

negative ganze Zahl ist, eine in allen inneren Punkten dieses Gebietes konvergente Reihenentwicklung der Gestalt

$$f(z) = z^{-m-\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n M_{k,m+n}(z) + \sum_{n=0}^{\infty} b_n A_{k,m+n,n}(z), \quad \dots \quad (4, 5)$$

deren Koeffizienten auf folgende Weise berechnet werden können:

$$a_n = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathfrak{R}} f(t) A_{k,m+n,n}(t) dt, \quad b_n = \frac{1}{2\pi i} \int_r f(t) t^{-m-\frac{1}{2}} M_{k,m+n}(t) dt. \quad (4, 6)$$

Aehnlich wie in § 2 können die Koeffizienten a_n und b_n durch die Koeffizienten der LAURENTSchen Entwicklung von $f(z)$ ausgedrückt werden. Ist insbesondere $f(z)$ noch überdies im Innern von r überall eindeutig und regulär, so verschwinden alle Koeffizienten b_n ($n=0, 1, 2, \dots$) und die Entwicklung (4, 5) reduziert sich auf (2, 4).

*Mathematisches Seminar
der Deutschen Technischen Hochschule.*

Brünn, Juni 1936.

Chemistry. — *Recherche quantitative sur l'échange d'ions produit par l'addition, au sol négatif de AgI, de nitrates de thorium, d'hexol et de cérium.* Par J. GILLIS et J. ECKHOUT. (Communicated by Prof. H. R. KRUYT.)

(Communicated at the meeting of October 31, 1936).

I. Introduction.

Les travaux de H. G. BUNGENBERG DE JONG ont révélé que le nitrate de thorium est en état de produire la coacervation lorsqu'on l'ajoute à la gomme arabique p.e. Cette *auto-coacervation complexe*, produite par des ions polyvalents de signe contraire à celui du sol, s'expliquerait par l'apparition, sur les micelles du même colloïde, de charges de signes opposés.

D'après BUNGENBERG DE JONG¹⁾, l'ion polyvalent de signe contraire à celui du sol serait à même de créer des centres de signe opposé par le fait qu'une partie seulement de son champ électrique serait neutralisée à la

¹⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG et J. LENS: Ueber äquivalent Entladung und Umladung bei lyophilen Solen. Bioch. Zeitschr. 235, p. 174 (1931).

surface de la micelle, le reste de son champ restant orienté vers l'extérieur.

Cette théorie capable de rendre un compte satisfaisant du phénomène d'auto-coacervation complexe, n'avait pas encore été contrôlée dans le cas des colloïdes lyophobes et c'est pourquoi le Prof. H. R. KRUYT nous proposa, pendant son séjour à Gand en qualité de titulaire de la chaire-FRANCQUI, d'en entreprendre le contrôle expérimental, p.e. vis-à-vis du sol négatif, bien défini, d'iodure d'argent.

Le problème pouvait se poser de la manière suivante (voir fig. 1).

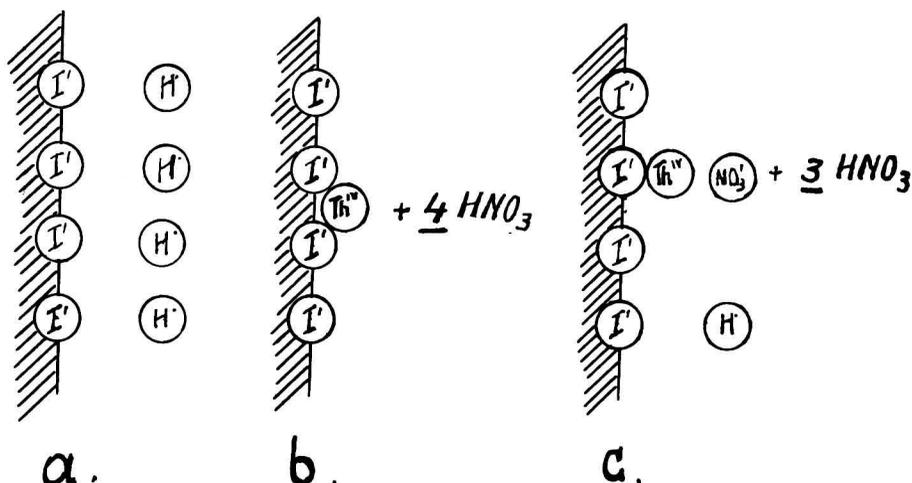


Fig. 1.

Admettons d'une manière toute schématique que la fig. 1a représente une portion de la couche électrique double du sol dialysé de AgI , avec en regard les uns des autres les ions d'iode fixes et les ions d'hydrogène mobiles. En ajoutant du nitrate de thorium jusqu'à floculation p.e., nous pouvons nous figurer, comme le traduit la fig. 1b, que, pour chaque ion de thorium entraîné dans le floculat, nous retrouverons quatre ions d'hydrogène et quatre ions NO_3 dans la solution coexistante. Dans ce cas, où la théorie susdite ne serait d'ailleurs pas vérifiée, tous les ions NO_3 ajoutés devraient donc se retrouver quantitativement dans le liquide en équilibre avec le précipité.

Dans le cas où la théorie se vérifierait au contraire, il faudrait qu'il y ait toujours moins de quatre ions d'hydrogène échangés pour chaque ion de thorium entraîné par le précipité et il faudrait également qu'une partie des ions NO_3 ajoutés soit entraînée par le précipité. C'est ce que nous avons admis dans la fig. 1c, où trois molécules de HNO_3 parviendraient dans la solution, tandis que un ion NO_3 passerait dans le floculat.

Envisagé de cette manière le problème devait donc pouvoir se résoudre par voie analytique; à première vue nous pouvions croire qu'il suffirait de doser les ions H et les ions NO_3 échangés, après l'addition de quantités connues de nitrate d'un ion polyvalent.

II. *Partie expérimentale.*

La concentration des ions d'hydrogène fut établie, après floculation et centrifugation, dans le liquide clair décanté, à l'aide d'une électrode de verre et d'un potentiomètre à lampe électrométrique („Cambridge Valve-potentiometer”).

La quantité totale des ions d'hydrogène du sol fut établie par titrage potentiométrique dans une atmosphère inerte à l'aide de NaOH (± 0.001 n.).

Le dosage des ions NO_3 a été effectué par la méthode polarographique de HEYROVSKÝ¹⁾, qui permet encore de les évaluer avec une approximation suffisante jusqu'aux très faibles concentrations de 10^{-6} mole par litre.

Afin d'obtenir des variations de concentration aussi grandes que possible des ions échangés et de permettre un dosage suffisamment rigoureux des concentrations minimales de ces ions, nous avons tout intérêt à opérer sur des sols d'iodure d'argent aussi concentrés que possible. Nous les avons obtenus par électrodialyse et électrodécantation à des concentrations de l'ordre de 300 millimoles par litre. D'autre part nous avons poursuivi l'électrodialyse non seulement jusqu'à réaction négative à la diphénylamine, qui laissait encore 10^{-4} iongramme NO_3 au litre dans le sol, mais encore jusqu'à réaction négative des ions NO_3 au polarographe, ce qui excluait ces ions jusqu'à 10^{-6} iongramme au moins au litre.

Nos recherches nous montrèrent bientôt qu'il était également nécessaire de doser les ions métalliques présents dans le liquide en équilibre avec le précipité. Cela nous a amené à doser de petites quantités de thorium, d'hexol et de cérium dans le décantat et ultérieurement à doser de minimales quantités de plomb et de zinc dont nous avons pu reconnaître la présence dans nos sols.

Pour chaque expérience nous avons toujours mélangé a cm^3 de sol à a cm^3 de solution de nitrate dans un tube à centrifugation. Dans un deuxième tube nous avons mélangé a cm^3 d'eau à a cm^3 de la même solution de nitrate. Les deux tubes ont toujours subi un traitement parallèle en ce qui concerne les dosages. Pour le premier tube les analyses ont eu lieu sur le décantat, après avoir centrifugé le précipité.

III. *Résultats obtenus.*

Nous avons choisi les nitrates de thorium, d'hexol et de cérium pour effectuer nos expériences; nous pourrions étudier respectivement ainsi l'action d'ions positifs tétra-, hexa- et trivalents sur le sol négatif d'iodure d'argent.

¹⁾ W. BÖTTGER. *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*. II. p. 260. Leipzig 1936.

Les résultats obtenus ont été réunis dans la table suivante: 1)

TABLE I.

Sol	Electro-lyte	Concentration finale de l'électrolyte	Ions H échangés	Ions NO ₃ dans le décantat.	Ions NO ₃ dans le floculat	Cations métall. en excès dans le décantat.
I { Conc. Ag I: 298 mM. p _H : 3.91	Th(NO ₃) ₄	5 . 10 ⁻⁴ E.	0.60 . 10 ⁻⁴ E.	4.77 . 10 ⁻⁴ E.	0.23 . 10 ⁻⁴ E.	2.15 . 10 ⁻⁴ E.
		6 . 10 ⁻⁴ E.	0.65 . 10 ⁻⁴ E.	5.74 . 10 ⁻⁴ E.	0.26 . 10 ⁻⁴ E.	2.92 . 10 ⁻⁴ E.
II { Conc. Ag I: 366 mM. p _H : 3.93	Hexol-nitrate	5 . 10 ⁻⁴ E.	0.12 . 10 ⁻⁴ E.*	4.60 . 10 ⁻⁴ E.	0.40 . 10 ⁻⁴ E.	0.90 . 10 ⁻⁴ E.
		6 . 10 ⁻⁴ E.	0.04 . 10 ⁻⁴ E.*	5.55 . 10 ⁻⁴ E.	0.45 . 10 ⁻⁴ E.	2.00 . 10 ⁻⁴ E.
III { Conc. Ag I: 286 mM. p _H : 3.89	Ce(NO ₃) ₃	5.05 . 10 ⁻⁴ E.	0.49 . 10 ⁻⁴ E.	5.02 . 10 ⁻⁴ E.	0	2.82 . 10 ⁻⁴ E.
		6.02 . 10 ⁻⁴ E.	0.60 . 10 ⁻⁴ E.	6.00 . 10 ⁻⁴ E.	0	3.82 . 10 ⁻⁴ E.

L'examen de ces données révèle de suite que, pour les nitrates de thorium et d'hexol, les ions NO₃ ne se retrouvent pas d'une manière quantitative dans le décantat; les ions manquants ne peuvent se trouver ailleurs que dans le floculat. C'est cette partie que nous avons indiquée dans la sixième colonne. Pour le nitrate de cerium, au contraire, tous les ions NO₃ se retrouvent dans le décantat.

D'autre part nous voyons que pour les trois électrolytes envisagés il y a plus de cations de thorium, d'hexol ou de cérium entraînés dans le floculat que ne correspond aux ions d'hydrogène échangés, augmentés des équivalents d'ions NO₃ entraînés dans le précipité. Il fallait donc bien admettre que d'autres cations que les ions d'hydrogène avaient été échangés.

Nous avons d'abord soupçonné la présence d'ions de potassium dans le décantat, mais nous ne les y avons pas reconnus par les réactions les plus sensibles. Toutefois les polarogrammes du décantat révélaient deux „ondes” que nous sommes parvenus à identifier et qui révélaient la présence de Pb et de Zn, qui devaient donc avoir été échangés également par les ions positifs polyvalents. Nous avons pu doser ces ions de Pb et de Zn par voie polarographique et la quantité trouvée ainsi compensait la presque totalité des cations déficitaires.

Nous avons reconnu alors que notre eau distillée ayant servi au lavage prolongé (quatre à cinq semaines) des sols pendant l'électrodialyse, renfermait en effet des traces de Pb et de Zn de l'ordre de 1 à 2 × 10⁻⁷ E au litre. Vue la grande quantité d'eau employée, ces ions auront pu s'accumuler dans le sol, dont d'ailleurs l'acidité diminuait lentement au cours de l'élec-

1) La lettre *E* désigne partout des équivalentsgrammes. L'astérisque attire l'attention sur des valeurs anormales des ions d'hydrogène échangés, dans les expériences où l'hexol intervient. Elles sont dues à la décomposition de l'hexol lui-même qui fixe alors des ions d'hydrogène ainsi que des expériences entreprises à cet effet nous l'ont montré.

trodialyse. H. R. KRUYT et E. J. W. VERWEY¹⁾ avaient déjà montré que de pareilles impuretés ne se laissent pas éliminer par dialyse prolongée.

IV. *Conclusions.*

1o. La théorie de BUNGENBERG DE JONG se confirme également pour le sol négatif d'iodure d'argent, tout au moins en ce qui concerne les ions tétravalent et hexavalent de thorium et d'hexol. Une partie des ions NO_3 est entraînée notamment par le précipité. Cette partie est toutefois plus faible que pour les sols lyophiles.

L'ion trivalent de cérium au contraire n'est déjà plus en état de provoquer de façon appréciable l'apparition de centres positifs sur le sol de AgI .

2o. Les ions polyvalents, pour produire la floculation du sol, ne passent pas d'une manière quantitative dans la partie fixe de la couche double. La dernière colonne de la table 1 montre qu'il faut chaque fois un grand excès de cation polyvalent, qui reste dans le floculat, pour que la floculation du sol puisse avoir lieu.

3o. En comparant la quantité d'ions d'hydrogène échangée, après floculation par les ions polyvalents, à la quantité totale des ions d'hydrogène déduite des courbes de titrage potentiométriques, nous avons constaté que les ions d'hydrogène ne sont pas échangés de manière quantitative, mais qu'il s'établit un équilibre entre ces ions.

Nos résultats seront publiés in extenso à un autre endroit. Dès maintenant nous ne pouvons manquer d'adresser à Monsieur H. R. KRUYT tous nos remerciements pour l'intérêt qu'il n'a cessé de témoigner pour nos recherches.

Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

Gand, Nov. 1936.

¹⁾ E. J. W. VERWEY et H. R. KRUYT. Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. IV. Zeits. f. Phys. Chem. Abt. A. **167**, 325 (1934).

Chemistry. — *Further examples of unmixing in aqueous salt solutions.*
By H. G. BUNGENBERG DE JONG and L. TEUNISSEN-VAN ZIJP.
(Communicated by Prof. H. R. KRUYT).

(Communicated at the meeting of October 31, 1936).

In a previous publication¹⁾ examples were given of unmixing in aqueous salt solutions and the significance of these phenomena for the theory of the complex- and auto-complex coacervation was discussed.

¹⁾ H. R. KRUYT and H. G. BUNGENBERG DE JONG, These Proc. **38**, 714 (1935).