

ALGEMEENE VERGADERING DER NEDERL. CHEM.
VEREENIGING OP 28 DECEMBER 1917 TE UTRECHT.

II¹⁾.

Te ongeveer half twee heropent de Voorzitter, Prof. Dr. W. REINDERS, de vergadering en geeft het woord aan Dr. D. J. HISSINK voor zijn voordracht over pseudo-onregelmatige reeksen bij een bodem-suspensie. Deze zegt het volgende:

Zoals bekend, wordt de stabiliteit van de eenvoudigste groep kolloïden — de suspensoiden — beheerscht door de elektrische lading van de deeltjes.²⁾ Wanneer de lading van de deeltjes van een suspensoid systeem, bijv. door elektrolyt-toevoeging, beneden zekere waarde daalt (kritische potentiaal), vindt uitvlokking plaats. Het tegengesteld geladen ion speelt bij dit ontladings- en uitvlokkingsproces de hoofdrol. Zoo wordt bijv. een negatieve As_2S_3 -sol eerst ontladen, wanneer eene voldoende hoeveelheid positieve ionen door de As_2S_3 -deeltjes geadsorbeerd is. Het gelijkzinnig geladen ion, dus in het geval van de As_2S_3 -sol het anion, kan het uitvlokkingsproces tegenwerken, tengevolge waarvan eerst bij hogere concentratie's van de toegevoegde elektrolyt uitvlokking optreedt.

Verder is gebleken, dat bij het ontladen en het uitvlokken van de suspensoiden niet alleen de elektrische lading van de ontladende ionen een rol speelt. Zoo werd bijv. een bepaalde As_2S_3 -sol uitgevlokt door eene KCl-oplossing, die 50 millimolen (mM) per Liter bevatte, terwijl diezelfde sol even sterk werd uitgevlokt door eene oplossing van $BaCl_2$, die niet de equivalente hoeveelheid, dat is $50 : 2 = 25$ mM., doch slechts 0.7 mM. per L. bevatte. Er blijkt dus op dit gebied eene merkwaardige disproportie te bestaan tusschen één-, twee- en meerwaardige ionen, terwijl ook sommige ionen, als de H-, de OH-ionen, de ionen van zware metalen, een bijzondere plaats innemen en sterk uitvlokkend werken. De werkhypothese nu van FREUNDLICH, dat de ionen door de soldeeltjes geadsorbeerd worden, is — in verband met het eigenaardig beloop van de adsorptie-isotherm — in staat de sterke toeneming van de uitvlokkende werking met de valentie van de ionen te verklaren.

1) Voor I zie dit Weekblad blz. 22.

2) In dit weekblad vindt men van de hand van Prof. Dr. H. R. KAUYR eenige artikelen, die een goed inzicht geven in dit ~~verhaal~~ ~~Chem.~~ Weekbl. 10, 624 [1913] en 14, 768 [1917].

Het gewone beloop van het uitvlokkingsproces is nu, dat bij zekere concentratie van de uitvlokkende elektrolyt uitvlokking plaats vindt, terwijl bij hogere concentratie's dit proces wat sneller verloopt. Wordt een suspensoid, bijv. een negatief, evenwel met een zeer sterk adsorbeerbaar kation behandeld, dan kan zich het volgende verschijnsel voordoen. Reeds bij zeer kleine concentratie's wordt het kation in zoodanige hoeveelheid opgeladen, dat ontlading en uitvlokking volgt; bij minder kleine concentratie's wordt het sterk adsorbeerbare kation evenwel zóó sterk opgeladen, dat de kritische potentiaal — maar thans de positieve — overschreden wordt. We geraken wederom in een stabiliseeringsgebied, doch nu in een gebied, waarin de deeltjes positief geladen zijn. Bij nog grootere concentratie kan — thans door het anion — uitvlokking teweeg gebracht worden. Men noemt dit verschijnsel van het optreden van twee stabiliseeringsgebieden met tegengestelde ladingen, gescheiden door en gevolgd door uitvlokkingsszónen, het verschijnsel van de onregelmatige reeksen.

Ik heb nu twee jaar geleden dit verschijnsel meenen te kunnen constateeren bij behandeling van eene bodemsuspensie met oplossingen van ammonia, natronloog en calciumhydroxyde. Deze bodemsuspensie was verkregen door schudden van het roode Veluwe-zand met water en afhevelen van de deeltjes kleiner dan 2μ . Bij behandeling van deze suspensie met zeer kleine concentratie's basen van slechts enkele mikromolen (μM , d. i. 0.000001 mol.) per Liter volgt reeds uitvlokking;¹⁾ bij minder kleine concentratie's vindt stabiliseering plaats, terwijl de oplossingen van $Ca(OH)_2$ en $NaOH$ bij grootere concentratie's wederom uitvlokkend werken. Met ammonia heb ik geen tweede uitvlokkinggebied verkregen.

Zooals gezegd, meende ik destijds hier geheel het beeld van een onregelmatige reeks voor mij te hebben. In zooverre als dit verschijnsel gekarakteriseerd is door het afwisselend optreden van een 1^o stabiliseerings-, een 1^o uitvlokking-, een 2^{de} stabiliseerings- en een 2^{de} uitvlokkinggebied ware het nog onder de onregelmatige reeksen te rangschikken.

Het was evenwel nog de vraag, of de deeltjes van de suspensie's in de beide stabiliseeringsgebieden tegengesteld geladen waren, eene vraag, welke ik destijds bij gebrek aan hulpmiddelen niet kon beantwoorden. Toen ik nu in het najaar 1917 dit onderzoek weer ter

¹⁾ Het uitvlokken is waargenomen met het bloote oog. Aangezien verder de roode suspensie toch altijd na 24 uur aanmerkelijk helderder geworden is, kan eene stabiliseering ook door het bloote oog geconstateerd worden.

hand nam, verkreeg ik aanvankelijk zeer slecht houdbare roode suspensie's, wat naar het mij voorkomt in verband staat met de bijzondere samenstelling van deze suspensie. Ik stel mij nl. voor, dat het roode Veluwe-zand ontstaan zou kunnen zijn, doordat een negatief met een positief geladen dispers systeem is uitgevlokt, waarna de uitgevlokte massa zich om de kwartskorrels van het zand heeft afgezet¹⁾. De stabiliteit van de roode suspensie, die men verkrijgt door de roode massa van de kwartskorrels, af te schudden, moet dan natuurlijk afhangen van de verhouding, waarin het negatieve en het positieve deel er in voorkomen.

Nu is de samenstelling van de roode massa (kleiner dan 2μ) niet erg constant; ze hangt nogal af van de meerdere of mindere kracht, waarmede het zand met water geschud wordt, terwijl ook de vindplaats van invloed is. Ik vond eenige jaren geleden bij één monster de volgende cijfers²⁾ (in procenten berekend op bij 105° Celsius gedroogde massa):

Kiezelzuur	(SiO_2)	: 10.5
Aluminiumoxyd	(Al_2O_3)	: 9.8
Ijzeroxyd ³⁾	(Fe_2O_3)	: 32.4
Kali	(K_2O)	: 4.0
Andere basen (iets CaO)		: sporen
Vastgebonden water		: 22.5
Onoplosbare rest		: 21.8

Op grond van deze cijfers leek het mij niet onwaarschijnlijk, dat de roode stof ontstaan was door uitvlokking van een negatief geladen kleisuspensie en een positief geladen ijzeroxydsol. Van de laatste is bekend, dat hare stabiliteit door de elektrische lading van de deeltjes beheerscht wordt. Ik heb daarop nagegaan, of dit met eene kleisuspensie ook het geval was en gevonden, dat de stabiliteit van de door mij onderzochte kleisuspensie invloed ondervindt van elektrolyten⁴⁾, zooals de uitvlokkingstheorie voor suspensoiden dit verlangt — op eene enkele uitzondering na, waarop ik nog nader terug kom.

1) Mogelijk spelen zich ook processen van kapillairen aard af; zie o.m. Kapillaranalyse kolloider Lösungen von NAIMA SAHLBOM; Kolloidchem. Beihefte II.

2) De stof is gekookt met zoutzuur en daarna ter oplossing van het kiezelzuur met loog nabehandeld (volgens van BEMMELÉN).

3) De deeltjes van het roode zand tusschen $2-20\mu$ bevatten nog wat Mn_2O_3 .

4) Onderzocht is het gedrag van $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HCl , NaOH , KOH , NaCl en KCl op eene kleisuspensie met deeltjes kleiner dan 0.4μ en afkomstig van een ouden Groninger kleigrond.

Toen ik daarna tot het onderzoek van de roode suspensie overging, gelukte het mij aanvankelijk niet, houdbare suspensie's te verkrijgen. Reeds na enkele uren was de suspensie uitgevlokt. Eerst onlangs — vermoedelijk door minder krachtig schudden en ook door het gebruik van wijde cilindres in plaats van nauwe buisjes — is het mij weer gelukt eene goed houdbare roode suspensie in handen te krijgen. Deze vertoonde het optreden van afwisselend stabiliseeringsgebied en uitvlokkingszone zeer fraai. Reeds bij een gehalte van enkele mikromolen CaO , NaOH , NH_4OH per L. vond snelle uitvlokking plaats. Bij ongeveer 0.04 millimol CaO per L. werd het tweede stabiliseeringsgebied betreden, terwijl bij ongeveer 0.5 mM. CaO per L. voor de tweede maal uitvlokking volgde.

En wat hier van kalk gezegd is, geldt ook voor NaOH en NH_4OH , met dit verschil, dat voor natronloog bij iets grooter concentratie's dan voor kalk de eerste uitvlokkingszone bereikt werd, terwijl ook bij iets grootere concentratie's voor de tweede maal stabiliseering plaats vond. Het begin van de tweede uitvlokkingszone ligt voor NaOH evenwel aanzienlijk verder dan voor CaO en wel bij ongeveer 80 à 100 mM. per L., terwijl, zooals reeds is opgemerkt, ammonia niet weer voor de tweede maal uitvlokte.

Intusschen bleken al deze suspensie's in beide stabiliseeringsgebieden *negatief* geladen te zijn. Hoewel het verschijnsel op het eerste gezicht dus den indruk maakt van een „onregelmatige reeks”, is het toch blijkbaar iets anders. Men zou — om het kind een naam te geven — kunnen spreken van een *pseudo-onregelmatige reeks*.

Dat zich hier inderdaad principieel iets anders voordoet, bleek verder bij de behandeling van de roode suspensie met zoutzuur van verschillende concentratie's. Van de eerste sporen HCl (enkele mikromolen per L.) af heeft eene stabiliseering plaats, die geleidelijk grooter wordt, om daarna weer af te nemen, terwijl van ongeveer 16 mM. HCl per L. af de uitvlokkingszone begint. De suspensie's met HCl bleken evenwel, zelfs bij kleine concentratie's, positief geladen te zijn. Natuurlijk moet er bij bepaalde *zeer* kleine concentratie's aan HCl een overgang van negatief naar positief geladen deeltjes optreden. In dit iso-elektrische punt, waarvan de juiste ligging nog nader moet worden vastgesteld, vindt evenwel geen uitvlokking plaats.

De roode suspensie is dus blijkbaar bij kleine HCl -concentratie's bestendig, terwijl het minimum van de stabiliteit bij kleine concentratie's aan OH -ionen ligt. Men denkt hier onmiddellijk aan het gedrag van kiezelzuur-solen. Volgens de onderzoekingen van FLEMMING

en BILLITER¹⁾ zijn alkalische en zeer zwak zure kiezelzuur-solen negatief geladen, minder zwak zure solen daarentegen positief geladen. Het minimum van de stabiliteit van deze disperse systemen ligt bij zeer kleine alkali-concentratie's, het maximum van de stabiliteit bij zwak zure oplossingen.

Hierdoor is ook het groote verschil in uitvlokkingstijd te verklaren, dat VAN BEMMELEN en GRAHAM bij kiezelzuur-solen van verschillende concentratie waarnamen.

Tijd van coaguleeren.

% SiO ₂	VAN BEMMELEN.	GRAHAM.
5	1 minuut	5 à 6 dagen.
3	15 minuten	—
2	—	2 à 3 maanden.
1	eenige uren	meer dan 2 jaar.

VAN BEMMELEN werkte met zeer zwak alkalische solen; GRAHAM moet wel zwak zure systemen onder handen gehad hebben.

Het opmerkelijkst is nu, dat de kiezelzuur-sol bij de H-ionen-concentratie, waarbij de maximum stabiliteit ligt, electrisch neutraal is, wel een teeken hiervoor, dat de elektrolyten bij emulsoïde systemen als de kiezelzuur-sol de stabiliteit of niet of althans in veel geringer mate beheerschen dan bij suspensioïde systemen.

FLEMMING meent de opvallend sterke uitvlokkende werking van kleine concentratie's OH-ionen en de eveneens opvallend sterke stabiliseerende werking van kleine concentratie's H-ionen op kiezelzuursolen aan eene katalytische versnelling, resp. vertraging van het nog langzaam verloopende polymerisatie- en hydrateeringsproces van de SiO₂-moleculen te moeten toeschrijven.²⁾

Men komt dus tot de gevolgtrekking, dat er overeenstemming bestaat tusschen het gedrag van de roode suspensie en van een kiezelzuur-sol ten opzichte van kleine OH-ionen-concentratie's. Waaraan is deze toe te schrijven?

Zoals reeds opgemerkt, meende ik oorspronkelijk in de roode suspensie een uitvlokkingsprodukt van eene kleisuspensie en een ijzeroxydsol te moeten zien en het was dus de vraag, hoe eene klei-

¹⁾ Zie FLEMMING, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 443 (1902) en BILLITER, ibid. 51, 150 (1905). Ook FREUNDLICH, Kapillarchemie 1911, 408-411.

²⁾ Zie ook FREUNDLICH, l. c., p. 414.

suspensie zich gedroeg ten opzichte van kleine hoeveelheden zuur en base. Ik moet nog nagaan, of de kleisuspensie bij toevoeging van kleine hoeveelheden zoutzuur eene positieve lading verkrijgt, nog vóórdat de concentratie bereikt wordt, waarbij uitvlokking plaats vindt. Maar ik heb reeds geconstateerd, dat de kleisuspensie door kleine hoeveelheden base (CaO voorloopig) *niet* wordt uitgevlokt. In dit opzicht wijkt de kleisuspensie dus af van de kiezelzuursol.

Toch ware het niet onmogelijk, dat ook nog kleine hoeveelheden base invloed uitoefenen op de stabiliteit van de kleisuspensie in dezelfde richting als zij de stabiliteit van de kiezelzuur-solen doen. Zooals reeds werd opgemerkt, is de uitvlokkings-theorie voor de suspensioïde systemen van HARDY, BRÉDIG en FREUNDLICH ook van toepassing op de onderzochte, negatief geladen kleisuspensie. Ook bij deze suspensie treedt de groote invloed van de valentie der ionen op. De verhouding van de concentratie's, waarin de ionen Al, Ca en K en Na nagenoeg even sterke uitvlokking geven, is ongeveer als 1 : 8 : 500. Verder staat HCl veel dichter bij de tweewaardige dan bij de éénwaardige ionen; CaCl₂ vlokt in iets kleiner concentratie's uit dan CaSO₄ (tegenwerking van het tweewaardige anion). Alleen bleken de onderzochte hydroxyden beter uit te vlokken dan de chloriden en wel Ca(OH)₂ beter dan CaCl₂ en KOH en NaOH beter dan KCl en NaCl, terwijl de theorie voor de negatieve suspensioïden en suspensie's juist het omgekeerde verlangt. Zoo werd bijv. een bepaalde platina-sol even sterk uitgevlokt door oplossingen van de volgende sterkte:

NaCl	2.5	} millimolen per Liter.
KCl	2.2	
NaOH	130.	

Prof. KRUYT, aan wien ik dit gedrag van de kleisuspensie mededeelde, dacht aan secundaire werkingen, bijv. aan het in oplossing gaan van Al₂O₃ onder invloed van de hydroxyden, wat niet onmogelijk is. Het aluminiumzout zou dan de uitvlokking kunnen bevorderen. Doch misschien treedt hier ook de invloed van het kiezelzuur van de kleisuspensie op.

Het is dus niet uitgesloten, dat ook de kleisuspensie evenals de roode suspensie ten opzichte van zeer kleine zuur- en loogconcentratie's zich eenigszins als een kiezelzuursol gedraagt, dus een emulsoïd karakter bezit. De roode massa om de kwartskorrels van het roode zand zou dan ontstaan kunnen zijn of door wederkeerige uitvlokking van eene kleisuspensie en een ijzeroxydsol of door onderlinge uitvlokking van de solen van Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂. Het zal dus zaak wezen

nadere onderzoekingen in te stellen over den invloed van deze disperse systemen op elkander en van verschillende elektrolyten op op de stabiliteit van deze gemengde systemen.

Terwijl dus de roode suspensie en mogelijk ook de kleisuspensie ten opzichte van zeer kleine concentratie's zuur en base een emulsoïd karakter bezitten, gedragen deze bodemsuspensie's zich weer geheel anders ten opzichte van minder kleine concentratie's.

Zooals bekend worden emulsoïden ook wel door elektrolyten gecoaguleerd, maar dit proces vindt eerst bij zeer hoge concentratie's plaats, terwijl de valentie der ionen hierbij op den achtergrond treedt. Dit nu is bij de onderzochte bodemsuspensie's geenszins het geval. Zij vlokken uit bij elektrolyt-concentratie's, die vergelijkbaar zijn met de waarden voor ontwijfelbaar suspensioïde systemen — systemen dus, wier stabiliteit door de elektrische lading van de deeltjes beheerscht wordt. Ik merkte reeds op, dat de uitvlokkings-theorie van de suspensioïde systemen van toepassing is op de onderzochte kleisuspensie. En ook de roode suspensie gedraagt zich — althans voor zoover dit onderzocht is — ten opzichte van minder kleine concentratie's geheel als een suspensioïd.

Door kleine hoeveelheden HCl wordt de roode suspensie positief geladen en gestabiliseerd, maar reeds bij ongeveer 16 millimolen HCl per L. vindt uitvlokking plaats. En de door de hydroxyden negatief opgeladen deeltjes worden reeds bij een concentratie van 0.5 millimol CaO en 80 à 100 mM. NaOH per L. uitgevlokt. Hoe dit alles te verklaren is, zal nader onderzoek moeten uitmaken. Hierover speculatie's te maken, ligt buiten de bedoeling van deze korte mededeeling.

Ik heb u, zooals u gemerkt zult hebben, niet kunnen aanbieden de resultaten van een geheel afgerond onderzoek. Wanneer ik het desnietteenstaande toch gewaagd heb, deze mededeeling hier te doen, dan is dat mede geschied, om u in de gelegenheid te stellen een blik te slaan in de groote moeilijkheden, waarmede men bij de toepassing van de kolloïdchemie op de bodemkunde — en in 't algemeen bij de toegepaste kolloïdchemie — te maken heeft; moeilijkheden, die ten slotte alleen door de hulp van de zuivere kolloïdchemie zijn op te lossen. Daarom zullen allen, die bij hunne onderzoekingen de kolloïdchemie telkens noodig hebben, de Wis- en Natuurkundige Faculteit van de Utrechtsche Universiteit dankbaar zijn voor haar initiatief, dat leidde tot de instelling van een buitengewoon professoraat, waardoor de studie van de zuivere kolloïdchemie in ons land krachtdadig bevorderd wordt (applaus).

Discussie: Dr. W. P. A. JONKER vraagt, of spreker ook heeft opgemerkt, of het licht invloed heeft op het uitvlokken van suspensies. Hij zelf nam een invloed waar op sommige solen: een As_2S_3 -sol coaguleerde in het zonlicht binnen een kwartier; ook een Au-sol bleek in het zonlicht minder stabiel te zijn.

Dr. HISSINK antwoordt, dat bij zijn proeven de suspensies, met het oog op het waarnemen van het uitvlokken, altijd in diffuus licht stonden, niet in direct zonlicht. Trof het zonlicht de suspensies, dan vond een opwarreling plaats, vermoedelijk door strooming tengevolge van verwarming.

Dr. JONKER merkt op, dat het coaguleeren bij As_2S_3 -sols niet door verwarming veroorzaakt kon zijn, want ze blijven onveranderd bij koking.

Prof. KRUYT wijst er op, dat de verklaring van het verschijnsel, door den Heer HISSINK waargenomen, moeilijk wordt, indien de gesuspendeerde deeltjes voor en na de uitvlokkingszone negatief geladen zijn. De mogelijkheid bestaat, dat bij het gebruik der kataphoresebuis door polarisatieverschijnselen omlading is opgetreden. Men moet zekerheid hebben, dat niet secundaire verschijnselen invloed uitoefenen.

Nadat de Voorzitter den spreker dank heeft gezegd voor zijn voordracht (applaus), verleent hij het woord aan Dr. A. Massink, die over rivierwater en rivierwaterleidingen het volgende mededeelt:

In het nu afgelopen jaar ben ik in de gelegenheid geweest o. a. alle rivierwaterleidingen in ons land te bezoeken, en, voor zoover zulks de omstandigheden toelieten, te bezichtigen. Ik mag nu misschien wel enkele oogenblikken Uwe aandacht vragen, teneinde U een en ander over rivierwaterleidingen en rivierwater te vertellen.

Voor een deel Uwer zullen die zaken wellicht bekend zijn, voor een ander deel minder bekend. Want het is met ons, chemici, ook al gesteld als met zoovele andere beoefenaren van diverse wetenschappen: „ieder het zijne”, behoudens de uitzonderingen natuurlijk. Voor een groot deel is hiervan de oorzaak de zeer vérgaande splitsing in verschillende zijtakken van de chemie. En deze wetenschap hiervan een verwijt te maken, is natuurlijk een stoot in de lucht.

Waar ik hier zal spreken over rivierwaterleidingen, zal ik mij beperken tot de waterleidingen aan onze groote rivieren. Behalve deze zijn er nog enkele, die oppervlaktewater gebruiken, b.v. Leeuwarden, uit het Pik-meer bij Grouw, en één der twee Groningsche waterleidingen uit de Drentsche Aa, maar door de zóózeer verschillende