vastgehouden. Bij het naspoelen lossen de kleurstoffen wel op, maar ze worden iets verder weer geadsorbeerd en verplaatsen zich zo door de kolom naar beneden. Hoe sterker de adsorptie is (hoe kleiner dus de concentratie in de vloeistof) hoe langzamer de kleurstof naar beneden loopt en na enige tijd doorspoelen ziet men de kleurstoffen als een aantal vrij van elkaar liggende ringen (eigenlijk schijven). Zie fig. 37. Zo ontdekte TSWETT het bestaan van twee soorten chlorophyll naast enige carotinoiden. Door maar lang genoeg door te spoelen kan men de stoffen tenslotte één voor één onderuit de kolom drijven. De snelheid waarmee de geadsorbeerde stof door de kolom loopt, gedeeld door de snelheid, waarmee het oplosmiddel wordt doorspoeld, wordt R_f genoemd en is karakteristiek voor de combinatie van adsorbens, adsorbaat en vloeistof.

Daar, zoals we gezien hebben, de adsorptie van een stof bij de laagste concentraties relatief het sterkst is, is het vaak moeilijk de laatste restjes adsorbaat mee te spoelen en vertonen ringen in het chromatogram een min of meer uitgesproken staart. Dit wordt voorkomen indien de adsorptie



Fig. 37.

recht evenredig met de concentratie is, zoals het geval is bij het verdelingsevenwicht tussen twee vloeistoffen. Vandaar dat men de *verdelingschromatografie* heeft ingevoerd, waarbij één der twee vloeistoffen in de zuil wordt vastgehouden tussen de poriën van een fijn verdeelde vaste stof en de andere er langs loopt. Een eenvoudige veel gebruikte vorm hiervan is de *papierchromatografie*. Hierbij dient een vel of strook in water gedrenkt filtreerpapier als zuil. Het chromatogram wordt ontwikkeld door er een met water niet mengbare vloeistof zoals butanol, phenol, etc. langs te laten lopen. Het is met deze techniek niet moeilijk de meeste in de eiwitten voorkomende aminozuren van elkaar te scheiden en zelfs kwantitatief te bepalen, hetgeen vóór de toepassing der chromatografie een zeer moeilijke opgave was.

Ontleent de chromatografie haar naam aan het werken met kleurstoffen, tegenwoordig wordt ze ook op allerlei ongekleurde stoffen toegepast. Het zichtbaar maken geschiedt dan met behulp van fluorescentie in ultraviolet licht, door chemische kleurreacties of zelfs alleen op grond van de verandering van de brekingsindex die de uitgespoelde stoffen in het oplosmiddel te weeg brengen.

§ 6 - ADSORPTIE VAN ELECTROLYTEN

Bij de adsorptie van electrolyten komen geheel andere verschijnselen naar voren. Weliswaar worden de moleculen van een electrolyt aan een schoon oppervlak veelal normaal geadsorbeerd, maar vaak heeft men te maken met oppervlakken, waarop zich reeds electrolyt bevindt. Brengt men zulk een adsorbens nu in de oplossing van een electrolyt, dan wordt deze niet als geheel geadsorbeerd, maar er heeft omwisseling plaats tussen reeds aanwezige en toegevoegde ionen. Zulk een *omwisselingsadsorptie* heeft een geheel ander karakter dan de normale adsorptie, en heeft een geheel andere wetmatige samenhang met de concentratie der oplossing dan de adsorptie-isotherm van blz. 121 of 122 aangeeft.

Er is een klassieke proef van VAN BEMMELEN, die constateerde, dat bruinsteen, hetwelk op een bepaalde wijze bereid was, KCl zodanig adsorbeert, dat de buitenvloeistof na afloop der adsorptie zuur reageert. Op het eerste gezicht zou men menen, dat

hier een hydrolyse van het kaliumchloride plaats heeft. De verklaring is echter een 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 worden kaliumionen geadsorbeerd, waardoor een aequivalente hoeveelheid waterstofionen, afkomstig van het geadsorbeerde zwavelzuur, in de vloeistof treden. Derhalve reageert deze vloeistof na de adsorptie zuur.

Het zwavelzuur was dus aan het bruinsteen bij het ontstaan daarvan geadsorbeerd en wel zo, dat de H-ionen gemakkelijk uitwisselen met andere kationen; de SO_4^{--} -ionen echter wisselen niet uit met andere anionen: het sulfaation is dus klaarblijkelijk vast gebonden, het waterstofion veel minder. Alleen een situatie, zoals in fig. 38 voorgesteld, kan ons daarvan een beeld geven; maar dat is een *electrische dubbellaag*; een soortgelijke toestand ontmoeten wij reeds op blz. 87 (verg. fig. 25 op die bladzijde). Zulk een elektrische dubbellaag is de zetel van een elektrisch potentiaalverschil; in het volgende hoofdstuk zullen wij zien tot welke elektrische verschijnsels zulk een dubbellaag aanleiding kan geven.

Het binnenbelegsel van de dubbellaag wordt intussen niet altijd door de geadsorbeerde ionen zelf gevormd. Heeft men b.v. in plaats van bruinsteen tinoxide, SnO_2 , dan blijkt in schoon water een elektrische dubbellaag nauwelijks aanwezig te zijn. Deze treedt echter duidelijk voor den dag, wanneer men een weinig KOH aan het water toevoegt. Dit KOH reageert met de buitenste moleculen van het SnO_2 , waardoor K_2SnO_3 ontstaat: het binnenbelegsel der dubbellaag bestaat nu uit SnO_3^{--} -ionen, waartegenover K^+ -ionen als *tegenionen* in de vloeistof staan.

Ook klei en zijn wisselwerking met het bodemwater levert een voorbeeld van omwisselingsadsorptie. De kleideeltjes zijn

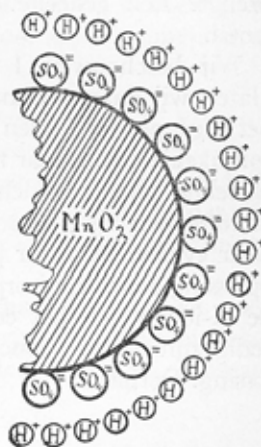


Fig. 38.

silicaten; (complexe) kiezelzuurionen vormen het binnenbelegsel der dubbellaag, waartegenover Ca^{++} , Na^+ , H^+ en andere ionen staan. De verhoudingen daarvan wisselen, afhankelijk van de bodemvloeistof; deze laatste kan men weer beïnvloeden door kunstmest in de bodem te brengen.

De volgende gedachtengang geeft een inzicht van kwantitatieve aard in de omwisselingsadsorptie.

Wij kiezen als voorbeeld een AgJ poeder, waaraan KJ geadsorbeerd is (uitvoerig over dit voorbeeld blz. 174); de J-ionen zitten vast aan het AgJ, de K-ionen vormen het buitenbelegsel. Wat gebeurt er nu als men dit poeder in een oplossing van HNO_3 brengt? Een gedeelte der H-ionen zal omwisselen met de K-ionen.

Wij beschouwen 1 vlakte-eenheid van het AgJ oppervlak (laten wij daarvoor maar weer het oppervlak van 1 gram van het AgJ poeder kiezen), waarop zich a J-ionen bevinden; oorspronkelijk staan daar tegenover ook a K-ionen, maar na de omwisseling bij ingetreden evenwicht zullen er n_1 waterstof- en n_2 kaliumionen zijn, echter zo dat $n_1 + n_2 = a$. Er is natuurlijk weer evenwicht als er per tijdseenheid evenveel H-ionen van de oplossing naar de adsorptielaag gaan als omgekeerd (en idem voor de K-ionen) en het eerstgenoemde aantal zal natuurlijk evenredig zijn met de concentratie der H-, resp. K-ionen in de oplossing. Derhalve

$$\frac{n_1}{n_2} = K \frac{c_1}{c_2}$$

of wel volgens $a = n_1 + n_2$:

$$\frac{n_1}{a - n_1} = K \frac{c_1}{c_2}$$

Als wij deze formule in gram-moleculen willen schrijven moeten wij n_1 en $a - n_1$ door N (de constante van Avogadro, zie blz. 6) delen. $\frac{n_1}{N}$ noemen wij x_1 en $\frac{a}{N}$ noemen wij X . Derhalve

$$\frac{x_1}{X - x_1} = K \frac{c_1}{c_2}$$

X is dus het maximale aantal gram-kationen, dat kan om-

wisselen; het wordt de *omwisselingscapaciteit* of *uitwisselingscapaciteit* van het adsorbens genoemd.

Men ziet nu hoe anders deze omwisselingsadsorptie verloopt dan de gewone adsorptie. De door het omwisselingsadsorbens gebonden hoeveelheid waterstofionen x_1 hangt niet af van de concentratie dier ionen in de oplossing c_1 , maar van de verhouding $\frac{c_1}{c_2}$; toevoeging van water (waardoor de concentratieverhouding niet verandert) is dus zonder invloed.

Over de grootheid K in de formule nog het volgende: als het adsorbens geen voorkeur voor een der twee ionen heeft, dan is deze factor gelijk 1. Sommige adsorbentia hebben echter wel voorkeur; bij klei b.v. vindt men voor de alkalimetalen de volgende „permutietreeks”¹⁾:



waardoor de K -waarden ook in die volgorde toenemen.

De lezer zij er op attent gemaakt, dat de gegeven afleiding alleen geldt voor ionen met dezelfde waardigheid; is dat niet het geval dan wordt het verband ingewikkelder, waarop wij hier niet nader willen ingaan.

Men bereidt tegenwoordig op grote schaal kunstmatige ionenuitwisselaars met grote uitwisselingscapaciteit. Ze bestaan zowel voor kationen als voor anionen; ze worden ook in de chromatografie veel gebruikt.

§ 7 - BOUW DER GRENSLAAG VOLGENS LANGMUIR EN HARKINS

Wanneer er een elektrische 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 zo oriënteert, dat een elektrische dubbellaag werkelijk ontstaat. De reden kan zijn dat één der ionen van het electrolyt bijzonder goed past in of op het kristalrooster van het adsorbens. Dit doet zich b.v. voor bij de adsorptie van KJ aan AgJ , waar de J^-

¹⁾ Permuteren = omwisselen; permutieten noemt men silicaten, die in de techniek gebruikt worden, b.v. ter ontharding van ketelwater (omwisseling van de Ca -ionen door Na -ionen).

ionen het binnenbelegsel van de dubbellaag vormen. Een andere reden kan zijn dat één der twee ionen behoort tot de categorie van stoffen die sterk geadsorbeerd worden. Bij zeepen b.v. is het ene ion klein en anorganisch, het andere groot en van aliphatisch organisch karakter. Dit organische ion vormt dan het binnenbelegsel van de dubbellaag.

Onderzoekingen van LANGMUIR en HARKINS hebben bovendien aangetoond dat dergelijke *grote organische ionen*, en ook *organische stoffen*, die niet ioniseren maar wel een *polaire groep* hebben, zoals hogere alcoholen, *in het algemeen in een grenslaag niet ordeloos dooreen liggen, maar op een bepaalde wijze gericht zijn*. LANGMUIR bepaalde de grootte van een vetzuurvlek, die zich op water uitbreidt. Een bepaalde hoeveelheid vetzuur, in benzeen opgelost, wordt op een wateroppervlak gebracht; het benzeen verdampt en het overblijvende vetzuur spreidt zich op water uit. Men kan de vetzuurvlek tussen twee glasstroken brengen en voorzichtig comprimeren. De laag vetzuurmoleculen, waarvan RAYLEIGH reeds heeft aangetoond dat ze slechts één molecuul dik is, oefent daarbij op de glasbarrières een kleine, maar goed meetbare kracht uit. Deze kracht neemt toe naarmate de laag meer samengedrukt wordt. De laag gedraagt zich als een tweedimensionaal gas. Bij een bepaalde graad van samendrukking loopt de druk ineens sterk op. De moleculen zijn dan blijkbaar op het kleinst mogelijke oppervlak samengedrukt. Aangezien onze kennis van de constante van AVOGADRO (zie blz. 9) het mogelijk maakt te zeggen, hoeveel moleculen vetzuur op het water gebracht zijn, kan men door dit kleinste oppervlak te delen door het aantal moleculen uitmaken, hoe groot de doorsnede van een molecuul is. Deelt men voorts het totale oppervlak op het totale volume van het vetzuur, 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 vetzuurmoleculen hebben een lengte, die de doorsnede vele malen overtreft. Dit is geheel in overeenstemming met de voorstelling, die wij van het vetzuurmolecuul hebben, nl. een lange keten van CH_2 -groepen met aan het einde een COOH -groep.

Klaarblijkelijk zijn de moleculen zo georiënteerd, dat de COOH-groep naar het water is gekeerd en de koolwaterstofketen naar de lucht. Lengte en doorsnede der vetzuurmoleculen bepaald uit deze spreidingsproeven stemmen goed overeen met de op andere wijze bijv. met behulp van diffractie van Röntgenstralen bepaalde afmetingen.

HARKINS is langs een geheel andere weg tot analoge conclusies gekomen. Uit metingen van de grensvlakspanning leidt hij af, dat aan het grensvlak van b.v. isoamylalcohol en water de moleculen van de eerste stof zo gericht zijn, dat de hydroxylgroepen naar het water toe gericht zijn, de koolwaterstofketens naar de zijde van de 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 de zwaartepunten van positieve en negatieve lading niet samenvallen, zodat er naar buiten een *electrisch veld* overblijft. Zoals bekend verzadigen 4 waterstofatomen de valentie der koolstof volledig en is deze binding niet polair (*homeopolair*) (vandaar het verzadigde karakter der „paraffinen”), daarentegen blijft bij de binding van stikstof of zuurstof aan koolstof klaarblijkelijk enige polariteit over. Een sterk polair karakter hebben die groepen, die in ionen uiteen kunnen vallen, zoals dus b.v. de carboxylgroep: polaire groepen zijn overigens ook de groepen: OH, NH₂, NO₂, C = O, enz.

De beschouwingen van LANGMUIR en HARKINS zijn speciaal toegepast op moleculen, waarvan de ene kant (de koolwaterstof-zijde) en de andere kant (de *electrisch-polaire groep*) aanmerkelijk verschillen, z.g. *amphipolaire stoffen*. Naarmate het *amphipolaire karakter* meer op de achtergrond komt, zal ook deze georiënteerde adsorptie minder uitgesproken zijn. Maar het typische voorbeeld van het vetzuur 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.

§ 8 - LITERATUUR

H. FREUNDLICH's Kapillarchemie (Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig) was het standaardwerk over adsorptie en oppervlakte verschijnselen; doordat er na 1930—1933 geen nieuwe druk verschenen is, raakt het verouderd ofschoon het nog steeds een schat van gegevens bevat.

Een meer moderne, zij het veel beknoptere behandeling geven enkele hoofdstukken uit H. R. KРУТТ, Colloid Science I en II (Elsevier, Amsterdam).

De artikelen van LANGMUIR zijn verschenen in Journal of the American Chemical Society 39, 1848 (1917), die van HARKINS ter zelfder plaatse blz. 354 en 541. Een interessant samenvattend werk is N. K. ADAM, The physics and chemistry of surfaces (Oxford University Press, London). Bijzondere aandacht aan de electrochemische aspecten van oppervlakken wijdt J. A. V. BUTLER, Electrical phenomena at interfaces (Methuen, London).

§ 9 - OPGAVEN

1. Men wil benzoezuur uit een waterige oplossing verwijderen door uitschudden met benzeen. Oefent de pH van de waterlaag invloed uit bij dit proces?
2. De verdelingscoëfficiënt van jodium tussen zwavelkoolstof en water is 500. Een KJ-oplossing van 0.05 mol. per liter wordt geschud met jodium en zwavelkoolstof tot evenwicht bereikt is. Uit titratie met thiosulfaat blijkt dat het jodium gehalte in de waterlaag 0.0206 en in de CS₂ laag 0.3 mol. per liter is. In de KJ-oplossing reageert een deel van het jodium met jodide-ionen tot J₃⁻-ionen. Bereken de evenwichtsconstante van de reactie $J^- + J_2 \rightleftharpoons [J_3]^-$ als aangenomen mag worden dat KJ en KJ₃ in zwavelkoolstof niet oplossen.
3. Voor de adsorptie van methaan op 5750 cm² mica bij 90° K volgen uit LANGMUIR's proeven de volgende waarden:

druk in dynes/cm ²	adsorptie in gram mol.
0.484	2×10^{-7}
1.31	5×10^{-7}
3.06	10×10^{-7}
9.2	20×10^{-7}
15.3	25×10^{-7}
27.6	30×10^{-7}
∞	40×10^{-7} (geëxtrapoleerd)

Laat zien dat deze waarden voldoen aan een adsorptie-isotherm volgens LANGMUIR. Bereken de maximale adsorptie in moleculen per cm^2 ($N = 6 \times 10^{23}$). Bereken het oppervlak door één molecuul methaan bij de maximale adsorptie ingenomen. Hoe zou men deze vragen moeten beantwoorden, indien de waarde van de adsorptie bij oneindig hoge druk niet gegeven was geweest?

4. Een ruimte van 10 liter bevat verzadigde waterdamp bij 21°C . De druk bedraagt 19 mm. In deze ruimte brengt men 100 mgr. silicagel. De druk daalt tot 10 mm. Als men nog 100 mgr. silicagel toevoegt, zakt de druk tot 5 mm. Na nog 500 mgr. silicagel wordt de druk 1 mm en met in totaal 4 gram silicagel wordt de druk 0.1 mm.
Teken met behulp van deze gegevens de adsorptie isotherm van waterdamp aan silicagel.
1 grammolecuul waterdamp neemt bij 21°C en 7.6 mm druk een volume van 2500 liter in.
5. In een gesloten vat van 100 liter bevindt zich 100 mg van een gasvormige stof. In een tweede vat van 10 liter bevindt zich 10 mg van hetzelfde gas bij dezelfde temperatuur. In beide vaten brengt men 1 gram actieve kool. In welk vat wordt het meeste gas geadsorbeerd?
6. 10 gram actieve kool gebracht in 1 liter oplossing die 1 gram kleurstof per liter bevat, brengt de concentratie terug tot 0.1 gram per liter. Indien 109 gram van dezelfde kool in 1 liter oplossing gebracht wordt, die 10 gram van dezelfde kleurstof per liter bevat, wordt dan de kleurstof geadsorbeerd voor minder dan 90 %, voor 90 à 95 %, 95—98 %, 98—99 % of voor meer dan 99 %?
7. Hoe kan men met behulp van ionenuitwisselaars water ontharden (Ca^{++} -ionen verwijderen)? Door welke grootheden wordt bepaald of men met een gegeven hoeveelheid uitwisselaar veel of weinig water kan ontharden? Hoe kan men de uitwisselaar regenereren?
8. Maak aannemelijk dat bij de ionenuitwisseling van waterstof- tegen calciumionen de volgende wetmatigheid verwacht wordt:

$$\frac{(X_{\text{H}})^2}{(X_{\text{Ca}})} = k \frac{(C_{\text{H}})^2}{C_{\text{Ca}}}$$

waarbij X_{H} en X_{Ca} de hoeveelheden geadsorbeerde H-ionen resp. Ca-ionen voorstellen en C_{H} resp. C_{Ca} de concentraties der ionen in de oplossing.

HOOFDSTUK V

ELECTRO-KINETISCHE VERSCHIJNSELS

§ 1 - DE BETEKENIS DER ELECTRO-KINETISCHE VERSCHIJNSELS

In een volgend hoofdstuk zullen wij uitvoerig spreken over de kolloïden. Wij zullen daarbij ervaren, dat de kolloïde oplossingen bestaan uit zeer fijn verdeelde stof, in water of een ander medium gesuspendeerd, en dat deze stofdeeltjes een elektrische lading dragen. Die lading zal blijken ten nauwste samen te hangen met de belangrijkste eigenschappen van de kolloïde systemen (zie blz. 165).

In § 6 en § 7 van het vorige hoofdstuk hebben wij gezien, dat electrolyten in de grenslaag aanleiding kunnen zijn voor de vorming van een elektrische dubbellaag. Rechtstreekse meting van het in die dubbellaag aan de wand van niet-metalen optredende potentiaalverschil is intussen niet zo gemakkelijk uit te voeren als bij de dubbellaag tussen een metaal en een electrolytoplossing, zoals wij op blz. 86 bespraken. Toch krijgen wij een beeld van de elektrische toestand aan zulk een niet-metallisch grensvlak uit verschijnsels, die men *electrokinetische* noemt.

Een viertal verschijnsels behoort tot deze groep:

1. *Electro-endosmose* of *electro-osmose*; het verschijnsel, dat een vloeistof zich beweegt ten opzichte van een wand tengevolge van een aangebracht elektrisch spanningsverschil.

2. *Electrophorese*; het verschijnsel, dat deeltjes zich bewegen ten opzichte van een vloeistof tengevolge van een aangebracht elektrisch spanningsverschil.

3. *Stromingspotential*; het verschijnsel, dat een elektrisch spanningsverschil ontstaat tengevolge van de beweging ener vloeistof ten opzichte van een wand.

4. *Sedimentatie- en centrifugeringspotential*. Het verschijnsel dat een elektrisch spanningsverschil ontstaat tengevolge van de beweging van deeltjes ten opzichte van een vloeistof. De beweging

wordt veroorzaakt door het zwaartekrachtsveld (sedimentatie) of in sterkere mate door een centrifugaal veld.

De elektrokinetische verschijnsels zijn twee aan twee elkaars spiegelbeeld. Een aangelegde spanning veroorzaakt beweging bij electro-endosmose en electrophorese. Beweging veroorzaakt een spanningsverschil bij stromingspotentialiaal en sedimentatie-potentialiaal.

Aangezien de sedimentatie- en centrifugeringspotentialen nog slechts weinig onderzocht zijn, zullen wij onze besprekingen tot de eerste drie verschijnsels beperken.

§ 2 - ELECTRO-ENDOSMOSE

In fig. 39 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 de poreuze pot. Wanneer men nu een spanning aanbrengt tussen die beide electroden, zodat de binnen-electrode de negatieve is, dan ontstaat er ten gevolge van het spanningsverschil een stroming der vloeistof door de poreuze wand heen en dientengevolge een opstijgen van de vloeistof in de stijgbuis. Men merke op, dat hier sprake is van een poreuze pot, *niet* van een semipermeabele wand; de kapillairen in de poreuze pot geven dus aanleiding tot het verschijnsel, dat in deze vorm een uitwendige gelijkenis met osmose heeft (vandaar de naam electro-endosmose), maar dat in wezen er niets mede gemeen heeft.

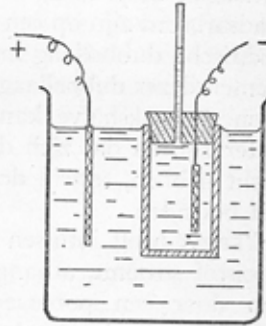


Fig. 39.

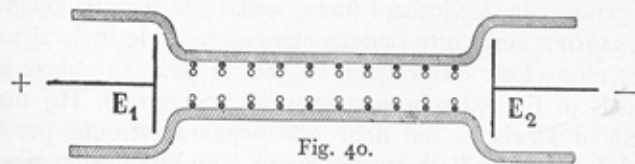


Fig. 40.

Men kan zich het verschijnsel eenvoudiger denken: in fig. 40 is getekend één enkele kapillair, aan welker uiteinden zich de electroden bevinden. Het verschijnsel bestaat dus daarin, dat de

vloeistof ten gevolge van de elektrische 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 de wand bewegen gaat in het elektrische veld, moet de vloeistof een lading hebben en wel een positieve, daar de vloeistof zich naar de negatieve electrode beweegt. De kapillair met inhoud is uit de aard der zaak elektrisch neutraal, dus moet de kapillair wand een negatieve lading dragen. Op grond van hetgeen wij in het vorige hoofdstuk bespraken, moeten wij aannemen, dat er moleculen geadsorbeerd zijn op een zodanige wijze, dat de ionen zich in een elektrische dubbellaag hebben opgesteld. Welke ionen de constituenten dezer dubbellaag zijn, zullen wij voorlopig in het midden laten. Gemakshalve kan men aannemen, dat het die van het water zijn en dat zich dus de OH^- ionen aan de wand vastgehecht hebben, terwijl de H^+ ionen zich in de bewegelijke vloeistof bevinden.

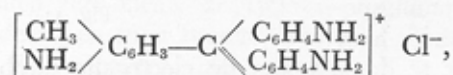
PERRIN heeft intussen aangetoond, dat de richting, waarin de vloeistof stroomt, afhangt van de aard van de wand. In plaats van door een poreuze wand deed hij water stromen door een prop, die in een buis is vastgeklemd. Was deze prop van zwavel, silicaten of glaswol, dan waren de wanden der kapillairen 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 het water 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$; de dubbellaag zal dan aldus gebouwd zijn, dat het Al^{+++} ion aan het materiaal van de wand zit en de OH^- ionen daar tegenover in de vloeistof staan, welke dus negatief geladen is.

ELISSAFOFF verrichtte onderzoekingen over de invloed van in het water opgeloste electrolyten en werkte met één enkele kapillair, zoals in fig. 40 schetsmatig werd voorgesteld. Hij mat de hoeveelheid vloeistof, die door een bepaalde stroom per tijdseenheid door de kapillair gevoerd werd. Zijn uitkomsten zijn voor de theorie der kapillair-electrische verschijnsels en die der kolloidchemie van groot belang.

Hij stelde vast, dat het electro-endosmotische transport af-

neemt, 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 de wand. Is dus de wand negatief geladen, dan werkt een K^+ zout verlagend, een Ba^{++} zout sterker, een Al^{+++} zout nog veel sterker en een Th^{++++} zout buitengewoon sterk. De valentie van het er mee gecombineerde anion is van ondergeschikte betekenis.

Deze regel voor het verband tussen de invloed op het electro-kinetische proces en de valentie van het tegengesteld geladen ion geldt alleen voor de gewone anorganische ionen zoals 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, zodat b.v. een organische kleurstof als fuchsine,



het elektrische verschijnsel veel sterker doet verminderen dan een aequivalente hoeveelheid KCl. Bovendien zijn de ionen der zware metalen actiever dan met hun valentie overeenkomt.

Wanneer men bedenkt, dat de ervaring geleerd heeft, dat organische stoffen altijd sterker geadsorbeerd worden dan anorganische (verg. blz. 123) en dat speciaal verrichte onderzoekingen geleerd hebben, dat de zware metalen sterker geadsorbeerd worden dan de lichte, dan lijkt het alsof adsorptie bij deze processen ook een rol speelt. Wij komen hierop in § 6 (blz. 146) van dit hoofdstuk terug (zie ook blz. 170).

Een zeer bijzondere rol spelen ionen, die zowel in de oplossing als ook in de vaste wand voorkomen of nauw samenhangen met het wandmateriaal. OH^- -ionen b.v. verhogen de electro-endosmose aan een glaskapillair, Br^- -ionen die aan een AgBr-wand. Ook daarop komen wij op blz. 147 terug.

§ 3 - STROMINGSPOTENTIALEN

Wanneer men bij een opstelling, zoals in fig. 39 afgebeeld, vloeistof door de buis in de poreuze pot en daarna door de poriën van die pot heen perst, ontstaat er een elektrische spanning tussen de beide elektroden. Ook dit verschijnsel wordt over-

zichtelijker, als er slechts één enkele kapillair in het spel is, zoals afgebeeld in fig. 40. Perst men vloeistof door de kapillair, dan ontstaat een potentiaalverschil tussen de elektroden.

Men kan deze proef praktisch uitvoeren op een wijze, zoals is afgebeeld in fig. 41. Door

middel van samengeperste lucht drukt men de vloeistof van de WOLFFSE fles F_1 door de kapillair naar de fles F_2 . De twee elektroden E_1 en E_2 dienen om de ontstane stromingspotentiaal te meten. De stromingspotentialen hebben haar

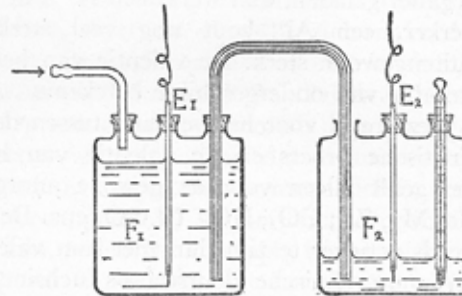


Fig. 41.

ontstaan weer te danken aan de elektrische dubbellaag tussen het glas van de kapillair en de vloeistof. Perst men nl. de vloeistof van de ene fles 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. Natuurlijk geeft het aldus ontstaande potentiaalverschil tussen de twee elektroden tegelijk aanleiding tot een elektrisch transport in tegengestelde richting. De mate van dat transport hangt af van het geleidingsvermogen van het systeem. Het is mogelijk uit de gemeten stromingspotentiaal te berekenen, hoe groot de potentiaal-

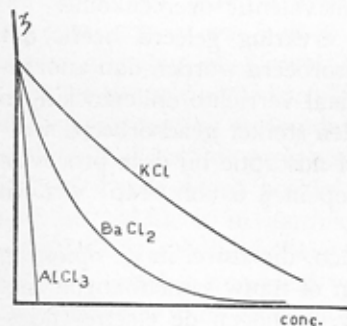


Fig. 42.

sprong ζ in de dubbellaag is. HELMHOLTZ heeft nl. berekend, dat

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot K \cdot \frac{E}{P}$$

waarin D de dielectrische constante, η de viscositeit, K het specifieke geleidingsvermogen van het systeem en P de toegepaste

druk is, terwijl E de gemeten stromingspotentiaal aangeeft.

De onderzoekingen over stromingspotentialen, speciaal die over de invloed van electrolyten op dit verschijnsel, hebben uitkomsten gegeven, die geheel overeenkomen met die over electro-osmose. De verlagende werking der kationen (die een lading dragen, tegengesteld aan die der glaskapillair) wordt weer beheerst door hun valentie en wel weer met de organische ionen en die der zware metalen in uitzonderingspositie. Fig. 42 geeft een beeld van de valentieinvloed.

§ 4 - ELECTROPHORESE

Wanneer men zeer kleine deeltjes in water suspendeert, en men brengt twee elektroden in deze vloeistof, dan blijken deze deeltjes zich te bewegen, wanneer een elektrische spanning aan de elektroden is aangelegd. Men kan dit verschijnsel waarnemen door de deeltjes zelf te volgen door middel van een microscoop of een ultramicroscoop (zie blz. 153). Ook kan men trachten het verschijnsel na te gaan door met het blote oog te constateren, hoe de gezamenlijke deeltjes zich verplaatsen. In fig. 43 is een toestel afgebeeld, waarmede de electrophorese op deze laatste manier kan worden gevolgd. Men brengt in de U-buis de te onderzoeken suspensie op zodanige wijze, dat een laagje heldere vloeistof in elk der benen boven de in het algemeen gekleurde of troebele suspensie staat. In dat water steken twee elektroden; brengt men nu een potentiaalverschil tussen deze elektroden 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.

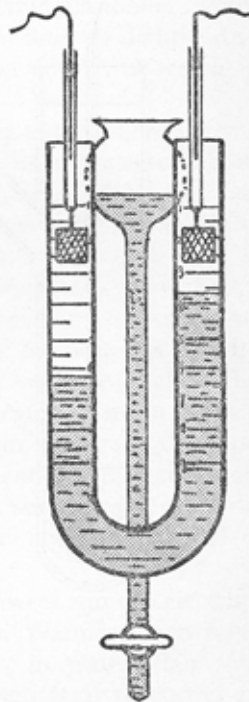


Fig. 43.

De Zweedse onderzoeker TISELIUS heeft een zeer veel verbeterd electrophoresetoestel ontworpen, dat in fig. 44 geschetst is.

De U-buis heeft hier geen ronde maar een rechthoekige doorsnede. Dit bevordert de koeling en heeft bovendien optisch voordelen. De U-buis bestaat uit een aantal secties die ten opzichte

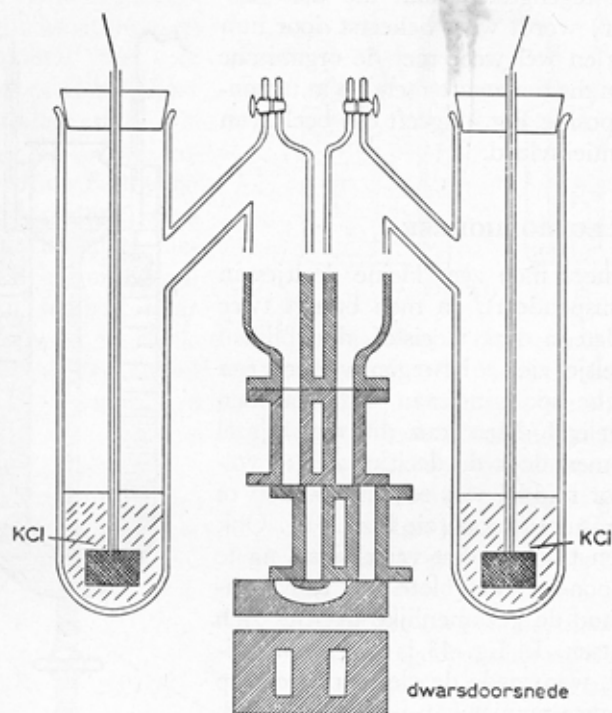


Fig. 44.

van elkaar verschuifbaar zijn. In de getekende stand zijn de onderste twee met suspensie gevuld, daarboven wordt de heldere vloeistof gebracht waarmee ook de electrodevaten voor het grootste deel gevuld worden. Is het toestel geheel gevuld in de thermostaat gebracht, dan worden de verschillende secties van de U-buis weer in één lijn geschoven, waarbij mooie scherpe grenzen ontstaan tussen suspensie en heldere vloeistof.

De elektroden zelf zijn Ag-AgCl elektroden die in geconcentreerd KCl zijn gedompeld om gasontwikkeling te voorkomen. De elektrodevaten zijn zo groot om lang met de electrophoreseproef door te kunnen gaan vóór electrolyseproducten de U-buis bereiken. De elektrodevaten worden met behulp van rubber- of plasticslang aan de U-buis bevestigd.

De electrophoreseproeven met het TISELIUS-toestel worden meestal bij ongeveer 2—4°C gedaan omdat daar de dichtheid van water weinig van de temperatuur afhangt en er dus weinig gevaar voor ongewenste convecties is.

De methode is zo verfijnd dat men bij electrophoreseproeven met serum gemakkelijk 4 verschillende eiwitcomponenten elk met een verschillende snelheid zich ziet verplaatsen. Men meet daarbij niet alleen de snelheid maar ook de hoeveelheid van elk der componenten. De waarneming der grenzen berust op door het verschil in brekingsindex veroorzaakte afbuiging van het licht.

Een nog recentere, zeer eenvoudige vorm van electrophorese is de *papierelectrophorese*. Een lange strook filterpapier wordt in een oplossing gedrenkt en op één plaats wordt een kleine hoeveelheid van de suspensie aangebracht. Legt men nu in de lengte van de papierstrook een elektrisch veld aan, dan gaan de suspensiedeeltjes lopen en wel als ze niet alle identiek zijn met verschillende snelheden zodat een scheiding tot stand komt. Ook deze methode wordt in het bijzonder in de eiwitchemie veel gebruikt.

De oorzaak van de electrophorese moet weer zijn een elektrische dubbellaag aan de rand van de deeltjes. Wanneer men b.v. te doen heeft met gesuspenderd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in water, dan zullen wederom Fe^{+++} -ionen aan het deeltje kleven, waar tegenover zich telkens 3 negatieve ionen plaatsen. Het deeltje zal dus positief geladen zijn ten opzichte van de vloeistof en wanneer een elektrische spanning wordt aangebracht, zullen de positief geladen deeltjes zich bewegen naar de negatieve elektrode. Verschillende onderzoekers hebben nu weer nagegaan, welke invloed de in het water opgeloste electrolyten op de beweging der deeltjes hebben. Theoretisch overleg heeft uitgemaakt, dat de snelheid u van een deeltje evenredig is aan het potentiaalverschil in de dubbellaag van het deeltje en wel volgens de formule

$$u = \frac{HD}{4\pi\eta} \zeta$$

waarin de letters dezelfde betekenis hebben als op blz. 138; H is het potentiaalverval, d.w.z. het aangelegde spanningsverschil gedeeld door de afstand tussen de elektroden.

Ook bij de electrophorese blijkt, dat electrolyten in het algemeen vermindering der bewegingssnelheid veroorzaken. De mate dier vermindering hangt weer af van de valentie van het ion, dat een lading draagt, tegengesteld aan die van het deeltje: bij negatief geladen gouddeeltjes b.v., wanneer deze in water zweven, blijkt het eenwaardige K^+ -ion zwak verlagend te werken, het tweewaardige Ba^{++} -ion sterker, het driewaardige Al^{+++} -ion weer

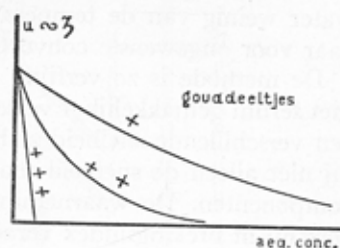


Fig. 45.

veel sterker, wanneer men de zouten dezer ionen telkens in gelijke equivalentconcentraties met elkaar vergelijkt. Fig. 45 geeft hiervan een beeld. Als ordinaten kan men de electrophoretische snelheid u of de grootte ζ kiezen, die ermede evenredig is blijkens de zoëven gegeven vergelijking; de concentraties, in equivalenten uitgedrukt, zijn de abscissen. Het teken + kenmerkt de lijn voor een eenwaardig kation, het teken ++ die voor een tweewaardig, enz. Het gelijkzinnig geladen ion, het anion van het zout dus, oefent bij gouddeeltjes in veel geringer mate invloed uit: KCl , KNO_3 en K_2SO_4 vallen in fig. 45 praktisch samen in de lijn, die met één +-teken is gemerkt.

Hebben de deeltjes daarentegen een positieve wandlading (wat bij deeltjes van ijzer- en andere hydroxyden het geval is) dan beheerst de valentie van het anion de electrophoresesnelheid: een eenwaardig anion zoals NO_3^- verlaagt zwak, SO_4^{--} alreeds sterker, PO_4^{---} nog weer sterker. Fig. 46 zal zonder verdere toelichting duidelijk zijn. Nu speelt het kation een ondergeschikte rol, de curve met één —-teken representeert evengoed KNO_3 als $Ba(NO_3)_2$ (of beter gezegd $\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$, omdat steeds equivalente NO_3 concentraties vergeleken moeten worden!).

Maar bij deze electrophoresemetingen komt nog iets te voorschijn. Een uitzonderlijke rol blijken de ionen te spelen, die in nauwe verwantschap tot de moleculen van het deeltje zelf staan. Als voorbeeld kiezen wij AgJ-deeltjes, die in water negatief geladen zijn. Toevoeging van J⁻-ionen (door KJ in het water op te lossen) verhoogt de electrophoretische snelheid en dus de potentiaal ζ , Ag⁺-ionen daarentegen doen deze bijzonder sterk dalen. Een zelfde verschijnsel vertoont het positief geladen Fe₂O₃: toevoeging van Fe⁺⁺⁺ of H⁺-ionen (zuur!) verhoogt, die van OH⁻-ionen verlaagt de electrophorese.

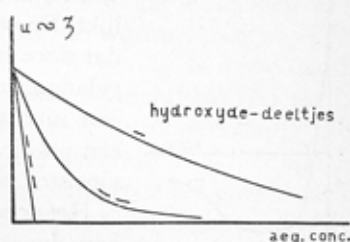


Fig. 46.

Wij komen op blz. 147 en 173 op de werking van deze ionen nader terug, maar willen nu alreeds vaststellen, dat de *eigen* ionen klaarblijkelijk een andere rol spelen dan de andere (men zegt veelal de *indifferente*) ionen. Op de electrophorese der eiwitten komen wij op blz. 191 en 193 terug.

§ 5 - TEKENOMKEER VAN DE POTENTIAAL

Wij zagen in de vorige paragraaf, dat het ene eigen ion de potentiaal verhoogt, het andere hem integendeel verlaagt; dit laatste gaat zelfs zover, dat een omkeer van het teken mogelijk is: Voegt men nl. aan gesuspendeerd AgJ stijgende hoeveelheden (maar altijd nog maar hoeveelheden van milliaequivalenten per l!) AgNO₃ toe, dan bewerkt men eerst een daling van de ζ -potentiaal, hij wordt nul, dan blijkt de electrophorese van richting om te keren, en tenslotte stijgt het nu positieve potentiaalverschil in de dubbellaag met toenemende Ag⁺-ionen concentratie. De „eigen” ionen kunnen dus een tekenomkeer bewerkstelligen.

Maar ook sommige indifferente ionen schijnen dat te doen. In fig. 42 hebben wij de lijn voor het AlCl₃ niet verder gevolgd dan tot daar, waar de potentiaal 0 geworden is. In fig. 47 geven wij de volledige lijn voor AlCl₃; de waarde voor $\zeta = 0$ wordt

alreeds bereikt, wanneer $0,8 \mu \text{ Mol}^1$) AlCl_3 per l is toegevoegd. Toevoeging van meer AlCl_3 bewerk, dat de aanvankelijke toestand, waarbij de kapillair negatief geladen was ten opzichte van

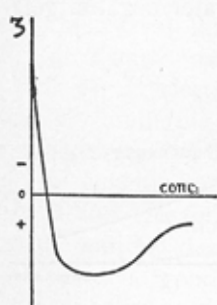


Fig. 47.

de bewegende vloeistof, zodanig veranderd wordt, dat thans de kapillair *positief* geladen lijkt. De oorzaak is te zoeken in het $\text{Al}(\text{OH})_3$, dat door hydrolyse ontstaan is. Het is positief geladen, zodat de capillair, wanneer deze met een uiterst dun laagje ervan bedekt is, ook een positieve ζ -potentiaal ten opzichte van de vloeistof vertoont.

Het spreekt van zelf, dat dit niet onbeperkt kan doorgaan maar dat de negatief geladen chloorionen zich verzetten tegen een te groot worden van de potentiaal met positief teken, deze dus slechts tot een maximum-waarde laten stijgen, om vervolgens weer verlagend te werken.

De mate waarin de hydrolyse van een zout zich voltrekt hangt af van de pH. Men zie blz. 80 vergelijking 3. Toevoeging van H-ionen bewerk verkleining der OH-ionenconcentratie, verlagening der pH werkt dus de hydrolyse tegen. Toevoeging van zuur werkt dus de tekenomkeer van de ζ -potentiaal tegen, toevoeging van alkali bevordert deze.

§ 6 - NADERE VERKLARING DEZER VERSCHIJSSELS

Hoe moeten wij verklaren, dat indifferente electrolyten zulk een sterk verlagende invloed op de electrokinetische verschijnsels hebben? Daartoe moeten wij ons eerst een duidelijker beeld maken van de elektrische dubbellaag en van de potentiaal, die men bij electrokinetische processen meet, om daarna de invloed der electrolyten te begrijpen.

Wij hebben gezien, dat de bron der electrokinetische verschijnsels de dubbellaag is, die bestaat uit *wandionen* en *tegenionen*; de eerste zitten aan de wand vast, de tweede worden door electrostatische krachten der wandionen aangetrokken; was die aantreking er niet, dan zouden ze wegdifunderen. Zij zijn dus onderworpen aan twee werkingen, één die ze naar de wand toetrekt (de

¹⁾ $1 \mu \text{ Mol} = 10^{-6} \text{ Mol}$.

electrische aantrekking door de wandionen), één, die ze daarvan tracht te verwijderen (de diffusieneiging, die we in Hoofdstuk I als gevolg der warmtebeweging hebben leren kennen). Wij kennen uit de elementaire natuurkunde een verschijnsel, dat hierop lijkt: de luchtmoleculen worden door de aarde aangetrokken (zwaartekracht), maar trachten door de warmtebeweging in de wereldruimte weg te diffunderen; het gevolg is onze aardse atmosfeer met een naar boven afnemende dichtheid. Zo zal het ook met de tegenionen gaan, zij zullen zich „atmosfeerachtig” verdelen, het dichtst oopen bij de wand en daarvan af al ijler en ijler.

In fig. 48 is dit schematisch voorgesteld voor het geval, dat de wandionen negatief zijn (de —tekens), de tegenionen positief (de + tekens).

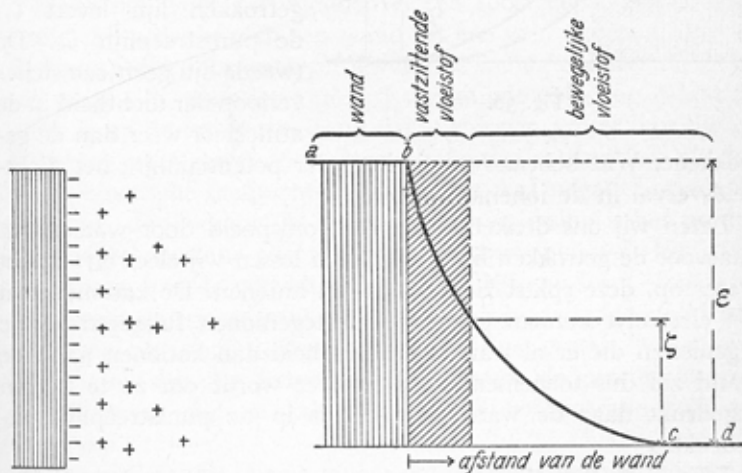


Fig. 48.

Fig. 49.

Wij kunnen hetzelfde ook anders voorstellen (zie fig. 49): er is een potentiaalverschil tussen wand en vloeistof. ab is het potentiaalniveau van de wand, cd dat in 't midden van de vloeistof, de dikgetrokken lijn geeft de potentiaal aan op verschillende afstanden van de wand (die als abscissen zijn uitgezet): het geleidelijk verloop dier lijn brengt het ijler worden der atmosfeer tot uitdrukking.

Het totale potentiaalverschil wordt in fig. 49 dus door ε voorgesteld; maar dat is niet het potentiaalverschil, dat wij door electrokinetische metingen leren kennen. Immers, als de vloeistof t.o.v. de wand beweegt, blijft er altijd wat vloeistof aan de wand gehecht; dat is door het schuin gearceerde stuk aange-

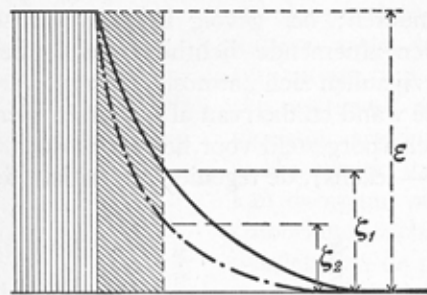


Fig. 50.

gegeben, derhalve is slechts ζ het kinetisch actieve potentiaalverschil. De grootte daarvan hangt af van ε en van de vorm der potentiaallijn. In fig. 50 zijn twee potentiaallijnen getekend bij eenzelfde ε , de getrokken lijn levert ζ_1 , de puntstreeplijn ζ_2 . De tweede lijn geeft een steiler verloop der dichtheid in de atmosfeer weer dan de ge-

trockene. Wat beheerst nu de loop der potentiaallijn, het dichtheidsverval in de ionenatmosfeer?

Laten wij ons denken een wand, omspoeld door water; laat daarvoor de getrokken lijn gelden. Nu lossen wij electrolyt in het water op, deze splitst zich in kat- en anionen. De kationen van die electrolyt kunnen evengoed als tegenionen fungeren als de tegenionen die er al waren: de dichtheid aan kationen nabij de wand zal dus toenemen, de atmosfeer wordt om zo te zeggen ingedrukt naar de wand toe: dat is in de puntstreeplijn uitgedrukt.

Elke electrolyt, die ε onveranderd laat, verlaagt dus ζ ! Dat is juist onze ervaring in de vorige paragrafen. Maar als het toegevoegde ion tweewaardig is, wordt het electrostatisch veel sterker aangetrokken dan als 't eenwaardig is, nog weer sterker als 't driewaardig is, enz. Ziedaar de reden voor de invloed der valentie van het aan de wand tegengesteld geladen ion. Wordt het ion bovendien nog sterk *geadsorbeerd* (het fuchsine-ion b.v., zie blz. 137), dan wordt door de adsorptie de atmosfeer nog extra verdicht. Zulke ionen hebben een werking, hoger dan met hun lading overeenkomt.

Welke ionen laten intussen ε onveranderd, welke wijzigen hem? ε is het totale potentiaalverschil tussen wand en vloeistof. Zulk een potentiaalverschil hebben wij vroeger leren kennen voor een metaal, gedompeld in een oplossing, die het metaal als ion bevat (Zn in ZnSO_4 b.v., verg. blz. 86). Wij hebben gezien, dat dit potentiaalverschil beheerst wordt door de oplossingsdrang K der metaalionen, die de electrode in de oplossing zendt, en door de concentratie c van dezelfde soort ionen in de oplossing:

$$E \text{ (hier dus } \varepsilon) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{K}$$

Voor dat metaal zijn dus de eigen ionen *potentiaalbepalende* ionen.

Maar ook voor niet-metalen is een soortgelijke beschouwing geldig. Men denke zich een wand uit een zout gevormd, b.v. uit AgJ , omspoeld door water, of liever, hoe weinig oplosbaar deze stof ook moge zijn, door een aan AgJ verzadigde oplossing. Klaarblijkelijk is nu de oplossingsdrang der Ag^+ -ionen groter dan die der J^- -ionen, want zowel door directe potentiaalmeting (ε) als door elektrokinetische metingen (ζ) blijkt het AgJ negatief geladen te zijn t.o.v. de vloeistof. In de verzadigde oplossing is het product $[\text{Ag}^+][\text{J}^-]$ constant (het oplosbaarheidsprodukt, vgl. blz. 106). Voegt men aan de verzadigde oplossing KJ , en dus J^- -ionen toe, dan wordt de concentratie aan Ag^+ -ionen in de oplossing kleiner, de negatieve potentiaalsprong wordt dus groter; voegt men AgNO_3 en dus Ag^+ -ionen toe, dan neemt de potentiaalsprong af, hij wordt nul en keert bij grotere concentratie zelfs van teken om.

Bij een $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wand zullen om overeenkomstige redenen de Fe^{++} ionen en de OH^- ionen potentiaalbepalend zijn; algemeen kan men dus zeggen, dat de *eigen* ionen van het wandmateriaal potentiaalbepalende ionen zijn.

Potentiaalbepalende ionen kunnen derhalve ε en dus ook ζ verhogen, maar alle andere ionen zullen de atmosfeer der tegenionen samendrukken en dus ζ verlagen zonder ε te veranderen ¹⁾.

¹⁾ Volledigheidshalve zij opgemerkt, dat er omstandigheden kunnen zijn, waarbij indifferent electrolyten toch niet zonder invloed op ε zijn. Wij willen daar echter thans niet nader op ingaan.

Wij willen nog even terugkomen op de glaselectrode, die wij op blz. 95 bespraken. Het zal duidelijk zijn, dat we daarbij ϵ tussen glas en water meten, terwijl we bij metingen van stromingspotentialen in een glazen capillair de ζ meten. Het is dus volkomen begrijpelijk na het op blz. 95 besprokene, dat de ϵ -potentialaal der glaselectrode uitsluitend beheerst wordt door het potentialaalbepalende H^+ -ion en onafhankelijk is van andere ionen, maar dat de stromingspotentialen, die met ζ -potentialen samenhangen, door elk toegevoegd kation gewijzigd worden, omdat een indifferent ion weliswaar ϵ onveranderd laat, maar de tegenionen-atmosfeer indrukt.

§ 7 - LITERATUUR

De elektrokinetische processen worden in verschillende kolloidchemische boeken uitvoerig behandeld. B.v.:

H. R. KRUYT, *Colloid Science I*, hoofdstuk V (Elsevier).

Ook het op blz. 132 genoemde boek van J. A. V. BUTLER besteedt enige hoofdstukken aan elektrokinetische verschijnselen. Een uitstekende, zij het ietwat verouderde monographie is H. A. ABRAMSON, *Electrokinetic phenomena and their application to biology and medicine* (Chemical Catalog Co., Reinhold, New York).

Voor de biologisch georiënteerde lezers kan H. A. ABRAMSON, L. S. MOYER and M. H. GORIN, *Electrophoresis of proteins* (Reinhold, New York), worden aangeraden en M. BIER, *Electrophoresis. Theory, methods and applications*. (Academic Press, New York, 1959).

§ 8 - OPGAVEN

1. Tussen twee reservoirs gevuld met 0.001 n KCl oplossing bevindt zich een poreuze prop van AgCl, waarvan de poriën met dezelfde oplossing gevuld zijn. Men legt een gelijkspanning aan tussen de twee reservoirs. Gaat de vloeistof zich bewegen, zo ja, in welke richting? Als men in plaats van 0.001 n KCl 0.1 n neemt en dezelfde spanning aanlegt, is de vloeistofstroom dan sterker of zwakker? Wat verandert er indien men $AgNO_3$ in plaats van KCl neemt?
2. De stromingspotentialaal door een kwartscapillair blijkt door een $AlCl_3$ concentratie van 1 micromol/liter tot nul te worden terug-

- gebracht. Wat zou een electro-endosmose proef met dezelfde capillair en de zelfde AlCl_3 -oplossing opleveren?
3. Bij het uitvoeren van een electrophorese proef met het toestel getekend in fig. 43 moet men een geschikte keus doen voor de boven de suspensie aangebrachte vloeistof. Als we de electrophorese-snelheid van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ deeltjes gesuspendeerd in zeer verdund zoutzuur willen meten, wat is dan geschikter als bovenstaande vloeistof: gedestilleerd water, 0.001 n HCl, 0.1 n NaCl of de heldere vloeistof verkregen door de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ deeltjes uit de suspensie af te centrifugeren?
 4. Wat zijn de potentiaal bepalende ionen bij BaSO_4 , PbCrO_4 , ZnS , zilver, platina?

HOOFDSTUK VI

KOLLOIDEN

§ 1 - KOLLOIDEN

Terwijl in de loop der 19e eeuw zich de scheikunde ontwikkelde, trok het de aandacht, dat een aantal stoffen zich afwijkend van de grote meerderheid gedroeg. De Italiaan FRANCESCO SELMI wees er op, dat men onder bepaalde omstandigheden schijnoplossingen van overigens zeer slecht oplosbare stoffen, zoals AgCl, zwavel, berlijns blauw, kan krijgen, oplossingen, die in vele opzichten geleken op die van lijm, stijfsel, eiwit. De Engelsman THOMAS GRAHAM wees er op, dat de laatstgenoemde stoffen in vaste toestand niet kristalliseren en dat de eerstgenoemde neergeslagen kunnen worden in schijnbaar vormloze, amorfe massa's. Hij noemde daarom stoffen, die kristalliseren, zoals suiker, keukenzout enz. *kristalloïden* en de zoeven vermelde stoffen *kolloïden*; de oplossingen der kristalloïden zouden „ware oplossingen” zijn, die der kolloïden noemde hij „kolloïde oplossingen”. De tegenstelling kristalloïd-kolloïd heeft zich in deze zin niet kunnen handhaven: in het volgende zullen wij zien, dat de merkwaardigheid der kolloïde oplossingen niet eenvoudig samenhangt met het al of niet kristallijn-zijn der opgeloste stof in vaste toestand.

GRAHAM maakte een andere opmerking, waarmede hij de kwestie echter in het hart trof: hij merkte op, dat de in kolloïde oplossing aanwezige stof zeer langzaam diffundeerde.

In Hoofdstuk I hebben wij het wezen der diffusie besproken: het is de *verplaatsing* der opgeloste moleculen tengevolge van de warmtebeweging. De karakteristieke diffusieconstanten van twee stofsoorten verhouden zich omgekeerd evenredig met de stralen hunner moleculen of beter gezegd (vgl. blz. 27) hunner kinetisch actieve deeltjes.

Als de deeltjes in een kolloïde oplossing langzamer diffunderen dan die in ware oplossing, dan zijn zij dus groter; daarvoor is tweeërlei mogelijkheid:

1. wij hebben te doen met grote moleculen;
2. of wij hebben te doen met grote aggregaten van kleine moleculen.

In beide gevallen hebben wij dus met grote kinetisch actieve deeltjes te doen; in beide gevallen is de toestand zo, dat, als wij een ware en een kolloïde oplossing hebben met beide b.v. 10 gram stof per l in oplossing, de ware oplossing veel meer kinetisch actieve deeltjes per l bevat dan de kolloïde. Aangezien de concentratie der kinetisch actieve deeltjes per l de osmotische druk, de dampspanningsverlaging, de kookpuntsverhoging en de vriespuntsdaling beheerst, is het te verwachten, dat deze grootheden dus zeer klein zullen zijn bij kolloïde oplossingen. Inderdaad blijken de kolloïde oplossingen ternauwernood merkbare osmotische drukken, en niet waarneembare veranderingen van dampspanning, kookpunt en vriespunt te vertonen.

Toch heeft men oorspronkelijk wel enig bezwaar ertegen gevoeld de kolloïde oplossingen eenvoudig te beschouwen als oplossingen met zeer grote deeltjes; men kan deze nl. niet door filteren van het oplosmiddel scheiden, althans niet met filtreerpapier. Maar GRAHAM heeft alreeds vastgesteld, dat kolloïde stoffen perkamentpapier niet konden passeren, hoewel stoffen in ware oplossing daartoe wel in staat zijn. Dit verschijnsel, *dialyse* genaamd, stelt ons dus in staat bij een oplossing, die stoffen in kolloïde oplossing naast stoffen in ware oplossing bevat, een scheiding tot stand te brengen, doordat de stoffen in ware oplossing het perkamentpapier passeren en dus verwijderd kunnen worden. In fig. 51 is zulk een dialysator afgebeeld.



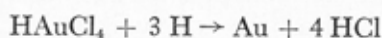
Fig. 51.

Tegenwoordig vervangt men het perkamentpapier wel door collodionmembraan of nog meer door cellophaan.

Een tweede bezwaar tegen de voorstelling als zouden de kolloïde oplossingen zulke betrekkelijk grote deeltjes bevatten, bestond hierin, dat geen enkele kolloïde oplossing onder het microscoop, zelfs bij de sterkste vergroting, die onderstelling bevestigde.

Maar in de volgende paragraaf zullen wij zien, hoe ook dit bezwaar geen steek houdt.

Behalve stoffen als eiwitten en polysacchariden (die wij kortheidshalve *biokolloïden* zullen noemen) zijn er vele andere stoffen die, zoals het reeds genoemde zilverchloride, zwavel en berlijns blauw, de langzame diffusie vertonen en dus ongetwijfeld grote kinetisch actieve eenheden bevatten. 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 kookpuntsverhoging, vriespuntsverlaging of osmotische druk vertoont: de „opgeloste” stof kan het perkamentpapier niet passeren en nochtans blijkt de oplossing onder het microscoop volkomen helder te zijn. Voegt men verdunde oplossingen van AgNO_3 en KJ bijeen, dan kan het onder bepaalde omstandigheden (vgl. blz. 173) gebeuren, dat het gevormde AgJ niet neerslaat, maar in kolloïde oplossing blijft. Wanneer men desgelijks een oplossing van HAuCl_4 onder zekere voorzorgen reduceert, waarbij zich de volgende reactie afspeelt:



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

§ 2 - ULTRAMICROSCOPIE

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

Dit verschijnsel van zijwaartse verstrooiing draagt de naam

van het TYNDALL-effect. Het levert het principe, waarop de ultramicroscopie 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 licht. Een deeltje kleiner dan $0,1 \mu^1$) geeft wel aanleiding tot een zeker buigingsverschijnsel, maar het is niet mogelijk dat te constateren in onderscheid met het invallende licht. In het gewone microscoop kijkt

men nl. tegen het invallende licht in; een plaatselijk zeer geringe verzwakking van dat licht kan men niet

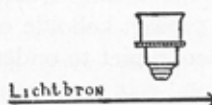


Fig. 52a.



Fig. 52b.

constateren, evenmin als men overdag de sterren aan de hemel als een kleine lichtversterking kan zien. Daarom berust de ultramicroscopie op een verlichtingswijze, die in fig. 52 schematisch is voorgesteld. Wanneer men nl. met het microscoop waarneemt loodrecht op de richting van het licht, dat van de lichtbron komt, zal men niets in het microscoop waarnemen (fig. a), tenzij er zich in de lichtbaan een deeltje bevindt, dat een buigingsverschijnsel te voorschijn roept (fig. b). Tegen de donkere achtergrond zal men in het microscoop nu wel verstrooiingsverschijnsels kunnen waarnemen. Het ultramicroscoop levert dus een verfijnde waarneming van het TYNDALL effect, omdat men het zijwaarts verstrooide licht van de enkele deeltjes waarneemt. Het is intussen duidelijk, dat men in het ultramicroscoop deeltjes, aanzienlijk kleiner dan de golflengte van het licht, slechts in zoverre waarneemt, dat men het buigingsbeeldje constateert, dat zij te voorschijn roepen, maar men bedenke wel, dat de vorm, kleur en grootte van dit lichtverschijnsel geen directe maatstaf zijn voor vorm, kleur of grootte van het deeltje.

In 1903 is volgens dit principe voor het eerst door SIEDENTOPF en ZSIGMONDY een ultramicroscoop geconstrueerd.

Wanneer men een kolloide oplossing, b.v. een goudsol (kolloide oplossingen geeft men in het algemeen de naam *sol*, afkorting

¹⁾ 1μ (micron) = 10^{-3} mm; $1 \text{ m}\mu$ (millimicron) = $10^{-3} \mu = 10^{-6}$ mm.

van *solutie*), in het ultramicroscop beziat, neemt men heldere lichtschijfjes waar op een volkomen zwarte achtergrond. Niet alle kolloïde oplossingen geven intussen dit fraaie beeld, in het algemeen zijn het slechts de hydrophobe, die goed te onderscheiden buigingsschijfjes vertonen, terwijl de hydrophiele veelal slechts aanleiding geven tot een ongedifferentieerd beeld, d.w.z. tot een lichtkegel zonder meer. Op de onderscheiding tussen deze beide groepen komen wij nader terug (zie blz. 160 e.v.).

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

§ 3 - BEPALING DER DEELTJESGROOTTE

Het was natuurlijk van groot belang nu ook de grootte der zichtbaar gemaakte kolloïde deeltjes te bepalen; zoals boven gezegd, is dit niet mogelijk rechtstreeks door meting van 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 ultramicroscop, na daarin vooraf door middel van een z.g. EHRlichse blende een gedeelte van het gezichtsveld begrensd te hebben. Ook de diepte van het gezichtsveld kan men door keuze van de dikte van de van opzij invallende lichtbundel regelen. Men telt dan het aantal deeltjes, die zich in het nu bekende volume bevinden. Aangezien de deeltjes echter in levendige Brown beweging zijn (zie blz. 6), is hun aantal binnen het gezichtsveld van ogenblik tot ogenblik 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 cm^3 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 groter dan $6 \text{ m}\mu$. Men kan dus in het algemeen zeggen, dat deeltjes tot $0,2 \mu$ in het microscoop zichtbaar zijn, men noemt deze *micronen*; dat deeltjes (althans metaaldeeltjes) tussen $0,2 \mu$ en $6 \text{ m}\mu$ in het ultramicroscop zicht-

baar zijn, men noemt ze *ultramicronen*; terwijl de deeltjes, die ook in het ultramicroscop niet zichtbaar zijn, de naam van *amicronen* gekregen hebben.

Wij hebben op blz. 7 gezien, dat men de grootte van gesuspendeerde deeltjes bepalen kan uit hun bezinkingssnelheid door middel van de wet van STOKES. Maar daar was sprake van deeltjes in een grootteorde van $\frac{1}{2} \mu$, de kolloide deeltjes zijn veel kleiner, men zou jaren moeten wachten, voordat men een zichtbare bezinking zou kunnen waarnemen. Een sterker veld dan het zwaartekrachtsveld levert echter de centrifuge; men meet de snelheid waarmee gesuspendeerde deeltjes uitgeslingerd worden. Ook daarvoor geldt het op blz. 7 besprokene, alleen de constante der zwaartekracht g in de onderste vergelijking op blz. 7 wordt vervangen door die der centrifugaalkracht. Men heeft (vooral SVEDBERG) zg. *ultra-centrifuges* geconstrueerd, die bv. 60.000 omwentelingen per min. maken, en waarin de centrifugaalkracht 300.000 maal sterker is dan de zwaartekracht. Uit metingen met dat instrument kan men dus de deeltjesgrootte in kolloide oplossingen berekenen; vooral bij biokolloiden, die in het ultramicroscop onzichtbaar zijn, is deze methode van veel betekenis.

Over andere mogelijkheden om de grootte der deeltjes te bepalen spreken wij op blz. 179 en 180.

§ 4 - ELECTRONENMICROSCOPIE

De ultramicroscop en de ultracentrifuge geven ons dus inlichtingen over de deeltjesgrootte, maar slechts in zeer beperkte mate over de deeltjesvorm. De invoering van het electronenmicroscop is in dit opzicht een aanzienlijke stap vooruit geweest. De grens van het oplossend vermogen van het gewone lichtmicroscop ligt bij de golflengte van zichtbaar licht, dat wil zeggen bij enige tienden micron. Nadat men het golfkarakter van electronenstralen had leren kennen en had vastgesteld, dat hun golflengte slechts een fractie van een Angströmeenheid ($= 10^{-8}$ cm) bedraagt, lag het voor de hand te proberen electronenstralen te gebruiken voor afbeelding en zo een veel groter oplossend vermogen te krijgen. Dit blijkt nu inderdaad mogelijk te zijn. In elektrische en magnetische velden wordt een electronenstraal afgebogen en men kan de vorm van deze velden zo kiezen, dat

zij als lenzen werken, dat wil zeggen electronen uit één punt

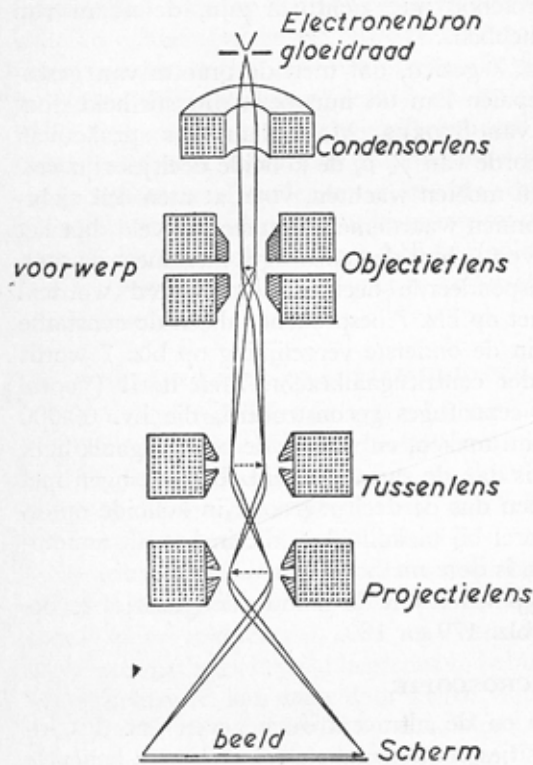


Fig. 53

afkomstig weer in één ander punt verenigen. Hierbij kunnen zeer aanzienlijke vergrotingen (b.v. $100.000 \times$) verkregen worden. Voor visuele waarneming laat men de electronen op een scherm bedekt met een fluorescerende stof (b.v. zinksulfide) vallen. Door in de plaats van het fluorescerende scherm een photographische film te plaatsen kan men het electronenmicroscopische beeld ook vastleggen.

Fig. 53 geeft schematisch de stralengang in een modern electronenmicroscop met magnetische lenzen aan.

Het electronenmicroscop heeft onze kennis van de vorm van kleine deeltjes aanzienlijk vergroot en is vooral ook in de biologie voor het bestuderen van in het lichtmicroscop niet meer waarneembare details veel toegepast (virussen, details van celkernen, structuur van trilharen van bacteriën enz.).

Het electronenmicroscop heeft wel het bezwaar, dat de gehele waarneming in hoogvacuum moet geschieden en dat dus ook het praeparaat in vacuum staat. Oplossingen zijn dus niet als object te gebruiken en ook de biologische objecten moeten rigoureuus gedroogd worden voor ze waargenomen kunnen worden.

§ 5 - DISPERSITEIT

Wij hebben in hoofdstuk I gezien, dat het mogelijk is de grootte der moleculen te bepalen. Zo is het bekend, dat b.v. een waterstofmolecuul een middellijn heeft van ca 0,1 m μ , een benzeenmolecuul een van ca 0,3 m μ . Men ziet hieruit, dat de moleculen tot de amicronen behoren.

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

1 μ — 500 m μ micronen suspensies	100 m μ — 10m μ ultram micronen kolloïden	1 m μ — 0,1 m μ amicronen moleculair disp.syst.
affiltreerbaar	passeren een dialysemembraan niet	{ passeren een dialysemembraan maar niet een semipermeabele membraan
sedimenteren spoedig	sedimenteren nauwelijks	sedimenteren niet merkbaar
centrifugeerbaar	{ ultracentrifugeerbaar }	nauwelijks waarneembare verplaatsing in de ultracentrifuge

Men ziet dus, dat de eigenschappen, die wij in § 1 voor kolloïde systemen hebben leren kennen, ongeveer samenvallen met de dispersiteitsgraden tussen 1 μ en 1 m μ

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 tussen 1 μ en 1 m μ de dispersiteitsgraad der kolloïde systemen ligt en tussen 1 m μ en 0,1 m μ die der ware oplossingen.

Er bestaat echter een continue overgang van ware oplossingen naar kolloïde oplossingen en van deze naar de mechanische suspensies, althans morphologisch.

Men is gewoon in het kolloïde systeem te onderscheiden het *dispersiemiddel* (de vloeistof) en de *gedispergeerde phase* (de deeltjes). In het Engels spreekt men van *external* en *internal phase*, in het Frans van *milieu extérieur* en *micelles* of *granules*, terwijl men daaraan aansluitend het dispersiemiddel soms de *intermicellaire vloeistof* noemt.

Een kolloïde oplossing in water noemt men een *hydrosol*, een in alcohol een *alcosol*, een in benzeen een *benzosol*, enz. Evenzo noemt men een nevel of rook ook wel *aerosol*.

Al of niet kolloïd zijn is dus een vraag van dispersie. Dat geeft aanleiding tot de volgende onderscheiding:

Enerzijds moet men onderscheiden tussen stoffen met kleine moleculen en die met zeer grote. Wat de stoffen met *kleine* moleculen betreft, hierbij zijn twee mogelijkheden te onderscheiden:

1. de stof is goed oplosbaar (voorbeeld: suiker in water), d.w.z. de stof heeft grote neiging om zich tot in hoge concentratie moleculair dispers in het oplosmiddel te verdelen.

2. de stof is slecht oplosbaar (voorbeeld: AgJ in water); de stof heeft bijna geen neiging om zich moleculair dispers in het water te verdelen, maar het is mogelijk polymoleculaire deeltjes in het oplosmiddel (strikt genomen: in de verzadigde oplossing) te dispergeren.

Wat de stoffen met *grote* moleculen betreft, er zijn er die zo grote moleculen hebben, dat, zelfs als deze stoffen de neiging hebben zich moleculair dispers te verdelen, er kolloïde oplossingen ontstaan, eenvoudig omdat die enkele moleculen zodanige afmetingen hebben, dat hun oplossing noodzakelijk in de middelste kolom van bovenstaand schema thuishoort. Voorbeelden hiervan leveren vele biokolloïden en de polymerisatieproducten van organische stoffen (b.v. polystyreen). Deze z.g. *macromoleculaire* stoffen, die dus tegelijk moleculair en kolloïd dispers zijn, staan de laatste jaren in het middelpunt der belangstelling. Wij komen er uitvoerig op terug (Hfdst. VIII).

In fig. 54 geven wij een schematisch overzicht van de grootte

van sommige deeltjes, ten einde de lezer een beter denkbeeld te geven omtrent de verhouding tussen micronen, ultramicronen en amicronen. Aangezien het niet mogelijk is de uiteenlopende deeltjesgrootten op één schaal tot uitdrukking te brengen, merke men op, dat twee soorten gouddeeltjes telkens tweemaal voorkomen en dus de schakels tussen de drie grafieken vormen.

Na het voorafgaande zal het nu duidelijk zijn, waarom kolloïde oplossingen een nauwelijks waarneembare osmotische druk, en geen kookpuntsverhoging of vriespuntsverlaging vertonen.

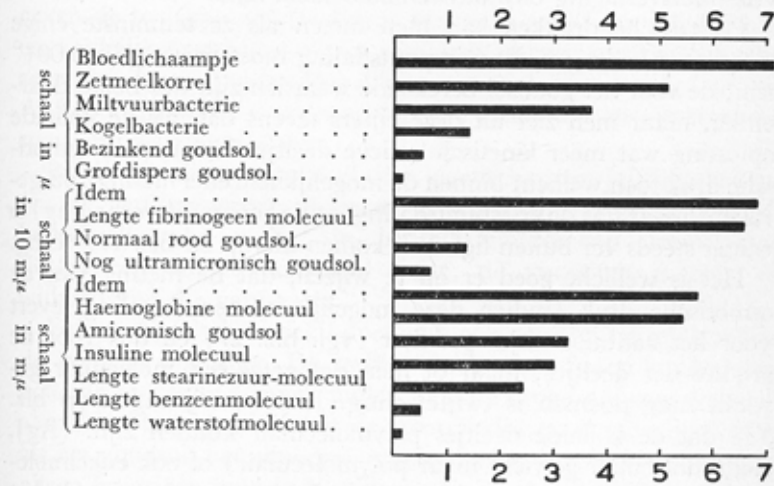


Fig. 54

Immers wij hebben in hoofdstuk I (zie blz. 26 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 kolloïde oplossing betrekkelijk groot zijn, moet hun aantal betrekkelijk gering wezen. De volgende berekening zal dat ten overvloede leren.

Men denke zich een goudsol van 1^o/₁₀₀ met deeltjes van 4 m μ . Als wij in afgeronde getallen rekenen, dan bevat 1 liter sol 1 gram goud, d.i. 50 mm³. (s.g. goud = 19). De inhoud van een deeltje is in m μ ³ : 4 \times 4 \times 4 of rond 50 m μ ³; 1 liter sol bevat dus 10¹⁸ 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 deze vorm: een oplossing, die 6×10^{23} (vgl. blz. 9) vrij bewegende deeltjes per 22,4 l. bevat, heeft een osmotische druk van 1 atmosfeer. Derhalve berekenen wij voor de osmotische druk van dit goudsol een druk van $\frac{1}{2}$ mm. water en een vriespuntsdaling van $0,000004^\circ$. Men ziet, dat de berekening van de concentratie der kinetisch actieve deeltjes onmiddellijk tot de gevolgtrekking leidt, dat de osmotische verschijnsels zowel als kookpuntsverhoging en vriespuntsverlaging onwaarneembaar klein zijn.

Osmotische drukken kan men meten als ze tenminste enige mm water bedragen, de vriespuntsdaling moet groter dan $0,001^\circ$ zijn; de voor het goudsol berekende waarden zijn dus beide daaronder, maar men ziet uit deze cijfers tevens dat, als de kolloïde oplossing wat meer kinetisch actieve deeltjes bevatte, de osmotische druk toch wellicht binnen de mogelijkheid ener meting zou geraken; maar dat de vriespuntsdaling (en de kookpuntsverhoging) er echter steeds ver buiten ligt. Wij komen hierop op blz. 179 terug.

Het is wellicht goed er op te wijzen, dat de meting van de osmotische druk (indien deze mogelijk is) een bepaling levert voor het aantal deeltjes per liter (vgl. blz. 27) en dus voor de grootte der deeltjes; maar of men dat getal een moleculair gewicht mag noemen is twijfelachtig. Immers wij zagen op blz. 158 dat de kolloïde deeltjes polymoleculair kunnen zijn. (AgJ, klein moleculair gewicht maar polymoleculair) of ook enkelmoleculen van macromoleculaire stoffen. In 't eerste geval valt het (chemische) moleculair gewicht *niet*, in het tweede geval *wel* met het deeltjesgewicht samen.

§ 6 - HYDROPHOBE EN HYDROPHIELE KOLLOÏDEN

De kolloïde oplossingen zijn in twee hoofdtypen te onderscheiden; men begrijpe intussen wel, dat deze indeling even weinig absoluut is als b.v. die tussen de anorganische en de organische chemie. Maar, evenals daar, de twee groepen vertonen een zo uiteenlopend gedrag, dat het voor een systematische behandeling hunner eigenschappen volstrekt noodzakelijk is dit onderscheid te maken.

Wanneer wij voorlopig alleen aan water als dispersiemiddel denken, dan wordt de ene groep gevormd door de kolloïde

oplossingen van slecht oplosbare stoffen zoals die van metalen, hydroxyden en zouten, de andere groep omvat voornamelijk de eiwitten en de hogere koolhydraten.

Men heeft de eerste groep die der hydrophobe, de tweede die der hydrophiele kolloïden genoemd om redenen, die straks zullen blijken.

De eerste zijn zeer gevoelig voor toegevoegde electrolyten. Zeer geringe hoeveelheden daarvan zijn voldoende om de kolloïde oplossing te doen *uitvlokken*, d.w.z. om de gedispergeerde phase zich in vlokken te doen afscheiden; in het ultramicroscop geven de hydrophobe doorgaans een goed gedifferentieerd beeld, en eindelijk verschillen zij in sommige fysische eigenschappen zeer weinig van het zuivere dispersiemiddel. Een goudsol en een As_2S_3 -sol hebben b.v. vrijwel dezelfde viscositeit en oppervlaktespanning als zuiver water.

Bij de tweede groep zijn al deze eigenschappen juist andersom: om de gedispergeerde phase af te scheiden zijn grote hoeveelheden electrolyt nodig; in het ultramicroscop neemt men slechts een diffuse lichtkegel waar; de viscositeit is zeer afwijkend van die van water.

Een zeer typisch verschil doet zich ook voor bij het maken van de kolloïde oplossing. De stoffen der tweede groep kunnen een kolloïde oplossing vormen indien men de droge stof met water in aanraking brengt. Bij de eerste groep is dat nooit mogelijk. Solen als het goudsol, het zilverjodidesol en het arseensulfidesol kunnen alleen langs een omweg bereid worden (vgl. blz. 152).

Men heeft de grote verschillen dezer groepen door verschillende stellen namen tot uitdrukking willen brengen. De vroeger veel gebruikte woorden *suspensoiden* en *emulsoiden* hebben nog slechts historische betekenis. Men spreekt ook van *anorganische* en *organische* kolloïden, aangezien de anorganische stoffen veelal een sol met hydrophoob karakter geven en de meeste hydrophiele kolloïden organische stoffen bevatten. Maar deze onderscheidingen raken het wezen der zaak niet. Op wezenlijker verschillen gebaseerd zijn de namen *reversibel* en *irreversibel* of *resolubel* en *irresolubel*, waarbij gedacht wordt aan het feit dat de ene groep na neergeslagen of drooggedampt te zijn weer vanzelf in water oplost, terwijl de andere groep nooit spontaan in kolloïde oplos-

sing gaat. Berusten deze namen op het uiterlijk gedrag der kolloïden, de verklaring van dit gedrag 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 generlei wisselwerking staat, dan wel of de gedispergeerde deeltjes ook nog in een bijzondere wisselwerking met het dispersiemiddel staan. Men spreekt daarom van *hydrophobe* en *hydrophiele*, of algemener, aangezien hier wel wat eenzijdig het oog op water als dispersiemiddel gericht is, van *lyophobe* en *lyophiele* kolloïden. Deze namen brengen dus tot uitdrukking of het deeltje een afkeer (Grieks phobein = doen vluchten, vrezen) dan wel een neiging (Grieks philein = liefhebben) voor het dispersiemiddel heeft (Grieks hudoor = water, luo = wassen).

§ 7 - LITERATUUR

Er bestaat een groot aantal leerboeken over kolloïdchemie.

In de eerste plaats zij weer H. FREUNDLICH's Kapillarchemie genoemd dat, hoewel enigszins verouderd, tóch in volledigheid van behandeling nog door geen modern boek is overtroffen.

Verder:

H. R. KRUYT, Colloid Science (2 delen, Elsevier, Amsterdam).

A. E. ALEXANDER en P. JOHNSON, Colloid Science (2 delen, Oxford University Press, London).

K. J. MYSELS, Introduction to Colloid Chemistry (1 deel, Interscience, New York, 1959).

E. H. BUCHNER, De leer der kolloïden (elementair) (Servire, Den Haag).

De keuze van de stof en de wijze van behandeling loopt in de verschillende boeken nogal uiteen, hetgeen samenhangt met het feit dat de kolloïdchemie nog sterk in ontwikkeling is.

§ 8 - OPGAVEN

1. Bereken de osmotische druk van een 1 % rubberoplossing in benzeen tegenover zuiver benzeen als het moleculair gewicht van de rubber 50.000 bedraagt. Hoeveel staat de rubberoplossing in de osmometer hoger, dan de benzeen er buiten?
De dichtheid van de oplossing is 0.8 g/ml, de temp. 27° C.

2. Bereken de sedimentatiesnelheid van de deeltjes van een goudsol in water als de deeltjes bolvormig met een straal van $4 \text{ m}\mu$ zijn. In hoeveel tijd bereiken de deeltjes de bodem van een ultracentrifuge als het centrifugaal veld 250.000 maal zo sterk als de zwaartekracht is en de cel 1 cm hoog is.
De viscositeit van water is 0.01 c.g.s. eenheden. De dichtheid van goud is 19.
3. Welke van de volgende solen behoren tot de lyophobe, welke tot de lyophile kolloïden:
arabische gom in water, AgCl in water, SiO_2 in water, Pt in water, haemoglobine in verdund zuur, rubber in benzeen, NaCl in benzeen, Na-oleaat in water, trioleïne (ester van glycerine en oliezuur) in water, stijfsel.

HOOFDSTUK VII

HYDROPHOBE KOLLOIDEN

§ 1 - KRISTALKARAKTER DER HYDROPHOBE DEELTJES

DEBYE en SCHERRER hebben een belangrijk feit geconstateerd aangaande de toestand, waarin de gedispergeerde deeltjes zich bevinden.

Sinds in 1912 VON LAUE ontdekte, dat Röntgen-stralen in een kristalplaatje aanleiding geven tot eigenaardige buigingsverschijnsels, hebben wij een middel om van een stof vast te stellen of hij al of niet kristallijn is. De eerstgenoemde geleerden hebben in 1917 een methode uitgewerkt, waarbij deze interferentieverschijnsels ook te voorschijn geroepen worden, wanneer de stof niet als een kristalplaatje aanwezig is, maar in de vorm van kristalpoeder, waarbij uit den aard der zaak de verschillende kristalletjes willekeurig dooreen liggen. Nochtans krijgt men dan zeer bepaalde interferentiefiguren en wel cirkels, waarvan de onderlinge ligging een conclusie omtrent de kristalvorm der stof mogelijk maakt.

Deze methode van onderzoek heeft SCHERRER ook op kolloide systemen toegepast en hij is tot de belangrijke conclusie gekomen, dat de deeltjes in bijna alle hydrophobe kolloide oplossingen, in kristallijne toestand zijn. Door deze onderzoekingen zijn wij dus tot de belangrijke conclusie gekomen, dat er volstrekt geen tegenstelling tussen de kristallijne toestand en de kolloide toestand bestaat; dat integendeel bij menige kolloide oplossing de gedispergeerde phase kristallijn is. Slaan de deeltjes al in een schijnbaar amorfe toestand neer, het Röntgenstralen-onderzoek heeft bewezen, dat deze neerslagen niet amorf zijn maar microkristallijn.

§ 2 - STABILITEIT DER HYDROPHOBE SOLEN

De bestaansmogelijkheid der hydrophobe kolloiden is zeker niet toe te schrijven aan de neiging der gedispergeerde deeltjes

om zich spontaan in het oplosmiddel te verdelen, dat zou immers juist een hoge mate van hydrophilie bewijzen. Bij de hydrophobe kolloïden hebben wij juist te doen met vrijwel onoplosbare stoffen, die om een nader te onderzoeken reden zich in polymoleculaire aggregaatjes in het oplosmiddel (de verzadigde oplossing eigenlijk) hebben laten verdelen. Onmiddellijk wordt men nu gesteld voor deze vraag: waarom verenigen die kleine deeltjes zich niet tot grotere individuën? Immers, wij hebben vroeger gezien (zie blz. 117), dat aan de grens van een phase altijd een oppervlaktespanning heerst; het is dus op het eerste gezicht onbegrijpelijk, waarom deze oppervlakte-energie niet voldoet aan haar neiging om het oppervlak zo klein mogelijk te maken, wat zeggen wil, waarom hij niet tracht de deeltjes zich te doen verenigen. Bedenkt men bovendien, dat deze deeltjes in levendige BROWN 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 kolloïde systemen zich kunnen handhaven en men zal allereerst moeten zoeken naar een verklaring voor b.v. het feit, dat men een kolloïde goudoplossing jarenlang bewaren kan, zonder dat er enige zichtbare verandering in plaats heeft.

Het antwoord op deze vraag kan het volgende zijn: De kolloïde deeltjes zijn alle electricch geladen, zij zijn omgeven door een electriche dubbellaag en deze belet hen elkander volkomen te naderen. Zij stoten elkander af en feitelijk materiële botsingen hebben dus niet plaats. In het ultramicroscop *lijkt* het wel of de deeltjes telkens tegen elkander botsen, maar men kan daar natuurlijk niet onderscheiden of deze botsingen tegen de stof der deeltjes zelf plaats hebben, dan wel of hun electriche krachtvelden hen alreeds uit elkander doen gaan, voor ze elkander zo dicht genaderd zijn; immers men ziet in het ultramicroscop niet de deeltjes zelf, maar de veel grotere buigingsringen, waartoe zij aanleiding geven (zie blz. 153).

Dat de kolloïde deeltjes een electriche dubbellaag dragen, kan men onmiddellijk besluiten uit het feit, dat zij de electrophoretische beweging vertonen, 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 electrophoretische beweging. Neutraliseerde men echter het sol juist, dan was er geen electrophoretische snelheid waar te nemen, en het sol vlokke uit. HARDY kwam dus reeds toen tot de conclusie, dat slechts electrisch geladen solen bestendig zijn: in wat hij noemt het *iso-electrische* punt is het sol onbestendig en vlokt uit. Hoewel aanvankelijk deze resultaten van HARDY bestreden zijn, vonden ze steun in de volgende merkwaardige waarneming van BURTON. 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 electrophoretische snelheid der deeltjes¹⁾, in de derde kolom de eigenschappen, die het sol vertoonde.

mg. Al per l.	Electroph. snelheid in μ per sec en per volt/cm	Eigenschap sol
0	3,30 (naar de <i>anode</i>)	onbepaalde tijd houdbaar
0,19	0,71 („)	na vier uur uitgevlokt
	0	onmiddellijke uitvlokking
0,38	0,17 (naar de <i>kathode</i>)	na vier uur uitgevlokt
0,65	1,35 („)	na vier dagen nog niet geheel uitgevlokt

Men ziet hieruit ten duidelijkste de gedachte van HARDY bevestigd en tevens de zoeven uitgesproken stelling, dat de stabiliteit van een hydrophoob kolloïd staat en valt met zijn electrische eigenschappen, zoals deze door electrokinetische metingen aan den dag treden (ζ -potentiala, vgl. blz. 138 e.v.).

Het bestaan dezer kolloïde systemen hangt dus klaarblijkelijk van twee tegengestelde factoren af: de VAN DER WAALS kracht,

¹⁾ Op blz. 72 zagen wij, dat de bewegingssnelheid per volt : cm. der meeste ionen tussen 30 en 70×10^{-5} cm. per sec. lag, d.i. tussen 3 en 7μ /sec. Ionen en kolloïde deeltjes bewegen zich dus ongeveer even snel in het electrische veld.

A, (blz. 118), die de deeltjes tracht te verenigen, en een repulsieve factor, R, die ze uit elkaar tracht te houden. De attractie is praktisch onafhankelijk van het electrolytgehalte der oplossing, de elektrische repulsie wordt echter sterk door electrolyten beïnvloed. Het is duidelijk, dat de repulsie niet verder reikt dan de dikte der elektrische dubbellaag, omdat het elektrische veld zich niet verder uitstrekt. Op blz. 146 hebben we gezien, dat electrolyten, en vooral die met twee- en meerwaardige tegenionen

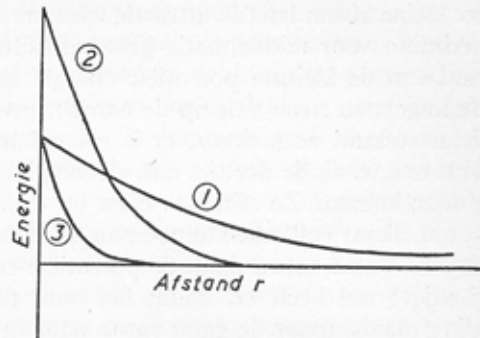


Fig. 55. Repulsie-energie tussen twee kolloïde deeltjes.

1. Uitgangscurve.
2. Na toevoegen van veel potentiaalbepalend electrolyt (hoger en steiler). Met weinig pot. bep. electr. zou de lijn wel hoger maar nauwelijks steiler worden.
3. Na toevoegen van indifferent electrolyt (steiler, maar niet hoger).

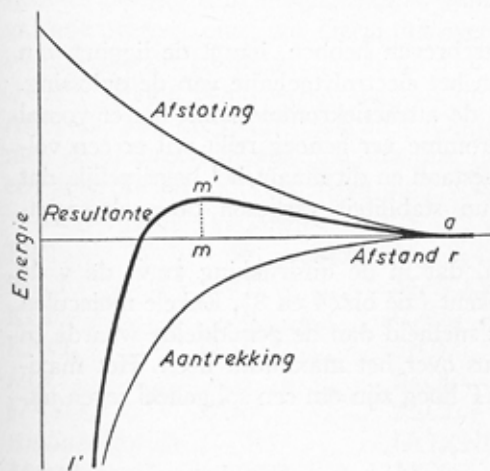


Fig. 56.

de dubbellaag indrukken. Zij maken dus dat de repulsie minder ver reikt. De potentiaalbepalende ionen, die de oppervlaktepotentiaal verhogen of verlagen, maken bovendien de repulsie meer of minder intens. In fig. 55 zijn een aantal van deze repulsiekrommen geschetst.

Wordt nu zo'n repulsiekromme met de bijbehorende attractiekromme gecombineerd (fig. 56), dan

resulteert in het algemeen een kromme met een minimum voor zeer kleine afstanden (de attractie wint het daar altijd) en soms een maximum voor middelmatig grote afstanden. Aangezien de toestand van de kleinste potentiële energie het evenwicht kenmerkt (de losgelaten steen valt op de aarde), geeft het punt l' de evenwichtstoestand aan, d.w.z. er is evenwicht, wanneer de afstand nul is m.a.w. als de deeltjes aan elkaar plakken. Maar hoe moeten ze daar komen? Ze zijn b.v. eerst op de afstand a en nu blijkt, dat om elkaar volkomen te naderen de afstand m gepasseerd moet worden. Van a tot m daalt de potentiële energie niet, integendeel hij stijgt; wel heeft er, nadat het punt m' bereikt is, een grote daling plaats, maar de gang van a naar m blijft een bezwaar.

Men ziet, dat wij hier weer met zo'n „energieberg” te doen hebben, waaromtrent ook op blz. 45 sprake was.

Behalve deze potentiële energie heeft het deeltje echter ook kinetische energie; de $\frac{1}{2}mv^2$ van de BROWN beweging (zie blz. 6 tot 9); die zou dus de energieberg kunnen overwinnen. De stabiliteit van het sol wordt dus beheerst door de vraag: wat is groter, mm' of $\frac{1}{2}mv^2$? Op blz. 8 zagen wij, dat deze laatste grootheid gelijk is aan $\frac{3RT}{2N} = \frac{3}{2} kT$. Het sol is dus stabiel als $\frac{3}{2} kT < mm'$.

Zoals we hierboven beschreven hebben, hangt de ligging van de repulsiëkromme af van het electrolytgehalte van de oplossing. Bij het steile verloop van de attractiekromme komt het er vooral op aan, dat de repulsiëkromme ver genoeg reikt wil er een voldoende hoog maximum bestaan en dit maakt het begrijpelijk, dat hydrophobe kolloïden hun stabiliteit verliezen door electrolyt-toevoeging.

Men bedenke intussen, dat in de uitdrukking $\frac{1}{2}mv^2$ de v de gemiddelde snelheid betekent (zie blz. 4 en 8). Enkele moleculen hebben altijd een grotere snelheid dan de gemiddelde waarde en enige daarvan slippen dus over het maximum heen. Het maximum moet wel 10 à 20 kT hoog zijn om een sol geheel tegen uitvlokking te beschermen.

§ 3 - DE UITVLOKKENDE WERKING VAN ELECTROLYTEN

Wij hebben dus het volgende vastgesteld: het kolloide deeltje handhaaft zich dank zij zijn elektrische eigenschappen; electrolyten werken uitvlokkend, naarmate zij de dubbellaag indrukken. Wij hebben daarmede het probleem der uitvlokking door electrolyten grotendeels teruggebracht tot het vraagstuk van hun invloed op de dubbellaag hetwelk wij alreeds op blz. 144 e.v. uitvoerig besproken hebben. De daar gevonden regelmatigigheden 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 beheerst 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. 137 voor de elektrokinetische processen hebben leren kennen. En deze analogie gaat nog verder: de organische ionen, het H^+ -ion, het OH^- -ion en de ionen der zware metalen hebben meestal een uitvlokkende werking, groter dan met hun valentie overeenkomt; ook hierin dus overeenkomst tussen het uitvlokkingproces en het vroeger besproken electro-kinetische effect.

De volgende tabel, welke aangeeft de grenswaarden voor het 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 m. mol/l	MgCl ₂	0.72 m. mol/l
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 „	Benzidinenittraat	0.087 „

3-waardige kationen	
AlCl ₃	0.093 m. mol/l
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 tussen ionen van verschillende valentie. Wanneer wij alleen letten op de gewone anorganische ionen (groot gedrukt), dan zien wij, dat de eenwaardige ionen, zoals K⁺, een grenswaarde vertonen van omstreeks 50 mMol, de tweewaardige zoals het Ba⁺⁺, een van omstreeks 0,68 mMol, de driewaardige zoals Al⁺⁺⁺, van nog niet 0,1 mMol per l.

Wij kunnen dus zeggen, dat de uitvlokkende krachten der één-, twee- en driewaardige ionen zich verhouden als $\frac{1}{52} : \frac{1}{0,68} : \frac{1}{0,09}$ of als 1 : 75 : 580. Deze getallen verhouden zich ten naaste bij als 1^o : 2^o : 3^o, in overeenstemming met de theorie.

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⁻, SO₄⁻⁻ of PO₄⁻⁻⁻, terwijl organische anionen en het OH⁻-ion hier de bijzondere positie innemen.

De verklaring van deze valentieinvloed, die als de regel van SCHULZE en HARDY bekend staat, kunnen wij geheel terugvoeren op de invloed der electrolyten op het maximum in de potentiële energie (fig. 56). Uit de proeven van HARDY en BURTON kennen wij de samenhang tussen kolloïdstabiliteit en ζ-potentiaal. Dit betekent dat het maximum alleen hoog genoeg kan zijn als het sol een zekere minimale lading, een minimale ζ-potentiaal heeft. Dit is echter niet voldoende. De tegenionenatmosfeer moet zich bovendien voldoende ver in de vloeistof uitstrekken. Op blz. 146 zagen wij, dat toegevoegde electrolyt de dichtheid der tegenionenatmosfeer verhoogt, het potentiaalverval dus steiler maakt. Zijn de nieuw toegevoegde ionen meerwaardig, dan is dit proces verstrekkender en wel niet maar eenvoudig evenredig met de valentie maar in veel krasser verhouding (de valentie komt nl. niet in een coëfficiënt maar in een exponent voor). Bovendien wordt natuur-

lijk de tegenionen-atmosfeer ook sterker ingedrukt, wanneer het tegenion sterk door de wand geadsorbeerd wordt; in de cursief gedrukte grenswaarden komt dat typisch tot uitdrukking.

Dat de ionen, die hetzelfde ladingsteken hebben als het kolloid (de anionen dus ten opzichte van een negatief geladen sol) zo weinig invloed hebben, is ook begrijpelijk: het deeltje trekt tegenionen aan, maar stoot die z.g. *nevenionen* af, deze nevenionen oefenen dus geen grote invloed uit op het uitvlokingsproces. Geheel zonder invloed zijn ze intussen niet. Uit onderstaande tabel ziet men, dat het anion bij een negatief geladen sol, het As_2S_3 -sol, wel enige rol speelt en wel zo, dat zijn invloed bepaald wordt door zijn lading en zijn adsorbeerbaarheid.

Electrolyt	Grenswaarde	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.

§ 4 - ENKELE BIZONDERE GEVALLEN VAN UITVLOKKING

a - Wederzijdse uitvlokking

Brengt men twee solen samen, waarvan de deeltjes tegen-gestelde lading hebben, dan ontbreekt de elektrische repulsie, ja een attractie is er zelfs voor in de plaats gekomen, niets belemmert dus de uitvlokking. Zulk een vermenging van het negatief geladen As_2S_3 -sol en het positief geladen Fe_2O_3 -sol is in fig. 57 voorgesteld; als ordinaat is de vlokkingstoestand gekozen, als abscis de mengverhouding; het gearceerde gedeelte geeft de toestand van vlokking weer, het open gedeelte die van het niet-uitgevlokte sol. Voegt men aan veel As_2S_3 -sol een weinig Fe_2O_3 -sol toe, dan zullen de weinige positieve deeltjes

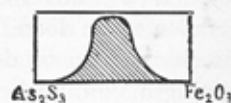


Fig. 57

zich aan de in overmaat aanwezige negatieve hechten; de grensvlakpotentiaal dezer deeltjes daalt dan wel, maar de resterende potentiaal laat nog voldoende repulsie over om het sol in stand te doen blijven. Naarmate de hoeveelheid positief sol stijgt, daalt het maximum van fig. 56 en weldra heeft er uitvlokking plaats. Soortgelijk betoog geldt voor overmaat Fe_2O_3 -sol, waaraan weinig As_2S_3 -sol is toegevoegd. Fig. 57 met zijn maximum van wederzijdse uitvlokking zal daarom duidelijk zijn.

b. 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 hogere concentratie weer *geen* uitvlokking, bij nog hogere 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. 58 wordt dit schematisch voorgesteld op een wijze, die aan fig. 57 geheel analoog is. Wanneer men een blik werpt op fig. 47 (zie blz. 144), zal dit gedrag terstond duidelijk zijn.

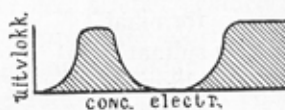


Fig. 58

Immers het is ons daar gebleken, dat het hydrolyseproduct van AlCl_3 , het $\text{Al}(\text{OH})_3$, een positief geladen kolloid is, dat dus een wederzijdse uitvlokking met het As_2S_3 -sol bewerkt (eerste vlokkingszone). Voegt men echter meer en meer aluminiumzout toe, dan wordt de positieve oppervlaktepotentiaal weer zo groot, dat een voldoende repulsie en dus een voldoende hoge energieberg ontstaat. In de tweede stabiele zone hebben wij dus met een omgeladen, dat is dus een positief geladen sol te doen. Voegt men nog meer AlCl_3 toe dan drukken de chloorionen op den duur de dubbellaag zo zeer in dat het afstotingsmaximum beneden de kritische waarde daalt. Men heeft dit verschijnsel (niet zeer gelukkig) een *onregelmatige reeks* genoemd.

Op blz. 80 hebben wij gezien, dat hydrolyse een pH-afhankelijk verschijnsel is; dat geldt dus ook voor de onregelmatige

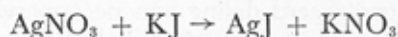
reeksen, die door hydrolyse worden veroorzaakt, zoals de zojuist beschrevene.

Het verschijnsel der onregelmatige reeksen kan echter ook een andere oorzaak hebben. Een sterk adsorbeerbaar kation, zoals strychninechloride dat b.v. heeft, bewerkt een tekenomkeer, die eveneens door fig. 47 wordt weergegeven. Zulk een electrolyt bewerkt dus ook uitvlokking volgens fig. 58.

§ 5 - PEPTISATIE

Wij hebben tot nog toe de elektrische lading van het kolloide deeltje als een gegeven feit aanvaard, maar wij willen ons daar thans nader rekenschap van geven.

Wanneer men oplossingen van zilvernitraat en halogeenzout bijeen laat vloeien vormt zich zilverhalogenide b.v.:

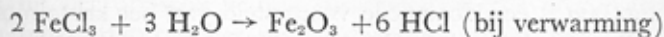


Het gevormde AgJ slaat nu blijkens een onderzoek van LOTTERMOSER neer, wanneer ten naaste bij aequivalente hoeveelheden der zouten bijeengevloeid zijn. Is er echter AgNO₃ in overmaat, dan blijft het AgJ kolloid gesuspenderd, met positieve lading; is het KJ in overmaat, dan blijft het AgJ negatief geladen gesuspenderd.

Men noemt nu KJ resp. AgNO₃ de *peptisator* van het sol; de aanwezigheid van zulk een peptisator is een noodzakelijke voorwaarde voor het bestaan van het sol.

Het is sinds lang bekend, dat een volmaakt zuivere stof zich in het algemeen niet kolloid laat dispergeren in zuiver water; daartoe is altijd een kleine hoeveelheid electrolyt noodzakelijk. Wanneer men b.v. zilver door verstuuving in een elektrische boog kolloid disperseert, dan is de toevoeging van wat loog aan het water zeer bevorderlijk voor de vorming van een goed sol.

Zou men door dialyse zulke peptiserende electrolytsoren uit een sol verwijderen, dan vlokt het sol uit. Dit is b.v. het geval, wanneer men een Fe₂O₃-sol, gemaakt volgens het onderstaande reactieschema:



lange tijd dialyseert; op den duur vlokt het sol in de dialysator uit.

Deze peptiserende invloed van zeer geringe electrolytsoren

wordt ons duidelijk, wanneer wij ons het besprokene op blz. 167 indachtig zijn.

Wil een sol bestaan dan moet de repulsiekromme in fig. 56 (blz. 167) voldoende hoog liggen, opdat de afstotingsenergie de kinetische overtreft $\left(mm' \gg \frac{3}{2} kT \right)$. De repulsiekromme ligt hoger naarmate de oppervlakte-potentiaal groter is en deze dankt het bestaan alleen aan potentiaalbepalende ionen. In zuiver water, d.w.z. in de verzadigde (ware) oplossing van de kolloïd gedispergeerde stof (die altijd zeer slecht „oplosbaar” is) is de oppervlakte-potentiaal meestal te laag om voldoende te stabiliseren. Het potentiaalverschil der dubbellaag stijgt echter door toevoeging van een der potentiaalbepalende ionen. Dit ion peptiseert dus het kolloïd en zijn verwijdering door dialyse bewerkt omgekeerd daling van de oppervlaktepotentiaal. Voor een negatief zilverjodide sol is derhalve het J^- -ion peptiserend (zie blz. 147; zijn toevoeging verlaagt de Ag^+ -ionenconcentratie) voor het positieve Fe_2O_3 -sol, dat we gemakshalve even $Fe(OH)_3$ noemen, is het H^+ -ion (dat de OH^- -ionenconcentratie in de intermicellaire vloeistof doet dalen) peptiserend; voor het negatieve As_2S_3 -sol het S^{--} -ion, enz. De begrippen *eigen-ionen*, *potentiaalbepalende ionen* en *peptiserende ionen* zijn dus zeer na verwant.

Nochtans is het toegevoegde ion niet altijd het eigenlijk peptiserende ion, als wij daaronder verstaan het ion, dat het binnenbelegsel der dubbellaag vormt. Wanneer het zo juist vermelde Fe_2O_3 -sol onder invloed van HCl gepeptiseerd wordt geschiedt de peptisatie vermoedelijk door het $Fe_2O_2Cl_2$, waarvan het kation $Fe_2O_2^{++}$ aan het deeltje gebonden is.

Bij kristallijne stoffen (en wij weten uit § 1 van dit hoofdstuk, dat hydrophobe deeltjes daar veelal toe behoren) kan men zich de peptisatie nog wat duidelijker voorstellen. Wij kiezen als voorbeeld het AgBr-sol, dat door KBr tot een negatief geladen, door $AgNO_3$ tot een positief geladen sol gepeptiseerd wordt.

In fig. 60a is een doorsnede voorgesteld van het kristalrooster van AgBr. De zwarte schijfjes zijn zilverionen, de witte broomionen. Men ziet, dat elk Ag-ion omgeven is door 6 Br-ionen, 4 in het vlak der figuur, één vóór het papier en één er achter. Alleen een

zilveratoom in de 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 broomion te trekken. Daar dit broomion elektrisch gebonden is aan een kaliumion (een gestippeld schijfje), zal zich dit tegenover het „geadsorbeerde” broomion plaatsen en wanneer dit laatste op verschillende plaatsen aan de rand van het deeltje gebeurt, ontstaat een elektrische dubbellaag, zoals in fig.

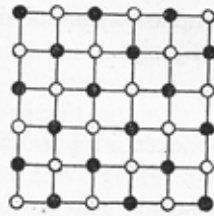


Fig. 60a

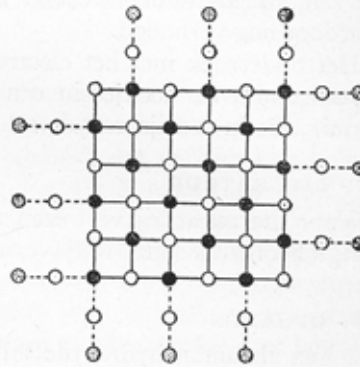


Fig. 60b

60b is voorgesteld. Het deeltje is daarbij negatief geladen.

Hadden wij in plaats van KBr AgNO_3 in overmaat gehad, dan zouden de Br-ionen het Ag-ion uit de oplossing tot zich getrokken hebben en een geheel parallele redenering zou ons een positief geladen sol hebben doen begrijpen.

Deze beschouwingwijze, die wij danken aan MUKHERDJEE en aan FAJANS, geeft ons een inzicht, hoe bij kristallijne stoffen de dubbellaag tot stand kan komen.

§ 6 - VORM DER DEELTJES

In het voorafgaande is voortdurend stilzwijgend aangenomen, dat de kolloide deeltjes de bolvorm, althans ten naaste bij (de kubusvorm), bezitten. Dat is ook wel vaak het geval, maar er komen toch zeer grote afwijkingen voor, wat het duidelijkst blijkt uit het optische gedrag dier solen. Reeds ultramicroscopisch blijkt, dat bv. het sol van vanadiumpentoxyde (V_2O_5) uit lange naaldjes bestaat. Het sol in rust vertoont niets bijzonders, maar laat men het stromen door een buis, dan richten zich

de naaldjes in de vloeirichting en het sol vertoont dubbelbreking. Ook het sol van Fe_2O_3 , dat schijfvormige deeltjes bevat, vertoont op die manier dubbelbreking; men kan in 't algemeen zeggen, dat alle solen met *anisometrische* deeltjes dit verschijnsel vertonen (vaak al zichtbaar bij roeren: zijdeglanzende slieren). AMBRONN heeft bewezen, dat parallel georiënteerde anisometrische deeltjes aanleiding tot dubbelbreking geven; zijn de deeltjes kristalletjes, die zelf alreeds dubbelbrekend zijn, dan wordt het verschijnsel daardoor nog verhoogd.

Het onderzoek met het electronenmicroscop heeft inderdaad bevestigd dat de deeltjes in een vanadiumpentoxyde sol draadvormig, die in een ijzeroxyde sol plaatvormig zijn.

§ 7 - LITERATUUR

Voor literatuur zij verwezen naar de boeken in § 7 van het vorige hoofdstuk (blz. 162) vermeld.

§ 8 - OPGAVEN

1. Een aluminiumhydroxyde sol kan juist uitgevlokt worden door toevoegen van KCl tot een eindconcentratie van 80 millimol per liter. Door kaliumoxalaat wordt het al bij een eindconcentratie van 0.4 millimol per liter uitgevlokt. Zijn de soldeeltjes positief of negatief geladen? Schat de vlokkingsconcentratie voor calciumchloride.
2. Een AgJ-sol blijkt bij electrophorese naar de kathode te lopen. Geef in één grafiek de invloed van toenemende concentraties K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en KJ op de electrophoresesnelheid van het sol aan.
3. Men bereidt een zilverjodide sol door het mengen van 0.05 n oplossingen van NaJ en AgNO_3 waarbij voortdurend het NaJ in overmaat aanwezig is. Daarna brengt men het sol in een dialysator en zorgt dat het niveau van de dialysevloeistof (gedestilleerd water) en het sol even hoog staan. Verklaar dat het niveau van het sol eerst stijgt en dan weer daalt. Geef een schatting van de maximaal bereikbare stijghoogte.
4. Kan een hydrophoob sol stabiel zijn en tevens een electrophoresesnelheid nul hebben? Kan een hydrophoob sol in het elektrische veld electrophorese vertonen maar toch niet stabiel zijn?
5. Waarom ontstaat bij het inleiden van H_2S in een oplossing van As_2O_3 (oplosbaarheid 20 g/l) een sol, maar bij het inleiden van H_2S in een AsCl_3 oplossing die 1 normaal aan HCl is zoals in de analyse gedaan wordt, een neerslag?

HOOFDSTUK VIII

MACROMOLECULAIRE KOLLOIDEN

§ 1 - INLEIDING

De in dit en in het volgende hoofdstuk te bespreken kolloïden behoren tot de reversibele of lyophile kolloïden (vgl. blz. 160).

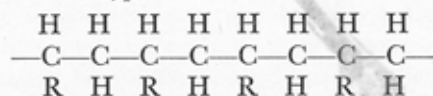
Wij hebben op blz. 151 vastgesteld, dat deeltjes van kolloïde dimensies òf uit grote aggregaten van kleine moleculen òf uit grote enkelvoudige moleculen kunnen bestaan. Enige decennia geleden waren zulke grote moleculen nog niet bekend, hetzij omdat wij de stoffen niet kenden (polymerisaten, condensatieproducten van het kunstharstypen), hetzij omdat wij de stoffen wel kenden (rubber, cellulose), maar omdat wij niet beschikten over betrouwbare methoden om hun moleculairgewichten ook maar enigermate vast te stellen. De verlegenheidsuitdrukkingen $(C_6H_{10}O_5)_n$ voor stoffen als zetmeel en cellulose, $(C_5H_8)_n$ voor rubber lieten in het midden of men werkelijk met hoge waarden van n te doen had en dus met zeer grote moleculen of met betrekkelijk kleine, maar waarbij meerdere moleculen zich tot polymoleculaire deeltjes verenigd hebben, zoals wij dat bij de hydrophobe kolloïden hebben leren kennen.

Intussen kennen wij tegenwoordig een groot aantal gevallen, waarbij men ongetwijfeld te doen heeft met zeer grote moleculen.

§ 2 - MACROMOLECULEN

Wij nemen als voorbeeld $C_6H_5CH = CH_2$ het styreen, phenyl-aetheen, ter afkorting geschreven $RCH = CH_2$. Deze bij kamertemperatuur vloeibare onverzadigde koolwaterstof polymeriseert, zoals op blz. 42 beschreven is, waarbij de vloeistof hoe langer hoe dikvloeibaarder wordt. Men heeft bij ver doorgevoerde polymerisatie polymerisatiegraden van 100, van 1000, ja van 10.000 maal de uitgangswaarde kunnen vaststellen. (Men drukt dit uit als

P = 100, P = 1000 enz.). Een dergelijk macromolecuul is een lange ketting van dit type:



Niet slechts door polymerisatie, ook door voortgezette condensatie kunnen macromoleculaire stoffen ontstaan. Als voorbeeld noemen wij de condensatie door estervorming onder waterafplitsing tussen glycerol ($\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$, schematisch $\text{o}-\text{o}-\text{o}$) en barnsteenzuur ($\text{COOH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{COOH}$, schematisch $\text{O}-\text{O}$). Daaruit zou kunnen ontstaan



Fig. 61a

maar er is geen enkele reden, waarom ook de secundaire alcoholgroepen niet zouden reageren zodat vertakkingen ontstaan:

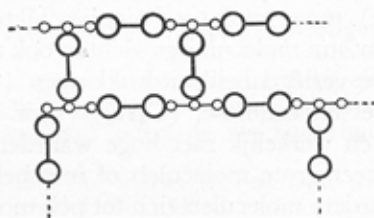


Fig. 61b

Op deze laatste manier ontstaat dus niet een kettingmolecuul, maar een schijfvormig of waarschijnlijker (stereochemisch) een min of meer bolvormig macromolecuul, dat zich al spoedig door de gehele beschikbare ruimte uitstrekt en dat dus praktisch gesproken een oneindig hoog moleculairgewicht heeft. Zulks is ook het geval bij de condensatieproducten van phenol en formaldehyde (het bakeliet is het product van een ver doorgevoerde condensatie dezer stoffen).

De grote lineaire moleculen en a fortiori de vertakte hebben kolloïde afmetingen: als wij het basismolecuul een doorsnede van enkele Angström eenheden, bv. van $0.3 \text{ m}\mu$ toekennen, dan heeft

het *ketting*molecuul met $P = 100$ alreeds in één richting een lengte van $30 \text{ m}\mu$; om een massief *bolvormig* molecuul met middellijn $30 \text{ m}\mu$ te krijgen zijn natuurlijk veel meer basismoleculen in de orde van $P = 10^6$ nodig. Het mol. gew. van het *ketting*molecuul zou, als wij het basismolecuul b.v. het mol. gew. 100 toekennen, dus 10.000, dat van het *bolvormige* in de orde van 10^8 bedragen. Deze moleculen gedragen zich natuurlijk als kolloïden, men denke slechts aan hun kleine diffusiesnelheid, die door GRAHAM juist karakteristiek voor kolloïden geacht werd (blz. 150).

Er dient intussen op gewezen te worden, dat men zich het verloop dezer polymerisatie- en condensatiereacties niet te zeer idealiseren moet, alsof er op een bepaald moment louter moleculen van $P = 100$ of van $P = 1000$ zouden zijn; men moet het zo verstaan, dat de individuele *ketting*reacties (zie blz. 42) bij verschillende ketenlengte afbreken en dat men dus slechts van een gemiddelde polymerisatiegraad \bar{P} kan spreken. Wel kan men zo'n reactiemengsel naderhand enigermate „fractioneren”, doordat de verschillende polymerisatieproducten gewoonlijk verschillende oplosbaarheid hebben; maar verder dan tot fracties, die toch weer zekere spreiding (zij het een geringe) in moleculairgewicht vertonen, kan men het niet brengen.

In deze macromoleculaire kolloïden kunnen wij dus twee typen onderscheiden: de *ketting*kolloïden of *lineaire* kolloïden en de *vertakte* of *netwerkkolloïden*.

De vraag rijst nu: hoe meten wij het moleculair gewicht van een macromoleculaire stof en hoe maken wij uit of het een *ketting*- of een *netwerkkolloid* is.

§ 3 - MOLECULAIRGEWICHTSBEPALING

In Hoofdstuk I hebben wij geleerd, dat men de grootte van de kinetisch actieve deeltjes van niet vluchtige stoffen leert kennen door meting van vriespuntsdaling of kookpuntsverhoging, de z.g. kryoskopische methoden, of door meting van de osmotische druk. Bij deze macromoleculaire stoffen, die dus per gewichtseenheid maar betrekkelijk weinig moleculen bevatten en waarvan men dus oplossingen van slechts uiterst kleine moleculaire concentratie kan maken, bereikt men alras de grens der mogelijkheid

van kryoskopische meting, die wij op blz. 160 vermeldden.

Verder brengt men het met meting van de osmotische druk (vgl. eveneens blz. 160) terwijl ook de op blz. 155 besproken methode met de ultracentrifuge resultaten heeft opgeleverd. Maar deze beide methoden zijn omslachtig en tijdrovend; bovendien geeft de osmotische druk alleen inzicht in het *aantal* moleculen in een bepaalde gewichtshoeveelheid, ze leert ons niets over de vorm. Het is ook mogelijk uit de lichtverstrooiing (het TYNDALL-licht, zie blz. 153) het moleculairgewicht te berekenen. Weliswaar zijn de deeltjes in oplossingen van macromoleculen te klein om zich als individuele lichtpuntjes af te tekenen, maar wel is de verstrooiing per deeltje evenredig met het kwadraat van de deeltjesmassa, en dus de verstrooiing per gram evenredig met de deeltjesmassa zelf en dus met het moleculairgewicht. Een geheel andere meetmethode en beschouwingwijze heeft in het gebied der macromoleculaire kolloïden tot belangrijke resultaten geleid nl. het viscosimetrisch onderzoek.

§ 4 - VISCOSIMETRIE DER MACROMOLECULAIRE KOLLOÏDEN

Met behulp van oplosbaarheids- en stromingsproeven kunnen wij gemakkelijk vaststellen of we met een netwerk- of met een ketting-kolloïd te doen hebben. Een kettingkolloïd kan men meestal in een geschikt oplosmiddel oplossen, en een dikker of dunner vloeibare oplossing verkrijgen. Een netwerkkolloïd, dat als het ware één geweldig groot molecuul is kan niet oplossen, het kan hoogstens opzwellen doordat oplosmiddel (hier beter: zwel-middel) tussen de mazen van het netwerk dringt. Het gezwollen netwerkkolloïd is een *gel*, welks eigenschappen in Hoofdstuk XI nader behandeld worden. De stromingseigenschappen (viscositeit) van de opgeloste kettingmoleculen lichten ons in over vorm en grootte dezer moleculen.

EINSTEIN heeft in 1905 afgeleid, dat de viscositeit van een dispers systeem in een zeer eenvoudige betrekking staat tot de viscositeit van het dispersiemiddel, nl.

$$\eta_s = \eta_o (1 + k\varphi) \quad (1)$$

waarin η_s de viscositeit van het sol, η_o die van het oplosmiddel, k een constante en φ het totale volume der gedispergeerde deeltjes

als fractie van het solvolume voorstelt. Deze formule geldt eigenlijk slechts als het volume der deeltjes betrekkelijk klein is ten opzichte van het totale volume en de deeltjes zelf moeten groot zijn ten opzichte van de moleculen van het dispersiemiddel. Aan de eerste voorwaarde is gemakkelijk te voldoen door de metingen uit te voeren aan verdunde oplossingen. De tweede voorwaarde is bij hydrophobe solen als regel vervuld en bij de lyophile een goede benadering. De constante k hangt af van de vorm der deeltjes maar niet van hun grootte. Voor massieve bolvormige deeltjes is $k = 2.5$, voor langwerpige of platte deeltjes altijd groter dan 2.5. Met andere woorden: het is voor de viscositeit van een dispers systeem onverschillig tot welke dispersiteitsgraad de deeltjes gedispergeerd zijn, slechts hun gezamenlijk volume beheerst (bij gegeven vorm) de viscositeit.

Onderzoekingen met geschikte modellen (glasbolletjes, gedispergeerd in zoutoplossingen) en met verschillende hydrophobe solen hebben EINSTEIN'S formule goed bevestigd.

Bij de kettingkolloïden doet zich echter een afwijking voor. De constante k , die hier steeds veel groter dan 2.5 is, hangt nu wel sterk van de deeltjesgrootte, d.w.z. van de polymerisatiegraad \bar{P} af. Men heeft bij lage \bar{P} -waarden, waarbij verificatie der molecuulgrootte langs osmotische weg nog mogelijk is, vastgesteld dat k vrijwel recht evenredig is met de kettlinglengte, met \bar{P} dus. Bij wat hogere polymerisatiegraden wordt dit een evenredigheid met \bar{P}^α waarbij α tussen 0.5 en 1 inligt. In formule:

$$\eta_s = \eta_o (1 + k' \bar{P}^\alpha) \quad (2)$$

of, zoals deze formule meestal geschreven wordt:

$$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o c} = K \bar{P}^\alpha \quad (3)$$

waarin c de concentratie in gewichtsprocenten is en K en α constanten zijn, die niet van de polymerisatiegraad maar wel enigszins van de aard van polymeer en oplosmiddel afhangen.

De grootheid $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o c}$ die vaak met $[\eta]$ weergegeven wordt, heet het „viscositeitsgetal”. Het kenmerkt de bijdrage die elk

gewichtsprocent van de gedispergeerde stof tot de viscositeitsverhoging levert.

Met behulp van formule (3) kan men dus de polymerisatiegraad van een kettingkolloïd bepalen nadat K en α uit voorafgaande proeven met polymeren van bekende polymerisatiegraad berekend zijn.

Wij willen nu trachten te begrijpen, waarom kettingkolloïden zo'n grote viscositeit geven en waarom deze viscositeitsverhoging zoveel groter is voor lange ketens dan voor korte.

In de eerste plaats zou men kunnen denken aan solvatatie, aan het binden van oplosmiddelmoleculen aan de gedispergeerde stof. Deze solvatatie zou als het ware het volume van de gedispergeerde stof groter maken en zo een verklaring voor de hoge viscositeit geven. Het is echter niet waarschijnlijk dat solvatatie verandert met de polymerisatiegraad; immers, al worden de moleculen groter, ze blijven steeds uit dezelfde basismoleculen opgebouwd en de solvatatie wordt bepaald door de atoomsoorten en hun onderlinge rangschikking, waaraan bij polymerisatie weinig verandert.

Wij moeten dus de verklaring van de invloed van de polymerisatiegraad op de viscositeit in andere richting zoeken. Daartoe moeten wij er ons eerst rekenschap van geven hoe wij ons die kettingmoleculen moeten voorstellen. Tweeërlei is mogelijk, zoals in fig. 62 a en b is uitgedrukt: een werkelijk langgestrekt molecuul (voorstelling van STAUDINGER) of een kluwen (voorstelling van WERNER KUHN). Aangezien wij uit de organische chemie de vrije draaibaarheid der enkelvoudige binding kennen, is het niet waarschijnlijk, dat de kettingmoleculen in oplossing de gestrekte vorm zouden aannemen of handhaven; het kluwen is waarschijnlijker.

Het in zulk een kluwen opgesloten oplosmiddel geeft echter aanleiding tot een veel grotere φ dan het volume van de droge stof van het gedispergeerde deeltje alleen, ook al is dit oplosmiddel niet aan het kluwenmateriaal gebonden en men het dus niet solvatatie mag noemen. En hoe langer de ketting des te „dikker”

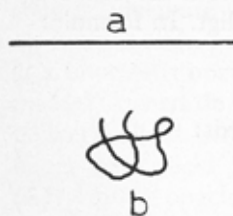


Fig. 62

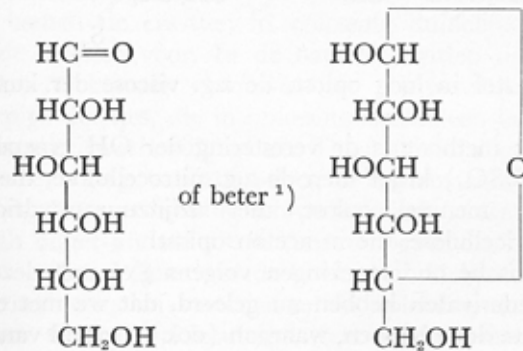
het kluwen. Hieruit begrijpen wij, dat $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o \cdot c}$ met de kettinglengte (dus met \bar{P}) moet toenemen.

Dat de kettingkolloiden kluwens en geen rechte staafjes zijn, blijkt ook uit het volgende. Wij hebben op blz. 176 gezien, dat staafvormige kolloiden, zoals het V_2O_5 -sol, dubbelbreking vertonen als men het sol laat stromen; staafvormige moleculen zouden dat verschijnsel op enorme wijze moeten vertonen, maar deze kettingkolloiden vertonen het niet of nauwelijks; dat ze het nog soms in zeer geringe mate vertonen, komt doordat de kluwens door de stroming enigszins platter worden, waardoor ze toch een zwak anisometrische vorm verkrijgen.

§ 5 - BIOKOLLOIDEN

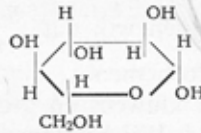
Door middel van de in de vorige paragrafen geschetste kennis heeft men een dieper inzicht gekregen in de bouw der biokolloiden. Als voorbeeld kiezen wij allereerst de polysacchariden van glucose, te beginnen met cellulose. Deze stof levert bij hydrolytische afbraak glucose en cellobiose.

De organische chemie leert ons, dat glucose is:

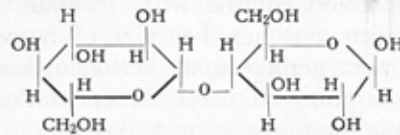


of nog beter, wanneer wij de ring van 5 C-atomen en één O-atoom als een regelmatige, platliggende zeshoek voorstellen

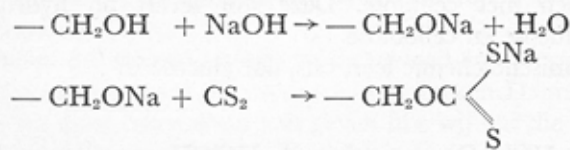
¹⁾ Strikt genomen: β glucose.



Cellobiose is een biose, die bij afbraak van cellulose ontstaat en die de volgende constitutie heeft



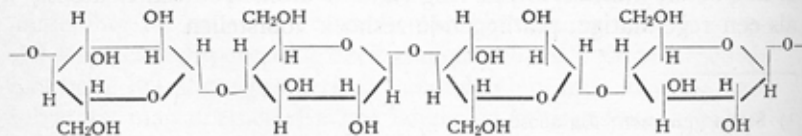
Nu laat zich cellulose zelf niet gemakkelijk in kolloïde oplossing brengen; het gaat beter als men zekere wijzigingen aanbrengt. De meest bekende daarvan is de behandeling met loog en CS_2 , waarbij de volgende verandering aan de CH_2OH groep plaats heeft:



welke laatste stof in loog oplost, de z.g. viscose der kunstzijde-industrie.

Een andere methode is de verestering der OH groepen; met HNO_3 (en H_2SO_4) krijgt men de z.g. nitrocellulose, die in een alcohol-aether mengsel oplost, met azijnzuuranhydride (en H_2SO_4) acetylcellulose, die in aceton oplost.

Viscosimetrische onderzoeken volgens § 4 met deze opgeloste cellulosederivaten hebben nu geleerd, dat we met een kettingmolecule te doen hebben, waaraan (ook op grond van andere onderzoeken) de volgende formule moet worden toegekend:



d.w.z. een lange reeks van glucoseanhydried-groepen („basis-molecuul”), die twee aan twee een cellobiosestructuur vertonen.

Voorts is gebleken, dat de natieve cellulose, zoals die b.v. in de katoen voorkomt $\bar{P} = 2000$ à 3000 vertoont, d.w.z. een ketting van 2000 à 3000 glucoseresten bevat. De cellulose, zoals die technisch uit hout bereid wordt, is wat afgebroken, \bar{P} ca. 250 . Bij de kunstzijde, waarbij weer verdere afbraak heeft plaats gehad, vindt men \bar{P} ca. 200 .

Ten aanzien van zetmeel leert het organisch chemisch onderzoek, dat daar niet cellobiose, maar maltose afbraakproduct is; het viscosimetrisch onderzoek leert bovendien, dat men hier geen zuivere kettingmoleculen heeft, maar dat er nogal wat zijtakken voorkomen. Het glycogeen, dat ook een polymeer van glucoseanhydried is, is vermoedelijk nog sterker vertakt.

Vele andere biokolloïden blijken nu dergelijke macromoleculen, met hetzij onvertakte, hetzij vertakte kettingen. Pectine b.v. heeft de methylester van het galakturonzuur als basismolecuul, rubber is een polymeer van isopreen, enz.

Ook de eiwitten behoren tot de macromoleculaire kolloïden. Ofschoon zij organisch chemisch gezien zeer waarschijnlijk als kettingmoleculen gebouwd zijn (aaneenschakeling van aminozuren) komen de eiwitten in oplossing duidelijk in twee verschillende vormen voor. In de natieve eiwitten liggen de polypeptideketens kunstig gevouwen tot compacte bolvormige of langwerpige deeltjes, die in oplossing slechts een betrekkelijk geringe viscositeitsverhoging geven. Door allerlei ingrepen als verhitting, toevoeging van zuur, loog of andere chemicaliën, soms zelfs reeds door verdunning wordt het eiwit *gedenatureerd*, hetgeen zich onder andere uit in een verhoging der viscositeit. Dit wijst er op dat gedenatureerde eiwitten duidelijker het karakter van kettingmoleculen vertonen en in oplossing de kluwenvorm aannemen. Over de moleculairgewichten der eiwitten heeft vooral het onderzoek met de ultracentrifuge veel inlichtingen verschaft.

§ 6 - LITERATUUR

Een uitstekend niet al te omvangrijk boek over macromoleculen is:

C. E. H. BAWN, The chemistry of high polymers (Butterworth, London). In de op blz. 162 genoemde moderne leerboeken der kolloïdchemie worden ook de macromoleculen uitvoerig behandeld.

Als standaardwerk op dit gebied kan beschouwd worden de door H. MARK geredigeerde serie boeken High Polymers (uitgave Interscience, New York) waarvan reeds 11 delen verschenen zijn.

Ter oriëntatie verdienen aanbeveling:

Symposium over macromoleculaire stoffen 1943 (D. B. Centen's Uitg.Mij, Amsterdam) en Symposium over macromoleculen, Chemisch Weekblad 48, no. 16 (1951).

§ 7 - OPGAVEN

1. Hoe zou men het moleculair gewicht van rubber $(C_5H_8)_x$ kunnen bepalen?
2. Een 2 % oplossing heeft een osmotische druk tegen het zuivere oplosmiddel van 0.0023 atm. en een specifieke viscositeit $(\eta_s - \eta_0) / \eta_0$ gelijk 3.
Wat leren deze gegevens omtrent de aard van de opgeloste stof? Hoe groot is het moleculair gewicht? Wat zou men over de aard van de opgeloste stof hebben kunnen zeggen indien de specifieke viscositeit niet 3, maar 0.05 geweest was?
Dichtheid van opgeloste stof en oplosmiddel beide op 1 te stellen.
3. Nylon ontstaat bij polycondensatie van adipinezuur $(COOH-(CH_2)_4-COOH)$ en 1-6 diamino-hexaan. Is nylon een ketting- of een netwerk-molecuul?

HOOFDSTUK IX

HYDROPHIELE KOLLOIDEN

§ 1 - INLEIDING

Onder de lyophile kolloïden verdienen de *hydrophiele* bijzondere aandacht. Enerzijds omdat alle biokolloïden daartoe behoren, anderzijds omdat hydrophiele kolloïden bijna steeds elektrisch geladen zijn, een eigenschap, die bij macromoleculen in andere oplosmiddelen dan water meestal niet op de voorgrond treedt.

De elektrische lading der hydrophiele kolloïden blijkt uit het feit dat ze de elektrische stroom geleiden en electrophorese vertonen. Bovendien wordt ook de viscositeit dezer kolloïden sterk door elektrische verschijnselen beïnvloed. Hun lading danken deze kolloïden meestal aan de dissociatie van in het molecuul aanwezige groepen van het type $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{P}-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, enz. Daar een enkel macromolecuul vele van deze dissocierbare groepen kan dragen noemt men deze stoffen ook wel *polyelectrolyten*.

§ 2 - ELECTRISCH GEDRAG — ELECTRO-VISKEUS EFFEKT

Het elektrisch gedrag der hydrophiele deeltjes is onmogelijk te bestuderen onder het ultramicroscop, aangezien de deeltjes in dat instrument niet tot zichtbaarheid te brengen zijn (zie blz. 152 en 161). Men is dus voor de meting der electrophoretische snelheid aangewezen op toestellen, zoals in fig. 43 en 44 op blz. 139 en 140 zijn afgebeeld. Het is nu gebleken, dat het teken van de lading van eiwitten en hun derivaten in hoge 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 hogere koolhydraten, en verwante

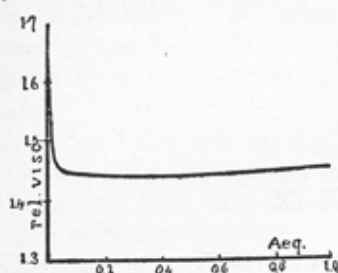


Fig. 63

stoffen, zoals agar en arabische gom, komt de electrophoretische beweging veel meer met die der hydrophobe kolloiden overeen.

Bij een onderzoek van KRUYT en BUNGENBERG DE JONG is een andere methode te voorschijn gekomen, waardoor ook een indruk van de elektrische toestand der deeltjes te krijgen is.

In fig. 63 is voorgesteld de invloed van een toegevoegde electrolyt op de viscositeit van het agarsol. Langs de horizontale as is de electrolytconcentratie uitgezet in equivalenten per liter, langs de verticale as de *relatieve viscositeit*, η_r/η_0 , d.i. de verhouding van de viscositeit van het sol tot die van het oplosmiddel. Men ziet dat kleine concentraties electrolyt de viscositeit sterk doen dalen terwijl verdere electrolyttoevoeging dan niet veel invloed meer heeft. Deze invloed der kleine concentraties dringt onmiddellijk de herinnering naar voren aan de elektrokinetische verschijnsels (zie Hoofdstuk V). Deze indruk wordt nog versterkt door een beschouwing van figuur 64, waarin de aanvangsstukken (horizontale as in *milliaequivalenten* per liter) dezer viscositeitslijnen voor verschillende toegevoegde electrolyten getekend zijn. Alle zouten met eenwaardig kation verlagen de viscositeit op vrijwel dezelfde wijze. De curven vallen alle binnen de getekende zwarte strook. Desgelijks is er een strook voor tweewaardige kationen, maar deze werken reeds bij aanzienlijk lagere concentratie dan de eenwaardige. Zo zijn er ook stroken voor de driewaardige ionen en tenslotte is er ook een vierwaardig ion in het onderzoek opgenomen.

Uit deze invloed van electrolyten blijkt duidelijk, dat we met een dubbellaagverschijnsel te doen hebben. Blijkbaar veroorzaakt de aanwezigheid van een dubbellaag vergroting van de viscositeit terwijl het indrukken van de dubbellaag door zouten het effect te niet doet.

Deze viscositeitsverhoging tengevolge van elektrische lading noemt men *electroviskeus effect*.

Het electroviskeus effect kan in de meeste gevallen verklaard

worden door de invloed van de elektrische lading op de vorm der polyelectrolyt deeltjes. Polyelectrolyten zijn vaak kettingmoleculen of ze bestaan uit vertakte ketens. In oplossing zullen ze betrekkelijk losse kluwens vormen, zoals op blz. 182 is uiteengezet. Wordt het

kluwenmolecuul door dissociatie elektrisch geladen, dan zullen de individuele ladingsplekken elkaar afstoten, het kluwen zwelt op en dat geeft volgens de

beschouwing van blz. 182 aanleiding tot een verhoogde viscositeit. Bij verhoging van het electrolytgehalte vormt zich echter om iedere ladingsplek een elektrische dubbellaag, die de lading als het ware afschermt. De onderlinge afstoting wordt dus kleiner, het kluwen krimpt en de viscositeit daalt tot een waarde die ook voor een ongeladen macromolecuul gevonden zou zijn.

§ 3 - DE STABILITEIT VAN HYDROPHIELE SOLEN

In de vorige paragraaf hebben we gezien, dat de elektrische lading een punt van overeenkomst is tussen hydrophiele en hydrophobe solen. Toch is de stabiliteit der twee typen solen geheel verschillend. Kleine hoeveelheden electrolyt, die in beide gevallen de dubbellaag samendrukken brengen hydrophobe solen tot uitvlokking maar de hydrophiele blijven in oplossing. Ook bij de macromoleculen zonder elektrische lading, zoals rubber en poly-

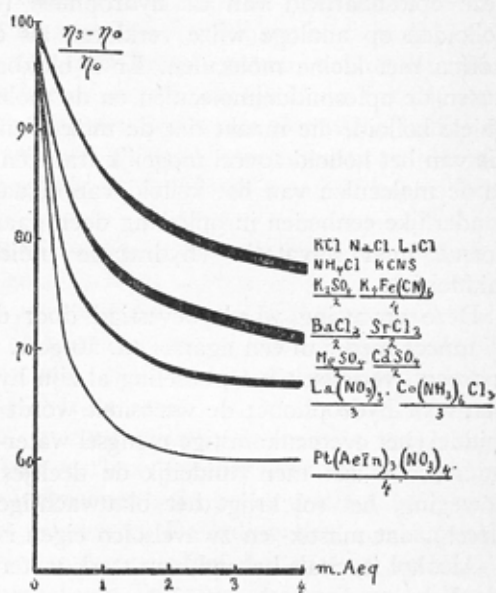


Fig. 64

styreen, kennen we trouwens stabiele oplossingen. We moeten deze oplosbaarheid van de hydrophiele (algemener lyophile) kolloïden op analoge wijze verklaren als de oplosbaarheid van stoffen met kleine moleculen. Er is blijkbaar een wisselwerking tussen de oplosmiddel-moleculen en de moleculen van het hydrophiele kolloid, die maakt dat de moleculen van het oplosmiddel die van het kolloid zoveel mogelijk trachten te omringen, waarbij ze de moleculen van het kolloid van elkaar losmaken en als afzonderlijke eenheden in oplossing doen gaan. Deze wisselwerking noemt men solvatatie (hydratatie indien water het oplosmiddel is).

Deze opvatting wordt bevestigd door de volgende ervaring. Wanneer men aan een agarsol ca. 50 gew. proc. absolute alcohol toevoegt, verwisselt het plotseling al zijn hydrophiele eigenschappen voor hydrophobe; de viscositeit wordt die van het dispersiemiddel (het overeenkomstige mengsel water-alcohol); in het ultramicroscop ziet men duidelijk de deeltjes in levendige BROWN beweging, het sol krijgt het blauwachtige aanzien (TYNDALL-effect), dat mastix- en zwavelsolen eigen is.

Alcohol is, zoals bekend, een sterk wateraantrekkende stof; de alcohol legt dus beslag op het water, dat zoëven tot hydratatie van de agardeeltjes diende. De agar is in het water-alcohol mengsel onoplosbaar en zou ook neerslaan indien niet de elektrische lading de deeltjes nog uit elkaar hield. Het agarsol in het water-alcohol mengsel verschilt in niets meer van een hydrophob sol; voegt men kleine hoeveelheden electrolyt toe, dan precipiteert de agar onmiddellijk. Had men omgekeerd eerst electrolyt toegevoegd, waardoor blijkens het verdwijnen van het electro-viskeuze effect de dubbellaag wordt ingedrukt, dan zou men door daarna alcohol toe te voegen evenzeer uitvloeking bewerkstelligd hebben.

Deze onderzoeken leren ons dus, dat het wezenlijke onderscheid tussen de hydrophiele en hydrophobe solen berust op de mate van wisselwerking met het oplosmiddel, die voor de eerste groot, voor de laatste te klein is om tot een spontaan in oplossing gaan te voeren. Beschrijven de woorden *reversibel* en *irreversibel* het wezenlijke verschil in uitwendig gedrag van de twee typen kolloïden, de termen *hydrophil* en *hydrophob* geven inderdaad de essentiële verschillen in de inwendige structuur weer.

§ 4 - EIWITTEN

Wanneer men de solen onderzoekt van eiwitten, zoals men die uit de levende natuur verkrijgt, dan blijken bij deze de deeltjes electrisch geladen te zijn. Het blijkt intussen, dat de electrische lading der eiwitten in hoge 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. 78 de pH als maatstaf hebben leren kennen.

Het is gemakkelijk te begrijpen, wat daarvan de oorzaak is.

De eiwitten zijn, zoals bekend, opgebouwd uit aminozuren. Elk eiwitmolecuul bevat vele $-COOH$ en $-NH_2$ groepen waardoor het zowel als zuur als als base kan fungeren. Is het milieu alkalisch (door $NaOH$), dan zijn de carboxylgroepen gedissocieerd ($-COO^-$, Na^+) en de $-NH_2$ groepen ongeïoniseerd. Het eiwit is dan negatief geladen. In zuur milieu (door HCl) daarentegen wordt de dissociatie der carboxylgroepen sterk teruggedrongen maar zijn juist de aminogroepen geïoniseerd ($-NH_3^+$, Cl^-) zodat het eiwit dan positief geladen is. De lading kan men aantonen met behulp van een electrophorese proef, b.v. met het op blz. 140 in fig. 44 geschetste toestel van TISELIUS waarmee men zelfs van betrekkelijk kleine verschillen in lading tussen verschillende eiwitten gebruik kan maken om mengsels van eiwitten te analyseren en kwantitatief te scheiden.

De zuurfunctie en de basefunctie van een aminozuurmolecuul zijn natuurlijk in het algemeen niet even sterk. Gewoonlijk overheerst het zuur-karakter, d.w.z. de neiging der carboxylgroepen om waterstofionen af te splitsen is groter dan die van de aminoradicalen om als kationen naast hydroxylionen op te treden. Het aminozuur heeft dus, algemeen gesproken, een zuur karakter.

Een eenvoudig aminozuur, zoals $NH_2C_6H_4COOH$, aminobenzoëzuur, splitst zich dus in drie ionen: een H^+ -ion, een OH^- -ion en een ion, dat wij kunnen aangeven door $^-OOC.R.NH_3^+$ (een z.g. Zwitterion, bastaardion). Wij weten (zie blz. 78), dat er tussen de concentraties der waterstofionen en der hydroxylionen het volgende verband bestaat:

$$[H^+] [OH^-] = K_1$$

Noemen wij de dissociatieconstante van het aminozuur als zuur K_2 , die van het aminozuur als base K_3 , dan wordt dus in een aminozuur-oplossing gelijktijdig aan drie betrekkingen voldaan, nl.

$$[H^+] [OH^-] = K_1 \frac{[+NH_3RCOO^-] [H^+]}{[+NH_3RCOOH]} = K_2$$

$$\frac{[+NH_3RCOO^-] [OH^-]}{[NH_2RCOO^-]} = K_3$$

Afhankelijk van de waterstofionenconcentratie van het milieu die wij hetzij door zuur- of basetoevoeging, hetzij door toevoeging van bufferoplossingen (zie blz. 83) kunnen regelen, zal de verhouding tussen waterstofionen, hydroxylionen en aminozuuriënen verschillend zijn. De concentratie, waarbij $c_{\text{kation}} = c_{\text{anion}}$, noemt men het *isoelectrische punt* voor het aminozuur.

Bij de eiwitten spelen zich dezelfde evenwichten af aan de buitenzijde der deeltjes. Derhalve zal de ladingstoestand van het deeltje afhankelijk zijn van het feit, of op het eiwiton bij een gegeven waterstofionenconcentratie meer carboxylgroepen of



Fig. 65a



Fig. 65b

meer aminogroepen geïoniseerd zijn, in welke gevallen het deeltje resp. negatief of positief geladen is (zie fig. 65a en b). In het isoelectrische punt, waar in het grensvlak evenveel kationen als anionen van het aminozuur optreden, zal het deeltje zich in velerlei opzicht als ongeladen gedragen.

Het bijzondere gedrag der eiwitten vergeleken bij poly-electrolyten met slechts één soort dissociërende groepen is een gevolg van hun amfooteer karakter waardoor ze, afhankelijk van de pH, als kation of als anion kunnen optreden.

Zet men de electrophoresesnelheid van gelatine tegen de pH uit, dan vindt men fig. 66.

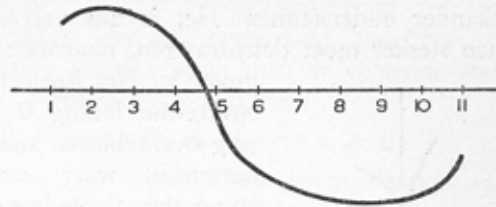


Fig. 66

Bij het iso-electrische punt, dat voor gelatine bij $\text{pH} = 4.7$ ligt, beweegt het

eiwit niet, bij lagere pH is het positief geladen en beweegt naar de kathode, boven pH 4.7 naar de anode. Dat de snelheid bij hoge en bij lage pH een minimum resp. maximum vertoont, is direct begrijpelijk, daar toevoeging van *veel* HCl of NaOH een indrukken van de dubbellaag met zich meebrengt, en daarmee (zie blz. 146) een daling van de electrophoresesnelheid.

Uit onderzoekingen van LOEB is gebleken, dat ook de viscositeit van het gelatinesol samenhangt met de waterstofionen-concentratie van het milieu op een wijze, die door fig. 67 wordt tot uitdrukking gebracht, waarin de viscositeit ordinaat is. Bij het isoelectrische punt is de elektrische lading der deeltjes nul en het electroviskeuze effect dientengevolge ook. Vergroting of verkleining van de pH, geeft het ontladen deeltje wederom een elektrische lading en daarmee gaat natuurlijk een electroviskeus effect gepaard. Het is dus volkomen begrijpelijk, dat het isoelectrische punt $\text{pH} = 4.7$ een *minimum-punt* in de viscositeitskromme is, zoals fig. 67 aangeeft.

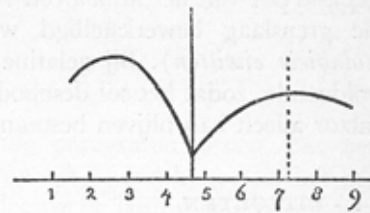


Fig. 67

Geheel overeenkomstige lijnen vindt LOEB voor de z.g. alcoholgetallen, dat is het aantal cm^3 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 het water, dat nodig was om het deeltje stabiel in oplossing te houden. Wij hebben toen ook gezien, dat de stabilisatie door hydratatie en die door elektrische afstoting

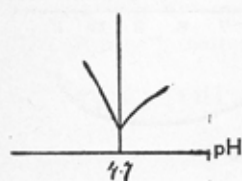


Fig. 68

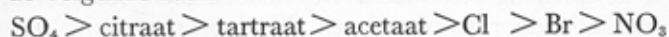
elkander ondersteunen. Het is dus volkomen begrijpelijk, dat men sterker moet dehydrateren, naarmate de elektrische lading groter is. Het isoelectrische punt, waar de elektrische lading 0 en de hydratatie de enig overgebleven stabiliteitsfactor is, blijkt natuurlijk weer een minimum in de curve der alcoholgetallen te zijn (zie fig. 68).

Men kan de boven ontwikkelde gedach-
tengang even goed op andere eiwitsolen, zo-
als die van kippenewit, runderalbumine en caseïne, toepassen. Niet alle eiwitten vormen echter solen, wanneer men ze met zuiver water samenbrengt. Caseïne b.v. lost op in zure en in alkalische oplossingen, doch niet in water. Klaarblijkelijk is dus het caseïne-deeltje niet zodanig gehydrateerd dat het bij zwakke elektrische lading alreeds een stabiel sol kan geven; bij dergelijke eiwitten is de elektrische lading onontbeerlijk en er moet dus door een gepaste pH van het milieu een voldoende ionisatie der groepen in de grenslaag bewerkstelligd worden (men spreekt dan van *isolabiele eiwitten*). Bij gelatine of kippenewit is de hydratatie voldoende, zodat het sol desnoods uit kracht van deze stabiliteitsfactor alleen kan blijven bestaan (idem *isostabiele eiwitten*).

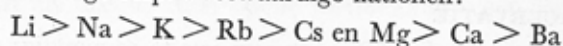
§ 5 - UITZOUTEN

Wij hebben vroeger reeds opgemerkt (zie blz. 161), dat voor het neerslaan van een hydrophiel sol in het algemeen veel grotere electrolyt-concentraties nodig zijn dan voor een hydrophob sol. Wij hebben voorts gezien (zie blz. 188 e.v.), dat voor het afschermen der elektrische lading van kolloiden slechts enkele millimolen electrolyt nodig zijn. Het meer toegevoegde electrolyt zal dus bij de hydrophiele kolloiden een andere rol moeten spelen en het ligt voor de hand, dat deze rol er een van dehydratie 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:



Wanneer men dezelfde invloed onderzoekt van b.v. de sulfaten van verschillende metalen krijgt men de volgende reeks voor eenwaardige resp. tweewaardige kationen:



Deze *lyotrope* reeksen zijn wij al meer tegengekomen (zie blz. 73) en wij zullen ze ook verder nog weer ontmoeten (blz. 211). De lyotrope werking der zouten is steeds in verband gebracht met de mate, waarin de ionen in staat zijn water te binden; naarmate het waterbindende vermogen van het toegevoegde ion sterker is, zal het aan de oorspronkelijk aanwezige stof meer water onttrekken. Het is dus begrijpelijk dat de volgorde der ionen bij dehydratatie de lyotrope reeks is.

Het mechanisme van de uitzouting komt dus op het volgende neer: wanneer men een eiwit neerslaat met ammoniumsulfaat, drukken de eerste toegevoegde milliaequivalenten de dubbellaag in en de verder toegevoegde hoeveelheid werkt dehydraterend, zodat dus het zout achtereenvolgens de beide stabiliteitsfactoren van het eiwitsol wegneemt.

§ 6 - SAMENVATTEND SCHEMA

Wij hebben in de voorafgaande paragrafen gezien, dat het hydrophiele sol daarin verschilt van het hydrophobe, dat het behalve de bescherming door een elektrische lading er ook nog een heeft ten gevolge van de hydratatie. De eerste wordt door electrolyten weggenomen op een wijze, geheel overeenkomstig aan die bij hydrophobe, de tweede wordt weggenomen door wateronttrekkende middelen, hetzij niet-electrolyten zoals alcohol, hetzij electrolyten, die dan in de volgorde der lyotrope reeks werken.

In het schema van fig. 69 hebben wij de stabiliteit van een hydrophiel sol en de wijze, waarop deze weggenomen kan worden, tot uitdrukking gebracht.

Karakteristiek voor de eiwitten bleek ons te zijn de gemakkelijke wijze, waarop zij konden worden omgeladen. Wij hebben dit teruggebracht tot het aminozuurkarakter der grensvlakgroepen, die tot tweeërlei soort elektrische dubbellaag aanleiding kunnen geven. Het zal den lezer niet moeilijk vallen, het

schema van fig. 69 uit te breiden voor het geval, dat ontlading mogelijk is.

§ 7 - COACERVATIE

Het schema van fig. 69 is intussen iets te eenvoudig: er is een verschijnsel, dat wij nog niet vermeld hebben, dat in dit schema nog geen plaats heeft. Wanneer men een sol gedeeltelijk berooft van zijn beschermende potentiaal en eveneens gedeeltelijk van zijn beschermende hydratatie, dan treedt een tussenverschijnsel in: vloeibare druppels scheiden zich af, ze kunnen zich ook tot een olieachtige vloeistoflaag verenigen. Dit verschijnsel heet *coacervatie*. De coacervatie druppels blijken rijk aan kolloïd te zijn, de vloeistof, waaruit ze zich afgescheiden hebben, de z.g. evenwichtsvloeistof, is er zeer arm aan. Terwijl dus bij volledig wegnemen der twee stabiliserende factoren het kolloïd zich als een droog vlokkel afscheidt, geschiedt zulks bij onvolledige opheffing zo, dat het kolloïd met een weinig oplosmiddel een (stropige) vloeistof vormt, die zich afscheidt. Deze coacervatie is dus een tussentrap tussen soltoestand en uitvlokking. De deeltjes van het kolloïd hebben hun bestaan volkomen gehandhaafd, verdunt men, b.v. na partiële dehydratatie door middel van alcohol, weer met water, zo herstelt zich de soltoestand; de coacervatie is dus

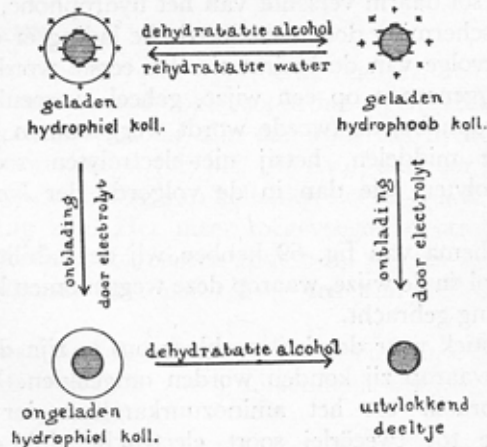


Fig. 69

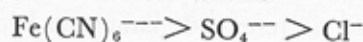
het samenhoppen (*co* = samen, *acervus* = hoop) der deeltjes, waartussen dank zij de resterende lading en hydratatie nog wat water wordt meegenomen. Het verschijnsel laat zich bijna altijd realiseren als tussenstation op de uitvlokkingswegen van schema fig. 69.

Een soortgelijk verschijnsel treedt op, wanneer wij eenvoudig een positief geladen en een negatief geladen hydrofiel sol vermengen. Bij pH = 3,5 b.v. is gelatine positief, (beneden het isoelectrische punt 4,7), arabische gom negatief; het laatste is geen eiwit en wordt dus niet door pH-verandering omgeladen. Bij vermenging treedt *complexcoacervatie* op: de afgescheiden druppels bevatten de beide kolloïden. Nochtans hebben beide soorten micellen hun individueel bestaan gehandhaafd: brengt men de coacervatie-druppels in een electricch veld, dan vertoont zich *electriche desintegratie*, de gelatine-deeltjes gaan naar de kathode, de gom-deeltjes naar de anode. Men moet zich de toestand in de coacervaatdruppels aldus voorstellen: de positieve gelatine-moleculen trekken de negatieve gom-moleculen aan (en omgekeerd), de moleculen trachten dus zich te verenigen, maar de hydratatie van elk van hen verzet zich tegen een algehele vereniging, hoewel door de electriche attractieve krachten de hydratatie wel gedeeltelijk bemoeilijkt wordt. Er ontstaat zodoende een evenwicht tussen de electriche attractie en de hydratatie-eigening. Zijn de attractieve krachten bij een combinatie van twee hydrophiele solen niet sterk genoeg om tot complexcoacervatie te voeren, dan kan men de strijd ondersteunen door wat alcohol of aceton toe te voegen. Hierdoor wordt de electriche attractie verhoogd en de hydratatie verminderd; dan treedt complexcoacervatie alsnog op.

Natuurlijk kan men de complexcoacervatie verhinderen, resp. opheffen, door de lading van tenminste een der solen te verlagen of de dubbellaag in te drukken. Neutrale zouten heffen dus de complexcoacervatie op en aangezien het onverschillig is, welk van beide solen zijn electriche bescherming verliest (het ging om de ladingstegestelling) zijn zowel anionen als kationen actief. Neutrale zouten werken dus b.v. evengoed in de volgorde



als in de volgorde



Meerwaardige ionen zijn in staat coacervatie teweeg te roepen bij één enkel kolloid, indien dit een lading heeft, tegengesteld aan die van het ion. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ verwekt op zichzelf reeds coacervatie bij arabische gom. Het schijnt, dat elk Th-ion slechts met één zijner valenties naar de arabische gom gekeerd is, daar dus slechts één negatieve lading neutraliseert; de drie andere positieve ladingen zijn naar buiten gekeerd. De ladingstegenstelling, die zodoende aan het oppervlak der deeltjes ontstaat, roept daar klaarblijkelijk verschijnselen te voorschijn, die volkomen vergelijkbaar zijn met die der complexcoacervatie: men spreekt dan van *auto-complexcoacervatie*. Ook hier is elektrische desintegratie waargenomen en de werking der neutrale zouten komt geheel overeen met de zo juist voor complexcoacervatie besprokene.

§ 8 - BESCHERMENDE WERKING

Een eigenaardige eigenschap van sommige hydrophiele kolloïden blijft nog ter bespreking over; het is de bescherming tegen uitvlokking door electrolyten, die zij aan hydrophobe solen kunnen geven. Wanneer men aan een alkalisch goudsol een zekere hoeveelheid electrolyt toevoegt, vlokt dat sol uit, blijkens het feit, dat het aanvankelijk rode 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 uitvlokingsproces 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 hydrophiele kolloid, dat juist voldoende is om de kleuromslag tegen te houden in 10 cm³ goudsol, wanneer daaraan toegevoegd wordt 1 cm³ van een 10 % keukenzoutoplossing.

Zo is b.v. voor gelatine het goudgetal 0,005, voor caseïne 0,01, voor arabische gom 0,15, voor dextrine echter ca. 10. Men ziet hieruit de krachtige beschermende werking van gelatine enerzijds, 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. Het gouddeeltje wordt dan niet meer alleen door zijn elektrische lading, maar tevens door de hydratatie der gelatinedeeltjes beschermd, zodat het zich bij botsing met andere deeltjes daarmede niet verenigt. Het beschermende kolloid deelt dus zijn extra-stabiliteitsfactor aan het beschermde 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 hoge mate uitvlokkend. De concentraties, waarin verschillende eiwitten de uitvlokking van het goudsol bewerkstelligen, de z.g. U-getallen (Umschlagszahlen), zijn evenzeer karakteristiek als de getallen voor de beschermende werking. Daar het goudsol in zuur milieu zwak negatief geladen is en de gelatine positief, hebben wij hier met wederzijdse uitvlokking (zie blz. 171) te doen.

§ 9 - LITERATUUR

De hydrophiele kolloïden worden ook behandeld in de verschillende bij hoofdstuk VI genoemde algemene boeken over kolloïdchemie.

Voor de eiwitten zij verwezen naar:

F. HAUROWITZ, *Chemistry and biology of proteins* (uitgave Academic press, New York); E. J. COHN en J. T. EDSALL, *Proteins, amino acids and peptides as ions and dipolar ions* (uitgave Reinhold Publishing Co., New York).

Over coacervaten leze men:

H. G. BUNGENBERG DE JONG, *La coacervation, les coacervats et leur importance en biologie*, twee nummers uit *Actualités Scientifiques et Industrielles*, no 378 en 398 (uitgave Hermann et Cie, Paris). Of wel de door hem geschreven hoofdstukken in: H. R. KRUYT, *Colloid Science*, deel II (Elsevier, Amsterdam).

Voorts de hoofdstukken III—VII en X van het tweede deel van het „Leerboek der algemene plantkunde” (onder redactie van V. J. KONINGSBERGER (uitg.: Scheltema en Holkema, Amsterdam).

§ 10 - OPGAVEN

1. Geef een grafiek van het verband tussen de viscositeit van een 1% gelatine-sol bij $\text{pH} = 3$ en de concentratie (in m.aeq. per liter) van onderstaande zouten, die (elk afzonderlijk) aan het gelatine sol worden toegevoegd: BaCl_2 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , NaCl .
2. Waarin liggen overeenkomst en verschil tussen de uitvlokkings van een hydrophoob colloïd en de uitvlokkings van een eiwit?
3. Het isoelectrische punt der protaminen (een soort eiwitten) ligt bij $\text{pH} = 12$, d.w.z. abnormaal hoog. Wat volgt hieruit voor de chemische samenstelling der protaminen?
4. Men kan een eiwitoplossing door toevoegen van NaOH of HCl op diverse pH 's brengen. In welk pH -gebied (of gebieden) zal zo een oplossing een bufferende werking hebben?
5. Men heeft vier onderling isotonische oplossingen in water n.l. 1. van natriumacetaat, 2. van 0.1 N zoutzuur, 3. van glucose, 4. van een eiwit in een buffer van $\text{pH} = 4$.
Rangschik de oplossingen voor zover mogelijk volgens:
opklimmende osmotische druk;
„ vriespunt;
„ specifiek geleidingsvermogen;
„ pH ;
„ viscositeit.
6. Op welke wijze kan de electrophorese snelheid van een eiwit gemeten worden?
7. Hoe zou men een mengsel van twee eiwitten in zijn componenten kunnen scheiden?
8. Wat gebeurt er bij mengen van:
 - a. een negatief geladen gelatine sol en een negatief geladen goud sol;
 - b. een positief geladen gelatine sol en een negatief geladen goud sol;
 - c. een negatief geladen gelatine sol en een negatief geladen arabische gom sol;
 - d. een positief geladen gelatine sol en een negatief geladen arabische gom sol?
9. Wat gebeurt er als men oplossingen van pepsine en chymotrypsine (eiwitten met isoelectrisch punt resp. bij $\text{pH}=2$ en $\text{pH}=8$) mengt bij $\text{pH} = 5$? Hoe reageert dit mengsel op de toevoeging van HCl , NaCl , BaCl_2 , NaOH , Na_2SO_4 ?
10. In welke volgorde liggen de concentraties (in gramaequivalenten per liter) waarbij de volgende zouten juist de complexcoacervatie tussen arabische gom en gelatine opheffen?
 KCl , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, LaCl_3 , K_2SO_4 ?
Kan men de complexcoacervatie ook verhinderen door het toevoegen van zuur of loog?

11. Op welke wijze kan men een zilverjodide sol maken, dat niet uitvlokt bij toevoegen van KNO_3 tot een eindconcentratie van $\frac{1}{2}$ molair?
12. Heeft de volgorde van bijeenvoegen van een goudsol, een gelatine-oplossing en een tamelijk geconcentreerde keukenzoutoplossing invloed op het uiteindelijke resultaat van deze proef?

HOOFDSTUK X

ASSOCIATIE KOLLOIDEN

§ 1 - ZEPEN EN VERWANTE STOFFEN

Behalve de in de hoofdstukken VIII en IX behandelde macromoleculen bestaat er nog een geheel ander type van reversibele kolloïden n.l. de zogenaamde *associatie kolloïden*. De voornaamste vertegenwoordigers hiervan zijn de zepen en verwante stoffen. Krachtens hun organisch chemische structuur en ook blijkens hun gedrag in zeer verdunde oplossingen zijn dit stoffen met betrekkelijk laag moleculair gewicht. Natriumoleaat heeft b.v. een moleculairgewicht van 304, terwijl de moleculairgewichten van macromoleculen boven de 10.000 tot zelfs boven de 1.000.000 bedragen.

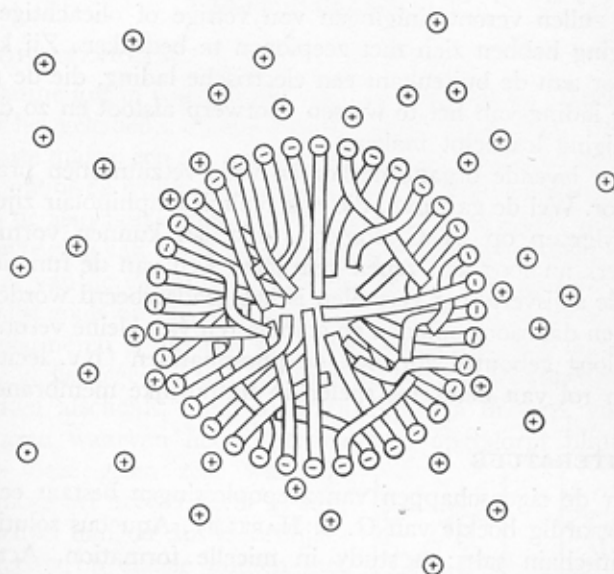
Toch vertonen de iets meer geconcentreerde oplossingen van zepen typisch kolloïde eigenschappen. Er is een goed merkbaar Tyndall licht en de diffusie is langzaam. Bovendien wijzen ook de osmotische druk en het elektrisch geleidingsvermogen op het vormen van associaten.

Op zichzelf wekt het ook verwondering dat stoffen met een zo uitgesproken paraffine gedeelte en slechts een niet heel sterke polaire groep goed in water oplossen.

Men heeft de verklaring van een en ander gevonden door aan te nemen dat in de iets geconcentreerder zeepoplossingen *micellen* optreden gevormd door het samen treden van b.v. 50 of 100 zeepionen. De paraffineketens zijn alle naar binnen gekeerd, het oppervlak van de micel wordt ingenomen door de polaire, hydrophiele, geïoniseerde COO^- -groepen. De zeepmicellen zijn dus sterk negatief geladen, de alkali-ionen blijven in het water en vormen het buitenbelegsel van de dubbellaag. Zie fig. 70.

Vorming van associatiekolloïden, van micellen dus, kunnen we steeds verwachten bij stoffen met een groot apolair stuk (10 of meer C-atomen) en een geïoniseerde groep. Hiertoe behoren behalve de alkalizouten van hogere vetzuren (de eigenlijke zepen)

ook de synthetische wasmiddelen waarbij inplaats van de carboxylgroep, de sulfonaatgroep of de sulfaatgroep voorkomt. Het is zelfs mogelijk inplaats van negatieve, positieve groepen aan de paraffineketen te hechten (b.v. de aminegroep) en zo „kationische zepen” te maken waar de micel positief geladen is of met hydrofiële niet geïoniseerde groepen (b.v. suikers, polyalcoholen) te komen tot ongeladen micellen.



Schematische tekening van een zeepmicel met omgeving.

Fig. 70

Deze moderne zepen hebben twee voordelen boven de klassieke vetzure zouten. In de eerste plaats zijn het zouten van sterke zuren, dus vertonen ze geen hydrolyse, ze zijn „alkali-vrij”. Voorts zijn bij de meeste anionische zepen de zuren en de Ca^{++} en Mg^{++} zouten oplosbaar. Men kan er dus mee wassen in hard water en zelfs in zuur milieu, omstandigheden waarbij de klassieke zepen een neerslag vormen en onwerkzaam worden.

Op grond van deze gemengd polair-apolaire structuur (amfi-polaire structuur) der moleculen kan men vele eigenschappen van zeepoplossingen begrijpen.

Het apolaire stuk geeft aan de moleculen de neiging zich naar het grensvlak met de lucht te begeven. Er is dus positieve adsorptie, de grensvlakspanning wordt volgens de beschouwing van blz. 119 verlaagd. Deze lage grensvlakspanning maakt het vergroten van het grensvlak gemakkelijker en verklaart het schuimen der zeepoplossingen. Tevens wordt het indringen in poriën vergemakkelijkt, zeepoplossingen zijn dus goede bevochtigers. Bij het wassen zullen verontreinigingen van vette of olieachtige aard de neiging hebben zich met zeepionen te bedekken. Zij krijgen daardoor aan de buitenkant een elektrische lading, die de gelijknamige lading van het te wassen voorwerp afstoot en zo de verontreiniging los helpt maken.

In het levende organisme komen vrije vetzuurionen praktisch niet voor. Wel de galzuren, die ook typisch amphipolair zijn (één carboxylgroep op 24 C-atomen), micellen kunnen vormen en zich sterk analoog aan zepe gedragen. Een van de functies, die zij in de spijsvertering vervullen is het geadsorbeerd worden aan vetten en daardoor opladen en stabiliseren van kleine vetbolletjes.

Analoog gebouwd zijn ook de fosphatiden (b.v. lecithine), die een rol van betekenis spelen in natuurlijke membranen.

§ 2 - LITERATUUR

Over de eigenschappen van zeepoplossingen bestaat een zeer lezenswaardig boekje van G. S. HARTLEY, *Aqueous solutions of paraffin-chain salts; a study in micelle formation*, *Actualités Scientifiques et Industrielles* no. 387 (Hermann, Paris). Zie ook: H. L. BOOY, Hoofdstuk XIV, *Association colloids* in H. R. KRUYT, *Colloid Science*, Deel II (Elsevier, Amsterdam).

§ 3 - OPGAVEN

1. Is er verband tussen de waswerking van zeep en de kolloïde eigenschappen van zeepoplossingen?
2. Waarom zouden zepe zo geschikt zijn als stabilisator voor emulsies van olie in water? In een emulsie is de olie in de vorm van zeer kleine druppeltjes in water gedispergeerd.
3. Verklaar dat zouten van vetzuren met minder dan 8 C-atomen niet geschikt zijn als zeep.

HOOFDSTUK XI

VASTE KOLLOIDEN

§ 1 - GELATINERING

Gelatine lost in warm water op; laat men het sol afkoelen, dan wordt het geleidelijk dikvloeibaarder en tenslotte wordt het geheel één vaste massa, een z.g. *gel*. Dergelijke vaste kolloïden kennen wij bij lyophobe en lyophile kolloïden, zowel bij de macromoleculaire als bij de associatiekolloïden. Solen van SiO_2 en Al_2O_3 gelatineren bij toevoeging van electrolyt; de daartoe vereiste hoeveelheid hangt weer af van de valentie van het aan het sol tegengesteld geladen ion, juist zoals op blz. 169 e.v. voor de uitvloeking is besproken. Dit gelatineren is dus een soort uitvloeken, met het onderscheid dat de gedispergeerde stof zich niet als een vlokkel van het dispersiemiddel afscheidt, maar klaarblijkelijk een netwerk vormt, in de mazen waarvan het dispersiemiddel opgeslorpt blijft. Aangezien deze gelen zeer waterrijk zijn, moet het netwerk zeer ijl zijn, de deeltjes hangen dus klaarblijkelijk slechts op enkele punten met elkaar samen; de samenhang, de „sterkte” van het gel is daarom gering, veel geringer dan bij een kristal. Wij weten niet precies, waarom bepaalde solen deze voorkeur voor losse samenhang boven die voor een compact vlokkel vertonen; wel is het begrijpelijk dat anisometrische deeltjes (blz. 176) hiervoor bijzonder geschikt zijn, zie fig. 71 a en b.

Het SiO_2 -gel is zeer uitvoerig bestudeerd. Daarbij is gebleken, dat de intermicellaire ruimten (de mazen van het net) een doorsnede van ca. $6 \text{ m}\mu$ hebben¹⁾. De discontinuïteiten in het gel

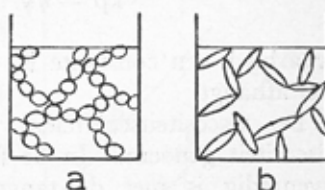


Fig. 71

¹⁾ Het kiezelzuurgel heeft dus een groot „inwendig oppervlak”, zie blz. 117.

zijn dus veel kleiner dan de golflengte van het zichtbare licht, het SiO_2 -gel is daarom volkomen transparant (geeft echter natuurlijk wel TYNDALL-verstrooiing, zie blz. 153).

§ 2 - VISCOSITEIT EN PLASTICITEIT

Ten einde de overgang sol-gel beter te begrijpen dienen wij ons nader rekenschap te geven van de viscositeit, die wij tot nog toe aanvaard hebben als dikvloeibaarheid, als iets dat gemeten wordt door middel van de tijd, die een bepaald volume vloeistof nodig heeft om onder een zekere (hydrostatische) druk door een nauwe buis te stromen.

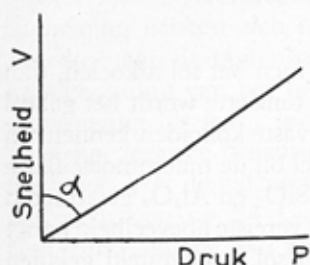


Fig. 72

Reeds NEWTON heeft opgemerkt, dat de snelheid, waarmede een vloeistof stroomt, recht evenredig is met de druk, waaronder de stroming plaats heeft.

In fig. 72 hebben wij de snelheid v als ordinaat, de druk p als abscis uitgezet. Volgens NEWTON is nu

$$kp = \eta v \quad \text{of} \quad v = \frac{k}{\eta} p,$$

waarbij k een constante is, die van de afmetingen van het toestel afhangt.

De viscositeitscoëfficiënt η wordt gewoonlijk kortweg de viscositeit genoemd. In de figuur ziet men, dat deze grootheid evenredig is met de tangens van hoek α . In fig. 73 ziet men voorbeelden van een vloeistof (I) met zeer kleine viscositeit (aether b.v.) een (II) met middelmatige (water b.v.), een (III) met grote viscositeit (glycerine b.v.) en eindelijk een (IV) met enorme viscositeit (zegelak, hars, asfalt b.v.).

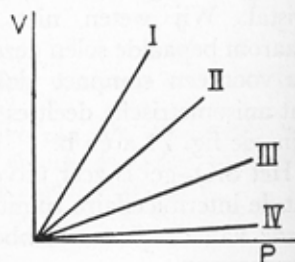


Fig. 73

Ook vele solen gedragen zich als „NEWTONSE vloeistoffen”, tenminste

als ze isometrische deeltjes bevatten; maar b.v. bij het V_2O_5 -sol, waar de deeltjes zich in de stroomrichting oriënteren (vgl. blz. 176), is het v-p diagram niet rechtlijnig maar als in fig. 74 aangegeven.

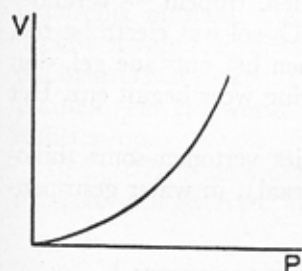


Fig. 74

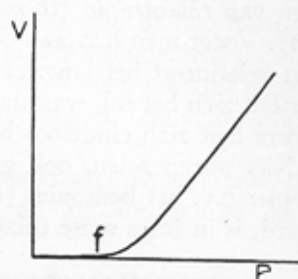


Fig. 75

Er zijn echter vloeiende systemen, die zich anders gedragen (zie fig. 75): bij kleine drukken stromen ze helemaal niet, daarvoor moet eerst een zekere druk f overschreden worden (zwichspanning, vloeigrens, „yield value”). Voorbeelden uit het dagelijks leven zijn allerlei pasta's, natte klei enz. Men noemt deze stoffen plastisch. Klaarblijkelijk is in deze systemen een innerlijke samenhang, die verbroken moet zijn, aler vloeiën begint.

Bij het gelatineren heeft men niet te doen met een toenemende viscositeit in de zin van fig. 73, waarbij het sol curve I zou voorstellen en de viscositeit in de richting II-III-IV toeneemt, maar bij de overgang sol-gel heeft een vervorming der figuren plaats als in fig. 76 aangegeven: het sol is oorspronkelijk een NEWTONSE vloeistof, die een zwichspanning krijgt, welke gedurende de gelatinering groter wordt.

In de vorige paragraaf besloten wij voor de gelstructuur tot een netvormige structuur met weinig punten van samenhang. Het optreden ener zwichspanning bij het gelatineren is dus daarmede in goede overeenstemming.

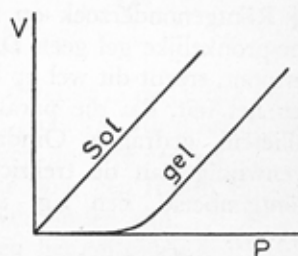


Fig. 76

§ 3 - THIXOTROPIE

Er zijn gellen, waarbij de zwichtspanning zo klein is, dat men door eenvoudig schudden van het gel deze overwint; wanneer daarna het herstel van de geltoestand langzaam verloopt, spreekt men van *thixotropie* (thixein = schudden, tropein = veranderen). Voegt men b.v. aan een 10 % Fe_2O_3 -sol wat electrolyt toe, dan gelatineert het langzaam; schudt men het ontstane gel, dan herstelt zich het sol, waarna de gelatineringsproces weer begint enz. Het proces laat zich eindeloos herhalen.

Niet alleen solen, ook grove suspensies vertonen soms thixotropie: b.v. het bentoniet (een kleimineraal), in water gesuspendeerd, is in hoge mate thixotroop.

§ 4 - GELEN VAN MACROMOLECULAIRE KOLLOÏDEN

De kolloidchemie noemt ook een stuk (ongevulcaniseerde¹⁾) rubber een gel; het lost in benzeen op en geeft dan een sol, waarvan wij op blz. 185 opmerkten, dat het een dispersie van kettingkolloïden is, opgebouwd uit isopreen-basismoleculen. De kettingmoleculen liggen als onderling verwarde klouwen in het gel bijeen; rekt men de rubber in één richting uit, dan trekt men de moleculen recht en daardoor min of meer parallel, hetgeen zich bij Röntgenonderzoek op merkwaardige wijze uit. Terwijl het oorspronkelijke gel geen DEBYE-SCHERRER figuur (zie blz. 164) vertoont, treedt dit wel op bij de gerekte rubber, juist tengevolge van het feit, dat die parallelle molecuulpakketjes zich als „kristallieten” gedragen. Omdat ze niet ordeloos liggen maar alle evenwijdig aan de trekrichting, ontstaat een ietwat gewijzigd Röntgenbeeld, een z.g. *vezeldiagram* (sikkels in plaats van cirkels).

Soortgelijke beschouwingen zijn te houden over cellulose. Wij zagen op blz. 184 hoe een derivaat ervan, het xanthogenaat b.v., in sol toestand gebracht kan worden; in het sol zullen de

¹⁾ Gevulcaniseerde rubber is ook een gel, maar met andere eigenschappen. Dat komt hierdoor: de ter vulcanisatie gebruikte zwavel legt aan de dubbele binding in de isopreenresten brugverbindingen, die de rubber-kettingmoleculen onderling tot een groot ruimtelijk netwerk verbinden. Dit beeld geeft goed rekenschap van de bekende mechanische eigenschappen, die rubber door vulcanisatie verkrijgt.

moleculen als ordeloze kluwens gedispergeerd zijn. In de kunstzijdeindustrie wordt dit sol door een nauwe opening in een vloeistof gespoten, die de regeneratie tot cellulose bewerkt. Bij dit spuiten worden de moleculen weer min of meer gestrekt en gericht, plaatselijk ontstaan dus weer kristallieten, die in het Röntgenbeeld een vezeldiagram veroorzaken, ja, die zelfs de draad optisch dubbelbrekend maken. Trouwens, bij de cellulose, zoals die door de planten geleverd wordt (katoen, hout), treden ook gerichte kristallieten op.

In fig. 77a is de wanorde in de oorspronkelijke gelbouw schematisch weergegeven, terwijl fig. b de toestand schetst onder

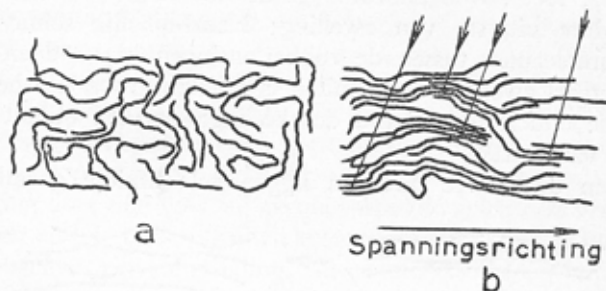


Fig. 77

invloed van een uitwendige, richtende dwang; in de laatste figuur wijzen de pijltjes naar de gebundelde pakketjes, de kristallieten. Men kan deze toestand ook omschrijven door te zeggen, dat dit gel uit kristallijne micellen bestaat, die door een franje van uitstekende kettingmoleculen onderling verbonden zijn.

Verschijselen van dubbelbreking en het optreden van vezeldiagrammen komen bij objecten uit de levende natuur veelvuldig voor (zetmeelkorrel, spieren enz.). Het zal dus duidelijk zijn, hoe belangrijk dit soort modelonderzoekingen voor biologische wetenschappen is.

§ 5 - ZWELLING — IMBIBITIE EN SYNERESE

Onder zwelling verstaat men het verschijnsel, dat een gel, in vloeistof gebracht, zoveel daarvan opneemt, dat het gelvolume aanmerkelijk toeneemt. Brengt men b.v. een stuk ongevulcani-

seerde rubber in benzeen, dan zwelt het meer en meer op, totdat het ten slotte geheel vervloeit (onbeperkt zwelbaar); brengt men een gelatinegel in water, dan neemt het vloeistof op, totdat het een zeker volume bereikt heeft, waarna de zwelling niet verder gaat (beperkt zwelbaar).

Men doet intussen goed bij de wisselwerking van een gel met een vloeistof onderscheid te maken tussen *imbibitie* en *zwellung*. Een scherp gedroogd kiezelzuurgel, waarbij de mazen van het netwerk door lucht gevuld zijn, zuigt ondergedompeld, gretig vloeistof op in de uiterst fijne capillaire ruimten; het volume verandert daarbij in het geheel niet. Dit is zuivere imbibitie (bibere = drinken). Het bovengenoemde geval van rubber in benzeen is het andere uiterste van *zwellung*; klaarblijkelijk schuiven de benzeenmoleculen tussen de rubberkettingen in en doen daardoor het gel zwellen; de affiniteit is zelfs zo groot, dat het benzeen alle onderling verband der kettingmoleculen opheft en er een sol van maakt.

Tussen deze twee uitersten liggen vele andere gevallen in.

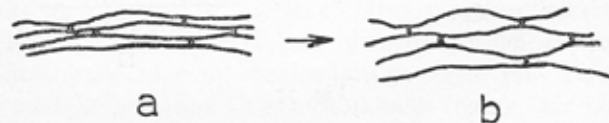


Fig. 78

In de eerste plaats is het mogelijk dat zoals in figuur 78a is voorgesteld in het droge gel de mazen van het netwerk dicht zijn gevallen en dat ze bij de *zwellung* opengaan (figuur 78b) doordat de moleculen van het zwelmiddel er binnendringen. Voor een enkele maas van het netwerk is dit in fig. 79a schematisch voorgesteld. Dit type *zwellung*, die slechts met betrekkelijk geringe volumeverandering gepaard gaat, doet zich vermoedelijk voor bij cellulose.

Aanzienlijk grotere *zwellung* doet zich voor bij het agargel. Laat men een agarsol van 4 % gelatineren en laat men het gevormde gel opdrogen, dan neemt het, in water gelegd, weer water op, maar niet meer dan het gel oorspronkelijk bevatte. In het gedroogde gel liggen de ketens blijkbaar abnormaal sterk opge-

kronkeld. Zodra zwelmiddel beschikbaar komt, trachten de ketens door opname hiervan de oorspronkelijke kronkelingstoestand te herstellen. De samenhang door de knooppunten van het netwerk verhindert verder gaande zwelling (zie fig. 79b).

Tenslotte zijn er gevallen, waarbij de zwelling niet stopt bij de oorspronkelijke toestand maar nog verder gaat. Hierbij worden de kronkels in de kettingmoleculen vrijwel recht

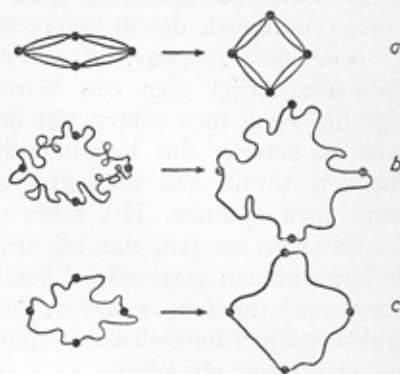
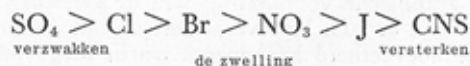


Fig. 79

getrokken en er ontstaat een spanning in het netwerk die tenslotte evenwicht maakt met de zwelneiging (zie figuur 79c). Dit type zwelling doet zich voor bij geconcentreerde gelen met veel knooppunten en bij sterke affiniteit tussen zwelmiddel en gelsubstantie. Voorbeelden zijn de zwelling van ge vulcaniseerde rubber in benzeen of de zwelling van een 10 % gelatinegel, verkregen door gelatineren van een 10 % gelatinesol, in water.

De zwelling van gelatine of van lijmplaten in water hangt sterk van de pH af; zowel zuur als alkali bevordert de zwelling. Daar deze beide de vorming van geioniseerde groepen bevorderen (zie blz. 192) hangt het grotere opzwellingsvermogen blijkbaar met de vergrote lading samen, die, zoals we ook reeds bij het electroviskeus effect zagen, ontkronkelend werkt op de klwens; isoelectrische gelatine zwelt dan ook minimaal. Ook neutrale zouten beïnvloeden de zwelling en wel in de volgorde van de lyotropereeks:



Behalve de algemeen verzwakkende invloed op elektrische effecten, die dus de zwelling tegengaat, zien we daarnaast een specifiek effect samenhangend met de ionenhydratatie. Hoe sterker de

ionen zelf het water binden (SO_4), hoe minder zij ter beschikking van het zwellende materiaal laten.

Een verschijnsel, dat in zekere zin het tegendeel van zwellen is, noemt men *synerese*. Wanneer men b.v. een agarsol laat gelatineren, krijgt men een betrekkelijk massief gelblok. Na enige tijd vindt men echter, dat het gel geheel door water omgeven is, hetwelk dus klaarblijkelijk niet langer door het gel gebonden wordt. Dit uitzweten van vooraf gebonden water noemt men *synerese*. Het moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan het feit, dat bij de gelatineren zich niet direct alle knooppunten gevormd hebben, die mogelijk zijn; geleidelijk vormen zich nieuwe, waardoor het gel samentrekt onder vermindering zijner intermicellaire ruimte, waarbij het in de kanalen ingesloten water vrij komt.

§ 6 - LITERATUUR

Verwezen zij naar de boeken vermeld bij hoofdstuk VI en hoofdstuk VIII.

Een boek dat interessante morphologische beschouwingen geeft, gebaseerd vooral op datgene, wat in deze laatste vier hoofdstukken werd behandeld, is:

A. FREY-WYSSLING, *Submicroscopic morphology of protoplasm and its derivatives* (uitgave Elsevier, Amsterdam).

§ 7 - OPGAVEN

1. Geef in één graphiek het verband aan tussen druk-verschil en snelheid waarmee een taaie vloeistof (b.v. glycerine of asphalt) en een verdund gel door een buis geperst kunnen worden. Hoe zou de graphiek voor een thixotroop ijzeroxyde sol er uit zien?
2. Waarom lost onge vulcaniseerde rubber op in benzeen, terwijl gevulcaniseerde rubber er alleen maar in zwelt?
3. Waarom wordt rubber wel steviger maar tevens minder elastisch naarmate de rubber met meer zwavel gevulcaniseerd is?
4. Geef een graphische voorstelling van de swelling van gelatine als functie van de pH. Hoe verandert de lijn indien bij elke pH een gelijke hoeveelheid keukenzout wordt toegevoegd?

HOOFDSTUK XII

AANVULLINGEN

In dit hoofdstuk zullen wij enige onderwerpen bespreken, die zich aansluiten bij het vroeger behandelde, maar daar niet besproken konden worden, omdat voor hun goed begrip de kennis nodig was van feiten, die eerst in latere hoofdstukken aan de orde kwamen.

§ 1 - MEMBRAANEVENWICHTEN VOLGENS DONNAN

Wanneer men de osmotische druk van een kolloïde oplossing wil bepalen, stuit men op de moeilijkheid, dat deze nooit geheel vrij is van peptiserende electrolyten (zie blz. 173). Men heeft gemeend aan deze moeilijkheid te ontkomen door als osmotisch membraan te kiezen perkamentpapier of collodion, een dialysemembraan dus (zie blz. 151), dat wel de electrolyten doch niet de kolloïden doorlaat, in de mening aldus alleen de osmotische druk der aanwezige kolloïden te meten.

Wij zullen in het volgende zien, dat deze opvatting geheel onjuist is en kiezen daartoe een goed onderzocht voorbeeld, nl. de meting van de osmotische druk van congorood.

Het congorood is het natriumzout van een aromatisch sulfozuur; het anion is echter niet in staat door perkamentpapier te diffunderen (vgl. blz. 219). Wij hebben hier dus het geval, dat het membraan permeabel is voor het kation, maar niet voor het anion.

Hoe het staat met de osmotische 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 eerste gezicht zou men menen, dat het keukenzout, hetwelk zich vrij door het perkament-membraan bewegen kan, zodanig

zal diffunderen, dat er binnen en buiten een gelijke concentratie van dit zout aanwezig zal zijn, wanneer het evenwicht is bereikt.

Dat deze mening onjuist is, blijkt uit de volgende overweging.

Laat ons allereerst de concentraties binnen in de osmometer aangeven door de letter *i*, die buiten door de letter *u*. Natuurlijk kunnen losse ionen het membraan niet passeren; een Na⁺-ion kan dat alleen in gezelschap van een Cl⁻-ion. Ware het immers anders, dan zouden sterke elektrische 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 de osmometer de vlakke-eenheid van het membraan treffen. Wanneer wij ons het besprokene in hoofdstuk II herinneren, dan is het duidelijk, dat die kans evenredig is met het product [Na⁺]_i [Cl⁻]_i. Evenzo is de kans, dat een Na⁺-ion en een Cl⁻-ion van de buitenkant af een cm² van het membraan naderen evenredig met [Na⁺]_u [Cl⁻]_u. Einde-lijk weten wij (zie Hfdst. I), dat er slechts dan evenwicht is, wanneer per tijdseenheid in beide richtingen dezelfde verplaatsing geschiedt; derhalve zal er evenwicht zijn, wanneer:

$$[\text{Na}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = [\text{Na}^+]_u [\text{Cl}^-]_u \quad (1)$$

Wij komen dus tot de conclusie, dat het product der concentraties van de Na⁺ en de Cl⁻-ionen binnen en buiten gelijk moet zijn. Nu zijn echter de Na⁺-ionen binnen niet slechts afkomstig van het keukenzout, maar ook van het congorood, wat natuurlijk aanleiding geeft tot een complicatie in het evenwicht tussen de keukenzout-concentratie binnen en buiten.

Laten wij een proef beschouwen die door het onderstaande schema zal worden verduidelijkt. Daarin stelt wat links van de streep staat de vloeistof binnen, rechts die buiten de osmometer voor. Wij onderstellen, dat de oplossingen zo 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 congorood (dat wij NaR noemen) *c*, voor het keukenzout binnen *c* en voor het keukenzout buiten *c* bedraagt. Dit zijn dus geheel willekeurig gekozen waarden, het gaat slechts om een *voorbeeld*.



Op grond van het zoeven gezegde is het duidelijk, dat er bij de begintoestand te veel natriumionen binnen in de osmometer zijn. Er zal dus keukenzout moeten uitreden en wij onderstellen, dat zulks geschiedt met een hoeveelheid overeenkomend met een concentratie x , zodat dus de eindtoestand gekenmerkt wordt door het schema, dat rechts van het pijltje hierboven is weergegeven.

Deze eindtoestand moet in overeenstemming zijn met de bovenstaande vergelijking (1). Derhalve

$$\begin{aligned}
 (2c - x)(c - x) &= (c + x)^2 \\
 2c^2 - 3cx + x^2 &= c^2 + 2cx + x^2 \\
 x &= \frac{1}{3}c
 \end{aligned}$$

Derhalve zal er evenwicht zijn, wanneer de keukenzoutconcentratie binnen bedraagt $\frac{4}{3}c$ en buiten $\frac{5}{3}c$.

Wij tellen bovendien hoeveel osmotisch actieve deeltjes er binnen en buiten zijn en vinden dan binnen $3\frac{2}{3}cN$, buiten $2\frac{2}{3}cN$ als N de constante van AVOGADRO (vgl. blz. 6 e.v.) is.

Wanneer wij deze gehele 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 de osmotische druk berekend hebben volgens blz. 16:

$$\pi = 2cRT$$

Maar nu wij weten, dat bij het eindevenwicht zich binnen $3\frac{2}{3}cN$ en buiten $2\frac{2}{3}cN$ deeltjes per volume-eenheid bevinden, komen wij tot de conclusie, dat de osmotische druk π bedraagt $1\frac{1}{3}cRT$.

Derhalve vinden wij door de theorie van DONNAN, dat de osmotische druk 40 % lager is, dan met een klakkeloos toepassen der wet van VAN 'T HOFF overeenkomt.

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.

No.	Oorspronkelijke concentraties			Eindtoestand	
	NaR	NaCl aan beide zijden van het mem- braan	verhouding	% NaCl ₁	verhouding NaCl ₀ :NaCl ₁
1	0,01	1	0,01	49,88	1,005
2	0,1	1	0,1	48,8	1,05
3	1	1	1	40	1,5
4	1	0,5	2	33	2
5	1	0,1	10	14,3	6
6	1	0,01	100	1,9	51

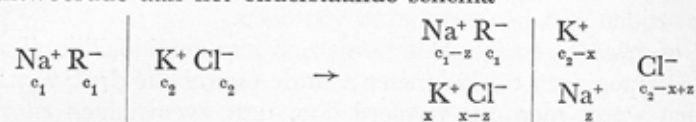
Uit deze tabel ziet men dus, hoe b.v. in het geval der onderste regel het keukenzout zich bijna volkomen in de buitenvloeistof bevindt. Men zou dus geneigd zijn te zeggen, dat het membraan impermeabel is voor keukenzout!

Berekenen wij voor dezelfde systemen als in de vorige tabel behandeld de verhouding tussen osmotische druk overeenkomstig de gewone regel van VAN 'T HOFF en deze theorie van DONNAN, dan vinden wij voor die verhouding de waarden, die in onderstaande tabel gegeven worden. Eenvoudigheidshalve is de verhouding der concentraties aangegeven; c_1 is de concentratie van het congorood, c_2 de beginconcentratie van het

No.	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{\pi_D}{\pi_H}$
1	0,01	0,50
2	0,1	0,51
3	1	0,60
4	2	0,67
5	10	0,86
6	100	0,98

keukenzout, π_D en π_H de osmotische druk, resp. volgens DONNAN en volgens VAN 'T HOFF berekend.

Men zou kunnen menen, dat deze complicaties alleen optreden, wanneer het diffusibele zout een ion *gemeen* heeft met de stof van het type congorood. Dit is echter geenszins het geval, want wanneer het systeem in zijn begin- en eindtoestand beantwoordde aan het onderstaande schema



dan kunnen wij gemakkelijk nagaan, hoe het eindevenwicht er uit zal zien. Immers wij kunnen vergelijking (1) op blz. 214 in deze vorm schrijven:

$$\frac{[\text{Na}^+]_i}{[\text{Na}^+]_u} = \frac{[\text{Cl}^-]_u}{[\text{Cl}^-]_i}$$

Daar nu voor het passeren van K^+ -ionen en Cl^- -ionen precies dezelfde redenering geldt als wij boven voor de Na^+ en de Cl^- ionen gaven, zal thans aan de volgende betrekkingen voldaan moeten worden:

$$\frac{[\text{Na}^+]_i}{[\text{Na}^+]_u} = \frac{[\text{Cl}^-]_u}{[\text{Cl}^-]_i} = \frac{[\text{K}^+]_i}{[\text{K}^+]_u}$$

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 passeren kunnen, zich de kwestie voordoet, die hier voor het speciale geval van de electrolyt congo-rood is afgeleid. Dus ook, wanneer wij te doen hebben met een electrolyt (vergelijkbaar met het NaR boven), waarvan één ion vastzit aan een kolloïd deeltje, moeten zich deze verschijnsels van ongelijkmatige verdeling der electrolyten aan weerszijden van het membraan voordoen.

Een tweede gevolgtrekking sluit zich hier onmiddellijk bij aan. Bij alle pogingen tot het meten van de osmotische druk van kolloïden wordt men dus gestoord door deze evenwichten en men kan de „moleculairgrootte”, niet zonder meer bepalen door middel van de eenvoudige vergelijking van VAN 'T HOFF.

Uit de tabel op blz. 216 blijkt de osmotische druk des te beter overeen te komen met de niet permeërende R-deeltjes alleen, naarmate de verhouding electrolyt/colloïd groter is.

Een derde gevolgtrekking uit de theorie is de volgende. Men zou kunnen menen, dat er een elektrische potentiaalsprong moest optreden tussen een omkeerbare electrode, die men in de osmometer en een die men in de buitenvloeistof plaatst. Immers die twee vloeistoffen hebben een verschillende concentratie van ionen en geven dus aanleiding tot een concentratiecel, zoals op blz. 88 besproken is. Nochtans blijkt er geen potentiaalverschil tussen de beide elektroden op te treden (zoals overigens ook niet te verwachten is bij een in evenwicht verkerend systeem). Er moet dus een potentiaalsprong heersen tussen de beide zijden van het membraan en deze *membraanpotentiaal* moet gelijk doch tegengesteld zijn aan die van de concentratiecel, welke men overeenkomstig formule (7) op blz. 88 berekent.

§ 2 - DIALYSE EN MEMBRAANWERKING

Wij hebben in het voorafgaande gezien, dat stoffen in ware oplossing een dialysemembraan (perkamentpapier, collodion, cellophaan, visblaas) passeren kunnen, dat kolloïden 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 passeren, afhankelijk van het

aantal atomen, dat zij per molecuul bevatten. Hij vond in het algemeen, dat, indien het aantal atomen minder was dan 45, zij snel het membraan passeren, boven de 45 langzamer, van 55 tot 70 zeer langzaam of in het geheel niet, boven de 70 beslist niet.

Deze complexe kleurstoffen, die blijkens tal van eigenschappen veelal werkelijk in ware oplossing zijn, krijgen bij groter wordend molecuul dus min of meer eigenschappen met kolloïden gemeen.

Men zou geneigd zijn de werking van het membraan enkel als een zeefwerking op te vatten: kleine moleculen kunnen door de openingen heen, maar grote niet.

Wij hebben op blz. 18 en 19 alreeds bezwaren tegen een zodanige opvatting naar voren gebracht. Andere resultaten van BILTZ pleiten er evenzeer tegen. Het bleek hem nl. dat de zoeven genoemde grenzen verhoogd worden, indien zich sulfogroepen in het molecuul bevinden, verlaagd daarentegen indien alizarinegroepen aanwezig zijn. De grootte van het molecuul zonder meer is dus niet de maatstaf voor zijn diffusibiliteit, maar klaarblijkelijk wordt het verschijnsel beheerst door fysisch-chemische eigenschappen, die wel min of meer parallel lopen met de molecuulgrootte, maar ook afhangen van constitutieve eigenschappen van het molecuul. Ook bij de adsorptie hebben wij gezien, dat de adsorbeerbaarheid stijgt met het groter worden van het molecuul, doch dat zij overigens beheerst wordt door de constitutie van het molecuul (zie blz. 123 en 124).

Een bijzonder soort van dialyse is de *ultrafiltratie*, waarbij men kolloïde systemen onder druk filtreert door een membraan van collodion, dat opgelost geweest is in azijnzuur of een ander organisch oplosmiddel. Men scheidt dispersiemiddel en disperse fase, doordat het eerste het membraan passeert, de tweede niet. Men kan door wijziging der concentratie van het collodion membranen met verschillende eigenschappen maken, zodat een bepaald kolloïd het ene membraan passeert, doch het andere niet.

In verband met het voorafgaande zal het intussen duidelijk zijn, dat men uit proeven met ultrafilters niet zonder meer een gevolgtrekking mag maken omtrent de grootte van een deeltje. Ook hier zal niet slechts de grootte der deeltjes, maar ook zullen hun constitutieve fysisch-chemische eigenschappen een rol spelen bij de vraag of het membraan al of niet gepasseerd wordt.

Indien het mechanisme geen zeefmechanisme is, maar een waarbij klaarblijkelijk constitutieve eigenschappen een rol spelen, wat is dan wel het mechanisme en welke constitutieve invloeden spelen hier een rol?

Alle membranen zijn als kolloide gelen te beschouwen. Wij hebben in Hfdst. XI gezien, hoe wij ons de constitutie van een gel moeten voorstellen. In de kanalen van het gel bevindt zich b.v. water; wanneer de betrokken stof in water oplost, zal zij in het algemeen het membraan kunnen passeren door die kapillairen. De *oplosbaarheid* in water speelt dus een rol, en het in het gel beschikbare water bepaalt dan de permeabiliteit. Nu zijn de biologische membranen veelal een bijzonder soort gelen, het zijn vaak gegelatineerde complexcoacervaten (vgl. blz. 197). Wij hebben gezien, dat daarin een evenwicht heerst tussen elektrische krachten en hydratatie in die zin, dat de eerste trachten het complex dichter te maken, de tweede juist het meer open te maken of zelfs geheel op te lossen. Het complex is dus een mozaiek van micellen met water er tussen. Door die waterplekken kunnen in water oplosbare stoffen permeëren. Stoffen, die de elektrische tegenstelling *verzwakken*, wijzigen het complex dus zo, dat ze de waterplekken doen groter worden; dehydraterende stoffen zullen de permeabiliteit voor in water oplosbare stoffen juist doen dalen.

Er is echter nog een complicatie. Wordt de stof in sterke mate *geadsorbeerd* aan de kapillairwanden van het gel, dan kan zij daardoor de kapillairen niet passeren en krijgt het membraan diensgevolge de eigenschap van selectieve permeabiliteit.

Dit geadsorbeerd worden kan een zuiver elektrisch karakter hebben. Filtreerpapier (cellulose) b.v. is negatief geladen ten opzichte van water; als men een Fe_2O_3 -sol, waarvan wij weten (vgl. blz. 171), dat het positief geladen is, door dik papier filtreert, dan blijft het Fe_2O_3 op 't papier achter; waarlijk niet, omdat de poriën in het papier kleiner zijn dan de Fe_2O_3 -deeltjes, ze zijn tientallen malen groter, maar de deeltjes worden door elektrische krachten vastgehouden. Laadt men ze om (hetgeen met NaOH mogelijk is) dan passeren ze hetzelfde papier gemakkelijk.

De laatste jaren is men er zelfs in geslaagd membranen te maken die zoveel elektrische ladingen dragen, dat ze zelfs kleine

ionen van één ladingsteken niet laten passeren. Men spreekt van kationselectieve en anionselectieve membranen al naar ze alleen kationen of alleen anionen laten passeren.

Bij het mechanisme van de semipermeabele wand in de zin, zoals wij dat in hoofdstuk I besproken hebben, zowel als in de zin van dialysemembraan, spelen dus *oplosbaarheid* in de intermicellair vloeistof en *adsorptie* aan de gelwand beide naast een echte zeefwerking een belangrijke rol.

§ 3 - MODERNE THEORIEËN OVER ELECTROLYTEN

Op blz. 76 hebben wij vastgesteld, dat de theorie der electrolytoplossingen, zoals die uit het werk van ARRHENIUS, VAN 'T HOFF en WILHELM OSTWALD te voorschijn is gekomen, niet in alle opzichten voldoet. Dat komt karakteristiek voor den dag in het feit, dat de verdunningswet van OSTWALD (vgl. blz. 75) niet uitkomt voor sterke electrolyten, zelfs niet in zeer verdunde oplossingen.

Om tot enig inzicht te komen, wat er hapert aan de klassieke theorie, zoals wij die in Hfdst. III hebben weergegeven, is het goed ons eerst rekenschap er van te geven, wat de theorie inhield en langs welke gedachtelijn zij is opgesteld. In het onderstaande resumé beperken wij ons voorlopig tot het eenvoudigste geval, nl. een electrolyt van het type KCl , algemeen voorgesteld als KA , die zich dus in ten hoogste twee ionen splitst; wij zullen straks zien, hoe het staat met zouten als $MgCl_2$ (drie ionen), $Al(NO_3)_3$ (vier ionen), enz.

We resumeren dan als volgt:

1. De osmotische druk van een in water opgeloste stof (mits niet-electrolyt) is recht evenredig met haar moleculaire concentratie, overeenkomstig de formule $\pi = RTc$ (vgl. blz. 16); desgelijks is haar vriespuntsverlaging $\Delta' = \Delta \times c$ (vgl. blz. 24).
2. Is de opgeloste stof een electrolyt, dan moet c in deze vergelijkingen worden vervangen door $i.c$.
3. Dat komt, doordat de moleculen dier stof gedeeltelijk in ionen gesplitst zijn en deze ionen zich geheel als afzonderlijke moleculen gedragen.
4. Noem de dissociatiegraad α , dan valt elk grammolecuul

uiteen in 2α N ionen en $(1 - \alpha)$ N ongesplitste moleculen. Derhalve is $i = 1 + \alpha$; vgl. blz. 75.

5. Het geleidingsvermogen is evenredig met de ionenconcentratie, derhalve is $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ (vgl. blz. 75).

6. Past men op het evenwicht $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$ de wet der massawerking toe, dan komt de verdunningswet van OSTWALD voor den dag.

7. (Doch hierover eerst straks): Als men door middel van 4. of 5. de ionenconcentratie heeft vastgesteld, dan leert deze concentratie, gesubstitueerd in de formule van NERNST (blz. 87), ons de electrodepotential kennen.

Het is duidelijk, dat de afwijking, die een electrolyt toont vergeleken met een niet-electrolyt, telkens evenredig gesteld wordt aan het ionenaantal, en dat die vrije ionen geheel gelijkgesteld worden met vrije moleculen. Dit zou verantwoord zijn, indien men werkelijk, α bepalend hetzij uit metingen van het elektrische geleidingsvermogen, hetzij uit metingen van de osmotische druk, vriespuntsverlaging of kookpuntsverhoging, gelijke waarden voor α vond. Voor zwakke electrolyten is dat ook wel het geval, maar voor sterke slechts in ruwe benadering; de afwijkingen overtreffen daar de proeffouten verre. Dat leidt direct tot de veronderstelling, dat weliswaar de dissociatie in ionen een gewichtige rol speelt en dat de klassieke theorie de verschillende verschijnsels terecht in direct verband brengt met de ionenconcentratie, maar dat de theorie toch te simplistisch is.

Vele onderzoekers hebben nu in de laatste halve eeuw getracht een vollediger theorie op te stellen (SNETHLAGE, GHOSH, G. N. LEWIS, BJERRUM, BRÖNSTEDT, en vooral DEBYE en HÜCKEL). Hoewel de nieuwe theorie bij hoge concentratie nog steeds niet voldoende is uitgewerkt, en ze ook bij lage concentratie veel ingewikkelder is dan de oude, willen wij trachten te schetsen in welke richting de oplossing gevonden is.

De grondgedachte nu is, dat de ionen maar niet vrije deeltjes zonder meer zijn, maar elektrisch geladen deeltjes, die elkaar aantrekken, in zoverre ze tegengesteld geladen, afstoten, in

zoverre ze gelijkzinnig geladen zijn, hetgeen een beperking hunner activiteit als vrije deeltjes meebrengt. Deze werkingen geschieden overeenkomstig de wet van COULOMB en hangen dus af van de grootte der ionenladingen en van hun onderlinge afstand. Noemen wij de lading van een eenwaardig positief ion e , dan is die van een eenwaardig negatief ion $-e$, die van een tweewaardig positief ion $2e$, enz. De werking van twee eenwaardige ionen op elkander (de potentiële energie) wordt gegeven door $\frac{e_1 e_2}{Dr}$ als e_1 en e_2 de lading der ionen, r hun afstand en D de dielectriciteitsconstante van het medium is. Wat is echter de afstand van twee ionen in een oplossing? Bij zwakke electrolyten in verdunde oplossing interesseert ons dat eigenlijk niet; er zijn maar weinig ionen aanwezig, hun onderlinge afstand is dus zeer groot, de electrostatische werking, die omgekeerd evenredig is met de afstand is dus zó klein, dat we haar verwaarlozen kunnen en de klassieke theorie behoeft dus geen wijziging voor deze electrostatische effecten. Anders is het bij de sterke electrolyten: daar neemt de klassieke theorie alreeds dissociatie van vaak boven de 90 % aan, daar worden dus de ionenafstanden gering en hebben wij met deze electrostatische effecten rekening te houden. Ja, men neigt meer en meer tot de onderstelling, dat bij de zeer sterke electrolyten de dissociatie bijna volkomen is en dat men in de klassieke theorie alleen daarom nog ongedissocieerde moleculen bij sterke electrolyten tot enig bedrag aannam, omdat men geen rekening hield met de bedoelde electrostatische werkingen en hun gevolgen.

Om nu een idee van de onderlinge afstand der ionen te krijgen is men geneigd aldus te redeneren: als er b.v. c ionen van KCl in 1 cm^3 oplossing zijn en men denkt zich deze ionen gelijkmatig verdeeld in een kubusvormig netwerk met om en om een K^+

en een Cl^- -ion, dan is de afstand van twee ionen $\sqrt[3]{\frac{1}{c}}$. Zo

gelijkmatig kan de verdeling echter niet zijn, juist omdat de ionen positief en negatief geladen zijn. Vat men b.v. één positief ion in het oog, dan zal zich in zijn onmiddellijke nabijheid vrij zeker geen ander positief ion ophouden, maar zeker zal men er wel

negatief geladen ionen aantreffen. Rondom zulk een positief ion zal zich dus een „atmosfeer” bevinden, waarin de dichtheid van negatieve ionen toeneemt en die der positieve afneemt, naarmate men het centrale ion meer nadert. Die atmosfeer heeft dus een soortgelijk karakter als die, welke we op blz. 145 ontmoetten (zij is echter hier bolvormig rondom het ion, terwijl ze daar langs een vlakke wand gedacht werd).

Nu hebben DEBYE en HÜCKEL berekend, wat onder zulke omstandigheden de „gemiddelde afstand” van twee ionen is; daarbij bleek dat deze niet omgekeerd evenredig met $\sqrt[3]{c}$, maar met \sqrt{c} was ¹⁾. In alle volgende beschouwingen komt daardoor telkens deze factor \sqrt{c} voor.

Beschouwt men nu de osmotische druk of de vriespuntsverlaging (de verwantschap tussen deze bleek in Hfdst. I) dan kan men dus niet meer het extra effect der electrolyten evenredig aan het deeltjestal stellen, d.w.z. i als $1 + \alpha$ beschouwen. Tengevolge van de ionisatie neemt men een „activiteit” der opgeloste stof waar, die, vergeleken met een niet-geïoniseerde stof, vergroot is, maar toch steeds kleiner is dan met volledige splitsing in ionen zou overeenkomen.

Kan de electrolyt in n ionen uiteenvallen, dan zou de osmotische druk in plaats van

$$\pi = RTc$$

stijgen tot

$$\pi = RT nc$$

practisch blijkt hij echter

$$\pi = RT n f_0 c$$

waarin f_0 de naam van *osmotische activiteitscoëfficiënt* draagt. Evenzo zou een grammol electrolyt een vriespuntsverlaging $n \Delta$ kunnen geven, practisch geeft hij b.v. Δ' en dan is $f_0 = \frac{\Delta'}{n \Delta}$

DEBYE heeft nu de waarde van f_0 berekend, volgens een methode, die te ingewikkeld is om hier weer te geven. Hij vond, dat

¹⁾ Strikt genomen is de met $1/\sqrt{c}$ evenredige grootheid, zoals DEBYE en HÜCKEL die berekenen, niet de gemiddelde afstand, maar een andere grootheid, die nochtans vergelijkbaar is met de r in de vergelijking van COULOMB.

$$1 - f_0 = w \frac{e^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{DkT}} \cdot \sqrt{nc} \quad (2)$$

Hierin is e de ladingseenheid van een ion (zie blz. 9),

N het getal van Avogadro (zie blz. 9),

D de dielectriciteitsconstante der oplossing,

k de gasconstante per molecuul (zie blz. 2),

n het totaal aantal ionen waarin een molecuul electrolyt uiteenvalt,

terwijl w een z.g. valentiefactor is. Men verkrijgt die door te sommeren voor elke ionensoort het product van hun aantal per molecuul electrolyt (n_i) en het kwadraat der valentie (z_i), deze som te delen door het totaal aantal ionen, en daarna het geheel te verheffen tot de macht $3/2$; wiskundig gesymboliseerd dus

$$w = \left(\frac{\sum n_i z_i^2}{n} \right)^{3/2} \quad (3)$$

w is dus b.v. voor BaCl_2

$$w_{\text{BaCl}_2} = \left(\frac{1 \times 2^2 + 2 \times 1^2}{1 + 2} \right)^{3/2} = 2^{3/2} = 2.83$$

Deze uiterst algemene vergelijking (2) voor de osmotische activiteitscoëfficiënt geeft bij niet te grote concentraties uitkomsten, die uitstekend overeenkomen met profondervindelijke resultaten.

In de oude theorie speelt alleen het *aantal* ionen een rol, doch niet hun eigenschappen; maar de practijk heeft geleerd, dat de electrolyten volstrekt niet passen op dat Procrustesbed. In verg. (2) komt de factor w voor, die volgens (3) blijkt van het aantal en *de valentie* der ionen af te hangen. In de oude theorie waren b.v. KCl en MgSO_4 van dezelfde klasse (beide $n = 2$), maar in de nieuwe theorie is (men substituere slechts in verg. 3):

$$w_{\text{KCl}} = 1$$

$$w_{\text{MgSO}_4} = 8$$

waardoor het zeer verschillende verloop voor de vriespuntsverlaging door die beide zouten, zoals dat inderdaad experimenteel gevonden was, een geheel bevredigende verklaring krijgt.

Voor het electriche geleidingsvermogen kan men nu evenzo

redeneren. Ook daar neemt de klassieke theorie eenvoudig evenredigheid met het aantal ionen aan, alsof dat stroomoverdragers zijn zonder wisselwerking en stelt dus $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ direct gelijk aan α . De nieuwe theorie neemt weer volledige dissociatie aan en zegt voorlopig alleen maar, dat die breuk een maatstaf is voor de activiteit der electrolyt bij de geleiding:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = f_{\lambda}$$

waarin f_{λ} dus de *geleidingsvermogenscoefficient* is.

Ook voor f_{λ} berekende DEBYE de samenhang met andere grootheden, uitgaande van het geschetste beeld der ionen-atmosferen, en hij komt dan tot de uitdrukking (4):

$$1 - f_{\lambda} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DkT} \left[\frac{e^2}{6DkT} w_1 + bw_2 \right] \sqrt{nc}} \quad (4)$$

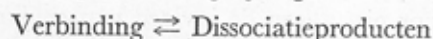
waarin alle letters dezelfde betekenis hebben als in (2), w_1 en w_2 zijn weer valentiefactoren, die ook afhankelijk zijn van de bewegelijkheden der ionen (vgl. blz. 66—73), terwijl b een maat is voor het gemiddelde ionenvolume.

Ook in deze vergelijking treedt dus weer \sqrt{c} op (vgl. blz. 224) en wel in volkomen overeenstemming met oude ervaringen van KOHLRAUSCH, die geleerd hebben, dat het equivalent geleidingsvermogen inderdaad in verdunde oplossingen evenredig met \sqrt{c} afneemt, een feit, dat in de klassieke theorie nimmer een verklaring gevonden had.

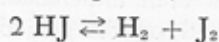
$\frac{\Delta'}{n\Delta}$ ($=f_0$) en $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$ ($=f_{\lambda}$) zijn dus bij sterke electrolyten ongelijk en geen van beide hangt eenvoudig met de splitsingsgraad in ionen, α , samen. Het invoeren dezer grootheden in een vergelijking, die de wet der massawerking toepast op het electrolytisch dissociatie-evenwicht, kan dus niet tot een goed resultaat leiden. In de verdunningswet van OSTWALD (vgl. blz. 75 voetnoot)

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

heeft men steeds voor α òf f_2 òf een direct uit f_0 afgeleide grootheid gesubstitueerd; het gemis aan overeenstemming met de ervaring is dus te begrijpen. Trouwens het toepassen van de wet der massawerking op het elektrisch dissociatie-evenwicht is op zich zelf al niet onbedenklijk. Wij hebben die wet op de blz. 49 t.e.m. 51 afgeleid op grond van een beschouwing der botsingskans in een homogeen systeem. Daarbij wordt uitgegaan van de onderstelling, dat de botsingskans van alle aan de reactie deelnemende moleculen een zuiver kansspel is, dat dus alleen maar door de dichtheid der moleculen in de reactieruimte beïnvloed wordt. De vraag rijst echter: geldt die overweging nog, als een deel der reagerende bestanddelen uit positief geladen deeltjes bestaat, die elkander afstoten, maar de eveneens aanwezige negatief geladen deeltjes krachtig aantrekken? Dat is geen eerlijk kansspel meer! Als de algemene vergelijking

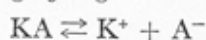


op een gasevenwicht betrekking heeft, b.v. op



dan is de toepassing der massawerkingswet volkomen geoorloofd; op een plekje der ruimte hebben een HJ-molecuul, een H₂-molecuul en een J₂-molecuul dezelfde kans; het feit, dat vlak naast dat plekje een H₂-molecuul of een J₂-molecuul ligt, schaadt de kans niet voor b.v. een ander H₂-molecuul om vlak naast het plekje aanwezig te zijn.

Maar als dezelfde vergelijking betrekking heeft op



dan geldt het laatstgezegde helemaal niet meer: vlak naast een K⁺-ion is de kans op de aanwezigheid van een ander K⁺-ion minuscule, maar die op de aanwezigheid van een A⁻-ion extra groot ¹⁾. Men begrijpt dus, dat vooral bij sterke electrolyten, waar bijna de gehele reagerende massa uit zulke geladen „ionen” bestaat, de toepassing van de wet der massawerking tot foutieve resultaten moest leiden. Trouwens, vanaf het ogenblik, dat wij

¹⁾ Men gevoelt weer, hoe dit betoog ons in de richting der ionen-atmosferen drijft.

weten: de dissociatiegraad is toch geen voldoende maatstaf voor de „osmotische” eigenschappen, noch voor het geleidingsvermogen, vanaf dat ogenblik zoeken wij niet naar het verband van α en c (of het reciprook ervan, V) maar naar dat van f_0 en c resp. f_λ en c . De vergelijkingen (2) en (4) geven ons dus meer dan de verdunningswet zou kunnen geven.

Op twee toepassingen dezer nieuwe opvattingen zij nog gewezen. In de theorie van het oplosbaarheidsproduct (vgl. blz. 106 e.v.) werden de ionenconcentraties eenvoudig als bepalende factoren ingevoerd en daarbij werd weer steeds aan αc gedacht. In de nieuwe opvatting dient men echter weer met de activiteit der electrolyt met fc dus en niet met de ionenconcentratie αc te rekenen. f hangt evenals f_0 en f_λ af van \sqrt{c} en van valentiefactoren, zoals in verg. (2) en (4) voorkomen; de nieuwe theorie overziet daardoor niet alleen de invloed van gelijknamige ionen, maar zelfs die van geheel vreemde ionen, die ook hun invloed op \sqrt{c} en op de valentiefactoren uitoefenen. Zij heeft alreeds zeer belangrijk resultaat gehad op dit gebied, maar de bespreking daarvan zou ons te ver voeren.

Voorts hebben wij op blz. 87 de ionenconcentraties ingevoerd om het verband van de potentiaal ener electrode en de concentratie der haar omringende electrolytoplossing uit te drukken. Maar ook hier is de activiteit der ionen niet te identificeren met hun concentratie en zijn derhalve beschouwingen als hierboven gegeven met vrucht toegepast.

§ 4 - 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).

F. W. KLAARENBEEK, Over Donnan evenwichten bij solen van arabische gom, Dissertatie Utrecht 1946.

De moderne electrolyttheoriën vindt men in de nieuwe leerboeken der fysische chemie, b.v. in het in het voorwoord vermelde boek van A. J. RUTGERS; ook b.v. in H. S. TAYLOR, Elemen-

tary physical Chemistry en JOHN EGGERT, Lehrbuch der physikalischen Chemie en uitgebreider in de op blz. 108 geciteerde boeken van DINGEMANS en MAC INNES. De eerste verhandelingen van DEBYE en HÜCKEL zijn te vinden in Physikalische Zeitschrift **24**, 185 en 305 (1923) en in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 199 (1924). Zeer lezenswaardig ter inleiding is DEBYE's voordracht op het 19e Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres te Maastricht in 1923 (zie de handelingen van dat Congres blz. 40) en Chem. Weekblad **20**, 562 (1923).

§ 5 - OPGAVEN

1. Wat verstaat men onder het *specifiek* elektrisch geleidingsvermogen en onder het *aequivalent* elektrisch geleidingsvermogen van een electrolytoplossing? Nemen zij bij verdunnen af of toe, en waarom?
2. Indien men door osmotische drukmeting het moleculair gewicht van een eiwit wil bepalen moet men dan een membraan gebruiken, die alleen het oplosmiddel (water) doorlaat, of moeten ook kleine ionen worden doorgelaten? Bij welke pH werkt men bij voorkeur? Moet men veel of weinig zout toevoegen?
3. Een kation selectieve membraan scheidt twee NaCl-oplossingen van elkaar die resp. 0.1 en 0.01 Normaal zijn. Zullen de watermoleculen zich van de ene naar de andere oplossing verplaatsen, zo ja, in welke richting? Zullen de Na⁺-ionen en de Cl⁻-ionen zich verplaatsen, zo ja, in welke richting? Zal er een elektrische stroom kunnen lopen indien men een spanningsverschil tussen de twee oplossingen aanbrengt?

UITKOMSTEN DER OPGAVEN

HOOFDSTUK I

1. 0.2 atmosfeer.
2. langzamer; 1 : 1,4.
4. 0,315 mg.
5. 1,27 atm.; 0,093°.
6. $8,38 \times 10^7$ erg/graad.
7. 0,292 gram/l.
8. 4,8 atm.
9. 19,946 mm.
10. 0,155 l.
11. S₈.

HOOFDSTUK II

1. eerste orde.
2. bimoleculair; $3,3 \times 10^{-4}$ mm⁻¹ min⁻¹.
3. na 75,5 uur; na oneindig lange tijd.
5. bij hoge uitzondering (b.v. bij enzymreacties bij de denatureringstemperatuur); neen.
6. Q₁₀ = 4; k₁₄₇ = 4.k₁₂₇.
7. kleiner.
8. $1,01 \times 10^3$ (atm.)²; 40 %.
9. a. neen; b. bij 38 atm.
10. a. 33¹/₃ % CO₂, 33¹/₃ % H₂, 16²/₃ % CO en 16²/₃ % H₂O;
b. 9×10^{-22} atm.
11. 0,0057 atm.; neemt af; bij 0,028 atm.
12. 10⁶ schakels.
13. k = 2,25.
14. beide werken versnellend.
15. $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ endotherm.
 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$ endotherm.
 $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ exotherm.
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ exotherm.

16. Reactiewarmte is nul; verzepingssnelheid neemt met toenemende temperatuur toe.
17. a. 20 %.
- b. bij 111°.
- c. endotherm.
- d. kleiner dan 2,04 atm.
18. lager dan 800°.
19. In de eerste fase neemt de straling der ontledingsproducten toe totdat hun vorming en ontleding even snel verlopen.

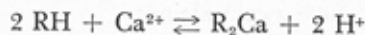
HOOFDSTUK III

1. 96494 Coulomb.
2. 135 gram PbO_2 en 1,125 grammol H_2SO_4 .
3. a. aan beide anoden evenveel.
- b. op beide kathoden evenveel.
- c. beide oplossingen worden warmer, de verdunde het meest.
4. a. anode 58,32 mg lichter, kathode evenveel zwaarder.
- b. toegenomen.
- c. $t_{\text{Ag}} = 4/9$.
5. a. 3,24 gram toegenomen.
- b. 336 cm^3 waterstof aan de platina kathode en 168 cm^3 zuurstof aan de platina anode.
- c. 0,8.
7. $1,36 \times 10^{-5}$ mol/l.
8. $1,35 \times 10^{-8}$ mol³/l³.
9. 0,1 N HCl, 0,09 N HCl + 0,1 N azijnzuur; 0,1 N azijnzuur.
10. pH = 3; K = 10^{-5} mol/l.
11. K = $1,6 \times 10^{-5}$; zwak; kleiner.
12. pH = 1,4; 12,85; 10,48.
 $[\text{H}^+] = 5 \times 10^{-4}; 7 \times 10^{-5}; 2,5 \times 10^{-11}$.
 $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-11}; 1,4 \times 10^{-10}; 4 \times 10^{-4}$.
13. pH = 2,7; 1.
14. pH = 0; 1,5; 13,3; 2,5.
15. pH = 10; 4; 7.
16. pH = 2 door 0,1 N HCl 10 × te verdunnen met water.
 pH = 5 door twee volumina 0,1 N NaOH met drie volumina 0,1 N azijnzuur te mengen.
 pH = 8 door 15 volumina 0,1 N HCl met 16 volumina 0,1 N ammonia te mengen.
 pH = 12 door 0,1 N NaOH 10 × te verdunnen met water.

17. In hoofdzaak zoutzuur; $\text{pH} = 3.0$.
18. $\text{pH} = 6,67$.
19. $0,464$ Volt; die in het HCl; $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.
20. Er gaat een stroom lopen van de platina naar de ijzeren elektrode; daarbij wordt Fe^{+++} tot Fe^{++} gereduceerd en gaat ijzer tot Fe^{++} in oplossing; Met alleen een ijzerdraad wordt praktisch alle Fe^{+++} omgezet tot Fe^{++} volgens $2\text{Fe}^{+++} + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}^{++}$; Met alleen de Pt-draad gebeurt er niets.
23. $7 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$.
24. $\text{AgCl} + \text{J}^- \rightarrow \text{AgJ} + \text{Cl}^-$ totdat $C_{\text{Cl}^-} = 10^6 C_{\text{J}^-}$ of totdat alle AgCl is opgelost; $\text{AgJ} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{J}^-$ totdat $C_{\text{J}^-} = 10^{-7} \text{ N}$.
25. De pH van NaOH neemt af, die van HCl blijft constant.
26. De oplossing van azijnzuur; De oplossing van zoutzuur; De oplossing van zoutzuur.

HOOFDSTUK IV

1. Ja.
2. 1111 l/mol .
3. 24 A^2 ; door uit de adsorpties bij twee verschillende drukken de beide constanten van de adsorptie-isotherm van Langmuir uit te rekenen.
5. In het eerste.
6. $98-99 \%$.
7. Door het aantal uitwisselbare kationen in de uitwisselaars en door de hardheid van het water. Door er een keukenzoutoplossing overheen te leiden.
8. Schrijf voor een ladingsplek van de ionenuitwisselaar R dan geldt:



waarop de wet van de massawerking kan worden toegepast

$$\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{X}_{\text{Ca}}]}{[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{X}_{\text{H}}]^2} = K$$

HOOFDSTUK V

1. Naar de kathode; zwakker; beweging naar de anode.
2. Snelheid nul.
3. De laatstgenoemde.
4. Ba^{++} , $\text{SO}_4^{=}$; Pb^{++} , $\text{CrO}_4^{=}$; Zn^{++} , $\text{S}^{=}$; Ag^+ , H^+ , OH^- ; H^+ , OH^- .

HOOFDSTUK VI

1. $4,9 \times 10^{-3}$ atm.; 6,4 cm.
2. $6,4 \times 10^{-8}$ cm/sec = 0,055 mm/dag; 62° sec.
3. lyophoob zijn: AgCl, SiO₂, Pt, NaCl, trioleïne, anderen zijn lyophil.

HOOFDSTUK VII

1. positief; 40 millimol/l.
3. ca. 12 m.
4. neen; ja.
5. In het tweede geval doet HCl de deeltjes uitvlokken.

HOOFDSTUK VIII

1. Door oplossen in benzeen en bepalen van de osmotische druk. Met de ultracentrifuge. Door viscositeitsmeting.
2. Het is een lyophil kettingkolloid; 200.000; bolkolloid.
3. Kettingkolloid.

HOOFDSTUK IX

3. Ze bevatten veel basische groepen.
4. Waar de pH in de buurt is van de negatieve logaritmische van de dissociatie constanten der zure en basische groepen.
5. Osm. druk en vriespunt allen gelijk; 3, 4, 1, 2; 2, 4, 3, 1; 1 = 2, 3, 4.
7. Door uitzouten; door electrophorese.
8. a. Bescherming; b. Vloking; c. Niets; d. Eventueel complex-coacervatie.
9. Complex-coacervatie. Gaat in oplossing.
10. $KCl > K_2SO_4 > K_4Fe(CN)_6$ en $KCl > BaCl_2 > LaCl_3 > Al_2(SO_4)_3$; ja.
11. Door beschermend colloid toe te voegen.
12. Ja.

HOOFDSTUK X

1. Ja.
2. Door adsorptie geven ze de druppels een lading.
3. Geen micelvorming, te weinig geadsorbeerd.

HOOFDSTUK XI

2. Vulcaniseren geeft zwavelbruggen tussen de moleculen. Ze vormen dan een doorlopend netwerk.
3. Netwerk wordt stijver.

HOOFDSTUK XII

1. Specifiek gel. verm. neemt toe wegens concentratie toename. Aequivalent gel. verm. neemt af wegens afnemende dissociatie en/of toenemende wisselwerking tussen de ionen.
2. Ook de kleine ionen doorlaten; bij het isoelectrische punt; veel zout.
3. Water gaat naar de geconcentreerde oplossing. Cl^- kan de membraan niet passeren, dus gaat Na^+ er ook niet door; Ja, want de Na^+ -ionen kunnen de stroom door de membraan heen dragen.

REGISTER

- Absorptie 113 e.v.
Acetylcellulose 184
Aciditeit 84
Activeringsenergie 44
Activiteitscoëfficiënt, osmot. 224
Adsorptie 116 e.v.
— isotherm 120 e.v.
— snelheid 122 e.v.
— van electrolyten 126 e.v.
Acrosol 158
Affiniteit ener reactie 102
Alcoholgetal 193
Alcosol 158
Amicronen 155, 157
Ammoniaksynthese 57
Amphipolaire stoffen 131
Amphipolaire structuur 203
Anisometrische deeltjes 176
ARRHENIUS, regel voor invloed temp.
op reactiesnelh. 43 e.v.
— ionentheorie 74, 221 e.v.
Arseentrisulfidesol, bereiding 152
— grenswaarde 169 e.v.
Associatiekolloïden 202
Autokatalyse 39
AVOGADRO, wet van 5 e.v.
— constante van 9
- Bakeliet 178
Basismolecuul 178, 185
Bentoniet 208
Benzosol 158
Beschermdende werking 198
Bewegelijkheid der ionen 72
- Biokolloïden 183
BOLTZMANN, wet van 44, 87
BOYLE-GAY LUSSAC, wet van 1, 2
BROWN beweging 6 e.v.
Buffercapaciteit 84
Buffermengsels 82 e.v.
- Calomelelectrode 89, 92
Calorische waarde 60
Caseïne 194
Cellobiose 184
Cellulose 184
Centrifugeringspotentiaal 134, 135
Chinhydronelectrode 94
Chromatografie 125
CLARK cel 89
Coacervatie 196
Complexcoacervatie 197
Concentratiecel 88, 218
Condensatie 178
COULOMB, wet van 223
- Dampspanningsverlaging 21
DEBYE en HÜCKEL's theorie 222 e.v.
DEBYE-SCHERRER diagram 164, 208
Deeltjesgrootte 27, 154 e.v., 179 e.v.,
218
Deeltjesvorm 175
Dialyse 151, 218
Differentiaalquotient 30 e.v.
Diffusie 11 e.v.
— van kolloïden 150
Diffusieconstante 13
— en verplaatsing 13
— en mol. gew. 14

- Diffusiepotentiaal 88, 93
 Dispersiemiddel 158
 Dispersiteit 157 e.v.
 Dissociatieconstante 75, 77
 DONNAN, membraanevenwicht
 213 e.v.
 Druk, invloed op evenwicht 54 e.v.
 Druppelteller 118
 Dubbelbreking 176, 209
 Dubbellaag 87, 127 e.v., 135 e.v.,
 144 e.v., 173 e.v.
 Dwang, principe v. d. kleinste 56 e.v.
 Eiwitfout 97
 Eiwitsolen 185, 191 e.v.
 Electrisch geleidingsverm. 69 e.v.
 Electrochemie 65 e.v.
 — van eiwitten 191 e.v.
 Electro-endosmose 135 e.v.
 Electrokinetische processen 134 e.v.
 Electrolytische dissociatie 74 e.v.,
 221 e.v.
 — — van water 78 e.v.
 Electromotorische kracht 85 e.v.,
 228
 Electronenmicroscopie 155 e.v.
 Electrophorese 139
 Electro-viskeus effect 187 e.v.
 Emulsoiden 161
 Energieberg 45, 168
 Enzymen 49
 Eutecticum 26
 Evenwicht, bewegelijk 54
 — heterogeen 53 e.v., 106 e.v.
 — homogeen 49 e.v.
 — statisch en dynamisch 11
 Evenwichtsconstante 50
 FARADAY, wet van 65
 FICK, wet van 12
 FREUNDLICH, formule van 122
 Gasconstante 1, 2
 Gecombineerde reacties 40
 Gedispergeerde phase 158
 Gel 205
 Gelatineren 205
 Geleidingsvermogen (spec., aeq.)
 69 e.v.
 Geleidingsvermogen coefficient 226
 Glaselectrode 95, 148
 Glucose 183
 Glycogeen 185
 Goudgetal 198
 Goudsol, bereiding 152
 — electrophorese 166
 Grensvlakverschijnsels 113 e.v., 117,
 126, 129 e.v.
 Grenswaarde 169
 Grootte der koll. deeltjes 157
 — bepaling 154 e.v., 179 e.v.
 — vergelijking 159
 Haber-procédé 57
 Halfdoorlatende wand, zie semi-
 permeabel
 HENRY, wet van 113
 HESS, wet van 59
 VAN 'T HOFF, wet van 16 e.v.,
 58 e.v., 74, 215 e.v., 221
 Hydratatie van ionen 73
 — van kolloïden 190 e.v.
 Hydrolyse 80
 Hydrophiele solen 160, 187
 Hydrophobe solen 160, 164
 Hydrosol 158
 Hypertonisch 18
 Hypotonisch 18
 I, factor van VAN 'T HOFF 74 e.v.,
 222
 Imbibitie 209 e.v.
 Indicatoren, theorie 97 e.v.
 — methode der pH-bepaling 95 e.v.
 — redox 105
 Indifferentie ionen 143
 Integraalrekening 32

- Integratieconstante 33
 Intermicellaire vloeistof 158
 Inversie van rietsuiker 37
 Ionen 65 e.v.
 Ionenatmosfeer 145, 165 e.v., 224
 Ionenproduct 106
 Irresolubele solen 161
 Irreversibele solen 161
 Isoelectrisch punt 166, 192
 Isotonische oplossingen 18, 21
- Kapillaire verschijnsels, zie Grensvlakverschijnsels**
 Katalyse, heterogeen 45, 49
 — homogeen 38 e.v., 45
 Ketenmolecuul 43
 Kettingmolecuul 178 e.v.
 Kettingreacties 41
 Kinetische theorie 2 e.v.
 Kieselzuurgel 117, 205, 210
 Kluwen-theorie 182
 Kolloïden, algemeen 150 e.v.
 Kookpuntsverhoging 21 e.v., 74, 151, 222
 Koudmakende mengsels 25
 Kristalkarakter der kolloïde deeltjes 164, 176, 208
 Kryohydraat 26
 Kryoscopische methoden 22, 160, 179
 KUHN, theorie van 182
 Kunstzijde 184, 209
- LANGMUIR, formule van 122**
LANGMUIR en HARKINS' theorie 129
 Lichtverstrooiing 180
 Lineaire kolloïden 179
 LOEB's onderzoekingen 193
 LONDON-VAN DER WAALS kracht 118
 Lyophile solen 162
 Lyophobe solen 162
 Lyotrope recks 73, 194, 211
- Macromoleculaire kolloïden 177**
Macromoleculen, ontstaan van 42
 Massawerking, wet der 51
 Membraan, zie semipermeabel
 Membraanpotentiaal 218
 Micronen 154, 157
 Moleculairgewicht 5, 27, 179
 — bepaling 5, 21 e.v., 24 e.v., 179 e.v.
- N, zie AVOGADRO**
 Natuurlijke logaritmie 32
 NERNST, verdelingswet van 113
 Netwerkkolloïden 179
 Neutralisatie-warmte 77
 Nevenionen 171
 Nevenreacties 40
 Nitrocellulose 184
 Normaalelectrode 89
 Normaalelement 89
 Normaalpotentialen 90
 Normaal waterstof electrode 92
- Omkeer ζ 143 e.v.**
 Omwisselingsadsorptie 126 e.v.
 Onregelmatige reeksen 172
 Oplosbaarheidslijn 26
 Oplossingsdrang 87 e.v.
 Oplosbaarheidsproduct 106, 228
 Oppervlaktespanning 117
 Oriëntatie grenslaag 129 e.v.
 Opvolgende reacties 40
 Osmose, kolloïden 151, 160, 180
 — membraanevenwicht 213 e.v.
 — ware oplossing 14 e.v., 74
 OSTWALD, verdunningswet van 75, 221 e.v.
 Oxydatie potentiaal 101 e.v.
- P (polymerisatiegraad) 179**
 Papierchromatografie 126
 Papierelectrophorese 141
 Pectine 185

- Peptisatie 173
 Permutiet 129
 pH 78 e.v.
 Plasticiteit 206
 Polaire groepen 130, 202
 Polyelectrolyten 187 e.v.
 Polymerisatie 177
 Polystyreen 43, 178
 Potentiaal, zie spanning
 Potentiaalbepalende ionen 143, 147, 174
 Potentiele aciditeit, zie aciditeit
 Potentiometrische titratie 101
R, zie gasconstante
 Radium, ontleding van 10
 RAOULT, wet van 22
 Reactiesnelheid, heterogene 47 e.v.
 — homogene 33 e.v.
 Reactiewarmte 58, 59 e.v.
 Redox potentiaal 101
 Reductiepotentiaal 101
 Reële aciditeit, zie aciditeit
 Resolubele solen 161
 Reversibele solen 161
 Rubber, ge vulcaniseerd 208
 — ongevulcaniseerd 208
 Scintillaties 10
 Sedimentatiepotentiaal 134
 Semipermeabele wand 14, 18, 218
 Snelheid en verplaatsing 4, 7, 13
 — der ionen 66 e.v.
 — der moleculen 4
 Sol 153
 Solvatatie 190
 Spanning, elektrische cel 86 e.v.
 — meting 93
 — ϵ en ζ 145 e.v.
 —reeks der metalen 90
 Spreidingsproeven 131
 Stabiliteit der hydrophiele solen 189 e.v.
 — der hydrophobe solen 164 e.v.
 Stalagmometer 118
 STAUDINGER, theorie van 182
 STOKES, wet van 7, 8, 73, 155
 Stromingsdubbelbreking 175, 176
 Stromingspotentialen 137
 Styreen 42, 177 e.v.
 Suikerinversie 36, 46, 77
 Suspensoiden 161
 Synerese 212
Tegengestelde reacties 43, 49
 Tegenionen 144
 Temperatuur, invloed op evenwicht 56 e.v.
 Temperatuur, invloed op reactiesnelheid 43 e.v.
 Thermochemie 59
 Thixotropie 208
 TISELIUS, electrophorese volgens 140, 191
 Titleren 97
 Transportgetal 69
 TYNDALLEffect 153
U-getal 199
 Uitkomsten der opgaven 230
 Uitschudden 115
 Uitvlokken van solen 161, 169 e.v.
 Uitzouten 194
 Ultracentrifuge 155, 180
 Ultrafiltratie 219
 Ultramicronen 155, 157
 Ultramicroscop 152
 Valentiefactor 225 e.v.
 Valse evenwichten 46
 Vanadiumpentoxyde 175
 Verdelingschromatografie 126
 Verdelingswet 115
 Verdringing bij adsorptie 124
 Verdunningswet 75, 221
 Vergiften 124
 Verplaatsing en snelheid 4, 7 e.v.
 Vezeldiagram 208

- Viscose 184
Viscositeit, algemeen 206
Viscositeit van solen 180 e.v.,
187 e.v., 206
Vlocigrens 207
Vormingswarmte 60
Vriespuntsverlaging 24 e.v., 74,
160, 221
- Wandionen 144
Wassen 204
Water, electrolytische dissociatie 78
Waterstofelectrode 91 e.v.
Waterstofionen 79
— concentratie, meting 79, 92 e.v.,
95 e.v.
— exponent 79 e.v.
- Wederzijdse uitvlokking 171, 199
WESTON cel 89
- Xanthogenaat van cellulose 184, 208
- Yield value 207
Yzeroxydesol, bereiding 173
— lading 171
- Zepen 202
Zetmeel 185
Zilverzoutsolen, bereiding 152
— peptisatie 173 e.v.
Zoutfout 97
Zwelling 209
Zwichtspanning 207