

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. 4. Amsterdam, 23 Januari 1909. 6^e Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN, Bijdrage tot het onderzoek van de eigenschappen der Hydrogels bij hare ontwatering. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriele mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Correspondentie. — Erratum.

Bijdrage tot het onderzoek van de eigenschappen der Hydrogels bij hare ontwatering

DOOR

J. M. VAN BEMMELEN.

INLEIDING.

In het vorige jaar heb ik in het *Chemisch Weekblad* van 1 Aug. 1908 n^o. 31 de kiezelzuren, welke TSCHERMAK heeft aangenomen beschouwd en betoogd dat de bepalingen van het watergehalte van het door een zuur uit natuursilikaten afgescheiden kiezelzuur nog niet voldoende waren, om daaruit eene formule af te leiden, zoowel voor het kiezelzuur als voor het silikaat.

TSCHERMAK onderzocht daarbij den gang der ontwatering van kiezel zuurgels en nam op de ontwateringskromme (waarvan de koördinaten waren de ontwateringssnelheid en het watergehalte) een knikpunt of diskontinuiteitspunt waar. Ik heb toen er aan herinnerd dat mijn vroeger onderzoek over de uit waterglas bereide kiezelzuurgel mij geleerd had: 1^o. dat op de ontwateringskromme daarvan ook een diskontinuiteitspunt voorkwam, maar eene andere beteekenis had dan TSCHERMAK daaraan had gegeven; 2^o. dat de ligging van dat punt afhankelijk was van de modifikatiën, die de Gel door verschillende oorzaken kon ondergaan; dus van de geschiedenis der Gel. Ik heb toen ook medegedeeld, dat ik hoopte een onderzoek te kunnen doen

naar de Hydrogels uit silikaten bereid, welke eene chemische verbinding vormen, in hoeverre deze knikpunten vormen, welke met de door mij aangenomen diskontinuiteitspunten overeenkomen. Daartoe zou in de eerste plaats dienen het uit SiCl_4 bereide kiezelzuur, waarvan TSCHERMAK een knikpunt had gevonden tusschen 36.56 % en 37.25 % water, dus nabij 2 molek. H_2O gelegen.

Ik heb dat onderzoek thans verricht. Het heeft eenige nieuwe uitkomsten opgeleverd, en mij aanleiding gegeven tot de volgende beschouwingen over:

I. De ontwatering van de Hydrogel uit SiCl_4 bereid.

II. De troebeling van de Gel A_1 na den *Omslag* in het punt O der ontwateringskromme, en het verloop van die troebeling tusschen de punten O en O_1 . De wenschelijkheid van dat onderzoek was uitgesproken ¹⁾ evenals van eene nadere beschouwing van het feit, dat de uit waterglas bereide Gel tusschen O en O_1 allengs weder helder doorschijnend wordt.

III. Het onderzoek van de ontwateringskromme van eene Gel, die door hare bereiding, hare langzame ontwatering en haren ouderdom zeer gemodificeerd was, namelijk de Gel A_5 gedurende 17 jaren bewaard.

IV. Het onderzoek van RINNE, in hoeverre een Hydrogel nog iets van den bouw van het silikaat bezit, waaruit zij door een zuur is afgescheiden.

V. Eene samenvatting van hetgeen het vroegere en het latere onderzoek omtrent den kolloïdalen bouw van een Gel en omtrent het proces der herwatering van dezelve heeft aan het licht gebracht.

§ I. De Hydrogel uit SiCl_4 bereid.

In het vervolg duid ik voortaan deze als Gel C aan, om haar te onderscheiden van die uit waterglas bereid (Gel A_1), en van de gemodificeerde Gels B.

Bereiding.

Deze geschiedde op drieërlei wijze:

a. Door indruppelen van eenige grammen SiCl_4 (5 Gr.) in water (50 C.C.). Daarbij scheidde zich dadelijk, onder ontwikkeling van veel warmte, kiezelzuurgelei in dikke en dichte vlokken af. Zij werden met veel water per decantationem uitgewassen.

¹⁾ Weekblad n^o. 31 (1908), bladz. 580.

b. door langzaam in 50 c.c. koud gehouden water het SiCl_4 in te druppelen, bij kleine hoeveelheden, daarbij telkens afwachtcnde tot dat voldoende was afgekoeld. Eene zekere hoeveelheid Gel scheidde zich af en bezonk. De overblijvende vloeistof werd daarna dadelijk afgeschonken en aan zichzelf overgelaten. Na eenige uren had daarin eene spontane stolling tot eene dunne gelei plaats.

c. Het bleek dus dat bij de eerste dadelijke afscheiding van Gel b nog een aanmerkelijk gedeelte SiO_2 in pseudo oplossing, als Sol, gebleven was, en na eenigen tijd op labiele wijze een Gel c had gevormd. Deze Gel werd met een staaf geroerd en geklopt, waarbij veel Sol uitgedreven werd, en met veel water, telkens na bezinking en afschenking, vernieuwd.

Het uitwasschen werd bij al de drie Gels zoolang voortgezet, tot dat de reactie op zoutzuur verdwenen was.

De vlokken van Gel c werden op een filtrum verzameld en ter uitdruiping van de aanhangende Sol weggezet.

Evenals bij de uit waterglas bereide Gel was na een paar dagen door samenvloeiing der vlokken een samenhangende klomp van drilende gelei ontstaan. Met een spatel werden daarvan voorzichtig kubusvormige stukken gesneden.

Toen deze Gels onder handen werden genomen voor eene ontwatering door verdamping aan de lucht, of onder een bepaalden dampdruk in een exsikkator, ¹⁾ bedroeg het watergehalte van:

- a. nog $\pm 40\%$ tot 30% .
- b. nog $\pm 55\%$ tot 50% .
- c. nog $\pm 60\%$ tot 55% .

De Omslag.

Bij de Gel C werd dit punt veel vroeger waargenomen dan bij de Gel A. Het is zeer afhankelijk bevonden van den dampdruk, waaronder de ontwatering plaats had, en evenzoo het punt, waarbij de verdamping tot een minimum gedaald was, dus het knikpunt volgens TSCHERMAK. Dit blijkt uit de volgende waarnemingen.

De verdamping werd voortgezet, vooreerst tot zich een wit puntje op de oppervlakte begon te vertoonen. Dit had plaats onder een dampdruk van 10.5 m.m.:

bij a, toen nog 30-25 Mol. H_2O (op 1 Mol. SiO_2) aanwezig waren ($=88\%$)

¹⁾ Van a werden 5 proeven ontwaterd van 2, 3, 5, 6 en 7 Gram.
Van b 4 proeven van 6, 9, 9, 10.5 Gram.
Van c 3 proeven van 3.5, 5, 8 Gram.

bij *b* desgelijks (onder een dampdruk van 9 mm.)

bij *c* toen nog ± 10 Mol. H_2O aanwezig waren ($\approx 75\%$), onder een dampdruk van 9 mm.

Die hoeveelheden van 30–25 en van ± 10 Mol. H_2O drukken niet het gehalte van elk deel der Gel uit, maar van al de stukjes, waaruit het monster bestond, te zamen.

Bij de verdere verdamping bleek het dat de uitdroging ongelijmatig plaats vond, vooral bij *a* en *b*, zoodat de stukjes zeer verschillend gevorderd waren in denzelfden tijd. Want de vlokken van *a* en van *b* waren na de bereiding niet samengevloeid, en die van *c* wel. Bovendien waren bij *a* en bij *b* de stukjes ongelijk van grootte, terwijl bij *c* in den aanvang slechts één stuk aanwezig was. Daarom was de verdamping van *c* in den eersten tijd veel regelmatig, en had haar omslag veel later plaats. De Geldeeltjes verloren wel aan de oppervlakte het eerst water, maar zogen dit beter op uit de onderliggende deelen dan de deeltjes van *a* en *b* dit deden.

Bovendien is het mogelijk dat de physische konstitutie van het weefsel van *c* eenigszins verschilt van dat van *a* en van *b*, en dat dit verschil eenigen invloed heeft op de sterkte, waarmede het water in de Gel gebonden is, en op de labiliteit van het omslag-verschijnsel.

Een groot verschil van de Gel *C* met de Gels *A* is, dat de omslag bij *C* onder een veel hooger en druk reeds plaats heeft, en dat het watergehalte daarbij veel hooger is. Van het eerste verschijnen van eene troebeling, totdat de witheid zich over de geheele Gel verspreid had en een maximum had bereikt, daalde vroeger het watergehalte:

bij *A*₁ slechts van ± 2.0 tot $\pm 1.5 H_2O$.

Maar daarentegen thans:

bij *C a* van ± 30 tot $\pm 11 H_2O$

bij *C b* evenveel

bij *C c* van ± 11 tot $\pm 4.5 H_2O$.

Men houde daarbij in het oog dat de bepaling van *c* meer het gehalte van al de deelen der massa uitdrukt, terwijl dit gehalte bij *a* en *b* onregelmatig verspreid is.

Voltooiing van den Omslag.

De tijd benodigd vóór dat de Omslag voltooid is verschilt bij *A*₁ niet veel met dien bij *C*, want voor *A*₁ waren enkele dagen noodig, voor *C* werd waargenomen een tijd van 4 tot 5 dagen. Als het maximum der troebelheid bereikt wordt, verdampt het water verder met sterk afnemende snelheid.

Het ophouden der verdamping.

Als de inkrimping ophoudt, wordt het gewichtsverlies door verdamping zóó gering, dat het voor de hoeveelheden der proeven *a*, *b*, *c* slechts ± 1 mgr. in het etmaal bedroeg. Dit punt der kromme lijn lag dus nabij het door TSCHERMAK aangenomen knikpunt. Hoe afhankelijk dit is van den dampdruk, waaronder de verdamping plaats heeft, blijkt uit het volgende tabelletje.

Het volgende tabelletje geeft aan hoeveel het watergehalte bedroeg, wanneer het verlies zeer sterk verminderde na den Omslag (*p*) en wanneer de stilstand in de verdamping benaderd werd (*q*).

Gels <i>C</i> bereid naar <i>a</i> , <i>b</i> en <i>c</i>	<i>Dampdruk</i>	<i>Dampdruk</i>	<i>Dampdruk</i>
	10.5 m.m.	9 m.m.	8 m.m.
	<i>Gehalte</i> in Mol. H ₂ O <i>p</i> — <i>q</i>	<i>Gehalte</i> in Mol. H ₂ O <i>p</i> — <i>q</i>	<i>Gehalte</i> in Mol. H ₂ O <i>q</i>
<i>a</i> (3 monsters)	3,6—3,3	2,5	1,5
<i>b</i> (3 monsters)		2,6—2,4	2,0
<i>c</i> (3 monsters)		2,6—2,4	2,15

De punten *p* komen alzoo het meest overeen met TSCHERMAK's knikpunten. Hij berekende voor de Gel uit SiCl₄ bereid een knikpunt tusschen 36.56 en 37.25 % H₂O of 1.92—1.98 Mol. H₂O op 1 Mol. SiO₂. De cijfers *p* in de Tabel geven waarden van 3.6 tot 2.6, dus ver boven 2 H₂O, en de cijfers *q* waarden van 3.3—2.5 en van 2.1, 2.0 en 1.5 Mol. H₂O.

TSCHERMAK ontwaterde de Gel aan de lucht, dus was de dampdruk onzeker. Deze kan verschillen van 6.5 tot 10 m.m. op verschillende dagen.

De inkrimping van het volumen der Gel bij de verdamping.

Terwijl bij *A*₁ de inkrimping van het volumen der Gel ophoudt, zoodra de Omslag heeft plaats gehad, en het volumen konstant wordt, duren de verdamping en de inkrimping van het volumen nog een tijd voort bij *C*. Daarna houdt de verdamping op, of het ophouden wordt althans benaderd.

Stilstand in de verdamping.

Als de verdamping zooveel verminderd is, dat het gewichtsverlies in het etmaal slechts $\pm 2-1$ mGr. of nog minder bedroeg, beschouw

ik dit als eene benadering tot den stilstand der verdamping. Deze punten zijn in de Tabel onder q opgegeven. Zij wisselen zeer met den dampdruk.

De blijvende troebelheid.

De Gel C wordt niet weder helder na den Omslag, bij de verdere ontwatering, zooals Gel A in het punt O₁. Zij bezit dus eene geringe bewegelijkheid. Dit geldt niet alleen voor a en b maar ook voor c, ofschoon het poeder van c wat grover is. (Zie over de verklaring daarvan blz. 82.

De poriën en kanaaltjes.

Deze vertoonen zich onder het mikroskoop, na den Omslag en na de drenking met water, nog maar zeer spaarzaam als zeer kleine luchtholten. De inkrimping van het volumen is dan ook nog niet ingetreden, en slechts plaatselijk kan eene zeer geringe volumevermindering plaats grijpen. Zelfs wanneer het watergehalte beneden 4—3 H₂O gedaald is, komen nog maar enkele luchtbelletjes te voorschijn. Bij een watergehalte van 2 H₂O vermeerderen zij zich, vooral als de d.dr. van 10.5 tot 9 m.m. gedaald is. Dan is men ook het punt genaderd, waarbij de inkrimping ophoudt en het volumen konstant geworden of benaderd is. Allengs tot een watergehalte beneden 2 H₂O dalende, vermeerdert zich de ontwikkeling van bellen, en wordt heftiger en heftiger. ¹⁾

Als de dampdruk en het watergehalte tot 3 m.m. en 1 Mol. H₂O, en daar beneden, gedaald zijn, vertoont zich een bombardement van uit alle zijden zich ontwikkelende bellen, die òf ontsnappen òf zich vereenigen tot grootere, welke reusachtig groeien. De bellen ver-

¹⁾ Dit blijkt uit de navolgende Tabel:

	<i>Dampdruk</i>		<i>Watergehalte.</i>		
c	9	m.m.	4.3	Mol. H ₂ O	Enkele kleine luchtbelletjes.
a	9	"	2.7	"	„weinige" ontsnappen. , waarvan
c	9	"	2.6	"	Enkele kleine luchtbelletjes, waarvan
a	9	"	2.3	"	geene ontsnappen.
c	9	"	2.2	"	Enkele kleine luchtbelletjes, waarvan
c	6	"	1.9	"	geene ontsnappen.
c	4	"	1.56	"	Kleine luchtbelletjes waarvan, geene
c	1.8	"	1.05	"	ontsnappen.
a, b en c	nul		0.35	"	Verscheidene kleine luchtbelletjes, die
					groeien en ontsnappen.
					Vele groeiende belletjes, die ontsnappen.
					Zeër vele luchtbellen, die tot groote
					bellen groeien en ontsnappen.
					Heftige ontwikkeling van reusachtig
					groeïende luchtbellen.

toonens soms een slangenvorm, beantwoordende aan den vorm der kanaaltjes waaruit zij vrij komen. Op het vrij komen dier bellen paste geheel mijne vroegere beschrijving. ¹⁾

De loop der ontwateringskromme.

Zij vertoont bij *C* geen diskontinuiteits- of knikpunt, noch bij *a*, noch bij *b* of *c*, als de ontwatering bij een hoogen druk geschiedt (bijv. bij 10.5 m.m.). De dampdruk kan zelfs bij de ontwatering nog minder dan 2 m.m. van dien des verzadigden waterdamps verschillen, als men slechts den tijd lang genoeg laat duren. De aanvang der troebelheid gaat niet gepaard met eene sterke toeneming der kromming. Zelfs de sterke vermindering of het ophouden der verdamping gaat niet gepaard met eene diskontinuiteit in de kromming. Alle veranderingen hebben kontinu plaats.

De ontwateringskromme bij 10.5 m.m. druk loopt eerst horizontaal, vooral bij ontwatering onder hoogen druk, en verkrijgt eerst beneden een watergehalte van ± 3 H₂O en bij 9 m.m. d.dr. eene kromming. Zij eindigt met 0.3 Mol H₂O en nul m.m. d.dr. bij 15° C., zooals de volgende tabel aangeeft: ²⁾

Dampdruk	<i>C</i> Ontwatering. Wordt niet helder. Watergehalte			<i>C</i> Herwatering. Wordt niet weder helder. Watergehalte		<i>A</i> ₅ (17 j. oud). Ontwat. Herwat.	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i> Onder verzadigden waterdamp 2.5			
in m.m.	↓	↓	↓				3.00
9 "	—	2.2	—	2.0		2.07	1.00
8 "	1.4	2.0	2.2	1.8		0.8	0.72
6 "	—	1.8	1.9	—		0.5	0.52
5 "	1.1	1.4	1.6	1.5		0.47	0.47
4 "	—	1.0	1.4 ⁵	—		0.42	0.42
3 "	—	0.7 ⁶	0.9	1.0		0.37	0.4
1.8 "	0.6	0.6	—	↑			↑
0.0 "	0.3	0.3	0.35 ⁵ →	0.3 ⁵		0.29 →	0.2

De Gel *C* naar de bereiding *a* verliest haar water wat spoediger dan die naar *b* en *c*.

¹⁾ Zie blz. 110 en 111 onder c—d van de 3de Verh. in Zeitschr. anorganische Chemie (1898) Bd. XVIII; ook voor dunne parcellen, Blz. 108 onder VI en Blz. 109.

²⁾ De herwatering van *C*, en de ontwatering en herwatering van de Gel *A*₅ (zie blz. 75 en 76) zijn hier tevens aangegeven.

De omkeerbaarheid der ontwateringskromme.

Deze is bij *C* niet in alle opzichten gelijk aan die van *A*, want *C* blijft bij de herwatering troebel en wordt eerst helder door drenking met water. Het absorptievermogen is even sterk gebleven, zooals de herwatering aanwijst (zie de tabel).

De kromme heeft een regelmatigen loop, en de poriën en kanaaltjes vullen zich allengs bij het toenemen van den d.dr. met water, door absorptie van den waterdamp der lucht. Evenals de poriën toenemen als de d.dr. afneemt, vullen zich de poriën bij toeneming van den d.dr. De sterkte der absorptie bewerkt, dat bij de poedervormige deeltjes van *C* de poriën zoo *snel* weder gevuld zijn, omdat de lucht veel minder opgesloten is als bij *A*, die bij geheele ontwatering boven zwavelzuur tot een hard glas is geworden. Uit den exsikkator (met zwavelzuur) aan de lucht gebracht, was de luchtbellentontwikkeling, na drenking met water:

na vijf	minuten:	zeer verminderd,
na tien	"	: gering,
na vijftien	"	: zeer gering, zelfs als de Gel met heet water gedrenkt werd,
na twintig	"	: niet meer waar te nemen, slechts een spaarzaam luchtblaasje in het weefsel zichtbaar.

Gang der ontwatering.

Deze geschiedde overeenkomstig de beschrijving gegeven op blz. 227 en 238 (onder F) van het artikel van Aug. 1908. Zoolang nog eenig los water op de Gel zich bevindt, uitgevloeid uit de drillende gelei (zooals die van *C*), verdampt dit water betrekkelijk snel. Vervolgens verdampt het water langzamer met eene kleine regelmatig *afnemende* snelheid, omdat de bindingskracht der Gel toeneemt. Daarna verdampt het water met eene zeer sterk afnemende snelheid, totdat deze nul wordt of althans dit rustpunt benaderd wordt ¹⁾.

¹⁾ De Gels werden dagelijks gewogen. Slechts van eene der twaalf proeven (5 van *a*, 4 van *b* en 3 van *c*) namelijk van *c*, wordt het verlies opgegeven, om althans van ééne proef den gang der ontwatering in bijzonderheden te doen zien. De hoeveelheid SiO_2 in dezelve bedroeg $42\frac{2}{3}$ Mol. (in mGr.) en het water 55 Mol. H_2O op 1 Mol. SiO_2 .

In de eerste periode verdampte in het etmaal } 700 mGr.
gedurende 2 dagen eene hoeveelheid van . . . }

	510	"
	440	"
	420	"
In de tweede periode verdampte gedurende 8	400	"
dagen, met eene regelmatig afnemende snelheid,	380	"
eene hoeveelheid van 440 tot 280 mGr. in het	360	"
etmaal	340	"
	310	"
	280	"

De gang der ontwatering blijkt dus overeenkomstig te zijn met dien van Gel A_1 en ook van A_2 (17 jaren oud). welke in § 2 en § 3 behandeld worden, en in het algemeen met dien van alle vroeger onderzochte Hydrogels. Die gang bevestigt mijne voorstelling over de wijze, waarop het water niet chemisch maar physisch gebonden is.

§ 2. Het verloop van de ontwateringskromme van O tot O_1 .

De studie van den *Omslag* heeft niet alleen geleerd, dat deze eene tweede koagulatie was (d.i. de vorming van eene nieuwe Gel in de reeds bestaande Gel), en dat zij bij een bepaald punt in de ontwateringskromme (een punt van diskontinuiteit) plaats had, dus bij een bepaald watergehalte en een bepaalden dampdruk, maar tevens dat dit diskontinuiteitspunt een labiel punt is, hetwelk verschuiven kan.

Die verschuiving is afhankelijk van de mindere of meerdere modifikatie¹⁾, die de Gel in haren bouw en daardoor in haar bindingsvermogen en haar absorptievermogen voor het niet-chemisch verbonden water heeft ondergaan. In de verschbereide Gel A_1 , als zij langzaam plaats heeft, ligt dit punt bij ongeveer een gehalte van $\pm 2 \text{ H}_2\text{O}$ en een dampdruk van $\pm 7 \text{ mm.}$, zooals ik thans op nieuw bepaald heb.

Ik heb thans ook in het bijzonder nagegaan waar die tweede koagulatie, die zich verraaft door het diskontinuiteitspunt en door het ontstaan eener troebelheid, tusschen de punten O en O_1 (zie fig. 2 op blz. 578) haar maximum van troebelheid bereikt, om dan weder af te nemen.

De Gel daarvoor werd bereid als beschreven is op blz. 575. Daardoor werd verkregen een samenhangende klomp van zeer dunne drillende gelei van SiO_2 -Hydrogel. Daarvan werden met een spatel twee kubusvormige stukken (1 en 2) voorzichtig afgestoken, op twee glazen plaatjes gelegd en gewogen. De gewichten bedroegen:

In de derde periode verdampte met eene zeer sterk afnemende snelheid, in vijf etmalen . . .	{	396 mGr. (in 2 etmalen).
	{	115 "
	{	40 "
	{	10 "
In de vierde periode, toen het watergehalte der Gel gedaald was tot 2,5 Mol. H_2O , verdampte nog gedurende de volgende vier etmalen . . .	{	5 "
	{	4 "
	{	5 "
	{	1,5 "

¹⁾ Deze modifikatie hangt weder af van de bereiding uit meer of minder sterke (gekoncentreerde) oplossingen van SiO_2 , van eene snellere of langzamere ontwatering, van den ouderdom der Gel, en van temperatuurinvloeden. (Zie blz. 583 van mijn vorig artikel).

Proef I.

9,8 Gram
 waarin 258 mGr. SiO_2 ¹⁾
 = 4,3 Mol.

Dus was het watergehalte bij den aanvang op 1 Mol. SiO_2 :
 124 Mol.

Proef II.

17,8 Gram
 467 mGr. SiO_2 ¹⁾
 = 7,8 Mol.

123,5 Mol.

Beide plaatjes werden op eene stofvrije plaats aan de lucht geplaatst. De stukken werden eerst nog fraaier doorschijnend, hetgeen bewijst, dat de samenvloeiing der eerst samengebrachte vlokken nog inniger werd. De opalisatie was echter nog zichtbaar, als bewijs dat de Gel uit twee fasen bestond.

De plaatjes werden dagelijks gewogen.

De gang der ontwatering beantwoordde geheel aan de beschrijving vroeger op bladz. 581 sub F en thans op deze blz. en op blz. 73 gegeven.

In de eerste periode, die een paar dagen duurde, was nog eenig los water op de stukken te zien, welk water uit de klomp gelei gevloeid was. In deze periode verdampte eerst nog veel water gedurende een paar dagen, en daarna gedurende de tweede periode met eene *regelmatig* afnemende snelheid: .

I.

op 1 Mol. SiO_2
 gedurende 13 dagen
 8 tot 4 Mol. H_2O
 in het etmaal.

II.

op 1 Mol. SiO_2
 gedurende 14 dagen
 6 tot 3 Mol. H_2O
 in het etmaal.

In de derde periode nam de verdamping sterk af en bedroeg:

4 tot 0,25 Mol.
 gedurende 6 dagen
 in het etmaal,

3 tot 0,3 Mol. H_2O
 gedurende 6 dagen
 in het etmaal,

en kwam toen bij benadering tot stilstand.

Bij de verdere ontwatering, die langzaam geschiedde, onder een dampdruk van 9 mm. en verder bij 8 mm., bleek het bij de Gel I dat de omslag bij 8 mm. nog niet plaats had gehad bij een watergehalte van 2,5 H_2O , maar wel als de dampdruk verlaagd was tot 7 mm. en het watergehalte tot 2,05 H_2O . Tusschen die grenzen:

van 2,5 en 2,05 H_2O gehalte
 en 8 en 7 mm. dampdruk

lag dus het punt O.

Om dat punt nauwkeuriger te bepalen, werd bij Gel II het verdunde

1) Aan het einde van de proef bepaald.

zwavelzuur in den exsikkator geleidelijk versterkt en telkens het waterverlies der Gel gewogen, om daaruit het gehalte af te leiden.

Daarbij werd opgemerkt 1^o. dat na elke drukverlaging het waterverlies na weinige dagen tot op ± 1 mGr. daalde, en 2^o. daarna nog 1 of 2 dagen zeer gering bleef, 3^o. dat somtijds weder na een dag vermeerdering van waterverlies in het etmaal plaats greep, en 4^o. dat het labiele karakter van den Omslag zich kort vóór of na den Omslag vertoonde.¹⁾

Beide waarnemingen bewijzen dat de verliezen, die nog plaats hadden, als het verlies in het etmaal van 1 mGr. of minder weder ging toenemen of aanhouden, aan eene kleine modifikatie van het weefsel was toe te schrijven. Daarom werd bij de volgende proeven, zoodra het verlies van de Gel II gedaald was, de druk verlaagd.

Om den dampdruk te verlagen werden de volgende verdunde zwavelzuren van toenemende sterkte gebezigd en het gehalte telkens berekend uit het gewichtsverlies.

VÓÓR DEN OMSLAG.

Dampdruk.	Spec. Gew. bij 15°.	Mol. H ₂ O op 1 Mol. H ₂ SO ₄ in den exsikkator.	Water. Gehalte der Gel.
1) 8 m.m.	1,285	9,1 Mol.	
In het begin			SiO ₂ 2,39 H ₂ O
Na drie etmalen de stilstand benaderd			" 2,26 "
Na het vierde etmaal versnelling waargenomen			" 2,15 "
Na nog 5 etmalen stilstand benaderd			" 2,09 "
2) 7,75 m.m.	1,295	8,66 Mol.	" 2,04 "
3) 7,5 "	1,30	8,44 "	" 2,026 "
4) 7,25 "	1,31	8,05 "	" 1,99 "
5) 6,9 "	1,315	7,86 " Omslag.	" 1,94 "

NA DEN OMSLAG.

Na 8 dagen gedaald tot	"	1,8	"
Daarna in 2 dagen den stilstand benaderd.			
6) 6,77 m.m. 1,32 7,67 Mol.			
Na 6 dagen <i>maximum troebelheid</i>	"	1,5	"
Na nog 6 dagen	"	1,35	"
In 3 dagen stilstand benaderd.			
7) 6,45 m.m. 1,331 7,32 Mol.			
In 4 dagen <i>troebelheid zeer verminderd</i>	"	1,16	"
In 2 dagen stilstand benaderd.			
8) 6,05 m.m. 1,239 7,0 Mol.			
Na 3 dagen <i>helder geworden</i>	"	1,0	" bijna
9) 5,35 m.m. 1,367 6,23 Mol.			
Na 4 dagen	"	0,70	"
10) nul. 1,85 0,0 Mol.	"	0,24	"

1) Reeds vermeld in mijne 1^e en 3^{de} verhand. (1896) blz. 253 en (1898) blz. 104-109.

Uit dit onderzoek blijkt dat het maximum van troebelheid bij versche Gel A₁ bij een dampdruk van ± 6.8 m.m. in 14 dagen bereikt wordt, en dat het gehalte in dien tijd slechts $\pm 0,6$ H₂O gedaald is. De troebelheid is weder verdwenen, en de Gel helder doorschijnend geworden als het gehalte ongeveer 1 Mol. H₂O gedaald is (van SiO₂ ± 2 H₂O op SiO₂ ± 1 H₂O) en de dampdruk van 6.9 m.m. op 6 m.m.

Als nu de omslag langer uitblijft en bij lager gehalte en lagere dampdruk optreedt, dan moet ook de troebelheid eerder ophouden en het gedeelte der ontwateringskromme tusschen O en O₁ korter worden; de Gel wordt dan spoediger helder. Ik heb dat ook vroeger zoo gevonden. Ja, het is mij vroeger voorgekomen, dat bij eene snelle ontwatering van versche Gel A₁ geen omslag werd waargenomen.

Dampdruk.	Gehalte op 1 Mol. SiO ₂ .	Tijd.	Uitzicht.
6 m.m.	1.6 H ₂ O.	gedurende 2 dagen.	helder.
5 "	1.45 "	" 2 "	"
4 "	1.2 "	" 2 "	"

Het zou mogelijk geweest zijn dat in dat tijdsverloop, vooral bij den dampdruk van 5 en van 4 m.m., eene troebelwording gedurende den avond of den nacht heeft plaats gehad, maar dan moet zij zeer kort geduurd hebben en snel zijn voorbijgegaan. De Gel is dus kontinu of bijna kontinu, zonder of bijna zonder Omslag, weder *homogeen* geworden. Dit kan alleen plaats hebben bij versche Gel A₁ en bij eene snelle ontwatering, dus bij eene zeer dunne Gel, die zoo weinig mogelijk bij de ontwatering modifikatiën heeft ondergaan. Het micellenweefsel is in dit geval het dunst, zoowel bij de eerste als bij de tweede koagulatie.

Wat het ontstaan der poriën betreft, bij dit onderzoek is opnieuw door mij waargenomen dat vóór den Omslag geene luchtholten ontstaan, en dat zij, als de Omslag heeft plaats gehad, wel dadelijk waar te nemen zijn, maar nog niet in groot aantal, en dat dit aantal allengs tusschen O en O₁ toeneemt, vooral als er spleten en kleine kanaaltjes ontstaan zijn.

Als er water tusschen O en O₁ verdampt en de Gel *homogeen* is geworden in O₁, terwijl het aantal poriën is toegenomen, dan moeten de Geldeelen, om de poriën heen, samengevloeid zijn en dus nog eene zekere bewegelijkheid behouden hebben. Deze moet te grooter zijn naarmate de lijn O O₁ korter is, vooral als de Omslag geheel uitgebleven is. (Zie hierover blz. 82).

§ III. Ontwateringskromme van eene oude Gel A₅.

Het was de vraag of de modifikatien der Gels, waarvan sprake is geweest blz. 585 onder IV, in staat zijn om een toestand voort te brengen, welke overeenkomt met dien van de Gel C. Voor dat onderzoek had ik beschikbaar eene uit een sterkere oplossing van SiO₂ afgescheiden Gel (A₅), in 1891 bereid, en dus 17 jaren lang bewaard in een gesloten glazen doos. Zij was nog helder doorschijnend.

De ontwatering geschiedde bij een betrekkelijk hoogen dampdruk (10 en 10.5 m.m.), slechts 7 en 2 m.m. beneden dien van verzadigten waterdamp (10.7 m.m. bij 15° C.)

Ondanks dezen hoogen dampdruk begon de Omslag zich reeds te vertoonen door de vorming van de eerste troebele plekjes bij een gehalte van ± 7.7 H₂O en ± 4.7 H₂O (naarmate van den dampdruk).

De gang der ontwatering was als volgt:

	Gel A ₅ (I)	Gel A ₅ (II)
	<i>Onder d.dr. v. 10 m.m.</i> 3,561 Gr. met 3,77 mGr. Mol. SiO ₂	<i>Onder d.dr. v. 10,5 m.m.</i> 3,970 Gr. met 4,2 mGr. Mol. SiO ₂
Watergeh. bij aanvang op 1 Mol. SiO ₂	50 Mol. H ₂ O	50 Mol. H ₂ O
Gehalte <i>regelmatig</i> afnemend	van 50 tot 7,7 Mol. H ₂ O gedurende 8 dagen	van 50 tot 4,7 Mol. H ₂ O gedurende 18 dagen
<i>Omslag</i> begint met enkele witte punten	Op den 8 ^{sten} dag bij 7,7 Mol. H ₂ O	Op den 19 ^{den} dag bij 4,7 Mol. H ₂ O
Gehalte <i>snel</i> afnemend	9 ^{den} tot 12 ^{den} dag bij ± 5 tot 2,8 H ₂ O	19 ^{den} tot 24 ^{sten} dag bij 4,7 tot 3,2 H ₂ O
Gel geheel wit	12 ^{den} dag ongeveer bij 2,8 H ₂ O	26 ^{sten} dag nog niet geheel wit
Stilstand in de ontwatering benaderd	14 ^{den} dag bij 2,65 H ₂ O	26 ^{sten} dag bij 3,15 H ₂ O
Gehalte afnemend		<i>Onder d.dr. v. 10 m.m.</i> Gedurende 8 dagen van 3,15 tot 2,8 H ₂ O
Gehalte afnemend ged. Stilstand benaderd	<i>Onder den dampdruk van 9 m.m.</i> 4 dagen v. 2,65 tot 2,2 H ₂ O 4 dagen v. 2,8 tot 2,2 H ₂ O bij 2,15 Mol. H ₂ O bij 2,15 Mol. H ₂ O	
Gehalte afnemend ged.	<i>Onder den dampdruk van 8 m.m.</i> 2 dagen v. 2,2 tot 0,8 H ₂ O 3 dagen v. 2,2 tot 0,8 H ₂ O	

*De waarneming der poriën bij afnemenden dampdruk
na drenking der Gel met water.*

Dampdruk	Gehalte	Gel (I)	Gel (II)
10,5 m.m.	4,7 H ₂ O		Een enkele luchtbel, waarvan een enkele ontsnapt.
10 m.m.	2,8 H ₂ O		Spaarzaam belletjes, waarvan enkele ontsnappen.
10 m.m.	2,7 H ₂ O	Enkele kleine bellen; geene ontsnappen.	
9 m.m.	2,3 H ₂ O		Van alle zijden komen bellen, die groeien; vele ontsnappen.
9 m.m.	2,1 H ₂ O	Meerluchtbellenvkomen.	Ontwikkeling van bellen van alle zijden.
8 m.m.	0,8 H ₂ O	Vele groeiende bellen, die aan alle zijden ontsnappen.	Bombardement van reusachtig groeiende bellen.
6 m.m.	0,5 H ₂ O	Bombardement van vrijkomende bellen.	Evenzoo.

Het blijkt hieruit dat bij deze zeer oude Gel A₅ het omslagpunt onder den dampdruk 10 min. vervroegd kan worden tot een gehalte van 7.7 H₂O en onder den dampdruk 10.5 m.m. tot 4.7 H₂O, en dat de omslag eerst volledig is, wanneer het watergehalte gedaald is tot 2.8 H₂O onder den d.dr. van 10 m.m. en tot 3.2 H₂O onder den d.dr. van 10.5 m.m. Ook blijkt het dat de stilstand reeds intreedt onder diezelfde d.drukken bij 2.7 en bij 3.2 mol. H₂O. Zoo afhankelijk is hier het punt van stilstand (dus het knippunt van TSCHERMAK) van den d.dr. Het is daardoor bewezen dat de modifikatiën, die de Gel door de reeds dikwijls genoemde oorzaken ondergaat, een overgang van de Gel A tot die van B bewerken. Zelfs nadert de verdamping bij een d.dr. van 9 m.m. (d.i. ongeveer den gewonen dampdruk der lucht) nog boven 2 mol. H₂O den stilstand van het watergehalte. Bovendien wordt deze Gel, evenmin als die uit SiCl₄ bereid, bij de ontwatering niet weder geheel helder. De opaakheid is wel bij een d.dr. van 8 m.m. verminderd, maar de Gel is ook na ontwatering bij den druk nul niet geheel doorschijnend geworden. De bewegelijkheid is veel minder in Gel C als die in A.

Wij kunnen thans wel besluiten, dat de vroeger door mij onderzochte Gels A₃, A₅, A₇, welke langzaam ontwaterd en één half tot

vier jaren oud waren geworden vóór zij ontwaterd werden, en welke hooge omslagpunten vertoond hadden, overgangen gevormd hebben van A_1 tot C .

§ 5. Onderzoek van RINNE.¹⁾

F. RINNE heeft opgemerkt dat *sommige* zeolithische silikaten na ontleding door zoutzuur Gels van SiO_2 geven, die nog polarisatieverschijnselen onder het mikroskoop vertoonen, en heeft de vraag opgeworpen, in hoeverre deze met de scheikundige verbinding van het silikaat in verband kunnen staan. Want daardoor zou er eenige grond kunnen bestaan om uit het watergehalte van de Gel, voor zoover dit in de Gel sterk gebonden blijkt te zijn, een waar hydraat van het kiezelzuur af te leiden, en daaraan eene formule toe te kennen.

Nu vond RINNE wel bij eenige zeolithische silikaten, zooals Natrolith en Analcim (ik noem ze *a*), dat de Gel daaruit door zoutzuur gevormde Gel geen optische verschijnselen onder het mikroskoop geeft, maar isotroop is. Hunne splijtblaadjes worden een vormelooze slijm. Maar andere zeolithische silikaten, zooals Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom (ik noem ze *b*), geven door ontleding met zoutzuur een poedervormig kiezelzuur, hetwelk optische polarisatieverschijnselen vertoont; zij moeten daarvoor liefst dadelijk na de ontleding met zoutzuur onderzocht worden. Weder andere silikaten, zooals Philipsit, Chabazit (ik noem ze *c*), vormen een overgang van *a* naar *b*. De samenhang is het meest los bij *a*, zoodat het geheel vervloeit, bij *b* is zij merkbaar bestendiger, zoodat de Gel verhit kan worden, zelfs tot gloeiens toe, zonder dat die samenhang geheel verloren gaat. Is echter de Gel na hare afscheiding met zoutzuur nog zeer waterhoudend, dan is het polarisatieverschijnsel zeer zwak, en komt na gloeiing beter voor den dag.

Het is evenwel niet onwaarschijnlijk dat die polarisatieverschijnselen slechts optische anomalieën zijn, en dat het Gel-kiezelzuur isotroop is en uit zich zelve geen dubbele breking bezit. Glas wordt door drukking en trekking ook dubbelbrekend. Het molekulaire verband der deeltjes kan in isomorphe mengsels spanningen, en daardoor polarisatieverschijnselen, te voorschijn roepen. De Hydrogels *b* kunnen als pseudomorphosen beschouwd worden, die nog eenige structuur vertoonen, welke voor optische richtingsverschillen maatgevend is. De optische eigenschappen van de door zoutzuur gevormde Gel

¹⁾ Central Bl. für Mineral. etc. 1902 § 594.

zouden op die wijze op eenig verband met het oorspronkelijke silikaat wijzen, of er althans aan doen denken. Men kan toch niet aannemen, dat er nog resten van het silikaat in de Gel zijn, en dat deze de optische verschijnselen voortbrengen.

Het komt mij alzoo voor, dat deze optische verschijnselen geen steun geven aan de hypothese, dat de Gel nog in haar watergehalte met de formule van het silikaat overeenkomt.

§ 6. Samenvatting.

Op grond van het vroegere en thans medegedeelde onderzoek meen ik de volgende voorstelling over het proces van de ontwatering en herwatering van de Hydrogels, inzonderheid van het kiezelzuur, te mogen geven.

Het verschil tusschen eene ware Oplossing (1), een Sol (2) en een Gel (3), breng ik daartoe nog even in herinnering:

1. Eene *ware Oplossing* bestaat slechts uit ééne vloeibare phase en is homogeen.

2. Een *Sol* is heterogeen en bestaat uit twee vloeibare fasen; zij is een tamelijk doorschijnend mengsel van beide, die meestal (zoo niet altijd) in vloeibaarheid verschillen, en een verschillend lichtbrekend vermogen bezitten. Een Sol opaliseert en brengt dus het bekende verschijnsel van TYNDALL voort. De tweede vloeibare phase kan grootere, en den vasten toestand meer naderbij staande deeltjes vormen, en in die mate meer opaliseeren.

3. Een *Gel* is sterker heterogeen dan een Sol. Zij ontstaat op eenmaal door de afscheiding van een micellair weefsel in de Sol.¹⁾ De twee fasen zijn dus nog meer gescheiden en de opalisatie sterker geworden, ofschoon het geheel nog bij doorvallend licht doorschijnend is. Die meerdere scheiding der beide fasen vormt de stolling of koagulatie van de Sol tot een Gel. Tusschen het weefsel is Sol ingesloten, welke veel minder van de kolloïdale stof opgelost houdt. Naarmate de ware oplossing, waaruit de Sol en daarna de Gel zich heeft gevormd, sterker (gekoncentreerder) is geweest, zijn de micellen van het weefsel groter, minder vloeibaar en is het geheel minder doorschijnend²⁾ en sterker opaliseerend.

¹⁾ De vormelementen van dit weefsel noem ik naar NÄGELI micellen.

²⁾ Bij de proeven waren ongeveer 5–10 mGr. molekulen SiO_2 (dus 300–600 mGr. SiO_2) aanwezig. De verdere Gels zijn onderscheiden door de letters A_1 tot A_7 , naar gelang zij uit oplossingen van 1 tot 7 deelen SiO_2 in 100 deelen water bereid zijn.

Verder zijn mijne gevolgtrekkingen deze:

4) Het water is in de Gels niet chemisch maar physisch gebonden. Daarmede stemt overeen de loop der ontwateringskromme van de Gels, die geene sprongen in het watergehalte en den d.dr. aanwijst, maar continu verloopt. De snelheid, waarmede het water uit de Gel verdampt, hangt (*ceteris paribus* wat betreft de massa en de oppervlakte) 1^o. van de kracht af, waarmede het water door de kolloidaal opgeloste Soldeelen en de Geldeelen gebonden is, 2^o. van den d.dr., waaronder de Gel gesteld is. De gang van de verdamping van het water der Gel langs de ontwateringslijn (zie de noot op blz. 70) is als volgt: In de eerste periode verdampt het water snel, zoolang de aantrekking tusschen de Gel en het water nog zeer gering is. In de tweede periode heeft de verdamping met een *regelmätig langzaam afnemende* snelheid plaats, wyl het water continu sterker gebonden is. In de derde periode heeft zij met een sterk afnemende snelheid plaats en nadert vervolgens töt nul. Die snelheid en dat rustpunt zijn afhankelijk van den d.dr. waaronder ontwatering geschiedt. Zoo kan dat rustpunt onder den d.dr. van:

10,5 m.m.		10 m.m.		9 m.m.
-----------	--	---------	--	--------

liggen bij een gehalte van:

ruim 3 Mol. H ₂ O		$\pm 2\frac{1}{2}$ Mol.		± 2 Mol.
------------------------------	--	-------------------------	--	--------------

Dit rustpunt ligt nabij het knikpunt in de ontwateringskromme van TSCHERMAK, die echter ontwaterd heeft onder den d.dr. van gewone lucht, welke wisselt tusschen ± 6 en ± 10 m.m.

5) Bij de verdamping krimpt de Gel ontzaggelijk in. Met het physisch en *niet* chemisch gebonden zijn van het water stemt ook overeen de grens van het watergehalte, waarbij deze inkrimping ophoudt. Die grens is afhankelijk van den d.dr., waaronder de ontwatering plaats heeft.

6) Wanneer de inkrimping heeft opgehouden, of althans daartoe nadert, ontstaan mikroporiën en mikrokanaaltjes in de Gels. Deze holten of kapillaire kanaaltjes absorbeeren en verdichten lucht (of andere gassen). Deze vorming duurt voort van het einde der inkrimping tot aan de geheele ontwatering boven sterk zwavelzuur.

Het gezamentlijk volumen der poriën is zeer groot, en bedraagt aan het einde der ontwatering wel de helft of meer van het Gelvolumen.

7) De Gels kunnen bij hare ontwatering een tweede gelatineering of stolling ondergaan (de omslag door mij genoemd). Eene witte troebeling ontstaat in de heldere doorschijnende, nog slechts *opaliseerende*, Gel,

die op een of meer plaatsen begint en zich allengs over de gansche Gel uitstrekt; zij vormt een nieuw Gelweefsel in het bestaande, en dat nieuwe weefsel is grover en nader aan den vasten toestand. Het sluit eene nieuwe Sol in, die in het eerst armer is aan kolloïdaal opgelost SiO_2 dan de vroegere Sol. De nieuwe Sol verdampt daarna van het Omslagpunt af tot aan de geheele ontwatering.

Het verschijnsel van den omslag is labiel. Het kan eenigen tijd uitblijven door ons nog onbekende oorzaken. Hoe lang het uit kan blijven of bespoedigd kan worden is niet te bepalen.

8) De Sols en Gels ondergaan echter modifikatiën in hunnen bouw: door de bereidingswijze, door de meerdere of mindere snelheid van ontwatering, en door den tijd. Deze wijzigingen verraden zich door hare eigenschappen bij de ontwatering, voornamelijk *na* den Omslag.

9) De Gel A_1 , uit eene zeer verdunde opl. van SiO_2 bereid, en *dadelijk* na de bereiding snel ontwaterd, heeft de minste modifikatie ondergaan, en is zeer dun en fijn van weefsel. De omslag is het laagst als het watergehalte en de d.dr. ± 2 tot 1,5 Mol. H_2O en 7 tot 4,5 m.m. bedragen. ¹⁾

Eerst bij den Omslag houdt de inkrimping op. Daar treedt een knikpunt op. Het volumen wordt konstant. De troebelheid neemt toe na O, maar verdwijnt weder, zoodat in O_1 (gehalte ± 1 Mol. H_2O , d.dr. ± 5 m.m.) de Gel weder doorschijnend en glasachtig is.

10) In de gemodificeerde Gels (*B* genoemd) trekt, naarmate van de grootte der modifikatie, de Omslag bij hooger watergehalte onder hooger d.dr. op, en wordt de lijn OO_1 langer. Naar diezelfde mate worden de mikroporiën en mikrokanalen ruïner, de daarin geabsorbeerde lucht minder verdicht, hun gezamenlijk volumen grooter. De inkrimping duurt nog eenigen tijd na den omslag voort, zoodat het ophouden van de inkrimping niet samenvalt met den Omslag. Dit werd het meest waargenomen bij A_5 , dus bij eene opl., die vijf malen sterker was dan A_1 en 17 jaren oud geworden, en die toen langzaam ontwaterd was. ²⁾ Bij het punt O_1 werd de troebele Gel niet weder geheel helder.

¹⁾ Ja het kan voorkomen, dat de Omslag uitblijft, en de Gel kontinu overgaat en heldere Gel blijft tot aan de gansche ontwatering.

²⁾ Bij de ontwatering van A_5 en A_7 vertoonde zich bij het vroegere onderzoek weder eene troebeling of Omslag in het punt Z_2 , maar deze verdween weder bij Z_3 ; de Gels waren niet oud genoeg geworden, en de modifikatie was nog niet sterk genoeg geweest, om het weder helder worden in O_2 te beletten.

De omslag trad bij A_6 in onder een druk:

van 10,5 m.m. en van 10 m.m.,

bij een gehalte:

van 7,7 Mol H_2O en van 4,7 Mol. H_2O ,

en de stilstand in de ontwatering werd benaderd bij een gehalte van:

3,2 Mol. H_2O en van 2,8 Mol. H_2O .

11) De bereiding van eene Gel uit $SiCl_4$ door water geeft de meest gemodificeerde Gel (C).

De stilstand in de inkrimping en ontwatering onder de bovengenoemde dampdrukken is waargenomen bij een gehalte

van $\pm 2,7$, $\pm 2,4$, $\pm 2,1 H_2O$,

naarmate de bereiding volgens *a*, *b*, *c* heeft plaats gehad.

De Gel uit $SiCl_4$ bereid geeft dus allerminst bij hare ontwatering een vast knikpunt (van TSCHERMAK), dat onafhankelijk zou zijn van den dampdruk en van de bereidingswijze.

De Gels *B* vormen een overgang van de Gel A_1 tot de Gel *C*.

12) Uit hetgeen de Gels *A*, *B*, *C* geleerd hebben volgt:

De Omslag en de poriënvorming zijn twee van elkander onafhankelijke verschijnselen.

De Omslag heeft in A_1 plaats, terwijl er nog geene poriën zijn, en neemt tot een maximum toe, terwijl de poriënvorming nog niet groot is. De Omslag verdwijnt bij A_1 en ook bij *B* (als de modifikatiën nog niet zoo groot zijn als bij A_6 , 17 jaren oud), terwijl de poriën daarna nog steeds in aantal toenemen. De Omslag kan geschieden, lang vóór dat de inkrimping ophoudt, en de poriën optreden, zooals bij oude A_6 , bij *B* en bij *C* het geval is.

Alleen bij A_1 (versche) treden de Omslag, het konstant worden van het volumen, en het begin der poriënvorming gelijktijdig op, maar bij de verdere ontwatering verdwijnt de troebelheid, terwijl de poriënvorming doorgaat. Als de inkrimping in een zeker punt der ontwatering eens niet ophield (bij de Gels *A*, *B* en *C*), zoo zouden er geene poriën ontstaan. Bovendien, indien de poriën bij het helder worden der Gel in O_1 geene troebelheid kunnen veroorzaken, dan kunnen zij het ook niet tusschen *O* en O_1 .

13) *Verklaring van de troebelheid, met en zonder de poriën.*

Het is een bekend verschijnsel, dat de aanwezigheid van luchtbellen in eene overigens doorschijnende stof aan deze een troebel aanzien geeft. Die poreusheid kan echter in de Gels niet de oorzaak

van de troebelheid zijn, want de beide verschijnselen zijn volgens het bovenstaande onafhankelijk van elkander. De poriën brengen de troebelheid niet voort.

Dit kan men, dunkt mij, alleen verklaren door aan te nemen, dat die poriën of kapillaire kanaaltjes, waarmede de Gels als eene spons zijn opgevuld, *afmetingen bezitten, die aanmerkelijk kleiner zijn dan de golflengte van het licht*. Want dan brengt het verschil in lichtbrekend vermogen tusschen de stof der micellen en de lucht geen zichtbaar verschijnsel voort.

De troebelheid bij den omslag moet dus alleen aan de tweede stolling toegeschreven worden, dus aan de vorming van een nieuw en grover of vaster micellair weefsel, dat nog vloeistof bevat. Want bij die tweede stolling scheidt zich een nieuwe Sol af, die de ontstane holten vult. Deze nieuwe Sol bevat nog wat SiO_2 in kolloïdale oplossing. Aangezien in de versche Gels van *A* de troebelheid tusschen O en O_1 verdwijnt, en zij daarna homogeen worden, zoo moet er een oorzaak daarvoor zijn. Er moet eene samenvloeiing der vaste deeltjes plaats hebben, om de met verdigte lucht gevulde holten heen. Deze ingesloten lucht moet het verdwijnen der holten beletten.

Derhalve moeten de vaste deeltjes der nieuwe micellen nog bewegelijkheid genoeg bezitten om bij de verdamping der tweede Sol samen te kunnen vloeien.

Nu is de bewegelijkheid van de deeltjes in eene vaste stof een genoegzaam bekend verschijnsel. Zij wordt waargenomen bij phosphorus, bij lood, tin en andere metalen, bij glas, onder druk, temperatuursverhooging, enz. Evenwel is de oorzaak, waardoor de Gels tusschen O en O_1 (als zij niet te zeer gemodificeerd zijn), deze samenvloeiing ondergaan en homogeen worden, nog raadselachtig. Zeker is het echter, dat die bewegelijkheid bij de versche Gels A_1 het grootst is, maar veel minder bij de het meest gemodificeerde Gels B (zooals de Gel A_5 als zij vele jaren oud is geworden) en bij de uit SiCl_4 bereide Gel C .

Hoe minder de Gel door de bekende oorzaken gemodificeerd is, en dus hoe zwakker heterogeen zij bij hare bereiding is geweest, hoe bewegelijker zij is gebleven. Dit verklaart ons het geval, waarin de Gel geen of bijna geen Omslag bij de ontwatering vertoont. De nieuwe Gel scheidt zich dan niet of bijna niet af, maar de oorspronkelijke Gel gaat met zijne poriën zonder diskontinuiteit in den helderen glastoestand over.

Leiden, 24 December 1908.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

F. v. D. LINDEN, chem. docts., Amsterdam, Nieuwe Prinsengracht 126.
Dr. N. GOSLINGS, assistent voor Bacteriologie aan de Rijks Hoogere Land-
Tuin- en Boschbouwschool, Wageningen, Bergweg.

Adresveranderingen:

Dr. W. E. RINGER, Bellainystraat 7bis, Utrecht.
C. K. ZIJLSTRA, chem. docts., Enkhuizen, Vijzelstraat (b/d Dames Griethuizen).

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Bij Kon. Besl. van 18 Januari is aan Dr. A. P. N. FRANCHIMONT, hoog-
leeraar aan de Rijksuniversiteit te Leiden, verlof verleend tot het aannemen
van het officierskruis van het Legioen van Eer, hem door den President
der Fransche Republiek geschonken.

Zaterdag 23 Januari zal het, in opdracht der commissie voor het BAKHUIS
ROOZEBOOM-Fonds door Mej. KUIPERS geschilderde portret van wijlen Prof.
BAKHUIS ROOZEBOOM aan den Senaat der Amsterdamsche Universiteit
worden aangeboden.

Dr. H. G. DE ZAAVER. † Te Groningen is overleden de scheikundige en
apotheker Dr. H. G. DE ZAAVER. Hij genoot vooral bekendheid als toxicoloog,
in welke hoedanigheid hij dikwijls door zijn onderzoekingen groote diensten
bewees aan de justitie. Hoewel betrekkelijk jong overleden — Dr. DE ZAAVER
is 50 jaar geworden — had hij zich een hooge plaats weten te verzekeren
in wetenschappelijke en vakkringen, ook buiten Groningen.

Zoo was hij lid van het Hoofdbestuur der Nederl. Vereeniging tot be-
vordering der Pharmacie en voorzitter van het departement Groningen der
Vereeniging. De laatste drie jaren was hij voorzitter der examencommissie
voor apothekersbediende en ongeveer 20 jaren is hij lid en secretaris ge-
weest van de commissie voor het apothekers-examen. Ook was hij lid der
gezondheidscommissie. (N. R. C.)

Benoemd tot leeraar in de natuurkundige vakken aan de H.B.S. te Enk-
huizen de Heer C. K. ZIJLSTRA, doctorandus in de scheikunde te Groningen.

Bij beschikking van den Minister van Binnenlandsche Zaken is Dr. H.
R. KRUYT, te Utrecht, tot wederopzegging toegelaten als privaats-docent in
de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht,
om onderwijs te geven in de physische scheikunde.

Voor het tijdvak van 16 dezer tot en met 31 Augustus is benoemd tot
assistent voor de analytische scheikunde aan de Technische Hoogeschool
te Delft, de Heer L. HUPKES, mijnningenieur te Delft.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het candidaats-
examen voor scheikundig-ingenieur de Heeren W. BAL, J. C. BAST, A. J.
VAN BRAAM HOUCKGEEST, W. J. M. DEURVORST, A. DE GRAAFF, R. T. HEUKERS,
W. F. MEYBOOM, W. MEYERINCH, L. G. LANGGUTH STEUERWALD en Mej. W.
S. J. ILCKEN;

voor het candidaats-examen voor mijnningenieur de Heeren B. G. VLEENENBOS,
G. D. VAN WIJK, J. B. VAN DER DRIFT, V. H. PLOEM en D. T. SCHUILING.

De St.Ct. No. 10 bevat de Statuten van de volgende Naaml. Vennootschap: Branderij en Gistfabriek „Hollandia“, te Schiedam. Doel: het oprichten, drijven en exploiteeren eener branderij en gistfabriek met alles wat daartoe in den ruimsten zin behoort. Duur: tot 31 December 1937. Kapitaal: f 135.000, verdeeld in 3 aandeelen van f 45.000, die alle drie zijn geplaatst en volgestort. Het bestuur der vennootschap wordt opgedragen aan een directeur en 2 of meer commissarissen. Voor de eerste maal is benoemd tot directeur de Heer J. TAK JR.

Dissertaties.



De bibliotheek van het Anorg. Chem. Laboratorium der Univ. te Leiden bevat de dissertaties van de volgende chemici (en pharm.): H. P. BARENDRECHT, J. J. BLANKSMA, D. H. BRAUNS, C. A. LOBRY DE BRUYN, B. R. DE BRUIJN, G. H. COOPS, G. C. A. VAN DORP, W. A. VAN DORP JR., H. ELION, J. D. FILIPPO, T. DE HAAN, R. N. DE HAAS, A. F. HOLLEMAN, D. P. HOYER, A. W. K. DE JONG, W. P. A. JONKER, W. P. JORISSEN, C. L. JUNGUS, E. KLEEREKOPER, H. M. KNIPSCHER, J. C. H. KRAMERS, F. H. VAN DER LAAN, P. K. LULOF, P. A. MEERBURG, H. G. LANDMETER VAN DER MEULEN, W. MIDDELBERG, D. MOL, A. S. VAN NIEROP, C. PREY, H. W. R. RAKEN, G. M. RUTTEN, N. A. M. SANDERS, L. VAN SCHERPENZEEL, L. T. C. SCHEY, N. SCHOORL, H. E. TH. VAN SILLEVOLDT, G. VAN DER SLEEN, J. F. SUYVER, P. C. E. MEERUM TERWOGT, J. C. A. SIMON THOMAS, J. E. TULLEKEN en A. W. VISSER

Ondergeteekende zal het nu zeer op prijs stellen voor genoemde bibliotheek de ontbrekende dissertaties te mogen ontvangen.

W. P. JORISSEN.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

J. J. VAN LAAR, *Théorie générale de l'association de molécules semblables et de la combinaison de molécules différentes*, Extrait des Archives Teyler (2) XI, troisième partie, 1908.

S. S. COHEN, Een typisch geval bij turbine-olie; overgedrukt uit „De Ingenieur“ van 26 December 1908, No. 52.

Ingekomen verhandelingen:

W. E. RINGER, De waterstofionenconcentratie in zeewater.

W. J. VAN HETEREN en H. VAN DER WAERDEN, Het onderzoek van muntnikkel.

Correspondentie.

S. te G. Voor de *violetkleuring van glas door het zonlicht* kunten we U (behalve de U bekende literatuur, in dit Weekblad IV, 296, 347, 376 genoemd) nog de volgende bronnen opgeven:

EVERY, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 909 (1905); RUEGER, *ibid.* **27**, 1206; SIMPSON, Chem. News **91**, 236 (1905); ALWAY en GORTNER, Amer. Chem. Journ. **37**, 1 (1907), GORTNER, *ibid.* **39**, 157 (1908).

T. te S. Wij meenen, dat de eerste cliché's langs galvanischen weg door J. SPENCER te Liverpool in 1839 zijn vervaardigd.

Erratum.

Op blz. 51 staat P. H. J. HOENEN, chem. ing., lees P. H. J. HOENEN, S. J. In de drukproef werden de letters S. J. toegevoegd. De zetter las blijkbaar daaruit C. I.