

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 31. Amsterdam, 1 Augustus 1908. 5^e Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN, De kiezelzuren van TSCHERMAK. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, enz. — Correspondentie. — Ingekomen verhandelingen.

De kiezelzuren van Tschermak

DOOR

J. M. VAN BEMMELEN.

Vóór eenigen tijd (in 1905) heeft TSCHERMAK eene verhandeling gepubliceerd over de samenstelling van het kiezelzuur, dat uit natuur-silikaten door een zuur wordt afgescheiden. Ofschoon dit als Gel optreedt, zoo heeft hij gemeend in verschillende gevallen eene chemische verbinding van SiO_2 met H_2O (dus een *waar hydraat*) te mogen aannemen¹⁾ en daaruit een chemische formule van het silikaat te mogen afleiden. Ik had daarentegen in 1896 een uitvoerig onderzoek over het kolloïdale kiezelzuur gepubliceerd, waarin ik dit kiezelzuur leerde kennen als geene chemische, maar als een absorbtieverbinding, waaraan geene formule toekwam.

Sedert heeft JORDIS tegen TSCHERMAK's bewering bezwaren aangevoerd.²⁾ Onlangs heeft MÜGGE³⁾ uiteengezet, dat deze formules nog

1) TSCHERMAK nam de volgende verhoudingen aan:

1 SiO_2 op 2 H_2O en op 1 H_2O
2 SiO_2 op 1 H_2O
3 SiO_2 op 1 H_2O

en nog andere. Hij benoemde deze kiezelzuren naar de silikaten, waaruit hij ze bereidde, bijv. granaatzuur, albietzuur enz.

²⁾ Zeitschr. angewandte Chemie 19, 1697.

³⁾ Centralbl. f. Mineral. u. s. w. (1908), 129—134.

veel onzekerheid aanboden en nog meer de afleiding daaruit van de samenstelling der silikaten.

De vraag blijft: Hoeveel water is in deze kiezelzuur-gels chemisch gebonden en hoeveel op andere wijze? ¹⁾

I. Wijze waarop het water in de Gels gebonden is.

Het water kan, zooals ik vroeger herhaaldelijk heb uiteengezet:

- a. ingesloten zijn in een weefsel;
- b. in kapillaire holten of in poriën opgezogen zijn;
- c. micellair gebonden zijn, dat is op de wijze van opzwellbare stoffen (zooals gelatine, agar, loof van algen, thon of porceleinaarde), indien men in navolging van NÄGELI de deeltjes, welke daarin het water op geheel eigenaardige (nog niet definieerbare) wijze gebonden houden, *micellen* noemt. ²⁾ De vloeistof doordringt daarbij het micellaire weefsel geheel. Is de zwelling omkeerbaar, dan zal de gedroogde Gel bij de herwatering het water wederom op dezelfde wijze opnemen en daardoor opzwellen.
- d. chemisch gebonden zijn, d. i. een waar hydraat vormen, naar eene stoichiometrische verhouding, met de aan chemischē verbindingen toekomende eigenschappen.

Men houde daarbij in het oog, dat Gels ook met andere vloeistoffen als met water bestaan, b.v. met alcohol, aether, zwavelzuur, azijnzuur, benzol, enz. Nu is het de vraag, zijn er stoffen, die als hydraat Gels kunnen vormen; m. a. w.: bestaan er niet alleen Gels van anhydriden, maar ook van hydraten? Dit is moeielijk uit te maken. Ik heb gemeend te mogen aannemen, dat de kolloïdale toestand van de magnesia een Gel is van het hydraat $MgO \cdot H_2O$, maar de kolloïdale toestand van kiezelzuur een Gel van SiO_2 , dus van het anhydrid. Doch bij de meeste door mij behandelde Gels, van SnO_2 , MnO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , Vd_2O_5 enz. heb ik nog in dubio gelaten, hoeveel als Gel-water, hoeveel als hydraatwater te beschouwen is.

Een criterium voor hydraatwater is voorzeker de gang der verdam-

¹⁾ Waar in het vervolg zonder verdere opgaven eene verhandeling aangehaald is, wordt bedoeld het Zeitschr. f. anorg. Chemie, waarin voorkomen mijne negen verhandelingen over Absorbtie van 1886—1906, voornamelijk in de 1ste, 3de en 7de Verh. (Band XIII, XVIII en XXX).

²⁾ Ik acht het wenschelijk dezen nu eenmaal bekenden naam te behouden, al kan men niet beschrijven wat micellen zijn, en hoe zij het water micellair binden. Het is slechts een verkortingswoord, dat beteekent: de ons nog onbekende deeltjes, die op eene ons nog onbekende maar toch eigene wijze, als opzwellbare stoffen, gekonstitueerd zijn en water (micellair) geabsorbeerd houden.

ping, als de stof eene dampspanning bij eene zekere temperatuur heeft, mits de dampspanning daarbij konstant blijve. Want is het water chemisch gebonden, dan is het te verwachten, dat bij eene bepaalde temperatuur, onder eene bepaalde dampspanning in het omgevende medium, de verdamping met eene standvastige (konstante) snelheid plaats heeft, dewijl de band, waarmede het water met de stof verbonden is, eene standvastige waarde heeft, onafhankelijk daarvan hoeveel van de aanwezige stof haar water verloren heeft. Is de konstante dampspanning der omgeving grooter gemaakt, dan zal in denzelfden tijd minder verdampen en dus de snelheid kleiner worden. Is de dampspanning kleiner gemaakt, dan zal in denzelfden tijd meer verdampen en dus de snelheid grooter zijn. Maar in beide gevallen zal de snelheid der verdamping wederom standvastig blijven. Is het proces omkeerbaar, dan zal ook de opname van water naar dezelfde wet plaats hebben.

Om dezelfde reden geldt als tweede criterium voor eene chemische verbinding (ingeval het hydraat eenen dampdruk bezit), dat deze bij de ontwatering (op eene konstante temperatuur) konstant blijft en dus onafhankelijk is van de reeds ontlede hoeveelheid, of van de reeds bij herwatering gevormde hoeveelheid.

Een derde criterium is, dat deze konstante waarde sprongsgewijze eene kleinere konstante waarde verkrijgt, zoodra het hydraat tot een lager hydraat overgaat. Dit is onder anderen bepaald voor de hydraten van oxyden en van zouten, waarvan meer dan één hydraat bekend is.

Is het water niet chemisch gebonden, dan heeft de band tusschen de stof en het water geene bepaalde standvastige waarde, maar is afhankelijk van de gebonden (geabsorbeerde) hoeveelheid en van al de veranderingen, die de stof in haren bouw kan ondergaan. De gang of snelheid van verdamping zal bij eene zekere temperatuur niet standvastig zijn, en omgekeerd bij herwatering zal de opname of absorptie (als het proces omkeerbaar is) niet standvastig zijn.

Evenmin zal het tweede en derde bovenvermelde criterium gelden. De dampdruk bij de ontwatering zal niet standvastig zijn, maar geleidelijk (kontinu) veranderen; geen sprong zal daarin bemerkbaar zijn. Wel zal op een of ander punt der ontwatering eensklaps een grootere verandering in de verdampingssnelheid en in de dampspanning kunnen optreden, indien op eenmaal de gelbouw een wijziging ondergaat en de Gel daarbij hare eigenschappen wijzigt (modificatie). De structuur der Gel kan daarbij veranderen, hare physische elementen kunnen een anderen vorm aannemen en andere eigenschappen verkrijgen, waardoor de kracht, waarmede het water gebonden is, gewijzigd wordt.

Het ingeslotene, het kapillair ingezogene, het micellaire water zal dus bij de verdamping van een Gel geene standvastige snelheid, noch een standvastigen dampdruk vertoonen; evenmin bij de herwatering een standvastigen gang der absorptie. Het ingesloten water is zeker zeer zwak gebonden. Het kapillaire imbibitiewater is te sterker gebonden, naarmate de kapillaire holten en poriën enger zijn en naarmate de daarin geabsorbeerde laag dunner is, d. i. naarmate zij minder gevuld zijn. Het micellaire absorptiewater is des te sterker gebonden, naarmate de opzwellling geringer is, want de binding neemt af naarmate de opzwellling toeneemt.

Maar al is deze kracht van binding niet konstant, zij kan toch zeer groot zijn, en in vele gevallen de chemische kracht overtreffen (uitgedrukt in een thermisch of in eenig ander aequivalent van arbeids-eenheden). Tarwemeel, erwtenmeel, thalloma van *Laminaria*'s zwellen onder ontwikkeling van veel warmte op. De Algen, die uit een kolloïdaal weefsel bestaan, zooals de Nostaceën en Palmaceën bevatten hun dubbel gewicht aan water. Het geheel opgezwollen loof van *Laminaria* verliest eerst water onder zwakken druk; de druk moet voortdurend stijgen om meer uit te persen. Om het watergehalte op 17% van het gewicht der Alg te persen moet de druk 16 atm. bedragen, en op 200 atm. stijgen om het gehalte op 90% te persen.

II. Het onderzoek van Tschermak.

TSCHERMAK heeft de dampspanning zijner Gels niet onderzocht noch bepaald, doch slechts in aanmerking genomen en onderzocht bij verdamping van het water in de kiezelzuurgel (bij de gewone temperatuur en bij gewonen luchtdruk) hoeveel het gewichtsverlies in gelijke tijden bedroeg, en daaruit de snelheid der verdamping bepaald. Hij heeft daarvan krommen bepaald, met de snelheid van verdamping en het watergehalte op elk punt als ordinaten. Hij heeft gevonden, dat de snelheid eerst afneemt. MÜGGE vond later, zooals ik ook vroeger gevonden had, dat, als nog veel water in de Gel is, dit met bijna konstante snelheid verdampt, en de snelheid eerst merkbaar afneemt, als de Gel reeds oogenschijnlijk droog is geworden. TSCHERMAK bevond verder dat omstreeks een bepaald punt de afname zeer gering en dan nagenoeg standvastig wordt. De kromme verandert daar van richting en wordt benaderend horizontaal. Zij vertoont daar een knikpunt. TSCHERMAK neemt aan, dat vóór het bereiken van dit knikpunt er uit de natte Gel slechts vrij water en daarna hygroscopisch of mechanisch gebonden water (of hoe hij het noemen wil) verdampt.

Eerst na het knikpunt zou chemisch gebonden water verdampen. Hij meent nu het kiezelzuur op dat punt voor eene chemische verbinding te mogen houden en aan hetzelfde eene chemische formule te moeten toekennen, ofschoon de verdampingssnelheid slechts bij benadering konstant is. De ligging van dit knikpunt is dus van groot belang.

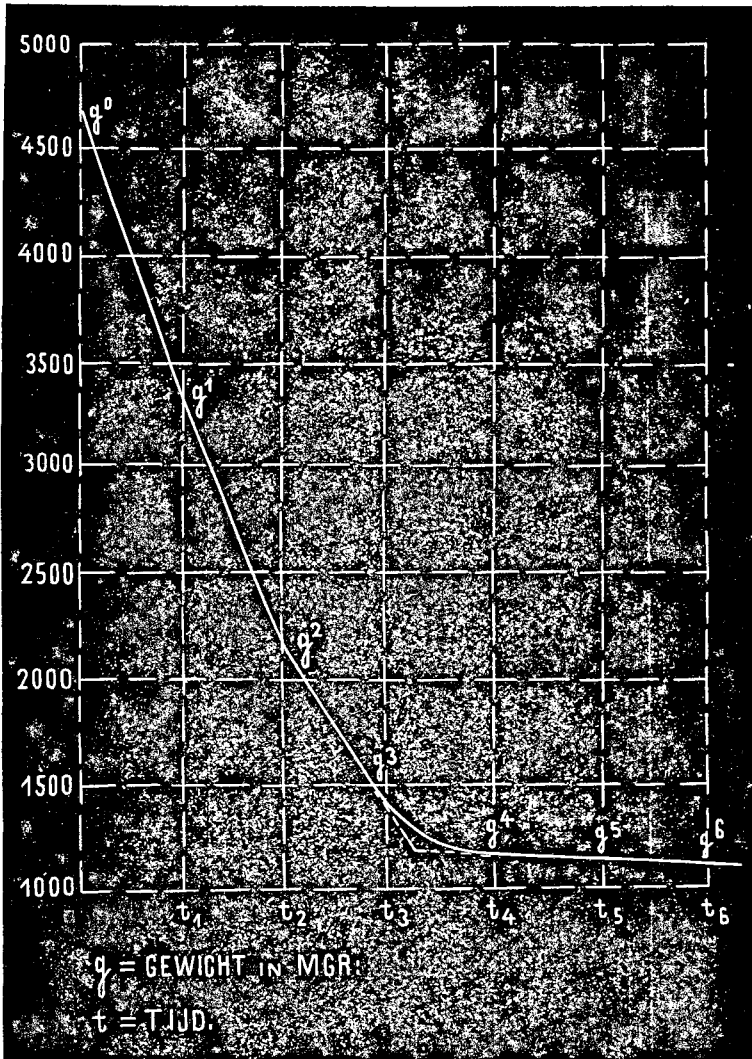


Fig. 1.

Men zoude, volgens TSCHERMAK, het punt moeten beschouwen als het snijpunt van twee parabolische krommen, 1^o. eene ontwaterings-

kromme, en 2^o. eene (zooals hij dezelve noemt) „Umwandlungs“-kromme, waarop de snelheid van verdamping bij benadering konstant wordt. Om hun snijpunt nauwkeurig te bepalen zijn een groot aantal wegingen dicht boven en beneden hetzelfde noodig. Dit heeft evenwel het nadeel, dat meestal na het bereiken van het knikpunt nog mechanisch gebonden water (volgens TSCHERMAK) aanwezig is en dat het zoo moeilijk is om het indrogen van het praeparaat in alle zijne deelen gelijkvormig te houden, scheuren te voorkomen enz. Bij het knikpunt vertoont de graphische voorstelling een rond beloop, geen scherpen hoek, omdat het aantal wegingen daarvoor te groot zou moeten zijn, en zulks vele bezwaren oplevert. TSCHERMAK verwaarloost dan ook de ronde kromming op dit punt en benut alleen twee rechte lijnen, welker richtingen uit de waarnemingen nabij het veronderstelde knikpunt worden afgeleid. (Zie de gestippelde lijntjes tusschen g_3 en g_4 .) Het snijpunt dezer rechte lijnen neemt hij dan voor het knikpunt aan.

Naar deze methode vond TSCHERMAK voor het kiezelzuur uit verschillende silikaten bereid de knikpunten bij gehalten tusschen 38 en 10 % H_2O gelegen en leidde daaruit formules af tusschen $SiO_2 \cdot 2 H_2O$ en $3(SiO_2) \cdot H_2O$. Dat de ligging daarvan zeer onzeker is en allerlei formules aangenomen kunnen worden, heeft MÜGGE reeds duidelijk aangetoond.

T. neemt de volgende knikpunten en formules aan:

Mineralen.	% water- gehalte in het knikpunt.	De formule door T. aangenomen.	% water volgens die formule.
Dioplas, Willemit, Montecellit } Natrolith, Skolezit }	tusschen 38,08 % en	$SiO_2 \cdot 2 H_2O$	37,37 %
Kiezelzinkerts }	36,25 %		
Gymnit }	31,9 — 30,5 %	$2 SiO_2 \cdot 3 H_2O$	30,94 „
Serpentin, Leucit, Lievrit. }			
Wollastonit, Pseudowollastonit } Pektolith, Olivin, Anorthit }	25,5 — 22 „	$SiO_2 \cdot H_2O$	22,98 „
Heulaudit }	20,5 %	$6 SiO_2 \cdot 10 H_2O$	19,71 „
Granat, Prehnit, Epidot }			
Zoisit }	16,4 — 17,7 „	$3 SiO_2 \cdot 2 H_2O$	16,59 „
Labradorit }	14,77 — 15,53 „	$5 SiO_2 \cdot 3 H_2O$	15,18 „
Datolith }	13,1 — 13,5 „	$2(SiO_2) \cdot H_2O$	12,98 „
Albit }	9,9 %	$3(SiO_2) \cdot H_2O$	9,94 „

Uit de op blz. 569 medegedeelde beschouwing blijkt genoegzaam dat de door T. uit natuursilikaten bereide Gels aan de gegeven criteria

voor het bestaan eener chemische verbinding in het geheel niet voldoen. Men mag dit uit de eensklaps verminderde maar slechts bij benadering konstante verdampingssnelheid niet afleiden.

De dampspanningen van de Gels van T. zijn onbekend gebleven, en van deze is ook de verdampingsnelheid afhankelijk. Dat nu de verdamping aan de lucht heeft plaats gehad, gedurende een reeks van dagen, en de dampspanning in dien tijd gewisseld heeft, is echter van minder beteekenis, dewijl de invloed daarvan niet groot kan geweest zijn. Dat eene sprongsgewijze verandering in het knikpunt optreedt is zeker, want zij heeft ook ten opzichte van de dampspanning moeten plaats gehad hebben. Doch de wijze waarop het watergehalte der Gel van de dampspanning afhangt beantwoordt niet aan het bestaan eener chemische verbinding in dat knikpunt. Dit punt moet dus eene andere beteekenis hebben.

Ik meen aan T's methode en zijne gevolgtrekkingen eene andere waarde te mogen toekennen. De % gehalten en de formules hebben geene grenzen, zooals ook MüggE terecht beweerd heeft.

Voor een scherpere bepaling zou het optreden van eenig zichtbaar verschijnsel bij het knikpunt meer waarde hebben; vooral, omdat allerlei invloeden bij de ontwatering de ligging van het knikpunt kunnen verschuiven, zooals beneden zal blijken (blz. 581—583).

III. Vroegere onderzoekingen.

A. *Bereiding en ontwatering van de Hydrogel uit waterglas.*

Ik heb in de jaren 1888—1896 het kiezelzuur onderzocht, dat als gelei afgescheiden was uit waterglasoplossing met zoutzuur. Ook daarbij heb ik gedurende de ontwatering een knikpunt gevonden, maar op andere wijze en eene geheel andere beteekenis daaraan gegeven.

De Gels heb ik ontwaterd door hoeveelheden van enkele grammen boven zwavelzuur van toenemende sterkte te plaatsen, zoolang totdat zij zich met de waterdampspanning van dat zwavelzuur in evenwicht hadden gesteld, d.i. in een etmaal slechts 1 mGr. of minder in gewicht afnemen. De ervaring leerde dat het verlies daarna in zeer langen tijd slechts weinig bedroeg.

De Gels hadden verschillende samenstelling. Ik heb die altijd in chemische molekulen opgegeven en, ingeval de hoeveelheden werden vermeld, in milligrammen. Thans voeg ik er de procentcijfers bij.

Ik bereidde de Gel uit oplossingen van verschillende sterkte. De meest verdunde bevatte :

1 Mol. SiO_2 op 333 Mol. H_2O , dus 60 mGr. SiO_2 op 6000 mGr. H_2O . De oplossing bevatte alzoo 1% SiO_2 . Ik noemde haar A_1 .

Andere oplossingen werden bereid met oplossingen, die 3, 5, 7% SiO_2 bevatte. Ik noemde ze A_3 , A_5 , A_7 .

Met zoutzuur en daarna met een kleine overmaat van ammonia be- deeld, stolden deze oplossingen in hun geheel na langer of korter tijd (A_7 na eenige oogenblikken). Zij werden met veel water gemengd en met een staaf verdeeld. Na bezinking van het water werd het roeren met water vele malen herhaald. Als de Gel genoegzaam was uitgewassen, werd zij op een kolatorium ter uitdruiping gebracht. Na eenige dagen waren de vlokken weder als het ware samengevloeid tot een heldere doorschijnende klomp. De Gel A_1 bevatte dan 120 Mol. H_2O of 97.3% H_2O .

Deze klomp bestaat uit een micellair weefsel, waaruit reeds bij den zachtsten druk water vloeit. Naarmate het water daaruit verdampt, waarbij de klomp niet scheurt maar regelmatig inkrimpt, wordt zij konsistenter.

Bij een watergehalte van :

40–30 Mol. H_2O (92,4 %) laat zij zich reeds snijden,

20 " " (85,7 %) is zij reeds tamelijk stijf,

12 " " (78,2 %) is zij reeds fijn te wrijven,

8 " " (70 %) is zij elastiek geworden.

6 " " (64 %) is zij oogenschijnlijk reeds geheel droog.

Om uit de Gel, als zij 50 Mol. H_2O bevat, nog water uit te persen, moet de druk reeds sterk zijn.

Tusschen glazen platen uitgespreid, waarop een gewicht een over- druk gaf van $\frac{1}{2}$ atm., bereikte de Gel het gehalte van ongeveer 20 Mol. H_2O . Men perst daarbij eerst ingesloten, dan kapillair im- bibitiewater en micellair water uit, maar het is niet mogelijk deze te onderscheiden. Bij een gehalte van 6 H_2O = 64 % is het zwakker gebonden water reeds verdwenen.

Bij de bereiding van A_5 , dus uit een waterglas oplossing van 5% SiO_2 gehalte (of 63 Mol. water op 1 Mol. SiO_2), werd verkregen een zuivere Gel van 50 Mol. H_2O op 1 Mol. SiO_2 = 93,74 % H_2O . Bij de bereiding van A_7 , dus uit een opl. die 7% bevatte, werd bereid een zuivere Gel, die 87,2 % H_2O (= 22,7 Mol. H_2O op 1 Mol. SiO_2) bevatte. Bij deze laatste vloeiden de vlokken op het kolatorium niet meer tot een heldere klomp te zamen maar bleven eene korrelige massa.

B. De verdampingssnelheid.

Wat nu de snelheid van verdamping (bij 15° C.) betref, zoolang de

Gel nog een vochtig aanzien had, was de vermindering van snelheid niet of nauwelijks merkbaar. Het watergehalte bedroeg dan bij A₁ ten slotte 50 tot 25 Mol. H₂O. Stelt men het gewichtsverlies, dat de Gel bij dit gehalte (van 50--25 Mol) in één dag onderging, gelijk aan de éénheid ¹⁾, dan nam die snelheid regelmatig af, naarmate het gehalte beneden 25 daalde. Onder een konstanten druk van 9 m.m. bijv. nam de verdampingssnelheid af van 1 tot 1/2, als het gehalte afnam van 25 Mol. tot 8 Mol. H₂O; zij nam af tot 1/4, als dat gehalte afnam tot 4 Mol H₂O. Naarmate de konstante druk, waaronder de verdamping plaats had, grooter was (dus dichter bij den druk van verzadigden waterdamp lag), nam de afname der snelheid meer toe ²⁾.

Onder den dampdruk der gewone lucht was de snelheid van verdamping bij de versche Gel tot beneden 1/100 gedaald (en dus evenals bij de Gels van TSCHERMAK zeer gering geworden), indien haar watergehalte gedaald was tot $\pm 1,8$ H₂O. Als de gelbouw gemodificeerd was, zooals beneden zal beschouwd worden, trad dit punt van daling eerder in bij waarden tusschen 3 en 1,8 H₂O.

C. Het omslagpunt op de ontwateringskrommen.

Voor de Gel A₁ heb ik bij het bovenvermelde watergehalte $\pm 1,8$ H₂O, dus ook een punt gevonden, waar de verdampingssnelheid een

1) De eenheid van de snelheid van verdamping onder drie verschillende drukken (116, 10⁶, 9 m.m.) werd afgeleid uit de gegevens der volgende tabel. De verdamping had plaats terwijl het watergehalte nog boven 25 Mol. bedroeg.

Konstante dampdruk.	Hoeveelheid der Gel.	Verdamping in het etmaal.	Gedurende het aantal dagen.	Verdamping in een etmaal op 1 Gr. Gel.
116 m.m.	2.5 Gram	76 mgr.	6	30 mgr.
10 ⁶ "	3.8 "	248 "	5	65.3 "
9 "	10.7 "	1416 "	4	130 "

De cijfers der laatste kolom werden als eenheid van verdampingssnelheid bij den betreffende dampdruk aangenomen, want gedurende het aantal dagen der proefneming bedroeg het verschil in gewichtsverlies in een dag slechts enkele milligrammen. De exsikkatoren hadden ongeveer dezelfde afmetingen.

2) Zie 1ste Verh. tabel II, blz. 323.

De afname der verdampingssnelheid werd bepaald bij acht verschillende dampdrukken (tusschen 12, 6 en nul m.m.) en vijftien watergehalten (tusschen 50 en 10 Mol. H₂O). Bedroeg de konstante dampdruk 122 m.m., dus slechts 5 m.m. minder dan van verzadigden waterdamp, dan was die snelheid reeds gedaald tot beneden 1/100, als het watergehalte der Gel 6 H₂O had bereikt. Dit werd bij de volgende drukken later bereikt:

Bereikt onder een druk van | 122 | 10⁶ | 10⁶ | 10 | 9 | 8 | 6⁵ | 0 | millimeter
 Bij een gehalte van | 6 | 4⁵ | 4 | 3 | 2⁵ | 2² | 1⁵ | 0.3 | Mol. H₂O

minimum is geworden. Dus heeft de bepaling van de verdampingsnelheid aan de lucht bij de gewone temperatuur mij voor het kiezelzuur uit waterglas eene analoge uitkomst gegeven als aan TSCHERMAK. Ik noem dit punt in het vervolg O (omslag).

Ik heb verschillende malen de ontwaterings-, de herwaterings- en de herontwaterings-kromme bepaald bij 15° met den dampdruk (p) en het gehalte (c) als ordinaten, en verkreeg takken van parabolische lijnen. De ontwateringskromme bestond uit drie lijnen, welke met twee knikpunten aan elkander sloten. Dit is in Fig. 2 (hierneven) schematisch graphisch voorgesteld. Neemt men de éénheid van afneming van p (dus dp) gelijk aan 1 m.m., en die van c (dus dc) gelijk aan 0,1 Mol. watergehalte, dan ziet men in de ontwateringskromme A_1 (afgebeeld in de graphische voorstelling als α , $\alpha\beta$, β) van rechts naar links gaande, dat de lijn $A_1\alpha$ eerst bijna horizontaal loopt:

$$\frac{-dp}{-dc} = \frac{\text{nul tot } 0,1}{1} \text{ van } p = > 12 \text{ m.m. tot ongeveer } 11 \text{ m.m.} \\ \text{en } c \text{ van } > 4 \text{ H}_2\text{O tot aan } 4 \text{ HO}_2.$$

Dan neemt de kromming der lijn allengs toe, totdat de verhouding wordt:

$$\frac{-dp}{-dc} = \frac{\pm 1}{1}, \text{ waar het knikpunt O optreedt.}$$

Hier neemt de kromme lijn eene geheel andere en nieuwe richting aan. O is een *punt van diskontinuiteit*.

Vervolgens wordt de lijn $A_1\alpha\beta$ van O tot O_1 bijna horizontaal, want daarop is dp zeer weinig afnemend, zoodat:

$$\frac{-dp}{-dc} \text{ nadert tot } \frac{0,1}{1} \text{ in } O_1.$$

O_1 is waarschijnlijk ook een diskontinuiteitspunt, maar dit is nog niet geheel zeker.

Daarna wordt de lijn $A_1\beta$ allengs weder krommer en eindigt in O_2 , waar het gehalte slechts 0,3 H_2O bedraagt bij een druk nul (boven gekonc. zwavelzuur). Nabij O_2 is:

$$\frac{-dp}{-dc} \text{ weder ongeveer } = \frac{\pm 1}{1}$$

Bij O is de verdampingsnelheid, zooals boven reeds gezegd, gering en kan als benaderend konstant beschouwd worden.

Het punt O is dus een knikpunt, en het komt overeen met dat van TSCHERMAK. Ik vond het bij wel vijf bereidingen van de Gel genaamd A_1 gelegen tusschen 1,85 H_2O en 1,5 H_2O (dat is tusschen 35,7% en 31%, al naar gelang van kleine verschillen in de voorgeschiedenis van de Gel A_1 bij hare ontwatering).

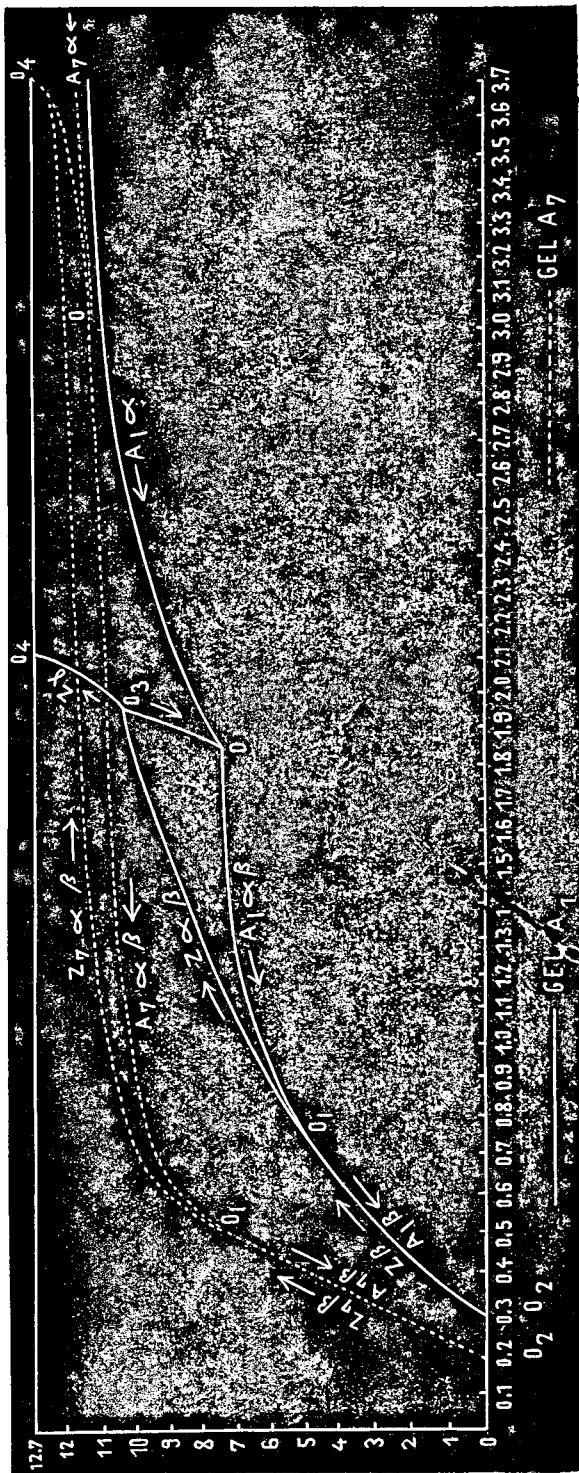


Fig. 2.

Het waterverlies houdt in O, ook volgens TSCHERMAK, niet op; maar het is klein en langzaam. Vervolgens bij de voortzetting der ontwatering ontmoette ik het punt O_1 waar het benaderend horizontale stuk der lijn OO_1 overging in een lijn met toenemende kromming O_1O_2 . In O_1 had dus weder eene sterkere verandering van richting plaats, waarschijnlijk een tweede knik.

Behalve het knikpunt van TSCHERMAK heb ik alzoo een tweede merkwaardig punt gevonden. Voor beide knikpunten vond ik echter eene geheel andere beteekenis.

D. De beteekenis van het Omslagpunt.

Het diskontinuiteitspunt in O heb ik *omslagpunt* genoemd, want daar heeft er een geheele verandering van de Gel plaats. *Haar volumen wordt konstant*. Zij kan nog water verliezen bij 15° , bij een dampdruk afnemende tot nul, tot aan het gehalte $\pm 0,3$, zonder zich samen te trekken, terwijl zij tot aan het punt O steeds water verloren heeft onder samentrekking van haar volumen. Zij wordt toenemend poreus, er vormen zich mikro-holten. Intusschen wordt de Gel troebel; dit begint op een of meer punten en verbreidt zich allengs over het geheele stuk. Die troebelheid neemt allengs toe, totdat de Gel geheel ondoorschijnend melk- of opaak-wit is geworden. Daarna wordt zij porcelainwit en verdwijnt allengs de troebelheid; ten slotte is de Gel in O_1 opnieuw doorschijnend glasachtig geworden. Het optische verschijnsel laat zich aldus verklaren, dat zich water uit Gelmicellen afscheidt en de daardoor ontstane holten vult. Wegens het verschil van breekbaarheid tusschen de gelstof en het water, wordt de Gel ondoorschijnend. Maar naarmate dit water tusschen O en O_1 verdampt, neemt de uitwerking van het verschil in breekbaarheid voor het licht af. Dus wordt de Gel weder allengs geheel doorschijnend. De omslag kan vroeger of later plaats hebben. Het watergehalte kan op dit punt verschillen tusschen 3 H_2O en 1,3 H_2O , en de dampdruk tusschen 11 en 4,5 m.m. Het verschijnsel van het troebel en helder worden vertoont zich bij de Gels het duidelijkst, als de omslag bij de ontwatering vroeg invalt (bijv. bij een gehalte van $\pm 2,5 H_2O$), lang duurt, en de lijn OO_1 betrekkelijk lang is, bijv. tot een gehalte van 0,9. Het verschijnsel duurt dan langer. Naar gelang het omslagpunt eerder invalt, en dus de lijn OO_1 langer is, zijn de mikro-holten of poriën betrekkelijk grooter, zooals ik nauwkeurig bepaald heb. Zij verraden zich daardoor, dat zij met lucht gevuld zijn en dat deze lucht in stroomen belletjes ontsnapt als men de Gel van het punt O_1 plotselings in water dompelt. Ook

worden die holten van de weder helder geworden Gel opnieuw met dezelfde hoeveelheid water gevuld als zij in O bevatten, indien men de Gel van O_1 weder boven dat waterhoudend zwavelzuur plaatst, hetwelk aan het punt O toebehoort.

Daarbij wordt de Gel eerst troebel en dan weder helder doorschijnend. Dit spel kan meermalen herhaald worden, zonder dat het volumen van het stuk verandert.

Het gezamenlijk volumen dezer holten of poriën is niet gering. Ik heb het afgeleid uit de nauwkeurige bepaling van het water dat de Gel (van het punt O_1) uit verzadigden waterdamp absorbeerde, of uit water opnam (beide bepalingen gaven dezelfde uitkomst). Bij een versche Gel A_1 bedroeg dit volumen ongeveer 40 % van het geheel. De lucht werd in die holten zoo sterk geabsorbeerd, dat zij $4\frac{1}{4}$ maal zoo dicht was als de gewone lucht. Het spec. gew. van de Gel bedroeg 1.18 overeenkomend met het volumen der holten; als men aanneemt, dat het S. G. van amorphe kiezelzuur is 2.2 en als het volumen der holten van het geheele volumen 40% bedraagt.

Hoe moet men zich dezen omslag in O voorstellen?

Deze schijnt mij eene nieuwe koagulatie in de Gel te zijn. Bij de eerste koagulatie (de Gelvorming) wordt de Sol tot Gel, en ontstaat er een *weefsel* uit de in pseudo-oplossing zich bevindende kolloidale Soldeeltjes, welk weefsel al de vloeistof *micellair* insluit. Bij de ontwatering trekt zich het weefsel meer en meer samen, terwijl vloeistof verdampt, tot dat op eenmaal in O eene sterkere samentrekking in het weefsel plaats grijpt, waarbij zich *holruimten en opnieuw eene zekere hoeveelheid Sol vormt, welke thans in dat veranderd weefsel ingesloten wordt.* Hoogst merkwaardig is het nu, dat die tweede koagulatie gepaard gaat met het konstant worden van het volumen. Maar wij kunnen die nieuwe eigenschap van de Gel nog niet nader verklaren, want het verschijnsel behoort tot de nog onbekende Mechanica der moleculaire krachten.

Het laat zich wel begrijpen, dat de omslag een tijd kan uitblijven, en dat kleine oorzaken dien kunnen verhaasten of vertragen. De modifikatiën, die het weefsel door allerlei inwerkingen bij de ontwatering kan ondergaan, moeten invloed uitoefenen op de plotselinge verandering in het weefsel, hetgeen in O plaats heeft. Het punt is labiel, zooals wij beneden zullen ontwikkelen.

Op grond van al deze waarnemingen mag de beteekenis van het omslagpunt voldoende bewezen geacht worden.

E. Het bij benadering horizontale stuk der ontwateringskromme.

De lijn OO_1 eischt nog eenige nadere beschouwing. Als het punt O_1 bereikt is, dan is de dampdruk (tusschen O en O_1) maar weinig afgenomen. Hare lengte is meermalen bepaald, maar het is nog niet nauwkeurig bepaald op welk punt de troebeling haar maximum bereikt en daarna afneemt totdat de Gel in O_1 weder doorschijnend wordt. Ook is de gang der ontwatering op OO_1 niet regelmatig. Het duurt soms vele dagen vóór het gehalte eenige tienden van 1 Mol. H_2O en de dampdruk 1 m.m. gedaald is. Soms schijnt de daling een tijd stil te staan. ¹⁾

Het onderzoek naar dat maximum zal nog eenigé scherpere en uitvoerigere bepalingen vereischen, en evenzoo het onderzoek van de geringe afname van den druk. Het ware mogelijk dat de druk niet daalt en het gehalte weinig of niet afneemt, zoolang de troebelheid der Gel ontstaat en toeneemt.

F. Binding van het water op de ontwateringskromme.

Wat nu de binding van het water in de uit waterglas bereide kiezelzuur-Gel betreft, eerst verdampt het vrije water met konstante snelheid en konstanten druk. Als het vrije water verdwenen is, verdampt het insluitingswater, dat zeer zwak gebonden is. Vervolgens het micellaire water dat, naarmate het afneemt, sterker en sterker gebonden is, want de verdampingsnelheid en de dampdruk nemen voortdurend geleidelijk (kontinu) af in afhankelijkheid van het watergehalte, zonder sprongen. Als vervolgens het knikpunt of omslagpunt bereikt is, en daarbij de verdampingsnelheid en de dampdruk bij benadering konstant worden, ligt dit niet daaraan, dat alsdan de verdamping van chemisch gebonden water aan de beurt komt, maar dat de Gelbouw plotseling veranderd is. Er verdampt dan opnieuw ingesloten water, maar thans uit kleine holten, hetwelk dus niet micellair maar toch sterk gebonden is.

Als dit verdampt en O_1 bereikt is, dan komt weder micellair water aan de beurt, maar aan *andere* micellen zeer sterk gebonden. Ook daarvan is het gehalte geleidelijk afhankelijk van den afnemenden druk.

¹⁾ De omslag heeft dus het karakter dat de kolloïden bij de koagulatie of stolling der sols vertoonen. DUCLAUX noemt dit uitblijven „la lenteur de son évolution qui débute par un temps mort et qui dure d'autant plus „que l'influence mise en jeu est plus faible”.

Het water, dat dan nog overblijft (0.3 % bij 15° en bij den dampdruk nul), is ook wel als micellair gebonden water te beschouwen, als het kiezelzuur althans een Gel is van een anhydrid, en niet van een laag (waar) hydraat.

G. De herwatering. 1)

Deze heeft ook eenige belangrijke bijzonderheden geleerd omtrent de eigenschappen van den gelbouw, die in O een konstant volumen verkregen heeft. Het waterverlies, dat tusschen O en O₂ heeft plaats gehad, is niet omkeerbaar tenzij met hysteresis. Wel doorloopt men (zie de fig. 2 hiernevens) het stuk O₂O₁ (nagenoeg) in stijgende richting ($Z \uparrow$), maar uit O₁ wordt eene andere lijn, van O₁ naar O₃, doorlopen. Er heeft eene hysteresis plaats. 2) Bij de toeneming van den dampdruk namelijk blijft het watergehalte steeds ten achteren, indien men dat gehalte vergelijkt met de punten op de lijn der ontwatering bij denzelfden druk waargenomen, m. a. w.: bij dezelfde waarden van p zijn de waarden van c ten achteren. Eene nieuwe kromme O₁O₃ wordt beschreven. Dit bewijst dat het absorptievermogen der Gel zich eerst allens herstelt en dat daarvoor hoogere dampdrukken noodig zijn,

Na O₁ wordt de Gel op $Z \uparrow$ weder troebel, doch deze troebeling is niet altijd goed waargenomen, omdat deze periode der herwatering niet lang duurde. Bij eene Gel Z₇ is zij het best waargenomen, omdat de lijn O₁O₃ op $Z \uparrow$ hier het langst is. De Gel wordt daarna weder doorschijnend.

Vervolgens wordt de kromme lijn $Z \uparrow$ van O₃ tot O₄ doorlopen. In O₄, boven water, wordt het maximum der herwatering bereikt.

H. Herontwatering. (Lijn Z₁ ↓).

Het eerste gedeelte van O₄ tot O₃, in dalende richting, verschilt zeer weinig van het in stijgende richting doorlopen gedeelte. Maar daarna wordt de lijn $Z \downarrow$ van O₃ tot O doorlopen en men komt weder in O terecht. Hoogst merkwaardiger wijze bereikt men niet alleen weder het punt O, maar *dit vertoont zich weder als diskontinuiteitspunt*; de omslag heeft opnieuw plaats, zoodat de Gel weder troebel wordt. Van daaruit kan men, herhaaldelijk, den geheelen cyklus van

1) De bij 15° boven gekonc. zwavelzuur ontwaterde Gel werd weder aan zwavelzuur van toenemende verdunning blootgesteld, telkens tot evenwicht verkregen was. Als de Gel ten slotte aan enkel water werd blootgesteld, was de dampdruk gestegen tot 12.7 m.m.

2) Zie de beschouwing over deze hysteresis in de 1ste Verh. § 5, blz. 267-274.

kromme lijnen ten tweede male doorloopen ∇ van O naar O_1 en O_2 , \uparrow van O_2 naar O_1 , O_3 , O_4 en ∇ van O_4 naar O_3 , tot O. Dezelfde knikpunten worden steeds verkregen.

Dit alles bewijst 1°. dat, na den omslag, de physische bouw der Gel, door opneming en verlies van water (behoudens de hysteresis), niet verandert maar vooreerst ¹⁾ konstant is geworden; 2°. dat deze physische bouw het gehalte aan water en deszelfs binding geheel beheerscht, waarbij van chemisch gebonden water geen sprake is.

Hoe die physische bouw van de vóórgeschiedenis van de Gel afhangt zal uit de volgende beschouwing over de modifikatiën blijken.

IV. De modifikatiën.

Al deze verschijnselen worden nu, *wat de ligging der knikpunten O, O_1 , O_3 en dus der krommen betreft*, gewijzigd, door alles wat den bouw der Gel, en dus haar absorbtievermogen (de sterkte van den band tusschen het kolloid en het water) wijzigt. Die modifikatiën wijzigen dus de gehalten met de daarbij behoorende dampdrukken van het (*niet chemisch*) gebonden water. ²⁾

Een onderzoek over die modifikatiën heeft geleerd, dat de invloeden die haar voortbrengen zijn:

- a. Verschillen in bereidingswijze, met name de afscheiding uit meer of min verdunde opl. van waterglas.
- b. Verschillen in de snelheid van ontwatering.
- c. " " den ouderdom der Gel.
- d. " " de temperatuur, en de verhitting der Gel.

De uitkomsten van dit zeer uitvoerig onderzoek, waarbij ook de samenwerking van a, b en c is nagegaan laten zich kortelijk aldus samenvatten:

a. Invloed der verdunning bij de bereiding.

Naarmate de oplossing bij de bereiding slapper is geweest valt de omslag later in, maar vroeger naarmate de oplossing sterker is geweest.

De Gel A_1 , uit de slapste mijner oplossingen afgescheiden en *versch* onder een tiental afnemende dampdrukken geleidelijk (en telkens tot aan het evenwicht) ontwaterd, gaf bijv. een laag omslagpunt, waarbij het watergehalte ± 1.8 Mol H_2O en de bijbehoorende dampdruk ± 6

¹⁾ Want bij meerdere herhalingen en door den tijd wijzigt zich de bouw (zie blz. 018).

²⁾ Zie 1ste Verh. § VI a-f, blz. 274—292 (Band XIII, 1896).

mM. bedroeg. De Gel A₇ daarentegen gaf een hoog omslagpunt bij een gehalte van 2.9 Mol H₂O en een druk van 10 mM.

Als O later invalt, wordt de lijn OO₁ korter en de dampdruk kleiner; de Gel kan alzoo tot kleinere watergehalten en lagere dampdrukken gebracht worden, alvorens de omslag plaats vindt, d.w.z. alvorens de samentrekking ophoudt en het volumen konstant wordt. De holten of poriën zijn dan enger.

Daarentegen, naarmate de omslag vroeger op de kromme lijn invalt, wordt OO₁ langer, het volumen vroeger konstant, de poriën groter, het water zwakker gebonden, het absorptievermogen minder. De cyclus der kromme lijnen van ontwatering, herwatering en herontwatering wordt meer en meer naar boven en naar links verschoven (zie fig. 2).

b. De snelheid van ontwatering vóór het punt O.

Wordt de ontwatering aangevangen, terwijl de Gel nog een groot watergehalte bezit (bijv. van 50 Mol. en daarboven op 1 Mol. SiO₂), en dan onder twaalf afnemende dampdrukken (van 12² m.m. tot ± 5,5 m.m.) voortgezet, zoo noem ik deze de langzaamste ontwatering. Wordt zij daarentegen aangevangen bij een dampdruk zeer dicht bij dien van het (bekende) omslagpunt, dan noem ik haar de snelste.

Naarmate nu de ontwatering eene snellere is geweest, trad O later op, en werd alzoo naar links verschoven. ¹⁾

c. De invloed van den ouderdom der Gel.

Ontwateringsproeven werden verricht met Gels, die 5 en 8 maanden, 2¹/₂ jaren, 3¹/₂ jaren oud waren en een watergehalte van 50 Mol. H₂O of daarboven bezaten. Naarmate de ouderdom toenam, trad O vroeger op, werd OO₁ langer, de holten of poriën groter en het absorptievermogen zwakker. ²⁾

d. De invloed van a, b en c te zamen.

Als de Gel eerst ontwaterd wordt onder een zekeren dampdruk, dan eenige maanden (8, 9, 14 maanden) onder dezen druk ouder was geworden en daarna eerst verder op de gewone wijze ontwaterd, zoo sommeerden zich de invloeden van a, b en c. ³⁾

¹⁾ 1ste Abhandl., fig. 7 en 8, blz. 342 en 343.

²⁾ 1ste Abhandl., fig. 10 en 11, blz. 345 en 346.

³⁾ Zie 1ste Abhandl., fig. 12, 13, 14 op blz. 347-349.

De grootte der holten in de gemodificeerde Gels.

De modifikatiën, die de Gelbouw door al deze oorzaken ondergaat, heeft ook invloed op de grootte der holten of poriën, die zich op het punt O vormen. Naarmate het punt O eerder (bij hoogerem druk) en bij hooger gehalte zijn de holten grooter, maar de daarin ge-absorbeerde lucht is minder sterk verdicht. Het absorptievermogen der Gel in O is dus zwakker, naarmate de oorzaken der modifikatie sterker gewerkt hebben. ¹⁾ Dit blijkt uit de volgende tabel:

Ligging van het Omslagpunt O		Gezamenlijk Volumen der Holten in 100 vol. Gel	Verdichting der lucht in de holten.	Spec. Gewicht der Gel
Watergehalte	Druk			
1,5 Mol. H ₂ O	4,9 m.m.	40 %	4,2 ^b malen	1,18
2,0 " "	7,9 " "	51,5 %	2,6 ⁴ " "	1,05
2,3 " "	8,9 " "	56,9 %	2,0 " "	0,91

Overzicht van de verschuivingen van het Omslagpunt door de modifikatiën.

De volgende tabel geeft nu nog een overzicht van al de wijzigingen die de modifikatiën volgens *a*, *b*, *c* in de ligging van het punt O en ook die van O₁, O₂ en O₄, hebben voortgebracht: ²⁾

	Punt O	Punt O ₁	Punt O ₃	Punt O ₄
Gehalte in Mol. H ₂ O op 1 Mol SiO ₂	van 1,3 tot ruim 3	van 0,6 tot 1.0	van 1,45 tot 3,6	van 1,6 tot 3,7
Dampdruk in m.m.	van 4,5 tot 11	van 3 tot 8	van 6 tot 11 ⁵	Verzadigde damp 12.67

Het verschil bij het knippunt O kan dus stijgen voor het gehalte tot ruim 1,7 Mol. H₂O en voor den druk tot 6,5 m.m.

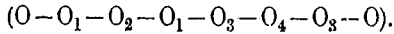
Het aantal bepalingen, dat voor deze tabel gediend heeft, bedraagt drie en veertig. Geene daarvan is in tegenspraak met de bovenvermelde

¹⁾ 3^{de} Verhandeling „Die Hohlräume die bei der Entwässerung des Hydrogels van SiO₂ entstehen. Band XVIII (1898). S. 98–122.

²⁾ Zie deze tabel uitvoeriger 1^{ste} Verh. Tabel VII, blz. 327.

beschouwingen omtrent de verschillende invloeden van modifikatiën.

De ligging van O is alzoo zeer veranderlijk. En toch is zij beslissend voor het geheele beloop der figuur van kromme lijnen der ontwatering, herwatering en herontwatering :



Invloed der verhitting. 1)

Als de Gel wordt gedroogd, verhit en deze verhitting tot gloeiing en langdurige gloeiing voortgezet, dan wordt de geheele figuur van

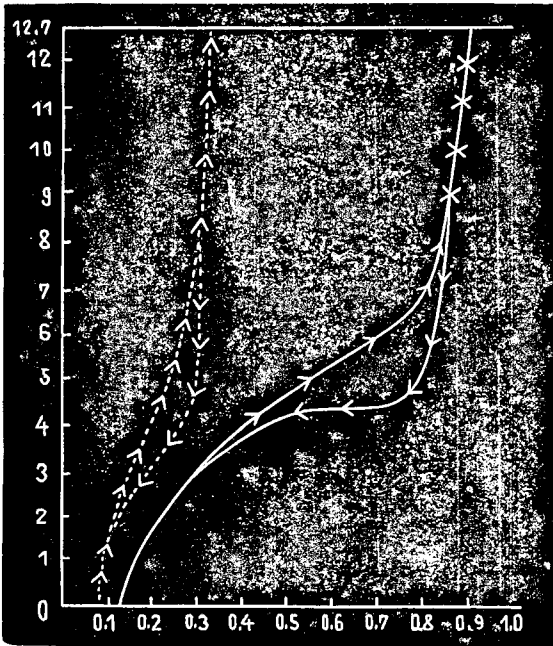


Fig. 3.

de cyklus van kromme lijnen naar links verplaatst en ingekrompen.²⁾ In de bijgaande Fig. 3 is de cyklus afgebeeld na korte gloeiing en na lange gloeiing. Zij vallen links van de Fig. 2, waarop de cyklus van A₁ is afgebeeld. De gehalten worden, na de verhitting, bij de ontwatering der weder met water verzadigde Gel des te lager bevonden, naarmate de verhitting hooger is geweest en langer heeft geduurd; de dampdruk evenzoo, het absorptievermogen des te kleiner,

1) Zie de 7^{te} Abh. 1902, Band XXX, S. 265-279. Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure,

2) Zie figuren 15 a tot 15 e in 1^{ste} Verh., blz. 350-353.

de holten of poriën des te enger. Het punt O treedt lager op. Bij herhaalde en sterkere gloeiing is het gelukt de holten geheel te doen verdwijnen, zoodat de Gel geen water meer opzoog als zij in water gedompeld werd en daaruit geen luchtballen meer ontsnapten.

De volgende tabel geeft daarvan het overzicht:

	Oorspronkelijk vóór de verhitting der Gel A	Na enkele minuten gloeiens	Na 3 uren gloeiens	Na 12 min. gloeiens	Na nog 3 uren gloeiens in een Hempeloven
Volumen der Holten in 100-vol. Gel.	40	24	23	17.7	0%
S.G. der Gel.	1.2	1.6	1.66	1.74	2.2

Na herhaalde en nog sterkere gloeiing, als de holten verdwenen zijn, is het spec. gewicht, dat in O oorspronkelijk 1,2 had bedragen, gestegen tot het normale Spec. Gew. 2,2 van het amorphe of het Opaalkiezelsuur (SiO_2 anhydrid).

Ik heb geene ontwateringsproeven verricht met Gels, die korter of langer verwarmd waren geworden tot 70° of daaromtrent. Waarschijnlijk zoude het punt O daarbij verlaagd, en beneden het watergehalte 1 H_2O (23%) opgetreden zijn.

V. De hypothese van Tschermak.

Passen wij de bovenstaande beschouwingen op de hypothese van TSCHERMAK toe, dan is het onloochenbaar dat de door hem uit natuursilikaten en uit siliciumverbindingen afgescheiden Gel bij hare ontwatering al de veranderingen heeft kunnen ondergaan, welke ik bij het kiezelsuur uit waterglas heb waargenomen. De verschillen, die in de ligging van het knikpunt door hem en zijne medewerkers, en ook door MÜGGE, zijn gestaafd, kunnen ons allerminst bevreedden.

Dit geeft een anderen blik op T.'s hypothese. Want het is de vraag, of er een verband bestaat tusschen de chemische samenstelling en konstitutie van een silikaat en het watergehalte van eene daaruit bereide Gel in het knikpunt. Doch *dit verband is ons volkomen onbekend*, en zeker een zeer verwijderd verband.

Gaf de ontwatering van verscheidene Gels uit silikaten aan T. een knikpunt, dat in de buurt van het gehalte van 2 Mol. H_2O lag (en

van andere silikaten een lager knikpunt), ook ik vond een omslagpunt in de nabijheid van 1,8 Mol. H_2O . Dit is dus weinig van 2 H_2O verschillend. Maar verder vond ik omslagpunten van gemodificeerde Gels, die wisselden tusschen gehalten van 3 en 1,3 Mol. H_2O d.i. 47.4 en 28 %. T. vond knikpunten bij verschillende Gels met watergehalten tusschen 38 en 10 %.

Het is dus zeer waarschijnlijk dat TSCHERMAK's knikpunten met mijne omslagpunten overeenkomen.

Het is gebleken, dat de ligging van het omslagpunt bij mijne Gels geheel afhankelijk was van hare vóórgeschiedenis, vóór en bij de ontwatering. ¹⁾

De vóórgeschiedenis der Gels, waarvan het knikpunt door TSCHERMAK bepaald werd, is zeer verschillend geweest, in de sterkte of de verdunning en in de temperatuur van het zuur, waardoor het kiezelzuur was afgescheiden, en in den duur van de ontleding enz. enz. Er is daarbij dus minder of meerder gelegenheid geweest tot modificatie van de Gel. Soms vormde zich een volkomen heldere gelei (zooals bij Dioplas en Natrolith), die tot een glas indroogde. Soms scheidde het zich als een stijve stijfachtige massa af, soms als eene korrelachtige massa (evenals mijne Gels uit oplossingen van A_7), Soms was een deel van de afscheiding stijfelijk, maar een ander en kleiner deel dunnere gelei (Anorthiet en Leuciet). Soms werd hetzelfde silikaat met sterk zoutzuur ontleed, soms met slap zoutzuur; in het tweede geval kwam het kiezelzuur geheel als Sol in pseudo-oplossing en werd dan eerst vast na verdamping tot droog. Soms scheidde het zich poederachtig af en vormde zich maar weinig Sol (Serpentijn gaf 4 % Sol, Antegoniet 3 % Sol). De temperatuur bij de inwerking van het zuur was nu eens de gewone, dan weer 70°.

De duur der inwerking heeft zeer verschillend moeten zijn. Zij duurde enkele dagen bij Serpentijn en Heulandit, 12 dagen bij Antegoniet, drie weken bij Granaat, Grossular en Epidot bij 70°. In het laatste geval werd het kiezelzuur als eene wolachtige stof verkregen. Den grootsten invloed van de modificeerende oorzaken heeft het Albiet zeker kunnen ondervinden, want dit moest 500 uren bij 70° met zoutzuur behandeld worden. Het watergehalte bij het punt,

¹⁾ Eenige bepalingen met de versche Gel A_1 gaven mij omslagpunten met gehalten tusschen 1,8 en 1,5 Mol. H_2O en dampdrukken tusschen 6 en 4,8 m.m. (Zie de krommen in de 1^{ste} Verh., fig. 337-339). Maar hierbij waren kleine verschillen in den gang der ontwatering voorgevallen, die ik toen niet alle heb aangeeteekend, omdat ik hunnen invloed toen nog niet genoeg kende.

dat als knikpunt moest gelden, is dan ook zeer laag bevonden (9,98 % H_2O of ongeveer 3 Mol. SiO_2 op 1 Mol. H_2O). Dat de tijd en de temperatuur invloed uitoefenden heeft het kiezelzuur, uit SiCl_4 bereid, bewezen. Het knikpunt werd gevonden bij 36,56 en bij 37,20 % (4 H_2O is 37,37 %), maar, nadat het drie dagen lang onder water van 80° was verbleven, was het gehalte bij het knikpunt gedaald tot 28 en 20 %, hetwelk beantwoordt aan 1,3 en 0,9 Mol. H_2O .

Het verschil door TSCHERMAK waargenomen in de absorptie van methyleenblauw, dat de Gels zwartblauw of donkerder of lichter Berlijnsch blauw kleurde, staat zeer vermoedelijk ook met de modificatiën in den gelbouw in verband. Want, indien de knikpunten zijner Gels omslagpunten zijn, en zij dus holten bevatten, dan zal de kleur donkerder zijn naarmate de holten ruimer zijn, of een *sterker* absorptievermogen bezitten.

Kenschetsend is het dat TSCHERMAK vermeldt, dat, indien de ontwatering tot voorbij het knikpunt is voortgezet, de Gels veel duidelijker door methyleenblauw gekleurd worden, dan vóór dien tijd. Dit zou mijn vermoeden versterken, dat de holtevorming dan verder gevorderd is tusschen O en O_1 , zoodat de Gels meer en beter de kleurstof kunnen opnemen.

VI. Besluit.

Alles te zamen genomen beteekenen de knikpunten van T. naar mijn gevoelen niet, dat, bij de ontwatering, het chemisch gebonden eerst op dit punt aan de beurt komt, maar zij wijzen zeer waarschijnlijk slechts aan, waar eene plotselinge verandering in den Gelbouw plaats grijpt, zooals ik die boven beschreven heb.

Naar mijn gevoelen geven de knikpunten van T. geenszins het recht om chemische formules op de kiezelzuur-gel toe te passen. Zij is eene kolloïdale absorptieverbinding van onbepaalde samenstelling. Evenmin geven de knikpunten het recht om daaruit formules voor de natuursilikaten af te leiden. De oorzaken, waardoor het omslagpunt gewijzigd wordt, kennen wij echter wel, en dus bestaat er een verband tusschen den Gelbouw en het omslagpunt, al kunnen wij dat verband nog niet theoretisch verklaren.

Daarentegen is het geheel onbekend, of er een samenhang bestaat tusschen de konstitutie der natuursilikaten en de eigenschap van de daaruit bereide Gels, om in zeker stadium der ontwatering plotseling haren bouw te veranderen, zoodat haar volumen konstant wordt,

daarin holten ontstaan, en het absorptievermogen gewijzigd wordt.

Ik heb er vroeger reeds op gewezen, dat het uit andere verbindingen of uit waterglas afgescheiden kiezelzuur, (zooals dat uit siliciumchloruur (SiCl_4), uit siliciumfluoruur (SiF_4) en uit Methylsilikaat) verschillend watergehalte onder denzelfden dampdruk en verschillend absorptievermogen vertoonde. Het kiezelzuur uit SiF_4 was een bijzonder volumineus poeder. Maar het onderzoek daarvan dagteekent reeds van 1888 en is veel te beperkt geweest. ¹⁾

Ik wensch thans te onderzoeken of de knikpunten der door TSCHERMAK als Gels afgescheiden kiezelzuren werkelijk met de diskontinuiteits- of omslagpunten overeenkomen en of de Gels dus op dat punt troebel worden en een konstant volumen verkrijgen. Ik wensch daartoe in de eerste plaats SiCl_4 te kiezen, waarvan TSCHERMAK het knikpunt tusschen 36,56 % en 37,25 % gevonden heeft, dus nabij 2 H_2O .

Daar de ontwatering en herwatering, onder afnemende en toenemende dampdrukken, de volumenbepaling, enz. een geruimen tijd zullen kosten, en mijn hooge leeftijd mij niet meer veroorlooft op de voltooiing van dien arbeid te rekenen, worde het mij vergund reeds thans deze voorloopige beschouwing te publiceeren.

Leiden, 18 Juni 1908.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden :

C. F. L. KNUFMAN, Apotheker-Chef der Solo'sche Volksapoth. te Soerakarta, voorgesteld door: A. W. VAN DER HAAR, te Utrecht en

H. BAUCKE, Ch. I., te Amsterdam.

Dr. G. VAN DER SLEEN, Scheik. en Bacteriologisch Laboratorium te Haarlem, J. KNOPPER, Apotheker te Meppel,

beiden voorgesteld door: Prof. Dr. N. SCHOORL, te Haarlem en

H. BAUCKE, Ch. I., te Amsterdam.

J. TH. FLOHIL, Landbouw-Scheikundige te Rijsoord bij Rotterdam,

voorgesteld door: Mej. N. NIEUWLAND en J. H. ABERSON, Wageningen.

Adresveranderingen :

J. TH. HENRARD, naar Lochem, Bella Vista A 137.

H. DUTLH, Jan Houtmanstraat 12bis te Utrecht.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,

Amsterdam, Da Costakade 104.

¹⁾ Recueil d. tr. Chim. des P. b. 7, 70.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Voor het studiejaar 1908/09 is benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. F. HOLLEMAN aan de pharmaceutisch chemische afdeling van het scheikundig laboratorium aan de Universiteit van Amsterdam, Mejuffrouw A. VAN LOHUIZEN, aldaar.

Bij Kon. Besl. van 24 Juli is, met ingang van 1 September, benoemd tot leeraar aan de Rijks H.B.S. te Leeuwarden, Dr. J. HÜSINGA, te Groningen.

Benoemd aan de H. B. S. te Sneek tot leeraar in scheikunde en warenkennis aan de H. B. S. (tevens voor natuur- en scheikunde aan het gymnasium) Dr. P. C. J. EUWES, leeraar aan beide genoemde inrichtingen. De voordracht bestond uit hem en de Heeren B. H. VAN RUIVEN, te Heerenveen en F. W. C. DE HAAS, te Bergen-op-Zoom.

De Gemeenteraad van Arnhem heeft benoemd tot leeraar in de natuurwetenschappen aan de H. B. S. met 3-jarigen cursus aldaar, den Heer D. H. COCHERET, te Leiden.

Ter benoeming aan de H. B. S. voor meisjes te 's-Gravenhage wordt door B. en W. voorgedragen voor tijdelijk leerares in de scheikunde Mejuffrouw Dr. A. PRINS, te Amsterdam.

In het vaste personeel van den Gemeentelijken Keuringsdienst van Voedingsmiddelen te Rotterdam kwam dit jaar geen verandering.

Als volontairs waren, met toestemming van B. en W., gedurende korteren of langeren tijd in het laboratorium werkzaam: Chem. Ing. F. LIEBERT, Delft; Docts. J. C. HARTOGS, Amsterdam; Mej. J. ROMBACH, Cand. Chem. Ing., Delft; W. F. MELJBOOM, Cand. Chem. Ing., Delft; Dr. H. A. SIRKS, Groningen; Docts. D. H. COCHERET JR., Leiden en Dr. A. VAN RAALTE, Dordrecht, terwijl den benoemden keurmeester van Dordrecht de gelegenheid werd gegeven zich practisch voor zijn werkring voor te bereiden.

De Stet. No. 174 bevat de instructie voor de Directeuren van en de hoofdamttenaren en beambten aan de Rijkslandbouwproefstations en voor het College van directeuren.

Correspondentie.

v. T. U vindt al het gewenschte in het tijdschrift „Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie“ (L. ALLEN, Hamburg, Catharinastraat 16), verschenen vanaf 1894: verhandelingen, referaten, patentliteratuur, nieuw verschenen boeken, enz.

Ingekomen verhandelingen:

A. W. K. DE JONG, Komt in de Java-coca kristaliseerbare cocaïne voor?
ALPH. STEGER, De Exkursie naar Stolberg.
