



Eigenschappen van lyophyle kolloïden als functie der concentratie in verband met de bouw der micel

<https://hdl.handle.net/1874/300541>

Ag. 192, 1931

EIGENSCHAPPEN VAN
LYOPHYLE KOLLOÏDEN ALS
FUNCTIE DER CONCENTRATIE
IN VERBAND MET DE BOUW
DER MICEL

DOOR

JAN LENS

NIJGH & VAN DITMAR N.V. — ROTTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

EIGENSCHAPPEN VAN LYOPHYLE KOLLOÏDEN
ALS FUNCTIE DER CONCENTRATIE IN
VERBAND MET DE BOUW DER MICEL

EIGENSCHAPPEN VAN
LYOPHYLE KOLLOÏDEN ALS FUNCTIE
DER CONCENTRATIE IN VERBAND
MET DE BOUW DER MICEL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DE RECTOR-MAGNIFICUS
JHR. DR. B. C. DE SAVORNIN LOHMAN,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
RECHTSGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT
VAN DE SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN
DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDE-
DIGEN OP MAANDAG 1 JUNI 1931 DES
NAMIDDAGS TE VIER UUR DOOR

JAN LENS

GEBOREN TE WAGENINGEN



NIJGH & VAN DITMAR N.V. ROTTERDAM
MCMXXXI

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan mijn Ouders

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij een gelegenheid, die ik gaarne aangrijp, om tot allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen, een woord van dank te richten.

Hooggeleerde KRUYT, hooggeschatte promotor, ik ben U zeer veel dank verschuldigd. Hoewel ge mij nooit onder Uw studenten hebt kunnen tellen, verklaardet Ge U, toen ik de wensch daartoe te kennen gaf, onmiddellijk bereid, als mijn promotor op te treden. Dat ik op deze wijze in de kring Uwer leerlingen word opgenomen beschouw ik als een groote eer.

Hooggeleerde BUNGENBERG DE JONG, de tijd, dat ik Uw assistent mocht zijn, zal ik niet licht vergeten. Het was mij steeds een genoegen onder Uw leiding te mogen werken. Gij waart steeds bereid, Uw tijd en belangstelling te geven voor mijn onderzoek, en dat met een nimmer verflauwend enthousiasme. Toch hebt Ge mij ook geleerd, wat zelfstandig wetenschappelijk onderzoek is, iets wat ik bijzonder waardeer, en waarvoor ik U hierbij mijn dank betuig.

Hooggeleerde SCHREINEMAKERS, Uw buitengewoon heldere colleges zullen mij steeds in aangename herinnering blijven.

Hooggeleerde BLANKSMA, de wijze, waarop Gij medegewerkt hebt tot mijn wetenschappelijke vorming, is voor mij van zeer veel waarde geweest.

Zeergeleerde JORISSEN, ik ben U dankbaar voor de welwillendheid, die ik gedurende mijn studietijd steeds van U heb onderhouden.

Waarde VELTEMA, Uw technische hulp, en de toewijding waarmee die gegeven werd, hebben mijn werk in niet geringe mate verlicht.

INLEIDING.

De oorspronkelijke opzet van het volgende onderzoek was, de concentratiefuncties voor lyophyle kolloïden wat uitvoeriger na te gaan, dan tot heden gebeurd was.

Het aangewezen materiaal om dit onderzoek uit te voeren, was het Gummi-Arabicum en het gelatinesol: beide solen zijn typisch hydrophyl en in de kleinere concentraties uitvoerig onderzocht.

Uitgaande van de theorie van KRUYT kwamen we daardoor tot een gepreciseerd inzicht omtrent de bouw van het lyophyle deeltje; die preciseering vult de theorie aan tot een geheel, dat een veel breeder gebied beslaat, en zoo verband legt tusschen alle verdeelingsvormen der gedispergeerde materie, van ware oplossingen af tot hydrophobe solen toe.

Een standpunt tegen de theorie van KRUYT en BUNGENBERG DE JONG wordt hier dus niet ingenomen: nog steeds worden voor een hydrophyl kolloïd lading en hydratatie als stabiliteitsfactoren erkend, terwijl daarnaast een energievorm, zich openbarend als een kracht, die met cohaesie te beschrijven zou zijn, een bepalende factor is, van beteekenis voor de individualiteit en de bestaansmogelijkheid van het deeltje.

Zonder te beweren, dat de hier volgende hypothese omtrent de bouw der gedispergeerde materie de juiste is, wil ik er de aandacht op vestigen, dat, naast vele anderen, ook deze hypothese de juiste zou *kunnen* zijn. Met het nu ten dienste zijnde materiaal is dat nog niet uit te maken. Echter, waar dus het opstellen eener werkhypothese steeds een sprong in het duister is, en het geluk dus een meer of minder groote rol speelt, — immers niemand kent nú de feiten die over enkele jaren gemeen goed zullen zijn — van het hier volgende werk blijft het experimenteel gevondene bestaan, ook als de hypothese onjuist zou blijken door nieuwe ontdekkingen.

Aan de hand van de experimenten zal in de volgende hoofdstukken de theorie over de fijne bouw der micel, die ons met de ten dienste staande feiten het waarschijnlijkst lijkt, nader worden uiteengezet.

De nadruk zal hierbij gelegd worden op de viscositeits- en ladingsmetingen. Om deze te kunnen uitvoeren waren ook dichtheids- en P_H -metingen noodig, die, hoewel zij weinig opheldering geven over het te vormen beeld van de micel, toch volledigheidshalve vermeld zullen worden.

BESCHRIJVING DER GEBRUIKTE SOLEN.

De gebruikte Gummi arabicum werd door bemiddeling van het Nederlandsche consulaat te Parijs betrokken van de firma „Alland et Robert” en droeg als merk: „Gomme Sénégal. Petite blanche 1^e”. Deze kwaliteit werd ook door TENDELOO¹⁾ gebruikt.

Het watergehalte werd bepaald op 14,6 %, het aschgehalte op 2,86 % berekend op het uitgangproduct.

De geheele hoeveelheid Arabische Gom (A.G.), 5 kg., werd gemalen in een electrisch gedreven slagmolen tot een korrelgrootte van 1 mm., en daarna door schudden gehomogeniseerd.

Als standaardsol werd er meestal een gebruikt, bereid in hoeveelheden van 100—300 cc., en bevattende 300 gr. A.G. per liter sol.

Daar het s.g. der A.G. 1,5 is, moet dus voor iedere 100 cc. sol gebruikt worden 80 cc. water en 30 cc. A.G.

De afgewogen hoeveelheid A.G. werd door een droge trechter in de afgemeten hoeveelheid aqua dest. gebracht onder heftig schudden. Samenklontering treedt dan niet op. De massa werd dan gedurende een uur verwarmd in een kokend-waterbad onder voortdurend schudden. Het hoogviskeuze sol dat zoo ontstaat is niet of zeer slecht te filtreeren door papier. Filtreeren door watten is niet afdoende. Een door watten gefiltreerd sol geeft bij toevoegen van electrolyt gedurende de eerste 10 minuten een viscositeitsstijging van 1 à 2 %, en blijft eerst daarna constant. Vermoedelijk is dit te danken aan een verontreinigend kolloïd dat geocoacerveerd²⁾ aanwezig is, welk complex-coacervaat dan door het electrolyt wordt opgeheven, met als gevolg een viscositeitsstijging.

Dit verschijnsel trad evenwel niet op nadat het sol gecentrifugeerd was. Na 1 uur centrifugeeren bij 4000 toeren per minuut heeft zich op de bodem een geleïg laagje gevormd, waarvan het sol gemakkelijk afgeschonken kan worden. Een filtratie door watten

¹⁾ Diss. Utrecht 1926. Koll. Chem-Beih. **29**, 421 (1929).

²⁾ Over coacervatie zie het samenvattend artikel: H. G. BUNGENBERG DE JONG en H. R. KRUYT, Coacervation. Proc. Kon. Akad. **32**, 849 (1929). Koll. Zeitschr. **50**, 39 (1930).

Voor complex-coacervatie: H. G. BUNGENBERG DE JONG en W. A. L. DEKKER: Bioch. Zeitschr. **212**, 318 (1929).

scheidt dan de boven drijvende mechanische verontreinigingen voldoende van het sol.

Na toevoegen van een druppel toluol kunnen de zoo verkregen solen dagenlang in de ijskast bewaard worden zonder noemenswaard te veranderen.

Het zijn vuilgele zwak opalescente hoogviskeuze vloeistoffen, die ultramicroscopisch slechts een TYNDALL-kegel vertoonen.

Gelatine.

De gelatine, een zeer goede soort, speciaal geleverd door de Gelatinefabriek Delft, werd gereinigd volgens de methode van LOEB,¹⁾ welke methode voldoende bekend is, zoodat van beschrijving kan worden afgezien. De geheele hoeveelheid die zoo gemaakt werd (1200 gr.) werd in een molen gemalen op een korrelgrootte van 1 mm. en gehomogeniseerd.

Een aschbepaling gaf als resultaat 0,4 en 0,6 ‰ asch. Deze asch bestaat gedeeltelijk uit mechanisch bijgemengd ijzer wat zich laat affiltreeren (uitcentrifugeeren).

De benoodigde hoeveelheid gelatine werd in het water gestrooid. Bij concentraties van 10 % gelatine en hooger, wordt al het water direct opgenomen, zoodat het gebruikelijke voorweken vervalst. De massa wordt dan $\frac{1}{2}$ uur in een waterbad van 65° verwarmd en vervolgens gecentrifugeerd.

Om gelatineeren tijdens het centrifugeeren te voorkomen, werd de centrifuge op een temperatuur van 45°—50° gehouden.

Dit werd bereikt door om de centrifuge een mantel aan te brengen waardoor water van 50° C. werd gepompt. De massa laat zich dan zonder bezwaar centrifugeeren.

Carragheen.

Het gebruikte carragheen was een portie van hetzelfde praeparaat, waarmede BUNGENBERG DE JONG en ONG SIAN GWAN²⁾ een onderzoek deden. Voor de bereiding van het sol werd geheel dezelfde methode toegepast, als in de publicatie van deze onderzoekers aangegeven: de afgewogen hoeveelheid carragheen werd bij kamertemperatuur gedurende 4 uur met water geschud en daarna gefil-

¹⁾ J. L. LOEB: Journ. gen. Physiol. 1, 237 (1918).

²⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG en ONG SIAN GWAN: Koll. Chem. Beih. 29, 436 (1929).

treerd. Dit procédé laat zich toepassen indien men solen wil maken in concentraties tot maximaal 1 %.

Voor het bereiden van hooger geconcentreerde solen werd de massa onder herhaaldelijk schudden en na eenige uren voorweeken 1 uur in een waterbad op 100° verhit.

Een 2,5 % sol laat zich nog eenigszins behandelen; een 5 % sol is al haast niet meer te maken noch te hanteeren: het is uitermate viskeus en waarschijnlijk ook gegelatineerd.

HOOFDSTUK I.

DICHTHEIDSMETINGEN AAN HET ARABISCHE GOM-SOL.

Met het oog op de viscositeitsmetingen was het bepalen van een dichtheid-concentratie-curve noodzakelijk. Dat hier niets principieel nieuws te verwachten was, daar deze en dergelijke metingen reeds eerder werden uitgevoerd, lag voor de hand.

Reeds in 1861 voerde SCHMIDT¹⁾ aan A.G.-solen dichtheidsmetingen uit en vond een lineair verband met de concentratie.

FRANK²⁾ bepaalde de contractie bij het solvateeren van gelatine, en vond hier een waarde, die omgerekend per gr. gelatine, steeds constant was, nl. 0,056 cc. onafhankelijk van de concentratie. Hier dus ook weer een lineair verband tusschen concentratie en dichtheid.

Ook WINTGEN³⁾ wijst op dit lineaire verband.

Deze onderzoekers, wier werk, en wel speciaal dat van FRANK grooter bekendheid verdient, zijn veelal niet verder gegaan dan de vaststelling van het feit. LÜDEKING⁴⁾ nam aan dat de plaats vindende contractie op rekening van het water moest geschoven worden. FRANK neemt tegenover deze meening een neutraal standpunt in, door de contractie te berekenen van het water per gr. gelatine, met de aanname van LÜDEKING, en tevens die van de gelatine per gr. water, met de aanname, dat de contractie op rekening van de gelatine komt. Deze voorzichtigheid in zijn conclusies is niet anders dan te waardeeren.

Hoewel het in de eerste plaats om de dichtheid van de G.A.-solen te doen was, werd ook de contractie bepaald, hoewel het kennen van deze grootheid vooralsnog geen beteekenis heeft. De dichtheidsbepalingen van SCHMIDT¹⁾ waren uitgevoerd bij 15° en, daar alle metingen uitgevoerd zijn bij 42°, voor ons doel onbruikbaar.

Voor het berekenen der contractie zijn noodig de grootheden: 1e. de dichtheid van een A.G.-sol van bekende concentratie;

¹⁾ Pogg. Ann. **114**, 337 (1861).

²⁾ Koll. Chem. Beih. **4**, 195 (1912).

³⁾ Koll. Chem. Beih. **7**, 266 (1915).

⁴⁾ Wied. Ann. **35**, 552 (1888).

2e. de dichtheid van de beide samenstellende componenten, dus van A.G. en van water.

Als temperatuur voor alle metingen werd gekozen $42^{\circ}, 20\text{C.} \pm 0,^{\circ}02$, dit in verband met de viscositeitsmetingen, die ook bij die temperatuur werden uitgevoerd; als eenheid van dichtheid die van water van die temperatuur.

De concentratie werd bepaald door een afgewogen hoeveelheid van het sol in te dampen op het waterbad (in duplo), daarna drogen overnacht in de droogstoof bij 130° , tegelijk met een hoeveelheid A.G. waarvan de dichtheid (zie 2e) ook bekend moet zijn.

De dichtheid van het sol werd pyknometrisch bepaald. Hoewel SCHMIDT het lineaire verloop dus reeds had aangetoond, werd hier niet met de bepaling van één punt volstaan, maar een serie bepaald.

De verdunningen werden gemaakt door inwegen van water. De concentratie is opgegeven in gewichtsprocenten.

T a b e l 1.

Concentratie	Spec. volume	
	Gevonden	Berekend
6,99	0,9670	—
5,15	0,9752	0,9757
3,71	0,9821	0,9824
1,95	0,9912	0,9909

De metingen, alle in duplo uitgevoerd, klopten op 2 eenheden der laatste decimaal.

De kleine gevonden verschillen met de berekende waarden moeten aan temperatuurschommelingen worden toegeschreven.

Het s.g. van de A.G. zelf werd bepaald met de verdringingsmethode. Als vulvloeistof werd paraffine gebruikt. Mogelijk is, dat, als boven het A.G.-poeder in de pyknometer paraffine wordt gebracht, deze ook contraheert aan de A.G., maar dit is onwaarschijnlijk.

Om de lucht volkomen door paraffine te vervangen bij dit procédé, werd de met een afgewogen hoeveelheid A.G. gedeeltelijk gevulde pyknometer halverwege met paraffine-olie gevuld en daarna in een vacuumexicator gezet gedurende 15 minuten. Daarna geheel bijvullen. Voor de dichtheid werd op deze manier gevonden $d = 1,560$, evenals de vorige metingen bij 42° t.o.v. water van 42° .

TENDELOO¹⁾ geeft op $d = 1,487$, blijkens een persoonlijke mededeeling, een waarde voorkomende in de literatuur. In LANDOLT—BÖRNSTEIN²⁾ vinden we $d = 1,31 - 1,45$.

De gevonden hoogere waarde moet evenwel hier als de meest waarschijnlijke worden beschouwd, terwijl het s.g. voor verschillende qualiteiten wel verschillend kan zijn.

Allereerst moet opgemerkt worden, dat onder contractie hier niets anders verstaan moet worden dan volumeverkleining.

Deze laat zich hier berekenen per gr. A.G. uit de volgende, reeds boven genoemde gegevens: Een 6,99 % sol heeft een specifiek volume 0,9670.

De dichtheid van A.G. is 1,560, het specifiek volume dus 0,641. Hieruit berekend het specifiek volume voor een 6,99 % sol 0,9749.

Per gr. A.G. is de contractie dan **0,113 cc.**

Om uit te maken, of de contractie geheel of gedeeltelijk aan de lading te danken is, werd een sol verdund met een hexolzout³⁾ oplossing bevattende 10 m. aeq. per liter. Het lineaire verband tusschen dichtheid en concentratie bleef bestaan.

21,0998 gr. sol met een specifiek volume 0,8979 werd verdund met 9,9358 gr. eener hexolzoutoplossing 0,01 N, waarvan het specifiek volume 0,9959 was. Berekend werd voor het specifiek volume van het mengsel: 0,9292, en gevonden: 0,9289.

De lading speelt bij de contractie dus niet de primaire rol, en heeft hoogstens een effect, dat binnen de foutgrenzen valt.

KRUYT⁴⁾ heeft er op attent gemaakt, dat het beschreven lineaire verband gevonden wordt, omdat de kolloïdconcentratie, uitgedrukt in grammoleculen klein is in de genoemde gevallen, zoodat de in werkelijkheid gebogen dichtheidscurve, doordat zij slechts over een smal traject bepaald wordt, schijnbaar een rechte is. Bepaalt men echter dichtheden bij zeer hoge concentraties aan kolloïd, dan vindt men wel degelijk een afbuigen van het lineaire verloop.⁵⁾

¹⁾ Diss. Utrecht 1926, blz. 5.

²⁾ Physik. Chem. Tab. I, 381 (1923).

³⁾ Hexolzout = $[\text{Co} \{ (\text{HO})_2 \text{Co} (\text{H}_2 \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \}_3] (\text{NO}_3)_6$.

⁴⁾ Koll. Zeitschr. 20, 239 (1917).

⁵⁾ J. R. KATZ: Koll. Chem. Beih. 9, 1 (1917).

HOOFDSTUK II.

DE WATERSTOFIONENCONCENTRATIE IN GELATINESOLEN.

Vóór een viscosimetrisch onderzoek werd uitgevoerd moest van het gelatinesol behalve de dichtheid, waarop de beschouwingen van het vorige hoofdstuk weer van toepassing zijn, ook de verandering der p_H met de verdunning nagegaan worden.

ADOLF en PAULI¹⁾ vonden dat bij het ei-albuminesol de p_H bij verdunning van 4 tot 0,25 % slechts veranderde van 4,76—4,84.

Het was echter nauwelijks te verwachten, dat ook in hoogere concentraties de p_H slechts zoo weinig zou veranderen. Toch is dit het geval.

De p_H werd met de waterstofelectrode gemeten bij 42°; de calomel-electrode was op kamertemperatuur. Bij de berekening van de p_H uit de bepaalde E.M.K. werd in de teller van de gebruikelijke formule als temperatuurcorrectie die van de calomel-electrode aangebracht, in de noemer die van de waterstof-electrode. Door het zeer snelle gelatineeren van een geconcentreerd gelatinesol was deze techniek de aangewezen.

T a b e l 2.

C	p_H	C	p_H	C	p_H
24,3	4,35	23,5	6,37	24,	3,46
15,7	4,30	18,8	6,38	11,8	3,46
8,2	4,30	12,8	6,38	5,9	3,42
4,07	4,32	8,69	6,28	3,0	3,31
1,68	4,32	4,31	6,29	1,0	3,37
0,82	4,80	2,08	6,32	—	—

Het feit, dat de p_H veranderingen die voorkomen zoo buitengewoon klein zijn, is zeer verwonderlijk. Het gelatinesol $p_H = 4,3$ is zonder meer te gebruiken om er een concentratieviscositeits-curve aan te bepalen. Dit bleek achteraf ook juist uit andere overwegingen daarvoor het aangewezen systeem te zijn.

Aan beide zijden van het iso-electrische punt treden geringe

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 152, 369 (1924).

afwijkingen van de p_H op bij verdunning, merkwaardig genoeg eerst in beide gevallen een geringe afname van de p_H , daarna weer een stijging.

Theoretisch is dit gebied moeilijk te overzien.

Met de aanname van LOEB, dus met verwaarloozing van de grensvlakverschijnselen en van het heterogene karakter van het systeem, zou men, mits behoorlijk ver verwijderd van het I.E.P., dus bij $p_H \pm 3$ en 7 om de gedachten te bepalen, met de eenvoudige bufferformule het verschijnsel kunnen verklaren.

Echter, bij het I.E.P. zelf zijn de verschijnselen zeer onoverzichtelijk, en afgezien daarvan, is de p_H van een heterogeen systeem, waar ontegenzeggelijk diffuse ionenlagen een rol bij spelen, een moeilijk te interpreteren grootheid.

Practisch is dit constant blijven van de p_H bij verdunning echter een aangename eigenschap, waar het daardoor geoorloofd is, isohydrische verdunningen van een gelatinesol te maken door eenvoudig toevoegen van water.

HOOFDSTUK III.

DE VISCOSITEIT ALS FUNCTIE VAN DE CONCENTRATIE.

a. Inleiding.

Dat bij lyophyle kolloïden de formule van EINSTEIN niet mag worden toegepast, blijkt uit de praemissen, waaronder deze is afgeleid en uit het experiment. Evenmin kan men na invoering van de correctieterm van VON SMOLUCHOWSKI¹⁾ verbetering verwachten.

Daar het hier om zoo geheel andere systeemtypen gaat, zullen we deze formule en de overeenkomstige van HATSCHEK²⁾ hier niet nader bespreken.

HATSCHEK³⁾ heeft evenwel nog een tweede formule afgeleid voor lyophyle kolloïden, die in de practijk al evenmin voldoet, zooals o.a. aangetoond werd door KIRCHHOF⁴⁾. Deze vond dat het volume van 1 gr. der dispersephase, berekend met de formule van HATSCHEK bij een sol van caoutchouc in benzol, bij verhooging der concentratie toenam. Dit is zeer onwaarschijnlijk: hoogstens zal deze waarde gelijk blijven als de concentratie niet al te hoog is, en in ieder geval afnemen bij groote concentraties. Hier een vergelijking met de zwelling te maken, zooals KIRCHHOF dat doet, moet onjuist geacht worden.

Ook OSTWALD⁵⁾ past een dergelijke redenatie toe: volgens hem zal de solvatatie toenemen met de concentratie evenals bij de zwelling, dus met een zekere macht van c , en deze correctieterm ingevoerd in de formule van EINSTEIN geeft dan:

$$\frac{\eta_r}{\eta_0} = 1 + \alpha c + \beta c^n \dots\dots\dots (1)$$

hierbij dus aansluitend aan de formule, door G. POSNJAK⁶⁾ voor de zwelling gevonden. Het vergelijken van de solvaatvloeistofopname met de vloeistofopname van een gel is al zeer riskant, nog

¹⁾ Koll. Zeitschr. **18**, 190 (1916).

²⁾ Koll. Zeitschr. **7**, 301 (1910).

³⁾ Koll. Zeitschr. **8**, 34 (1911).

⁴⁾ Koll. Zeitschr. **15**, 30 (1914).

⁵⁾ Koll. Zeitschr. **24**, 7 (1919).

⁶⁾ G. POSNJAK: Koll. Chem. Beih. **7**, 1 (1915).

dubieuzer is het, om deze correctie zonder meer in de formule in te voeren, die geheel niet voor lyophyle kolloïden is afgeleid, en waarbij nog zoo veel factoren meer voor de viscositeit verantwoordelijk zijn, bijv. de onderlinge beïnvloeding der micellen.

A. DUCLEAUX en F. WOLLMAN¹⁾ gebruiken een dergelijk argument, om de enorme toeneming van de osmotische druk met de concentratie te verklaren: de wet van VAN 'T HOFF zou niet meer toegepast mogen worden, maar een correctie in de geest van de VAN DER WAALSche toestandsvergelijking moeten worden ingevoerd. Zooals deze onderzoekers zelf erkennen geeft dit geen resultaat. Toch past MARK²⁾ een dergelijke correctieterm toe op de formule van EINSTEIN.

BÄKER³⁾ stelt voor:

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = (1 + \alpha C)^k \dots\dots\dots (2)$$

Volgens STAUDINGER⁴⁾, die haar toetste aan talrijke polystyrrolen geldt deze formule niet.

Volgens DUCLEAUX en WOLLMANN⁵⁾ voldoet de formule van ARRHENIUS⁶⁾:

$$\log \eta_s - \log \eta_0 = K \varphi \dots\dots\dots (3)$$

goed. STAUDINGER daarentegen vindt K hier verre van constant.

ARRHENIUS leidde deze formule af als een omvorming van die van EINSTEIN, en waar de laatste niet voldoet is het logisch, dat door een wiskundige omvorming daarvan geen verbetering verwacht kan worden. Toch zal blijken uit het volgend onderzoek, dat deze formule soms de werkelijkheid zeer goed kan benaderen.

Hier moet tevens te voren de volgende kwestie kort worden behandeld: OSTWALD⁷⁾ ontkent, dat voor eenig lyophyl kolloïd de wet van HAGEN—POISEUILLE zou kunnen gelden, en tracht dit te bewijzen met een zeer uitgebreid feitenmateriaal.

In zijn viscositeitsformule (1) zou dus eigenlijk het drukverval

¹⁾ Compt. rend. **152**, 1580 (1911).

²⁾ Koll. Zeitschr. **53**, 35 (1930).

³⁾ Journ. Chem. Soc. **103**, 1653 (1913).

⁴⁾ Koll. Zeitschr. **51**, 71 (1930).

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. IV, **27**, 414 (1924).

⁶⁾ Meddelanden K., Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, vol 3, No. 21 (1917).

⁷⁾ Zie hfdst. VI.

in de viscosimeter moeten voorkomen, zoodat hieruit blijkt, dat OSTWALD deze formule zelf tegenwoordig verwerpt.

Met de grootste zorgvuldigheid heb ik getracht, de geldigheid van de wet van HAGEN—POISEUILLE aan de door mij onderzochte gevallen te controleeren, wat trouwens reeds, zij het dan in kleinere concentraties en met geringere drukvariatiën, door KRUYT¹⁾ en zijn medewerkers gedaan is, en vond daarbij geen afwijkingen van genoemde wet voor het gummi-arabicum en het gelatinesol.

De afwijkingen, die OSTWALD vindt, moeten voor het grootste deel worden toegeschreven aan fouten in de gebruikte methodiek, reden, waarom de hier aangewende uitvoering zal worden beschreven.

b. Methodiek.

Een vooronderzoek leerde dat bijv. bij een 30 % gummi-arabicum-sol viscositeiten van 100 en hoger te verwachten waren. Een viscosimeter met een doorlooptijd voor water van 100" zou, als een sol met een viscositeit 100 moest opgemeten worden, een doorlooptijd hebben van $2\frac{1}{2}$ uur ruim. De meniscus zakt dan zoo langzaam langs de merkstrepen, dat daardoor een groote fout ontstaat.

Bovendien zouden de metingen veel te tijdroovend worden, wat met gummi-arabicumsolen nog wel overkomelijk zou zijn, maar bij de veel minder bestendige gelatinesolen tot moeilijkheden aanleiding zou geven.

Nu is het zeker niet geoorloofd, om de doorlooptijd van de viscosimeter voor water dusdanig te verkleinen, dat bij viscositeiten van 100 en meer, toch nog in een tijd, die serie-werk toestaat, te meten is. De meting van kleine viscositeiten zou dan, nog afgezien van afwijkingen van de wet van HAGEN—POISEUILLE, door de fout in de tijdsbepaling zeer onnauwkeurig zijn.

De oplossing moet hier gezocht worden in het aanleggen van een extra-druk op de viscosimeter. Met het oogmerk, de wet van POISEUILLE te controleeren is deze methodiek al zeer veelvuldig toegepast, o.a. door WASHBURN en WILLIAMS,²⁾ door BUNGENBERG DE JONG³⁾ en door OSTWALD.⁴⁾

Deze methoden leenden zich, op die van OSTWALD na, niet voor

¹⁾ Zsigmondy Festschrift. Erg. B. Koll. Zeitschr. **36**, 218 (1925).

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 739 (1913).

³⁾ Rec. Trav. Chim. **42**, 1 (1923).

⁴⁾ Zeitschr. phys. Chem. **111**, 62 (1924).

serie-werk. De drukviscosimeter van OSTWALD is echter te onnauwkeurig voor ons doel. Daarom werd een toestel gebouwd, dat naast een groote nauwkeurigheid, snel werken met weinig materiaal mogelijk maakte.

Aan een OSTWALD-viscosimeter wordt een luchtreservoir verbonden met varieerbare druk, die op een manometer kan afgelezen worden.

OSTWALD ¹⁾ geeft op, dat bij zijn drukviscosimeter bij het gebruik van groote drukken de doorlooptijd onafhankelijk van de druk wordt. Dit bewijst reeds, dat de door hem gebruikte viscosimeter niet deugt. Het is daarom, dat ik hier de afmetingen van het door mij gebruikte instrument opgeef: de lengte der capillair bedroeg 19 cm., de diameter 0,5 mm. Om turbulente strooming te voorkomen, moet de capillair zeer geleidelijk wijder worden aan de uiteinden.

Wil men de doorlooptijd voor water verkorten, dan moet dit gebeuren door het vloeistofreservoir boven de capillair te verkleinen, niet door diameter en lengte der capillair te veranderen.

Deze viscosimeter werd verbonden via een kraan K, aan een drukinrichting en een manometer M. De 1 l. flesschen W en R zijn gedeeltelijk met water gevuld en door een gummi-slang op de aangegeven wijze verbonden. De flesch W is gemonteerd op een plankje, dat langs een richel in de balk B verticaal kan verplaatst worden en door het gewicht G in iedere willekeurige stand gehouden wordt. Op die manier werd een overdruk in de viscosimeter verkregen tot 120 cm. waterdruk, tot op 0,1 mm. nauwkeurig te schatten op de manometerschaal. Het water van de manometer was door een korrel Ponceau rood gekleurd wat de aflezing vergemakkelijkt.

Correcties voor de temperatuur werden bij deze manometer niet aangebracht.

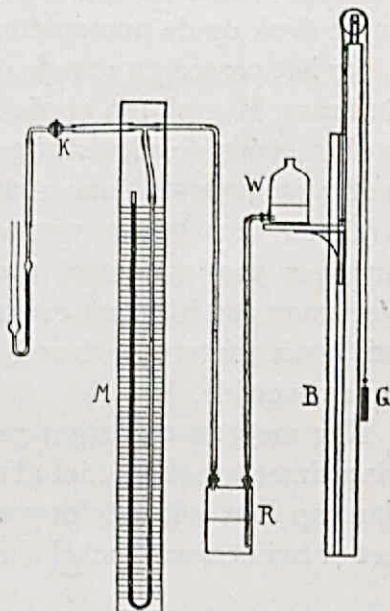


Fig. 1.

¹⁾ Koll. Zeitschr. 36, 99 (1925).

Het is zaak, om, als de druk veranderd is, de manometer eerst na 5 minuten af te lezen, daar anders het navloeien een aanmerkelijke afwijking geeft. De druk, afgelezen bij het begin en het eind van een bepaling verschilt niet, de kleine volumevergrooting die het viscosimeterbolletje geeft, is dus verwaarloosbaar. Het verloop van een meting is dan als volgt:

De viscosimeter wordt gevuld en met een onderdruk-reservoir verbonden. Is de vloeistof tot boven de bovenste merkstreep gestegen, dan wordt de verbinding verbroken en de viscosimeter verbonden met de overdruk-inrichting. De kraan K wordt geopend en de druk op de manometer afgelezen.

Na het passeeren van de onderste merkstreep wordt onmiddellijk de kraan K gesloten en de verbinding met de druk-inrichting verbroken, vóór de vloeistof geheel in het wijde been van de viscosimeter is geperst, daar zich anders storende en moeilijk te verwijderen luchtbelllen vormen. Deze manipulaties moeten elkaar dus zeer snel opvolgen, wat eenige oefening vereischt. Een drielwegkraan zou hiervoor eventueel te gebruiken zijn, maar werd door mij nooit toegepast, daar het toestel ook zonder dat aan zijn doel beantwoordde.

Nog moet er op attent gemaakt worden, dat het opzuigen in de viscosimeter met een niet al te groote onderdruk mag gebeuren, daar dan op het vloeistofoppervlak schuim ontstaat tengevolge van het ontwijken van luchtbelllen.

c. IJking van de viscosimeter.

Volgens POISEUILLE is o.a. voor één bepaalde viscosimeter met een bepaalde vulling:

$$pt = C \dots\dots\dots (4)$$

p = druk op de vloeistof

t = doorstroomingstijd

C = constante.

Daar, als geen overdruk gebruikt wordt, p slechts verandert evenredig met het s.g. der gebruikte vloeistof, behoeft p dan in absolute maat niet bekend te zijn. Waar we hier echter met een variabele druk werken, die bij iedere volgende meting in 't algemeen weer anders gekozen wordt, moet dus p in een absolute maat uitgedrukt worden waarvoor we hier 1 cm. waterdruk gekozen hebben. De overdruk laat zich gemakkelijk aflezen op de manometer. Daar moet dus nog bij geteld worden de hydrostatische druk in de vis-

cosimeter, die tijdens een meting geleidelijk afneemt met het dalen van het vloeistofniveau.

Om de gemiddelde grootte van deze druk te bepalen werd de volgende methode gebruikt. De doorlooptijd voor een bepaalde vloeistof wordt gemeten bij twee verschillende overdrukken p en p' . Tevens werkt natuurlijk in beide gevallen de hydrostatische druk h . Dus geldt, als de doorlooptijden t en t' zijn

$$(p + h) t = (p' + h) t' \dots\dots\dots (5)$$

$$h = \frac{p' t' - p t}{t - t'}$$

Stel, dat het s.g. van de gebruikte vloeistof is bepaald op d , dan wordt dus de druk herleid op cm. waterdruk:

$$H = \frac{p' t' - p t}{(t - t') d} \dots\dots\dots (6)$$

De bepalingen werden uitgevoerd met een glycerine-watremengsel van 60 deelen glycerine en 40 deelen water. $d_{42}^{42} = 1,118$.

T a b e l 3.

t	p	h
158,"8	37,82	23,61
413,"2	0	
159,"4	37,65	23,65
101,"0	72,97	23,61
83,"4	93,74	23,71

In de eerste kolom van tabel 3 staat de doorlooptijd in sec., in de tweede de overdruk in cm. water, in de derde de uit telkens twee opeenvolgende metingen bepaalde hydrostatische druk h , berekend volgens formule (5).

Uit de metingen blijkt dus dat tot doorlooptijden van 100" de wet van HAGEN—POISEUILLE voor deze viscosimeter geldt.

Deze waarde is dus alleen afhankelijk van de stroomingscondities, dus van het snelheidsverval in de capillair, en geheel onafhankelijk van de viscositeit der vloeistof. Het is dus zuiver een voor deze speciale viscosimeter specifieke grootte.

Waar een apparatuur als de boven beschrevene beschikbaar was, is deze methode van contrôle op de hydrodynamische eigenschappen

van de viscosimeter eenvoudiger dan het gebruik van de formule van GRÜNEISEN.¹⁾

Voor water was hier de doorlooptijd zonder extra druk 108",7.
Dit is bij een druk in de viscosimeter $\frac{23,61}{1,118}$ cm. = 21,13 cm. = H (form. 6).

Rekenen we nu alle doorlooptijden steeds om op een overdruk van 1 cm., dan wordt η_0 voor deze viscosimeter 2297".

Voor een sol vinden we dan bij een totaal druk p en een doorlooptijd t:

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{p t}{2297}$$

of uitgedrukt met de overdruk p', en het s.g. d:

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{(p' + H d) t}{2297} \dots\dots\dots (7)$$

d. Contrôle op de geldigheid van de wet van Hagen—Poiseuille.

Bij alle volgende viscositeitsmetingen, werd, behalve indien $\frac{\eta_s}{\eta_0} < 1,5$ was, welke gevallen reeds door KRUYT²⁾ en zijn medewerkers onderzocht zijn, de viscositeit bij twee of meerdere drukken bepaald, en steeds werd gevonden dat van de wet van HAGEN—POISEUILLE geen afwijkingen optraden die de meetfout te boven gingen.

E. RÖTHLIN³⁾ vond, werkende met de viscosimeter van HESZ, reeds de geldigheid van deze wet voor het gummi-arabicumsol, maar zijn metingen zijn dusdanig onnauwkeurig, dat OSTWALD⁴⁾ de geldigheid in dit geval ontkent.

T a b e l 4.
Gummi-arabicumsol.

Temp.	Gr./100 cc.	m. aeq. electrolyt	Druk (cm. water)	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$
42°,10	27,6	0	142,19	97,63
			117,99	97,65
	15,3	3 K Cl	141,85	18,48
			72,36	18,47
	29,8	10 hexolzout ⁵⁾	141,09	90,38
			100,31	90,40
	31,1	10 Ba Cl ₂	139,24	136,1
			79,35	136,3

¹⁾ Wissensch. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905).

²⁾ Zsigmondy Festschrift (Koll. Z. 36, Ergänzungsband) 218 (1925).

³⁾ Biochem. Zeitschr. 98, 34 (1919).

⁴⁾ Koll. Zeitschr. 36, 157 (1925).

⁵⁾ Zie noot blz. 17.

Gelatinesol.

Temp.	Gr./100 cc.	pH	Druk (cm. water)	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$
42,10	16,66	4,35	140,41	99,27
			95,21	99,30
42,10	5,23	3,43	118,37	7,556
			132,75	7,556
50,79	4,58	4,35	78,52	4,751
			57,34	4,750
42,10	9,73	6,63	136,34	19,62
			52,61	19,62
42,10	2,43	6,63	39,25	2,667
			20,87	2,670
50,79	1,93	4,35	57,20	2,096*
			20,84	2,065*

Schijnbaar is bij de laatste twee met een * gemarkeerde metingen voor het gelatinesol een viscositeitsanomalie in het spel. In werkelijkheid is dit echter niet het geval.

De bij 57,20 cm. druk uitgevoerde bepaling geeft een doorlooptijd voor het sol van 83,8"; bij de ijking van het instrument werd gevonden, dat de wet van HAGEN—POISEUILLE nimmer voldoet bij deze viscosimeter, wanneer de doorlooptijden kleiner dan 100" zijn. De afwijking vindt haar oorzaak dus niet in het sol maar in de condities van het instrument.

Ten duidelijkste blijkt dus, dat de afwijkingen van de wet van HAGEN—POISEUILLE hier binnen de zeer kleine proeffout vallen, en daarom mag gezegd worden dat deze wet voor de onderzochte twee solen volkomen geldig is.

e. De concentratieviscositeitscurven.

Bepaald werden deze curven voor gummi-arabicum- en gelatine-solen, de eerste tevens na toevoegen van electrolyt, de laatste bij verschillende pH. Van alle in de inleiding genoemde formules bleek er niet een op behoorlijke wijze te voldoen.

Ten slotte bleek mij, dat de formule

$$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C} = a + b c \dots\dots\dots (8)$$

waarin a en b constanten zijn, voor de geheel of grootendeels ontladen solen zeer goed de werkelijkheid benadert.

Deze formule moet dus als zuiver empirisch worden beschouwd.

Het zou te veel ruimte vergen, om aan te toonen, dat geen der in de inleiding genoemde formules voldoet. Daarom zijn slechts de omrekeningen op formule (8) in de tabellen weergegeven. De concentratie C is hier, zoowel als in het vervolg, aangegeven in grammen stof per 100 cc. sol. Naast de gevonden waarde voor $\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$ vindt men de door interpolatie berekende, terwijl onder Δ de afwijking in procenten van berekende en gevonden waarde van $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ is te verstaan.

Deze afwijking Δ werd berekend door interpolatie vanuit twee punten, die experimenteel bepaald waren. Het is niet de beste wijze van foutberekening daar, indien een der punten, waar men van uitgaat, verkeerd ligt, dit dus met alle berekende punten ook het geval is.

Het voordeel van deze methode is echter, dat men een indruk krijgt van de mogelijkheid om, wanneer twee viscositeiten bekend zijn, een derde te berekenen.

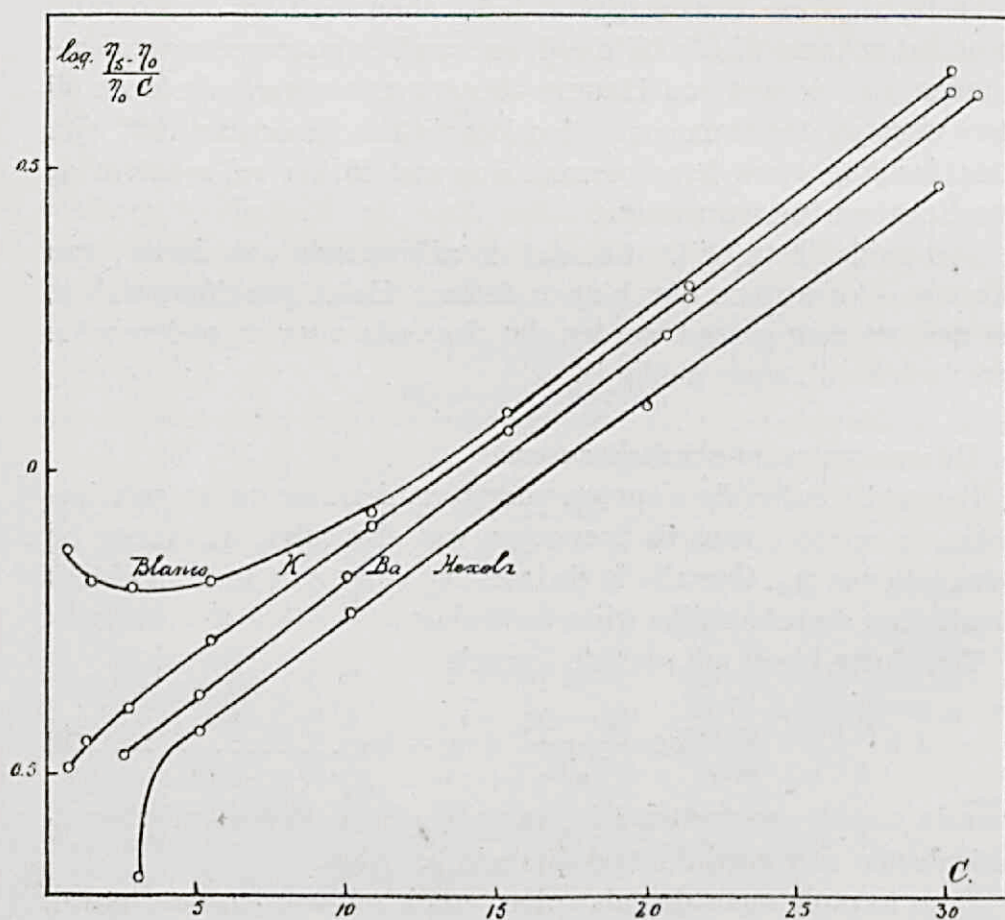


Fig. 2.

Tabel 5.

Elec- trolyt	C	P	$\frac{\eta_s}{\eta_o}$	$\log \frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o C}$		$\frac{\eta_s}{\eta_o}$	Δ
			gevonden	gevonden	berekend		
	30,1	142,77	145,32	0,682			
		100,68	145,28				
	21,4	140,39	43,89	0,303			
		80,41	43,92				
	15,3	142,02	19,96	0,093			
		141,92	19,97				
		100,87	19,96				
	10,9	141,62	10,39	— 0,065			
		50,01	10,40				
	5,46	113,30	4,567	— 0,183			
		82,25	4,569				
	2,73	64,72	2,764	— 0,194			
		48,32	2,764				
	1,36	21,24	1,920	— 0,180			
	0,68	21,18	1,494	— 0,139			
K Cl. 10 m. Aeq.	30,1	141,44	141,23	0,673	0,629	129	+ 10
		93,92	141,20				
	21,4	140,06	43,12	0,294			
	15,3	141,85	18,50	0,057	0,066	18,8	— 2
		122,77	18,52				
	10,9	140,06	9,773	— 0,095	— 0,095	9,8	0
		100,50	9,770				
	5,46	64,72	3,890	— 0,278	— 0,300	3,74	+ 3
		60,64	3,892				
	2,73	21,38	2,102	— 0,395	— 0,402	2,08	+ 2
	1,36	21,24	1,478	— 0,455			
	0,68	21,18	1,212	— 0,506	— 0,481	1,22	— 4
Ba Cl ₂ 10 m. Aeq.	31,1	135,54	136,1	0,638			
		92,47	136,0				
	20,3	133,24	32,78	0,194	0,220	134,6	— 1
		62,55	32,80				
	10,0	132,00	7,664	— 0,178	— 0,177	7,65	0
		142,10	7,666				
	5,01	71,19	3,142	— 0,370			
		60,03	3,140				
	2,49	21,57	1,777	— 0,507	— 0,469	1,84	— 9
Hexol- zout 10 m. Aeq.	29,8	142,33	90,40	0,477			
		121,24	90,39				
	20,0	140,55	26,16	0,100	0,116	27,1	— 4
		82,73	26,16				
	10,1	82,85	6,702	— 0,244	— 0,248	6,70	0
		138,21	6,704				
	5,04	38,34	2,843	— 0,437			
		26,28	2,843				
	3,10	21,45	1,659	— 0,674	— 0,507	1,96	— 45

Dat de laatstgenoemde bepaling met hexolzout zoo sterk afwijkt, moet aan een complicatie geweten worden, die speciaal hier optreedt, nl. auto-complexcoacervatie der Arabische Gom. Over dit verschijnsel zal een afzonderlijke publicatie verschijnen in het „Biochemische Zeitschrift”.

Opgemerkt dient nog dat de bepaling aan het blanco sol en het KCl houdende sol uitgevoerd werden met één sol, die met Ba Cl_2 en hexolzout met twee andere solen. De duur van een experiment was 7—10 uur, afhankelijk van het aantal bepaalde punten.

Geschikte drie- en vierwaardige kationen waren mij niet bekend. Wel werd luteocobaltchloride gebruikt, maar hiermede veranderde de viscositeit met de tijd, zoodat dit voor conclusies

T a b e l 6.

Gummi-arabicum-sol.

M. aeq. Ca Cl_2	C	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$	$-\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$
2	6,65	4,307	0,304
	5,00	3,449	0,301
	2,50	2,132	0,344
	1,25	1,564	0,349
	0,62	1,266	0,371
	0,31	1,111	0,448
4	6,65	4,254	0,311
	5,00	3,372	0,324
	2,50	1,984	0,405
	1,25	1,423	0,469
	0,62	1,201	0,493
	0,31	1,079	0,597
20	6,65	3,663	0,399
	5,00	2,739	0,459
	2,50	1,650	0,585
	1,25	1,285	0,642
	0,62	1,121	0,713
100	6,65	2,877	0,553
	5,00	2,234	0,607
	2,50	1,480	0,717
	1,25	1,227	0,741
	0,62	1,101	0,792
200	5,00	2,059	0,674
	2,50	1,445	0,750
	1,25	1,195	0,807
	0,62	1,091	0,837

en voor de afleiding van een formulè onbruikbaar werd geacht.

Thoriumchloride en lanthaannitrat moeten ongeschikt worden geacht daar ze hydrolyseeren, en dus zelf al in kolloiden toestand aanwezig zijn.

De blanco-curve wijkt van de ideaal-curve vrij sterk af, en speciaal in de kleine concentraties ook de andere curven. Het vermoeden ligt voor de hand, dat, hoe sterker de lading gereduceerd wordt door toevoegen van electrolyt, hoe beter de experimenteele curve aan de formule zal voldoen.

Getracht werd daarom, speciaal in deze kleine concentraties, de

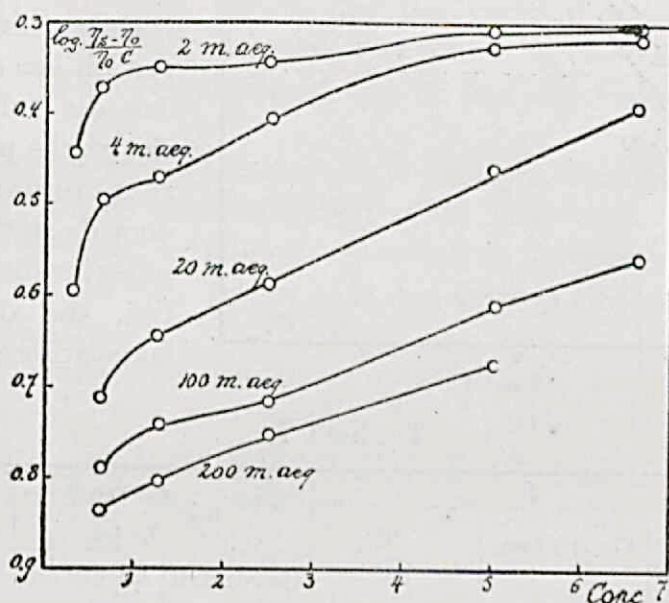


Fig. 3.

geldigheid te bewijzen, als de electrolytconcentratie zoo wordt opgevoerd dat de lading practisch nul wordt.

Inderdaad gelukte dit, zooals de voorgaande tabellen en graphiek 3 toonen. Bij vergrooting van de electrolytconcentratie blijkt inderdaad het lineaire verband steeds beter benaderd te worden.

Daarnaast blijkt een ander effect op te treden: In de kleine concentraties neemt de viscositeit snel af, sneller dan met formule (8) in overeenstemming zou zijn. Dit feit wordt op 't oogenblik nog aan een nader onderzoek onderworpen.

Nog duidelijker blijkt de geldigheid van formule (8) voor curven, bepaald aan het gelatinesol bij verschillende p_H . Zooals reeds beschreven werd, verandert de p_H van een gelatinesol niet bij

verdunnen van 30 % tot 3 %, wat een groote vereenvoudiging met

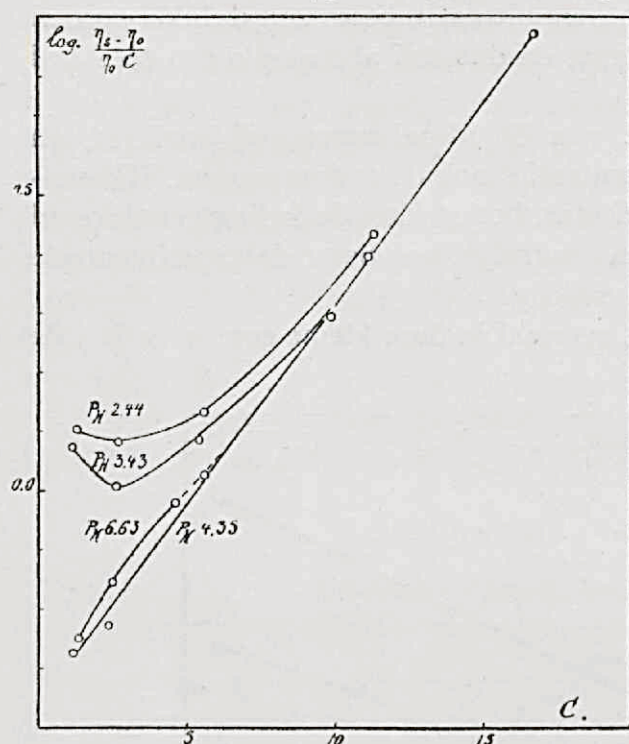


Fig. 4.

zich mee brengt bij het maken der verdunningen. Verwacht mag dus worden dat voor een iso-electrisch sol de formule het best tot zijn recht zal komen, wat ook inderdaad het geval was, zooals uit tabel 7 en fig. 4 blijkt.

De bepaling der curven bij een andere p_H dan die van het iso-electrische punt wordt zeer onnauwkeurig door de sterke viscositeitsafneming met de tijd, die dus in de laatste drie gevallen en

Tabel 7.

	Gr./100 cc.	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ
			Gevonden	Berekend	
$p_H = 4,35$ $t = 42^\circ, 10$	16,66	99,28	0,771	—	+ 2
	11,05	29,14	0,406	0,397	0
	5,45	6,763	0,024	0,023	— 4
	2,24	2,373	— 0,213	— 0,195	
	1,12	1,601	— 0,270	—	
$p_H = 2,44$ $t = 42^\circ, 10$	10,85	26,2	0,367		
	5,55	8,47	0,130		
	2,77	4,332	0,080		
	1,38	2,760	0,105		
$p_H = 3,43$ $t = 42^\circ, 10$	17,06	103,7	0,780		
	11,33	31,3	0,427		
	5,23	7,556	0,098		
	2,16	3,207	0,009		
	1,08	1,171	0,069		
$p_H = 6,63$ $t = 42^\circ, 10$	9,73	19,60	0,281		
	4,86	5,721	— 0,013		
	2,43	2,675	— 0,162		
	1,22	1,665	— 0,264		

dan vooral in de hogere concentraties, door de lange duur van een meting, van groote invloed wordt, en maakt, dat hier de curven onder die van de (bijna) iso-electrische gelatine komen te liggen. Zooals men ziet, is de richtingscoëfficiënt van deze curven, die dus correspondeert met de factor a in formule (8) hier veel grooter dan

bij het gummi-arabicum-sol. Ook de verhouding $\frac{a}{b}$ van formule (8) is voor beide solen niet dezelfde.

f. Toetsing der formule aan gegevens uit de literatuur.

Hoewel het aantal curven dat het verband tusschen viscositeit en concentratie aangeeft niet groot is, is het toch wel voldoende om de algemeenheid van de hier afgeleide formule te bewijzen.

Geen gebruik werd gemaakt van bepalingen, waarbij de viscositeit slechts enkele eenheden stijgt, daar juist in de kleine concentraties afwijkingen kunnen optreden, en bovendien, daar het dan maar om een klein traject gaat, het verloop altijd min of meer een rechte schijnt.

Tevens moeten die bepalingen uitgeschakeld worden, waarbij kwestie kan zijn van gelatineering. Zoo geven bijv. de curven van GOLDSCHMIDT en WEISSMANN ¹⁾ geen overeenkomst met de gevonden curven. Deze concentratieviscositeitscurven werden bepaald met ammonium-oleaat-solen.

Voor de waarden van $\frac{\eta_s}{\eta_0}$ wordt naar de oorspronkelijke literatuur verwezen. Slechts de daaruit berekende waarden voor $\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$ zullen hier, naast C , in tabelvorm gegeven worden.

Hierbij dient niet uit het oog verloren te worden dat van tal van deze bepalingen niet vast staat of de gebruikte techniek wel de juiste is, een kwestie, waar in hoofdstuk VI nog nader op zal worden ingegaan. Waar de gevonden viscositeiten veelal een zeer breed traject beslaan, is het niet uitgesloten, dat soms twee meet-instrumenten gebruikt zijn, zonder dat tusschen deze beide een behoorlijke aansluiting bestond, en voorts is het niet zeker, of wel steeds uit hydrodynamisch oogpunt goede viscosimeters zijn gebruikt.

¹⁾ Koll. Zeitschr. 12, 18 (1913).

Bij een bepaling aan het glycogeensol door BOTAZZI en D'ERICO ¹⁾ is één punt sterk afwijkend. Weliswaar zijn de concentraties hier onvoldoende nauwkeurig opgegeven, maar dit kan de afwijking niet verklaren.

T a b e l 8.

Glycogeensol.

C	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ
	Gevonden	Berekend	
20	— 0,875	— 1,036	+ 40
25	— 0,848		
30	— 0,677	— 0,660	— 4
35	— 0,494	— 0,472	— 4
40	— 0,311		
45	— 0,130	— 0,123	— 1

Misschien is dit afwijken in de lagere concentratie hier toe te schrijven aan het te voorschijn komen van het electro-viskeuze effect.

CHICK en MARTIN²⁾ voerden een onderzoek uit aan het caseïnesol, waar juist in de hoogste concentratie een sterk afbuigen optreedt.

Deze solen worden gemaakt door toevoegen van een peptisator (loog) en door het sol te verdunnen, vermindert men tevens de concentratie van de peptisator³⁾.

T a b e l 9.

Caseïnesol.

C	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ
	Gevonden	Berekend	
4,35	— 0,241		
6,05	— 0,073	— 0,071	0
7,06	+ 0,025	+ 0,030	— 1
8,49	+ 0,173		
9,39	+ 0,382	+ 0,283	+ 30

¹⁾ Pflügers Arch. **115**, 359 (1906).

²⁾ Koll. Zeitschr. **11**, 102 (1912).

³⁾ H. R. KRUYT en LIER: Koll. chem. Beih. **28**, 423 (1928).

Zeer merkwaardig is, dat formule (8) ook geldt voor een geheel ander type van solen, nl. de organosolen.

Tabel 10 geeft een overzicht van onderzoeken aan caoutchouc-solen. Waar deze solen plastisch kunnen zijn, moet een fout van ongeveer 10 % niet uitgesloten geacht worden.

T a b e l 10.

C	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ	C	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ
	Gevonden	Berekend			Gevonden	Berekend	
Benzol (FOL) ¹⁾				Benzol (KIRCHHOF) ²⁾			
0,25	0,897		+ 1 0	0,5	0,342		— 4 — 2
0,50	1,111	1,084		1	0,568	0,587	
1,0	1,463	1,460		2	1,051	1,057	
1,5	1,834			3	1,517		
C Cl ₄ (KIRCHHOF)				Benzine (KIRCHHOF)			
0,5	0,505		+ 9	0,5	0,246		+ 6
1	0,813	0,773		1	0,518	0,495	
3	1,846			3	1,491		
0,5	0,477		+ 8	0,5	0,602		+ 7 0
1	0,771	0,733		1	0,886	0,852	
3	1,756			2	1,352	1,352	
			3	1,850			

Boven iedere serie staan het milieu en de naam van de onderzoeker aangegeven.

De opgenomen bepalingen zijn bedoeld voor de techniek, en hoewel bijvoorbeeld de concentratie onvoldoende nauwkeurig bekend is, mag hier van een bevredigende overeenkomst gesproken worden.

Merkwaardig is het feit dat deze curven elkaar niet snijden bij een caoutchoucconcentratie van 100 %. Deze extrapolatie is natuurlijk zeer gevaarlijk, waar geëxtrapoleerd wordt over 30 of meer malen het gemeten traject.

De waarden, die men hier door extrapolatie berekent voor zuivere caoutchouc variëren tusschen 10⁴⁷ en 10⁵². Bij hogere concentraties moet dus een afbuigen van het lineaire verloop

¹⁾ Koll. Zeitschr. 12, 144 (1913).

²⁾ Koll. Zeitschr. 15, 30 (1914).

plaats hebben. Bij welke concentratie dit zal plaats hebben, is niet te zeggen.

In de literatuur is een strijd ontstaan, over de kwestie, hoe de viscositeit van een caoutchoucsol, en tevens de verandering met de concentratie, in één getal uit te drukken is. Uit deze curven volgt, dat dit met één getal onmogelijk is: niveau en helling der curven veranderen zonder dat er eenig verband merkbaar is.

Met betrekking tot deze kwestie zij verwezen naar het samenvattend artikel van VAN ROSSEM ¹⁾ waar tevens nog meerdere viscositeitsconcentratiecurven te vinden zijn, die alle aan formule (8) voldoen. Tevens blijkt daar aan een voorbeeld, dat de formule van HATSCHEK voor dit geval niet steekhoudend is, of althans over een veel smaller traject geldt, dan de door mij gevonden formule (8).

R. BOGUE ²⁾ bepaalde een viscositeitsconcentratiecurve voor gelatine. Hij voerde deze bepaling echter uit bij 35° en met twee viscosimeters, die blijkbaar geen aansluiting op elkaar gaven. Bovendien is de temperatuur niet geheel betrouwbaar in verband met het gelatineeringsverschijnsel.

T a b e l 11.

C		1 %	2%		5 %
			Gevonden	Berekend	
$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$	Kartoffel I	0,000	0,143	0,090	0,360
„ „	„ II	— 0,131	— 0,91	— 0,040	0,228
„ „	Weizen	— 0,432	— 0,367	— 0,358	— 0,137
„ „	Reis	— 0,585	— 0,523	— 0,517	— 0,357
„ „	Löslicher	— 0,796	— 0,757	— 0,762	— 0,662
„ „	Cellulosenitrat	1,97	2,70	2,53	4,23

Dit valt des te meer te betreuren, waar BOGUE 25 bepalingen deed in het gebied van 0—30 % gelatine.

Van de curven, door E. BERL en R. BÜTLER ³⁾ bepaald, aan genitreerde zetmeelen in aceton, zijn er twee die zeer sterk afwijken, nl. die van het genitreerde aardappelzetmeel (tabel 11).

BERL en BÜTLER passen voor dit geval de formule $\log \frac{\eta_s}{\eta_0} = K C$

¹⁾ Koll. chem. Beih. 10, 83 (1919).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 43, 476 (1921).

³⁾ Zeitschr. f. d. Ges. Schiesz und Sprengstoffwesen 5, 82 (1910).

toe, en vinden dat aan deze formule goed voldaan wordt. Is nl. $\frac{\eta_s}{\eta_0}$ groot bij een kleine waarde van C, dan gaat formule (8) in deze over, wat dus een bijzondere formuleering is van de gevonden algemeene. Ook de voor G.A. en gelatine bepaalde curven voldoen in hogere concentraties (boven 10 %) vrij goed aan de eenvoudige exponentieele formule, maar geven groote afwijkingen in de kleine concentraties.

FIKENTSCHER en MARK ¹⁾ vinden zelfs bij hoogviskeuze nitrocellulosen in butylacetaat in de allerlaagste concentraties nog vrij goede overeenkomst met de formule van EINSTEIN, die van een correctieterm voorzien wordt voor het eigen volume der deeltjes.

Beter gaat hier evenwel betrekking (8) op: tabel 12.

T a b e l 12.

„Nitrocellulose mittel”.

C	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$	Berekend	Δ in %
0,1	0,398	—	
0,2	0,477	0,455	+ 8
0,3	0,518	0,513	+ 1
0,4	0,565	0,570	— 1
0,5	0,602	0,628	— 6
0,6	0,708	0,686	+ 5
0,7	0,743	0,743	0
0,8	0,799	—	
1,0	0,866	0,914	— 10

„Nitrocellulose dick”.

C	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$	Berekend	Δ in %
0,05	0,778	—	
0,10	0,819	0,832	— 3
0,2	0,929	0,940	— 2
0,3	1,041	1,048	— 2
0,4	1,161	1,156	+ 1
0,5	1,269	1,264	+ 1
0,6	1,380	1,372	+ 2
0,7	1,490	1,480	+ 2
0,8	1,585	1,586	0
1,0	1,805	—	

¹⁾ Koll. Zeitschr. 49, 135 (1929).

Nitrobaumwolle.

C	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$	Berekend	Δ in %
0,025	1,182	—	
0,05	1,257	1,245	+ 3
0,075	1,344	1,309	+ 8
0,10	1,413	1,372	+ 10
0,2	1,677	1,625	+ 13
0,3	1,931	1,878	+ 13
0,4	2,161	2,131	+ 7
0,5	2,384	—	

Volgens de formule van EINSTEIN moet $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$ constant zijn, en dat is toch lang niet het geval: bij verhooging der concentratie van de laagst opgegevene op de daaraanvolgende bedraagt de verandering van $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$ voor de drie onderzochte gevallen resp. 20, 10 en 20 %. De door ons ingevoerde formule voldoet dus veel beter.

Ook STAUDINGER past de formule van EINSTEIN, eenigszins omgevormd, toe op organophyle kolloïden. Hij onderzocht homologe reeksen der paraffinen¹⁾, polystyrrolen¹⁾, polyindenen²⁾, polyethanol³⁾, polyvinylacetaten⁴⁾ en polyethyleenoxyden⁵⁾. De overeenstemming is echter buitengewoon slecht, en ook in deze gevallen voldoet de logarithmische formule (8) beter. Hierbij moet niet uit het oog verloren worden, dat deze solen plastisch zijn, en dat de viscositeitswaarden dus slechts als in eerste benadering juist mogen worden beschouwd.

Ook past STAUDINGER de formule van ARRHENIUS toe, die hier eveneens maar zeer matig voldoet.

Het heeft geen zin, het geheele overweldigende feitenmateriaal van STAUDINGER omgerekend, in tabelvorm te geven. Als voorbeeld kies ik hier de gepolymeriseerde polystyrrolen-reeks. STAUDINGER drukt de kolloïdconcentraties uit in molen per liter, welke waarden door mij direct gesubstitueerd zijn zonder omrekening op grammen per 100 cc.

¹⁾ Ber. 62, 241, 2921 (1929).

²⁾ Helv. Chim. Acta XII, 934 (1929).

³⁾ Helv. Chim. Acta XII, 972 (1929).

⁴⁾ Ber. 60, 1782 (1927).

⁵⁾ Ber. 62, 2395 (1929).

Tabel 13.

Polystyrrolen, gepolymeriseerd bij verschillende temperatuur; in tetraline.

Polyme- risatie- temp.	C Mol/L	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ in %
			Gevonden	Berekend	
240°	0,25	1,0	0,000	— 0,042	+ 9
	0,5	1,06	0,025	0,011	+ 3
	0,75	1,16	0,064	—	—
	1,0	1,31	0,117	0,118	— 2
	1,5	1,68	0,225	0,225	0
	2,0	2,15	0,332	—	—
190°	0,25	1,56	0,193	—	—
	0,5	1,82	0,260	0,255	+ 1
	0,75	2,03	0,307	0,316	— 2
	1,0	2,31	0,364	0,378	— 3
	1,5	3,15	0,498	0,502	— 1
	2,0	4,33	0,636	—	—
160°	0,25	1,88	0,274	—	—
	0,5	2,20	0,342	0,343	0
	0,75	2,56	0,408	0,411	— 1
	1,0	2,94	0,468	0,479	— 2
	1,5	4,14	0,617	—	—
130°	0,25	3,28	0,516	—	—
	0,50	3,92	0,593	0,597	— 1
	0,75	4,72	0,674	0,679	— 1
	1,0	5,75	0,760	—	—
115°	0,125	4,32	0,635	—	—
	0,25	4,84	0,685	0,691	— 2
	0,5	6,10	0,785	0,804	— 5
	0,75	7,59	0,880	0,917	— 8
	1,0	9,30	0,968	1,030	— 14
	1,5	20,6	1,314	1,255	+ 10
	2,0	29,6	1,471	—	—
75°	0,1	9,2	0,964	—	—
	0,2	10,9	1,037	1,029	+ 2
	0,3	12,7	1,104	1,094	+ 3
	0,5	16,5	1,217	1,214	+ 1
	0,75	24,4	1,387	—	—
kamer- temp.	0,1	23,0	1,362	—	—
	0,2	40,5	1,607	1,596	+ 2
	0,3	67,6	1,830	1,804	+ 6
	0,4	105,5	2,023	2,013	+ 2
	0,5	157,2	2,196	—	—
idem	0,1	67	1,826	—	—
	0,2	178	2,223	2,271	— 5
	0,3	398	2,600	2,616	— 4
	0,4	1161	3,064	2,961	+ 21
	0,5	1604	3,205	—	—

Als men in het oog houdt, dat de in de 3e kolom genoemde waarde, indien de formule van EINSTEIN in deze gevallen bruikbaar was, constant zou moeten zijn, dan benadert de formule (8) toch veel beter de werkelijkheid dan die van EINSTEIN het doet bij deze solen.

Ik meen met al deze voorbeelden voldoende gedemonstreerd te hebben, dat de door mij gevonden formule zeer algemeen toepasselijk is, mits de lading maar zeer gering of nul is. Of er bij organosolen sprake is van een lading, is nog een strijdvraag in de literatuur.¹⁾

Aangezien de omgerekende waarden alle zeer goed aan formule (8) voldoen, die geldig bleek voor ongeladen systemen zou dus de conclusie te trekken zijn, dat deze organosolen geen lading hebben.

g. De beteekenis der gevonden formule.

Formule (8) laat zich ook schrijven

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = K_1 C e^{K_2 C} \dots\dots\dots (9)$$

waarin K_1 en K_2 constanten zijn en e het grondtal der natuurlijke logarithmen.

Als C nul wordt is deze formule overgegaan in die van EINSTEIN, want:

$$\begin{aligned} e^{K_2 C} &= 1. \\ C &= 0 \end{aligned}$$

Nu is evenwel iedere curve in eerste benadering een rechte. Ontwikkeld in een TAYLOR-reeks wordt formule (9):

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = K_1 K_2 C + K_1 K_2^2 C^2 + \dots$$

Het feit, dat ook in tweede benadering nog aan de formule van EINSTEIN voldaan wordt zegt nog weinig.

Blijkens persoonlijke mededeeling van prof. EINSTEIN moet de theoretische afleiding van een formule die de viscositeits-concen-

¹⁾ Zie o.a. H. R. KRUYT en W. A. N. EGGINK: Versl. Kon. Akad. W. A'dam **32**, 8 (1923); W. A. N. EGGINK: Rec. Trav. Chim. **42**, 317 (1923); G. S. WITBY en R. S. JANE: Coll. Symp. Monogr. II, 16 (1925) die aangeven dat er bij het caoutchoucsol een electroviskeus effect optreedt. Daarentegen zijn R. H. HUMPHREY en R. S. JANE (Trans Farad. Soc. **22**, 420 (1926); Koll. Zeitschr. **41**, 293 (1927) van meening dat het aanwezig zijn van een lading bij organosolen zeer dubieus is.

tratie-functie beschrijft, onuitvoerbaar worden geacht: „... hier muss die Empirie nachhelfen.”

Bovendien moet nog eens uitdrukkelijk verklaard worden, dat deze formule dan ook zuiver empirisch is en de voorkomende afwijkingen niet geheel aan het experiment geweten kunnen worden, maar ook aan de onvolledigheid van de formule zijn toe te schrijven. Iedere voorkomende curve laat zich vrij goed met behulp van twee constanten en een logaritmie benaderen. Met de algemeen toegepaste adsorptieformule van FREUNDLICH is het juist zoo als met de hier voorgestelde: Beide benaderen vrij goed de werkelijkheid.

Het eerste wat ons nu te doen stond was de temperatuur- en de lyotrope invloed na te gaan. Met beide hangt nl. de hydratatiegraad van het kolloïd samen, en tot nu toe werd slechts de lading veranderd, — hoewel dit natuurlijk ook een verandering in hydratatie met zich meebrengt.

Dat het geheele niveau, waarop de curve ligt, zal verschuiven, ligt voor de hand: in de kleine concentraties zijn hier talloze voorbeelden van bekend. Een andere vraag was, of formule (8) nog blijft gelden, en of de richtingscoëfficiënt ook verandert. Inderdaad moeten deze beide vragen bevestigend worden beantwoord.

h. De temperatuurinvloed.

Deze werd nagegaan bij een Gummi-Arabicum-sol met 10 m. aeq. Ba Cl₂ en bij een gelatinesol p_H = 4,35. Bij het laatste sol was het onmogelijk ook bij een lagere temperatuur dan 42° te meten, vanwege de gelatineering die dan optreedt.

De viscosimeter moet natuurlijk bij de gebruikte temperaturen opnieuw geijkt worden wat de doorlooptijd voor water betreft; het verschil in de eigen hydrostatische druk, dat bij temperatuurverandering ontstaat door uitzetting van viscosimeter en vloeistof werd verwaarloosd. In de tabellen zijn tevens de bij 42° gemeten waarden voor dezelfde gevallen nog eens verwerkt.

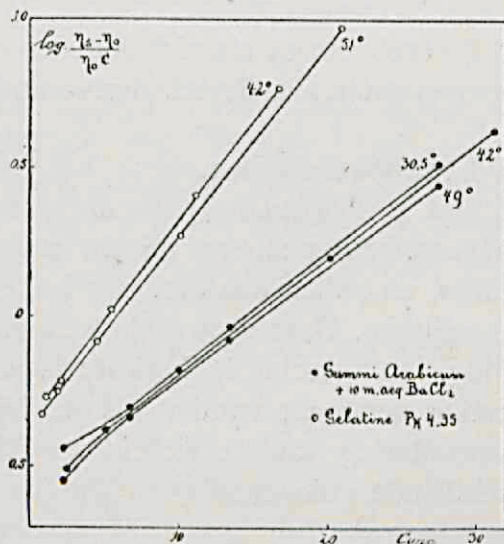


Fig. 5.

Tabel 14 (bij figuur 5).

t	Arabische Gom + 10 m.aeq. Ba Cl ₂				
	C	η_s/η_o	$\log \frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o C}$		Δ
			Gevonden	Berekend	
49,32	27,4	74,34	0,433	—	0
	13,36	12,10	— 0,081	— 0,082	
	6,62	4,077	— 0,333	—	
	2,21	1,626	— 0,546	— 0,495	+ 12
42,20	31,1	136,1	0,638	—	+ 7
	20,3	37,79	0,194	0,220	
	10,0	7,66	— 0,178	— 0,177	0
	5,01	2,14	— 0,370	—	— 6
	2,49	1,777	— 0,507	0,469	
30,51	27,4	90,03	0,512	—	0
	13,36	13,36	— 0,036	— 0,034	
	6,62	4,315	— 0,300	—	
	2,21	1,812	— 0,433	— 0,472	— 9
gelatinesol					
50,79	20,94	199,9	0,978	—	+ 1
	10,04	19,8	0,272	0,270	
	4,577	4,76	— 0,086	— 0,086	0
	1,920	2,065	— 0,258	—	+ 6
	0,966	1,490	— 0,295	— 0,320	
42,10	16,66	99,28	0,771	—	+ 2
	11,05	29,14	0,406	0,397	
	5,45	6,763	0,024	0,023	0
	2,24	2,373	— 0,213	0,195	— 4
	1,12	1,601	— 0,270	—	

Zoowel niveau als richting der curven veranderen dus met de temperatuur, al is de richtingsverandering der curven slechts gering.

i. Lyotrope invloeden.

Het is TENDELOO¹⁾ die de lyotrope invloeden op het G.A.-sol naging, echter slechts bij één concentratie. Deze effecten zijn zeer klein, en zullen ons dan ook het trekken van conclusies zeer bemoeilijken. Daar zoowel de temperatuur als de lyotrope beïnvloeding een verschil in hydratatiegraad meebrengen, mag hier hetzelfde verwacht worden als we bij de temperatuur vonden: een verandering van de richtingscoëfficiënt bij toevoeging van verschillende anionen.

¹⁾ Diss. Utrecht 1926, blz. 33 e.v.

Het was wenschelijk, om bij de bepaling van een tweetal curven, zoo mogelijk dit met twee anionen te doen, die zoo ver mogelijk in de lyotrope reeks uiteenliggen.

Gekozen werden K Cl en $K_2 S O_4$, die weliswaar niet aan bovenstaande eisch geheel voldoen, maar het voordeel hebben, zich gemakkelijk te laten inwegen, en die geen neven-werkingen uitoefenen, zooals bijv. $K_4 Fe (C N)_6$. Waar het om zulke kleine effecten gaat, was het niet mogelijk, om meer dan twee curven te bepalen, daar de bepalingen met een en hetzelfde sol moeten uitgevoerd worden, willen de curven vergelijkbaar zijn.

Door het werken met twee verschillende solen zouden afwijkingen optreden, die hoewel klein, en voor de viscositeits-concentratiecurven van geen belang, hier van de orde van grootte van de effecten zouden zijn.

De solen werden weer gemaakt door inwegen van de bestanddeelen, waarbij de electrolytconcentratie weer berekend werd op de hoeveelheid aanwezig water. Zoowel K Cl als $K_2 S O_4$ werden gebruikt in concentraties van 100 m. aeq.

Bij het berekenen van de viscositeit moet in rekening worden gebracht de eigen doorlooptijd der zoutoplossingen. Bij K Cl is het verschil met water verwaarloosbaar, bij de $K_2 S O_4$ -oplossing

werd gevonden $\frac{t\text{-zout}}{t_0} = 1,006$.

T a b e l 15.

K Cl					$K_2 S O_4$				
C	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ	C	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$	$\log \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 C}$		Δ
27,4	85,01	0,486	—	—	27,4	88,10	0,507	—	—
13,7	11,72	—0,106	—0,110	+1	13,8	12,60	—0,075	—0,089	+3
6,78	3,662	—0,406	—0,411	+2	6,83	3,857	—0,379	—0,395	+3
2,28	1,564	—0,607	—	—	2,29	1,574	—0,594	—	—

De concentratie C is hier weer uitgedrukt in gr. per 100 cc. Bij de opgegeven waarden voor $\frac{\eta_s}{\eta_0}$ is de correctie voor de eigen viscositeit van het milieu al aangebracht.

De richtingscoëfficiënt voor deze curven blijkt te zijn resp. 0,0435 voor KCl, 0,0438 voor $K_2 S O_4$. Zooals trouwens op het oog in fig. 6 al te zien is, divergeeren de curven dus bij toenemen van de concentratie.

Dit is wat we ook zagen bij variatie der temperatuur. De grootheid K_2 is dus afhankelijk van de hydratatie.

De afhankelijkheid van K_1 is moeilijker na te gaan: empirisch de curven bepalen tot $C = 0$ is onmogelijk daar de viscositeiten

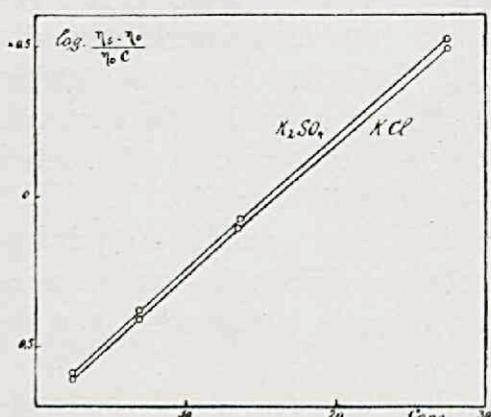


Fig. 6.

te klein worden om nauwkeurig te meten. Van extrapoleren mag niet veel verwacht worden, daar de onderlinge afstand der curven toch al zóó klein is, dat bij een extrapolatie de fout van dezelfde orde van grootte is, als het, indien al aanwezige, toch zeer kleine effect.

Metingen aan het gelatinesol zijn voor deze bepalingen ongeschikt: de solen veranderen zóó sterk met de tijd, dat der-

gelijke kleine verschillen, als waarom het bij lyotrope invloeden gaat, niet meer te achterhalen zijn. In analogie met de temperatuurcurven kan echter wel gezegd worden, dat ook K_1 door lyotrope invloeden verandert, dus, algemeen: een verandering der hydratatie heeft zoowel op K_1 als op K_2 invloed.

De lyotrope beïnvloeding wordt nog aan een nader onderzoek onderworpen.

k. Discussie.

Zooals reeds eerder werd opgemerkt, is de gevonden formule (9) een zuiver empirische, en als getracht wordt, deze functie tusschen viscositeit en concentratie te verklaren, dan is dit eenigszins speculatief. Formule (9) geeft in ieder geval een zeer goede benadering van de werkelijkheid binnen een zeer breed viscositeitstraject.

Bij Arabische gom, waaraan electrolyt was toegevoegd, kon ze gecontroleerd worden vanaf viscositeitsstijgingen van 0,2 tot die van 140, bij iso-electrische gelatine vanaf waarden voor $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = 0,5$ tot 200 en niets wijst erop, dat de geldigheid tot dit gebied beperkt is en zich nog niet over een veel breder traject uitstrekt.

Nu kan men zeggen: deze formule is experimenteel gevonden en is slechts een benaderingsformule, dus practisch toe te passen maar theoretisch zonder eenige beteekenis. Aan de andere kant, kan men,

ondanks de gebreken die haar aankleven, trachten eenig inzicht te verkrijgen in het mechanisme, dat zij benadert. Indien niemand ooit in de wet van BOYLE iets anders gezien had als een experimenteel bruikbare formule zonder eenige theoretische beteekenis, dus eenvoudig lijkend op, maar niet in eerste benadering de werkelijkheid weergevend, dan had de kinetische gastheorie zeker zoo'n groote vlucht niet kunnen nemen.

Indien nu dus getracht wordt, hier de gevonden viscositeitsformule theoretisch te interpreteeren, dan bestaat zeker de mogelijkheid, dat de formule theoretisch nog onjuist is, maar de grootheden die hier, bij de experimenteele formule, een zoo groote rol spelen, zullen dat ook in de misschien eenmaal theoretisch af te leiden formule moeten doen, en het opzoeken en discussieeren van de beteekenis van deze grootheden zal, om het mechanisme van de strooming van lyophyle kolloïden en daarmee hun structuur te begrijpen, van zeer groot belang zijn.

Allereerst moet dan opgemerkt worden dat de wet van EINSTEIN hier zeker niet meer toepasselijk is. Men zou aanvankelijk geneigd zijn formule (9)

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + K_1 C e^{K_2 C}$$

te beschouwen als die van EINSTEIN met een correctieterm voor de hydratatie.

Dit moet onjuist geacht worden. OSTWALD paste een dergelijke bewerking toe op de wet van EINSTEIN, zooals reeds werd besproken op blz. 20 en de daar ter plaatse genoemde bezwaren tegen een dergelijke interpretatie maken het ook onmogelijk om formule (9) op deze wijze te interpreteeren: bij het toenemen van de concentratie zou de hydratatie ook toenemen. Weliswaar kan misschien de totale hoeveelheid hydraatwater toenemen, maar deze hoeveelheid, omgerekend per gram kolloïd, zeker niet en dit zou dan het geval zijn.

Als een uitbreiding van de formule van EINSTEIN moet men zich deze formule dus niet denken.

Een feit, waar tevens prof. EINSTEIN mij nog eens persoonlijk op attent maakte is ook: als de verhouding van K_1 en K_2 bij verschillende solen constant was, zou geschreven kunnen worden:

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + a \varphi e^{\varphi} \dots \dots \dots (10)$$

waarin voorstelt:
$$a = \frac{K_1}{K_2}$$

$$\varphi = K_2 C$$

en dit zou dan een universeele formule zijn, waarin a een zuiver hydrodynamische grootheid is en φ bijv. dezelfde beteekenis heeft als in de formule van EINSTEIN.

Experimenteel blijkt echter dat dit niet zoo is. Indien dit nl. gold voor formule (10), dan zou ook in de formule

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + K_1 C 10^{K_2 C}$$

de verhouding $\frac{K_1}{K_2}$ constant moeten zijn. Dat dit niet het geval is, blijkt wel uit tabel 16.

T a b e l 16.

Kolloïd	Milieu	$\log K_1$	K_2	Onderzoeker	$\frac{K_1}{K_2}$
Gummi arab.	10 m. aeq. Ba Cl ₂	— 0,563	0,039	Lens	7,08
Gelatine	PH = 4,35	— 0,345	0,067	„	6,7
Polystyrrol 240°	tetraline	— 0,106	0,214	Staudinger	3,6
Caoutchouc	benzine	— 0,003	0,498	Kirchhof	2,0
„	benzol	+ 0,097	0,970	„	1,3
Polystyrrol 190°	tetraline	+ 0,120	0,258	Staudinger	5,1
„ 160°	„	+ 0,207	0,272	„	5,9
Caoutchouc	C ₂ H ₂ Cl ₄	+ 0,221	0,512	Kirchhof	3,2
„	C Cl ₄	+ 0,237	0,537	„	3,2
Nitrocellulose	aceton	+ 0,342	0,57	Fikentscher en Mark	3,9
Caoutchouc	C ₂ HCl ₅	+ 0,352	0,500	Kirchhof	4,5
Polystyrrol 130°	tetraline	+ 0,434	0,326	Staudinger	8,3
„ 115°	„	+ 0,578	0,452	„	8,4
Caoutchouc	benzol	+ 0,708	0,752	Fol	6,8
Nitrocellulose	aceton	+ 0,724	1,08	Fikentscher en Mark	4,9
Polystyrrol 75°	tetraline	+ 0,899	0,65	Staudinger	12,2
„ 18°	„	+ 1,128	2,34	„	5,7
„ 18°	„	+ 1,381	4,45	„	5,4

Hier blijkt dus wel ten duidelijkste dat $\frac{K_1}{K_2}$ geen constante is.

Een samenhang tusschen K_2 en het milieu bestaat al evenmin: de waterige solen zouden dan alle dezelfde K_2 moeten hebben. Deze grootheid is blijkbaar een functie van vele andere.

De viscositeitsformule is dus van een geheel ander type dan die

van EINSTEIN, wat eigenlijk niet behoeft te verwonderen waar het om een geheel ander soort systemen gaat.

Als nu nagegaan wordt bij de door mij onderzochte systemen, waar, in een bepaald geval K_1 en K_2 nog een functie van zijn, dan volgt uit de beschreven experimenten dat K_1 en K_2 afhankelijk zijn van hydratatie, en K_1 bovendien nog van de ladingstoestand van het kolloïd.

Daar de hydratatie, of, voorzichtiger gezegd, het deeltjesvolume niet kan toenemen bij verhooging der concentratie, moet de fysische beteekenis van de e-functie niet in het volume gezocht worden maar in de onderlinge beïnvloeding der deeltjes. De verandering van K_2 bij variatie van temperatuur en milieu komt dan, bij een bepaald kolloïd, op rekening van de verandering der beïnvloeding. Zich een volledig mechanisch duidelijk beeld hiervan te vormen is nog niet mogelijk.

Met de op het oogenblik bekend zijnde gegevens zou het volgende beeld als werkhypothese te ontwikkelen zijn:

De hydratatie, gedacht als een watermantel veroorzaakt door de electrostatische velden om het deeltje, kan niet de oorzaak van een viscositeitsverhoging zijn, zooals die gevonden wordt.

Stel, de hydratatie wordt veroorzaakt door restvalenties van de micel-moleculen.

Er bevinden zich dan dus krachtvelden om deze moleculen en tusschen hen onderling, waardoor de dipolen van het water gericht worden.

Schematisch laat zich dit voorstellen door fig 7. Volgens de krachtlijnen liggen hier dus de watermoleculen gericht.

De krachtlijnen loopen tusschen de atomen met restvalenties, die in staat moeten zijn, elkaar volledig te verzadigen, daar anders een molecuul een surplus aan positieve of negatieve electriciteit zou bezitten, en dus geladen zou zijn alleen al door zijn restvalenties. Al naar het krachtveld nu intensiever is, zal het moment dat op de dipool werkt, grooter zijn. Dit richtend effect wordt dus steeds kleiner, als een dipool op een grotere afstand van de micel beschouwd wordt, door de afneming van de intensiteit van het veld.

Theoretisch is de afneming van de veldsterkte met de afstand van het middelpunt der micel niet gemakkelijk in formule te brengen.

De veldsterkte van een moleculaire dipool neemt met de derde,

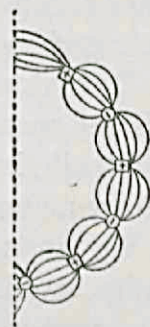


Fig. 7.

die van een quadrupool met de vijfde macht van de afstand af.¹⁾ Beschouwt men het deeltje als zoo ijl gebouwd dat de dipolen, gevormd door de restvalenties der kolloïd-moleculen (d.w.z. de moleculen die de micel vormen) zoo ver van elkaar liggen, dat zij elkaar practisch niet meer beïnvloeden, dan valt op te maken uit het boven gezegde, dat de veldsterkte zeer snel zal afnemen in de nabijheid van de restvalenties.

De hydratatie, veroorzaakt door de lading, — dus terug te voeren op de werking van het krachtveld tusschen het kolloïd-ion ²⁾ en het tegengesteld geladen ion — wordt hier niet beschouwd. Het gaat dus om een ongeladen lyophyl deeltje, en de hydratatie die dit heeft.

Het resultaat is nu dus, dat: 1e. het krachtveld in de onmiddellijke nabijheid van een molecuul van de micel, waar de invloed van de restvalenties der andere moleculen nog verwaarloosd mogen worden, zeer sterk met de afstand van dat molecuul zal afnemen, terwijl 2e. op eenige afstand der micel waar de invloed van alle restvalenties der moleculen in rekening gebracht moet worden de veldsterkte dus nog veel kleiner moet zijn, daar de werkingen der verschillende ladingscentra elkaar opheffen, zoodat dus een compact gebouwde micel tengevolge van zijn restvalenties slechts een zeer geringe hydratatie kan bezitten.

De hydraat-vloeistof is dan dus volgens dit beeld voor te stellen als een mantel van dipolen om het deeltje, onderworpen aan een richtende kracht (koppel) en een zeer geringe aantrekking, die op eenige afstand van de micel al tot nul gereduceerd is.

We kunnen ons van een bol de lading geconcentreerd denken in het middelpunt, en deze lading — niet de electrostatische, maar die, veroorzaakt door de restvalenties — is nul, want zij is de algebraïsche som der ladingen. Nu zullen zich de oorsprongen der restvalenties niet precies op een mathematisch boloppervlak bevinden, maar binnen een smalle zone aan weerszijden van dat oppervlak ook nog voorkomen, zoodat de zaak in werkelijkheid wat gecompliceerder is.

Binnen de zooeven genoemde zone zal een aantrekking kunnen

¹⁾ BLÜH: Zeitschr. phys. Chem. **106**, 341 (1923); **111**, 251 (1924).

R. FÜRTH en BLÜH: Koll. Zeitschr. **34**, 129 (1924).

MENSING en W. PAULI Jr.: Phys. Zeitschr. **27**, 509 (1926).

²⁾ Onder kolloïd-ion wordt verstaan het ion, dat in de micel aanwezig is als wezenlijk en essentieel bestanddeel van het kolloïd.

optreden, maar de micel moet al heel vreemdsoortig gebouwd zijn (zeer lang gerekt bijv.) wil het krachtveld op eenige afstand van beteekenis zijn.

In de peripherie van het deeltje vindt men dus een geringe aantrekking en richtend koppel op de dipolen.

Tegen dit richtend effect verzet zich de BROWNSche beweging, maar zal het nooit kunnen te niet doen, daar dit een beweging is zonder voorkeursrichting, terwijl er hier een eenzijdige kracht op het systeem werkt. Geïntegreerd over een bepaalde tijd zal dus de warmtebeweging geen voorkeur voor een bepaalde stand der dipool, en een zeer klein krachtveld toch ook al een zeer geringe voorkeursrichting geven.

Maar deze voorkeursrichting, — en iedere dipool, die zoo door een micel gericht is, zou men als behorende tot de solvaatvloeistof kunnen beschouwen — geeft nog geen viscositeitsverhooging. Bij strooming nl. zal er op de moleculen tweërlei kracht werken: De opgelegde druk op het systeem, die zich uit als een snelheidsverval van de wand af, en het krachtveld van de micel. Maar nu is het richtend moment op de dipool nog geheel iets anders dan de aantrekkende kracht, die er op werkt.

Het drukverval heeft geen invloed op het richtend moment: beweegt de micel t.o.v. de dipool, dan treedt eenvoudig een andere voorkeursrichting der dipool op.

Maar de zeer geringe aantrekkende kracht zal de beweging van micel ten opzichte van dipool slechts weinig kunnen beïnvloeden.

Het resultaat van de beweging van een micel met restvalenties door een vloeistof, bestaande uit dipolen, zal dus zijn:

Slechts zeer weinig dipoolmoleculen in de onmiddellijke nabijheid van een restvalentie wordt meegesleept. De verder afgelegene veranderen slechts van voorkeursrichting. Als aanschouwelijk beeld van dit gebeuren kan men zich een magneet denken, voortbewogen over een glazen plaat, waarop ijzervijlsel gebracht is.

Deze magneet moet men zich dan opgebouwd denken uit staafmagneetjes, die beurtelings met hun N pool aan het eene of het andere uiteinde zijn samengevoegd; beweegt men een dergelijk samenstel door ijzervijlsel, dan zal slechts zeer weinig aan de magneetbundel blijven kleven.

Een aanmerkelijke schijnbare volumevergrooting van de micel kan dit dus niet geven. Weliswaar kost ook het richtend effect op de dipolen energie, maar practisch blijkt, dat al deze effecten

samen toch nog zeer gering zijn: in ware oplossingen en bij hydrophobe solen spelen zij even goed een rol, en deze hebben toch een zeer lage viscositeit.

Bij de gemaakte veronderstelling is de onderlinge beïnvloeding van de dipolen van het water buiten beschouwing gelaten. Mogelijk en zelfs waarschijnlijk is, dat lange kettingen van dipolen ontstaan: het milieu wordt gepolariseerd, en de hoeveelheid „gebonden” water grooter door de vorming van deze kettingen. Door dit feit in acht te nemen, komt men tot een diffuse watermantel, die al enkele moleculen dik zal kunnen zijn.

M.i. is dit echter nog niet voldoende om de hoge viscositeiten, die lyophyle solen hebben, te verklaren. Natuurlijk is dit een factor, die mede een rol speelt, maar niet de eenige, waar, zooals reeds werd opgemerkt bij lyophobe solea, de electrostatische velden ook aanwezig zijn. Blijkbaar is lyophylie dus een eigenschap van bepaalde molecuulgroeperingen en zijn er nog andere krachten dan die van het elektrische veld aanwezig.

Indien deze veronderstelling wordt gemaakt, is er geen reden, om bij deze hydratatie slechts aan de micel-peripherie te denken. Veeleer zal de micel tevens inwendig gehydrateerd zijn.

Men krijgt dan dus een deeltje, dat geheel doordrenkt is met de solvaatvloeistof, en wel om twee redenen: door de electrostatische lading, en door de hydratatie der deeltjes, die te danken is aan hun moleculaire configuratie.

Denkt men zich nu de grenslaag van dit deeltje diffuus naar buiten verloopend, dan geeft deze voorstelling een ongedwongen verklaring van het ontbreken van een discontinuïteit in de viscositeitscurve, voor zooverre bij lyophyle solen van een discontinuïteit sprake kan zijn.

Waar, binnen de micel, ionogene groepen slechts als hydratatiecentra zullen fungeeren, indien ion en tegen-ion beide in het deeltje liggen, wordt dat anders in de peripherie: dan treedt een lading op en er is een dubbellaag.

Zoo ontstaat een beeld van een micel, gelijkend op dat van een nevelvlek uit de astronomie.

Schematisch is dit zeer lastig voor te stellen, daar iedere scherpe omlijning ontbreekt.

De eenige mogelijkheid, die eenigszins laat zien, wat de bedoeling is, is de graphiek van de concentratie-afstand-curve.

Denkt men zich graphisch uitgezet de concentratie C van de

gedispergeerde stof in een willekeurige ruimte van bijna moleculaire dimensies, als functie van afstand van een bepaald punt af. Indien men zich van dit punt uit in rechte lijn door het sol beweegt, dan zal fig. 8I de verhoudingen weergeven voor een lyophoob, fig. 8II voor een lyophyl sol.

Bij een lyophoob sol krijgt men telkens, wanneer men op een deeltje stoot, een discontinue overgang van $C = 0\%$ op $C = 100\%$.

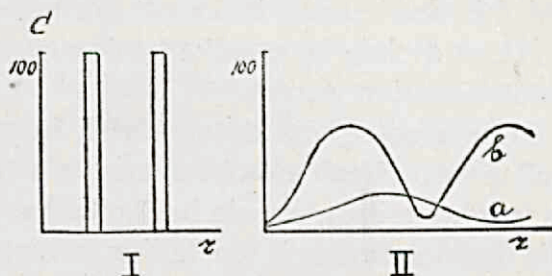


Fig. 8.

Bij een lyophyl sol wordt dit nooit bereikt. Waarom een dergelijke „nevelvlek” ontstaat, is evenmin duidelijk als het ontstaan van een lyophyl kolloïddeeltje van die bepaalde dimensies bij iedere andere theorie. Slechts die theorie, waarbij aangenomen wordt, dat lyophyle kolloïden uit moleculen in ware oplossing bestaan, kent deze moeilijkheid niet. De verklaring van het electroviskeuze effect wordt daarbij echter zeer gewrongen.

We meenen in de „nevelvlektheorie” nu een compromis tusschen de theorie der „ware oplossingen” en die der „deeltjes met een hydraatmantel” te kunnen zien. Het oppervlak der deeltjes speelt hier niet meer zoo’n groote rol als bij laatstgenoemde, en terwijl toch de „kolloïdionen” behouden blijven, — maar nu gezamenlijk een nevelvlek vormend — is het electroviskeuze effect zeer goed verklaarbaar.

Waarom nu evenwel voor een lyophyl kolloïd een toestand als die in de nevelvlek zou optreden, is zeer moeilijk te verklaren; anderzijds is er ook geen reden om het bestaan van een dergelijke toestand a priori onmogelijk te achten.

In hoofdzaak zal het systeem dat een nevelvlek is, bepaald moeten zijn door drie factoren: lading, hydratatie en cohaesie.

De beide eerste factoren werken de laatste tegen. De laatste heeft nl. de tendenz de nevelvlek zoo concreet mogelijk te maken, terwijl de polaire groepen (lading) en de restvalenties en hydratatie streven naar het in ware oplossing gaan.

Door het overwegen, hetzij van de cohaesie, hetzij van lading en hydratatie kan of een lyophoob sol, of een ware oplossing ontstaan. Bij de lyophyle solen is de evenwichtstoestand tusschen deze beide in.

Wat zijn nu de gevolgen die dit heeft voor de viscositeit?

De „nevelvlek” zal streven naar een bepaalde grootte, die afhangt van milieu en aard der stof. Bij verhooging der concentratie zal dus een „samendrukken” der nevelvlek optreden. De concentratieverdeling der kolloïdmoleculen over de micel zal dus een andere moeten worden.

Deze grootte, die de nevelvlek in zeer verdunde solen bereikt, zullen we de *ideale grootte* noemen, een grootheid, die dus afhankelijk is van het milieu, waarin het kolloïd aanwezig is en van diens aard, die dus een functie is van lading, solvatatie en adhaesie der kolloïdmoleculen.

In graphiek 8 is dit voor te stellen door een curve, die op een hoger niveau ligt en geprononceerder maxima heeft (b), die dichter opeen liggen. De viscositeitsstijging is dan niet meer met de beschouwingen van EINSTEIN te verklaren: In beide gevallen is het volume van het dispergens hier gelijk aan het totaal volume.

In de hogere concentratie zijn er evenwel meer micellen, die dus ieder voor zich kleiner zijn.

Er zullen nu dus meerdere oorzaken zijn, die de viscositeit vergrootten. Het ontworpen beeld lijkt eenigszins op het door HATSCHEK¹⁾ voorgestelde met dit verschil, dat er hier een diffuse grens aan de micellen wordt verondersteld. HATSCHEK is van meening dat er een bepaalde druk nodig is om strooming te doen optreden: is die druk niet bereikt, dan treedt slechts deformatie der micellen op. Dit zou zoo zijn, indien de warmtebeweging er niet was. Maar door deze zullen de zwaartepunten der micellen in voortdurende beweging zijn, en dit maakt het mogelijk, dat bij de geringste druk al strooming optreedt.

Een micel kan dus tijdelijk gedeformeerd worden; de nevelvlek is dus „elastisch” en daardoor in staat, tusschen twee andere door te glijden, waarna zij haar oorspronkelijke vorm weer aanneemt. Gebeurt dit niet, en blijft de nevelvlek tijdens het stroomen voortdurend in gedeformeerde toestand, dan treedt plasticiteit op (zie hoofdstuk VI).

Het is nu duidelijk dat de kans, die er bestaat, dat twee micellen langs elkander glijden, een andere wordt, als de onderlinge afstand der zwaartepunten van de micellen verandert, waarmede tevens de elasticiteit der micel verandert.

Dit zal dus ook tot uitdrukking moeten komen in de viscositeit.

¹⁾ Koll. Zeitschr. 8, 34 (1911).

We kunnen dus zeggen: de viscositeitsconcentratie-functie bestaat uit twee andere:

De eerste legt verband tusschen de ideale micelgrootte en de viscositeit. Immers, in deze micelgrootte ligt besloten de bovengenoemde kans en de grootte van het miceloppervlak.

Dit laatste is van belang in verband met de tweede functie, die aangeeft het verband tusschen de concentratie en de viscositeit van de micel peripherie. Het samenstel van beide functies wordt dan uitgedrukt in formule (9).

Over de eerste functie valt nog iets meer te zeggen: Zij wordt van integreerend belang in de kleine concentraties, waar de viscositeitsperipherie nog maar weinig verandert met een concentratieverandering. Dit is het reeds besproken geval, waar opgemerkt wordt, dat formule (8) in de kleine concentraties nadert tot die van EINSTEIN. K_1 hangt dus af van het ideaal volume, maar de formule van EINSTEIN is hier toch niet meer toe te passen: φ is nog veel groter dan men uit de formule van EINSTEIN berekenen zou. Daar de praemissen, waaronder deze formule is afgeleid, geheel andere zijn, is dit niet meer dan logisch.

Dit voert, met het oog op het gedrag van K_1 tot de conclusie, dat dit ideaal volume kleiner wordt bij verhooging der temperatuur.

Deze volume-afname is aan de hand van het gevormde beeld van de micel, waarvan de mechanische eigenschappen zeer ingewikkeld en moeilijk te overzien zijn, moeilijk te verklaren, te meer daar de cohaesie ongetwijfeld met de temperatuur afneemt. Uit thermodynamische overwegingen is het echter begrijpelijk. Het hydrateeren van een micel is een proces, dat met warmte-ontwikkeling gepaard gaat. Volgens het principe van LE CHATELIER moet door warmtetoevoer aan het systeem het omgekeerde gebeuren: de micel dehydrateert dus, d.w.z. het ideaal volume wordt kleiner, de micel wordt compacter gebouwd. Graphisch voorgesteld voor een systeem, waarin de micellen het ideaal volume nog niet hebben bereikt, zou dit een geprononceerder te voorschijn komen van de maxima en minima van fig. 8 zijn.

K_1 moet dus kleiner worden en daar bij verhooging van temperatuur ook de micelperipherie armer aan kolloïd-moleculen wordt, de factor, die in de viscositeitsformule de onderlinge beïnvloeding der micellen voorstelt, K_2 ook. En dit laatste niet alleen wegens het dalen der kolloïd-concentratie in de micelperipherie, maar

ook, omdat, afgezien van die reden, de onderlinge beïnvloeding der micellen bij een kleiner volume een geringere zal zijn.

De veranderingen van K_1 en K_2 met de temperatuur zijn slechts gering.

Hetzelfde kan natuurlijk gezegd worden voor lyotrope beïnvloeding. Toevoegen van een lyotroop werkende stof zal, afgezien van ladingsinvloeden, een ander concentratieverval binnen de micel doen optreden, zal de verhoudingen van water- tot kolloïdestof in kern en peripherie der nevelvlek wijzigen ten koste van een van beide. Dit geeft dus hetzelfde effect in bouw der micel en viscositeit als temperatuurvariatie, d.w.z. verandering van K_1 en K_2 .

Wat de invloed van een verandering van het dispersiemiddel betreft, daardoor kan natuurlijk het ideaal volume zeer sterk ver-

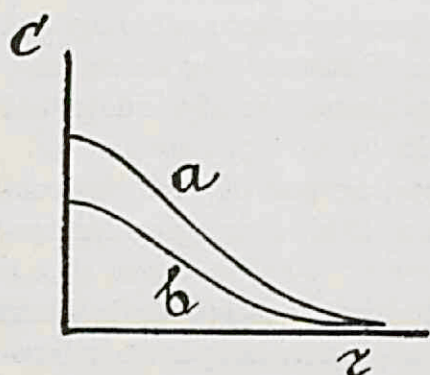


Fig. 9.

anderen, maar tevens het concentratieverval met de afstand binnen in dit volume. In de viscositeit uit de eerste invloed zich door K_1 , de tweede door K_2 . Deze beïnvloedingen zijn theoretisch niet te voorspellen. De aard van het kolloïd en het dispersiemiddel spelen hierbij de groote rol. Bij het in fig. 9a (waarin de coördinaten dezelfde beteekenis hebben als in fig. 8) weergegeven geval kan K_2 kleiner zijn dan bij een kolloïd,

waarvan de concentratie binnen het deeltje zich, als functie van de afstand van het middelpunt, laat voorstellen door fig. 9b. Toch kan in beide gevallen K_1 en het ideaalvolume, hetzelfde zijn.

Deze kwestie laat zich ook nog anders beschouwen: Door verandering van het dispersiemiddel verandert het ideaal volume en de onderlinge beïnvloeding der micellen. Deze beïnvloeding moet, zooals reeds werd beschreven, worden teruggevoerd op zuiver sterische hindering in hun onderlinge beweging en verandering van de viscositeit tusschen de micellen onderling, en vindt zijn uitdrukking in K_2 . Dat beide variaties samen slechts één constante geven, wijst op een zeer nauwe samenhang of een verwaarloosbaar kleine invloed van een van beiden.

In dit verband rijst de vraag naar de beteekenis van η_0 . Zeker is deze niet meer die van de viscositeit van het milieu, waarin de

micel beweegt, maar nog slechts de viscositeit van het dispersiemiddel. Kende men echter voor iedere concentratie de reële waarde voor η_0 , dus de viscositeitswaarde tusschen de micellen onderling in die speciale toestand waarin ze onder de gegeven omstandigheden zijn, dan zou het mogelijk zijn, om de formule, door invoering van deze gecorrigeerde η_0 te vereenvoudigen, daar uit factor $e^{k_2 C}$ dan de onderlinge micel-viscositeit te elimineeren was, waardoor alleen de sterische hindering overbleef, naast het ideaal volume, als rechter lid der vergelijking (9). Misschien is echter ook deze factor te verwaarloozen, zoodat de viscositeit in de peripherie gelijk aan η_0 genomen kan worden, daar de concentratie aan kolloïde stof er toch waarschijnlijk zeer klein is. Dit alles is zonder meer niet uit te maken, en een experimenteele methode, om de peripherie-concentratie te meten was mij niet bekend.

In ieder geval is het onwaarschijnlijk, dat, indien een kolloïd een betrekkelijk hooge oplosbaarheid in water heeft, de formule nog geldig is.

Van de concentratie moet dan nl. steeds een constante waarde afgetrokken worden, om de concentratie aan micellair aanwezige stof te krijgen. In hooge concentraties kan dit van weinig invloed zijn, in de kleinere echter van veel. De formule kan dus, afgezien van het feit, of deze wel te meten is, b.v. niet gelden voor de viscositeit der alkali-vetzuren, tenzij men een correctieterm aanbrengt op C en η_0 voor het in werkelijke oplossing aanwezig zijnde deel.

HOOFDSTUK IV.

DE LADING ALS FUNCTIE DER CONCENTRATIE.

a. Inleiding.

Reeds aan de bepaalde curven voor Arabische gom met en zonder electrolyt, en voor gelatine bij verschillende p_H is te zien, dat het electroviskeuze effect bij verhoogen der concentratie afneemt. Nu behoeft dat effect nog niet altijd symbaat te gaan met de potentiaal van het deeltje, maar meestal is dit toch wel het geval. Juist bij Arabische gom was het, dat TENDELOO¹⁾ een uitzondering op de regel vond, en de uiterste voorzichtigheid met het trekken van conclusies is hier dus geboden.

Onder lading zal hier verstaan worden dat deel der tegengesteld geladen ionen, dat in de peripherie als surplus en vrij beweeglijk aanwezig is. Een nadere discussie wordt uitgesteld tot na de mededeeling der feiten.

b. Het electroviskeuze effect.

Onder electroviskeus effect wordt verstaan de door verandering van de lading teweeg gebrachte viscositeitsverandering.

Het wordt gewoonlijk uitgedrukt in procenten van de oorspronkelijke viscositeitsverhooging; in formulevorm:

$$100 \left(\frac{\eta_{s+e} - \eta_o}{\eta_o} \right) : \left(\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} \right) \dots\dots\dots (11)$$

Hierin stelt voor:

η_{s+e} de viscositeit van het kolloïde systeem met electrolyt;

η_o de viscositeit van water;

η_s de viscositeit van het kolloïde systeem zonder electrolyt.

Uit het onderzoek van TENDELOO bleek reeds, dat het electroviskeuze effect zeer groot kan worden en bij A.G. tot 80 % kan bedragen.

Voldeed ook de viscositeitsconcentratiecurve voor geladen solen aan de formule (8), dan zou de zaak zeer eenvoudig zijn. Daar bij het Gummi-Arabicum-sol alle bepaalde curven met toegevoegd

¹⁾ Diss. Utrecht 1926, blz. 78.

electrolyt evenwijdig lopen (afgezien van lyotrope invloeden) zou, als de blanco-curve ook recht en evenwijdig aan de andere was, het electroviskeuze effect onafhankelijk van de concentratie van het sol zijn. Nu buigen de curven voor de geladen solen bij verlaging van de concentratie van de C-as af en vertoonen zelfs een minimum, zooals uit de graphiek op blz. 28 en de bijbehorende tabellen blijkt.¹⁾

T a b e l 17.

Electrolyt	C	m. aeq.	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$	Totaal Viscositeits- effect
K Cl	9,5	0	7,066	100
		3,57	6,716	94,3
		7,14	6,672	93,5
		17,8	6,213	85,9
		35,7	5,804	79,2
	4,8	0	3,645	100
		3,45	3,266	85,7
		6,90	2,960	74,1
		17,25	2,769	66,9
		34,5	2,550	58,6
	2,3	0	1,925	100
		6,8	1,542	58,6
		16,9	1,447	48,3
		33,8	1,385	37,6
Ca Cl ₂	19,6	0	29,39	100
		19,3	27,46	93,2
		38,5	25,96	87,9
	9,7	0	7,800	100
		7,12	6,750	84,4
		17,8	6,131	75,6
		35,7	5,740	69,5
	5,0	0	3,870	100
		6,96	2,780	62,0
		17,4	2,410	49,1
		34,8	2,408	49,1
	1,01	0	1,646	100
		0,67	1,443	68,6
		1,67	1,313	48,5
		6,67	1,219	33,9
		16,6	1,195	30,2
		33,3	1,191	29,6

¹⁾ TENDELOO heeft zijn solconcentratie niet zoo hoog genomen dat hij dit minimum vond. Zie Koll. Ch. Beih. 29, 399 (1929).

Inderdaad is dus het electroviskeuze effect niet onafhankelijk van de concentratie van het sol.

Echter schuilt hier een moeilijkheid, waarop nog teruggekomen zal worden.

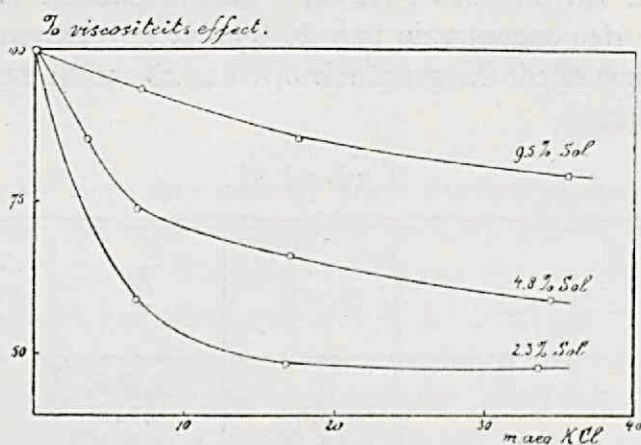


Fig. 10.

Eigenlijk moet onder electroviskeus effect verstaan worden dat gedeelte van $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$, dat voor rekening der lading komt. Men moet

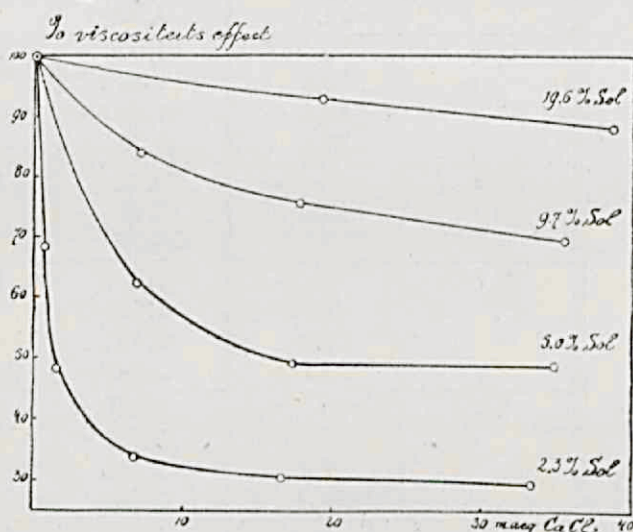


Fig. 11.

dus uitgaan van de waarde van $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ bij een ongeladen sol, en daar alle andere op betrekken.

Om verwarring te voorkomen zal dan ook het effect, dat tot nu toe het electroviskeuze genoemd werd, in het vervolg *totaal viscositeitseffect* genoemd worden. Volgens de nevelvlektheorie

is slechts een gedeelte van dit effect afkomstig van de correctie van v. SMOLUCHOWSKI op de viscositeit. Dit gedeelte zal het *Smoluchowski-effect* genoemd worden.

We zullen hier steeds berekenen het totaal viscositeitseffect, betrokken op de blancowaarde, en uitgedrukt in procenten.

Hoewel het effect bij het Gummi-Arabicum-sol te berekenen zou

T a b e l 18.

Electrolyt	C	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$	$\frac{\eta_s + e}{\eta_0}$	Totaal viscositeits-effect
KCl	30,1	145,27	141,2	97,2
	21,4	43,93	43,12	98,1
	15,3	19,97	18,49	92,2
	10,9	10,40	9,77	93,3
	5,46	4,569	3,891	81,0
	2,73	2,746	2,102	63,1
	1,36	1,920	1,478	52,0
	0,68	1,494	1,212	42,9
BaCl ₂	31,1	140,3	136,1	96,9
	20,5	34,90	32,79	93,8
	10,0	8,86	7,66	84,7
	5,01	4,125	2,14	68,6
	2,49	2,594	1,777	48,7
Luteocobalt chloride	30,6	159,43	127,2	79,7
	14,9	15,10	13,04	85,4
	7,4	5,793	4,578	74,6
	3,5	2,648	1,801	48,6
	1,5	1,810	1,306	37,5
Hexolzout	29,8	96,86	90,4	93,2
	20,0	27,25	26,16	95,8
	10,1	8,00	6,70	81,4
	5,04	3,884	2,84	63,2
	3,10	2,747	1,659	37,7

zijn voor de concentratie van 10 m. aeq K Cl, BaCl₂ en hexolzout aan de bepaalde gevallen, hebben we het ook nog bij andere electrolytconcentraties bepaald.

In de tweede kolom van tabel 17 staat aangegeven de G.A.-concentratie in gr. per 100 cc. in de derde de electrolytconcentratie in milli-aequivalenten, in de vierde de viscositeit van het betrokken systeem, en in de vijfde het totale viscositeitseffect. Daar bij het bepalen van de K Cl.-curven gebleken was dat deze bij hoge G.A.-concentraties vrij vlak verliepen, kon bij de bepaling van de Ca Cl₂-curven

met minder punten worden volstaan, een voordeel dat benut werd, mede wegens het zeer tijdroovende van deze metingen.

De electrolytconcentraties zijn betrokken op het water alleen, evenals bij de vorige proeven.

Uit de figuren 10 en 11 en de tabellen blijkt, dat het totale viscositeitseffect sterk afneemt met de concentratie. Maar duidelijker nog komt dit te voorschijn, als het effect bij één bepaalde electrolyt-

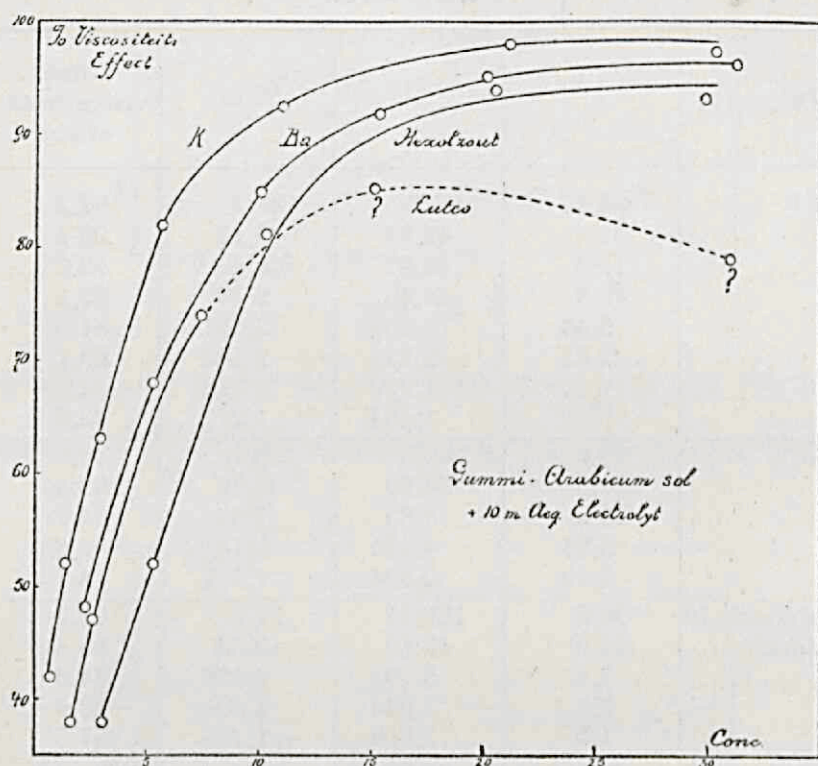


Fig. 12.

concentratie in een graphiek tegen de G.A.-concentratie wordt uitgezet (fig. 12; tabel 18).

Dit werd gedaan voor KCl , $BaCl_2$, luteocobaltchloride en hexalzout. Al deze electrolyten werden aangewend in een concentratie van 10 milli-aequivalent.

Onder C wordt verstaan de A.G.-concentratie, onder $\frac{\eta_s}{\eta_0}$ de viscositeit van het sol zonder, onder $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_0}$ die van het sol met electrolyt. Zooals te zien is, loopen de viscositeiten van de solen onderling (ieder electrolyt werd aan een ander sol bepaald) vrij sterk uiteen, terwijl de curven met electrolyt die zijn, welke ook

gebruikt werden voor de uitwerking van de viscositeits-concentratie-functie, en daar goede resultaten gaven.

De curve met 10 m. aeq. luteocobaltchloride werd daar niet genoemd, omdat deze electrolyt een viscositeitsafname met de tijd bewerkt. Dit is ook de reden, waarom het meest geconcentreerde sol met luteocobaltchloride een te lage waarde geeft: tijdens de viscosimetrische bepaling, die twee uur in beslag neemt, loopt de viscositeit sterk terug. Voor quantitatief werk zijn de resultaten met luteocobaltchloride verkregen dus niet bruikbaar. Daar het hier slechts om het aantoonen van een verband gaat, wordt deze curve hier wel geteekend.

Met hexolzout treedt bij A.G.-concentraties, kleiner dan 3 %, uitvlokking (coacervatie) op.¹⁾

Uit de curven van fig. 12 blijkt nu ten duidelijkste dat het totale viscositeitseffect wel zeer sterk afhankelijk is van de concentratie van het sol.

Zonder ons hier reeds in dieper gaande beschouwingen te verdiepen, moet toch even de volgende kwestie onder oogen worden gezien: waar is dit effect aan te danken?

Is het een eigenschap van het sol zelf, of wordt, als de solconcentratie stijgt, het gehalte aan verontreinigend electrolyt zoo groot, dat alleen daardoor al ontlading optreedt?

Dit laatste in de klassieke veronderstelling, dat het electrolyt-effect onafhankelijk is van de solconcentratie.

De gebruikte Arabische Gom had een aschgehalte van 2,86 %. Omgerekend op Ca Cl_2 beteekent dit, dat in een 30 % sol 150 milliequivalent Ca Cl_2 aanwezig is. Natuurlijk is dit een getal, dat slechts de orde van grootte van het parasitaire electrolytgehalte aangeeft. Een groot gedeelte, zoo niet alles van deze asch is een integreerend bestanddeel der Arabische Gom, en laat zich volgens TENDELOO, door dialyse niet verwijderen, terwijl de hoge weerstand van de solen een groot gehalte aan vrij electrolyt onwaarschijnlijk maakt. We nemen hier evenwel het meest ongunstige, bovengenoemde geval.

Beschouwen we nu de voor Ca Cl_2 gevonden curvenschaar van fig. 11, blz. 58.

Was hier de afname van het totale viscositeitseffect te danken aan het toenemen van het verontreinigend electrolytgehalte, dan

¹⁾ Zie blz. 30.

zou de 20 % A.G.-curve geen effect meer moeten vertoonen, daar hier dan 100 m. aeq. Ca Cl_2 (electrolyt) aanwezig zou zijn, een hoeveelheid, die wat orde van grootte betreft voldoende is, om, onverschillig welk electrolyt aanwezig is, het totale viscositeitseffect volledig te doen verdwijnen.

De 1 % curve vertoont eerst een steile afval, en dan een horizontaal gedeelte. Was het concentratie-effect aan parasitair electrolyt te danken, dan zou dus bij verhooging der concentratie een deel van het steil verlopende curve-stuk moeten verdwijnen, doordat de curve reeds bij lagere electrolytconcentratie vlak gaat lopen. Dit is niet het geval, integendeel, bij verhooging van de A.G.-

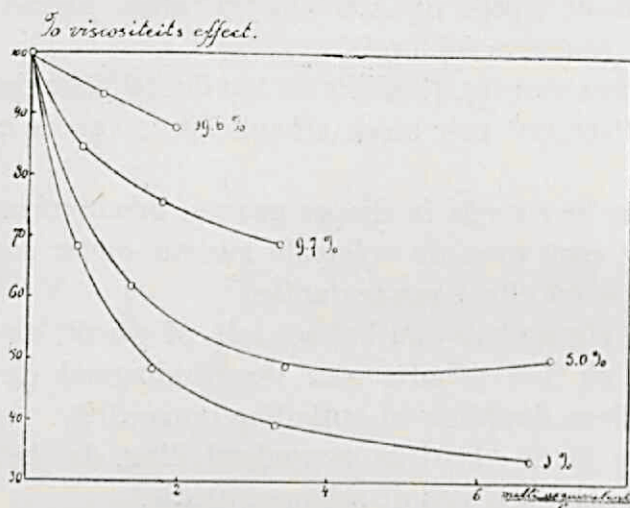


Fig. 13.

concentratie schuift het vlakke deel der curve steeds meer naar de hogere Ca Cl_2 -concentraties toe. Het is dus het steil verlopende deel van de curve, dat bij verhooging van de A.G.-concentratie steeds vlakker gaat verlopen, terwijl parasitair electrolyt dit deel zou doen verdwijnen.

De afneming van het totale viscositeitseffect is dus niet of althans niet geheel toe te schrijven aan parasitair electrolyt, en berust wel degelijk op een eigenschap van het sol zelf.

Een tweede veronderstelling is, dat we hier met een massa-verhouding tusschen electrolyt en sol te doen hebben. Om te trachten, deze kwestie uit te maken, zetten we het viscositeitseffect in een graphiek uit tegen het aantal milli-aequivalenten Ca Cl_2 dat per gram A.G. is toegevoegd. In tabel 19 en figuur 13 is dit gedaan.

Men vindt hier de tabel op blz. 57 terug, maar nu het aantal

milli-aeq. Ca Cl_2 gedeeld door de A.G.-concentratie in procenten.

De 20 % A.G.-curve verloopt ook nu nog vlakker dan de overige, dus ook als er een massa-verhouding bestaat, blijft de afneming van het totale viscositeitseffect met de concentratie bestaan.

Tevens heeft deze wijze van uitzetten het voordeel, dat, indien men parasitair electrolyt in rekening zou willen brengen, dit voor alle concentraties van Arabische Gom eenzelfde waarde zou zijn. In rekening zou dan nl. gebracht moeten worden de hoeveelheid parasitair electrolyt per gram Arabische Gom, welke hoeveelheid natuurlijk onafhankelijk van de Arabische Gom-concentratie is.

T a b e l 19.

C	$\frac{\text{m. aeq.}}{C}$	Totaal viscositeits- effect
19,6	0	100
	0,98	93,2
	1,92	87,9
9,7	0	100
	0,71	84,4
	1,78	75,6
5,0	3,57	69,5
	0	100
	1,39	62,0
1,0	3,48	49,1
	6,96	50,2
	0	68,6
	0,67	48,5
	1,67	39,6
	3,33	33,9
	6,67	100

Alle curven zouden dan dus een weinig naar rechts verschoven worden, en de effecten blijven evengoed bestaan.

Het is, te oordeelen naar deze curven alleen, nog zeer goed mogelijk, dat massa-verhoudingen een rol spelen bij toevoegen van electrolyt aan een sol, maar dit effect kan 't hier gevondene niet geheel verklaren.

Dit blijkt ook nog zeer duidelijk, bij de bepaling van p_H -viscositeitscurven aan gelatinesolen van verschillende concentratie. Hier is wel terdege een massa-verhouding in het spel met de toegevoegde H' - en $\text{O H}'$ -ionen. De curven voor de hoogere gelatine-concentraties zijn onvolledig bepaald: deze bepalingen lijden nl. aan het bekende euvel, ze zijn zeer tijdroovend, wat bij het gelatine-

sol altijd een groote onnauwkeurigheid met zich meebrengt door de verandering van de viscositeit met de tijd.

Als zuur ter bereiking van lagere p_H werd gebruikt oxaalzuur, omdat het zich laat inwegen, waardoor men, ook in de hooge concentraties, waar pipetteeren groote fouten zou geven, zeker is van het gelijk blijven der gelatineconcentratie bij verandering der p_H .

Als base werd Na OH gebruikt, die natuurlijk grootendeels is omgezet in Na_2CO_3 , maar daar het CO_3^{--} -ion toch weinig invloed heeft op het negatief geladen eiwit, en achteraf toch de p_H der solen bepaald wordt, is deze omzetting in carbonaat van geen invloed.

De p_H werd bepaald met een waterstof-electrode die omgeven was door een mantel, waardoor water van 42° werd gepompt.

De wijze van berekenen van de p_H uit de opgemeten E.M.K. was als beschreven op blz. 18.

Na het afsluiten van dit onderzoek publiceerden NORTHROP en KUNITZ¹⁾ een reeks experimenten, die geheel in overeenstemming zijn met de onze.

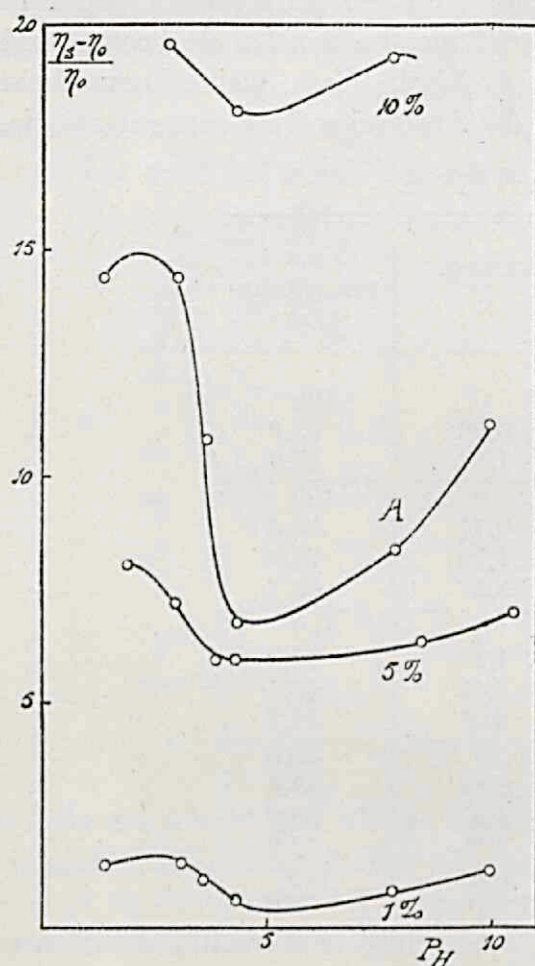


Fig. 14.

De resultaten van dit onderzoek zijn samengevat in tabel 20 en fig. 14.

In de graphiek is bovendien uitgezet de waarde voor $\frac{10 (\eta_s - \eta_o)}{\eta_o}$ bij verschillende p_H van de 1 % curve (A). Deze valt in het iso-electrische punt dan ongeveer samen met de 5 % curve, zoodat de waarden vergelijkbaar worden.

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **35**, 171 (1931).

Hiermede is dus afdoende aangetoond: Bij verhooging der kolloïdconcentratie neemt het totale viscositeitseffect af. Deze afneming kan niet op rekening van storend, in het kolloïd bijgemengd of geadsorbeerd electrolyt gesteld worden, noch op een massa-werking tusschen kolloïd en electrolyt.

Nu is er echter nog een geheel andere interpretatie aan deze experimenten te geven: een kwestie, die samenhangt met de reeds aangevoerde: Hier werd steeds gewerkt met het totale viscositeits-effect, gerekend vanaf het blanco sol, wat veelal vereenzelvigd wordt met het Smoluchowski-effect, hoewel het laatste waarschijnlijk slechts een klein deel van het eerste is. Gewoonlijk wordt

T a b e l 20.

Gr./100 cc.	PH	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
10,0	4,29	18,06
	2,80	19,55
	7,83	19,30
5,0	1,83	8,02
	2,91	7,21
	3,82	5,92
	4,16	6,02
	8,49	6,25
	10,50	7,01
1,0	1,44	1,440
	3,01	1,440
	3,52	1,093
	4,33	0,689
	7,89	0,842
	9,98	1,129

echter dit Smoluchowski-effect berekend op de boven beschreven wijze, dus uitgaande van de viscositeit van het sol zonder electrolyt als eenheid.

Echter moet men de verkregen waarde vergelijken met die van het ongeladen sol. Exakt is dit effect niet te meten: Men moet daarvoor beschikken over het ongeladen sol, moet dus aan het sol een vrij groote hoeveelheid electrolyt toevoegen, waardoor, behalve een ontladende werking ook nog lyotrope beïnvloeding optreedt, zoodat niet met absolute zekerheid te zeggen valt hoe groot de viscositeit van een ontladen sol is. In eerste benadering is echter de lyotrope invloed te verwaarloozen.

Beschouwen we in dit verband de curvenschaar van fig. 2 nog

eens. Uit de curven voor K', Ba" en hexolzout volgde, dat vermindering der lading met zich mee bracht een verlaging van het niveau der curve, en in eerste instantie, niet van richting. De curve voor het ongeladen sol zal dus, evenwijdig aan deze curven en onder de hexolzout-curve moeten lopen.

Beschouwt men nu het Smoluchowski-effect, als de factor, waarmee men $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ van het ongeladen systeem vermenigvuldigen moet, om die van het systeem in de beschouwde toestand, te krijgen — en dit natuurlijk bij dezelfde kolloïdconcentratie, dan blijkt dus, dat dit effect *constant* is voor de gevonden curven van sol met electrolyt, echter varieert voor het blanco-sol, en wel zoo, dat het grooter wordt bij afnemende kolloïdconcentratie. Ook dus door de gevonden waarden op die voor het ongeladen sol te betrekken komt men tot de conclusie, dat dit effect voor een sol zonder electrolyt, afneemt bij concentratieverhooging. De interpretatie van deze verschijnselen wordt uitgesteld, tot na de beschrijving der ladingsmetingen.

c. Electro-endosmose. Het geleidingsvermogen.

Reeds TENDELOO ¹⁾ heeft uitgebreide kathaphorese metingen uitgevoerd aan gelatine- en A.G.-solen.

Daar het hier speciaal om de geconcentreerde solen ging, stuitte we op enorme praktische moeilijkheden:

1e. Wordt gekathaphoretiseerd tegen het ultrafiltraat of een oplossing van hetzelfde geleidingsvermogen als het sol bezit, dan heeft men altijd een grensvlak, waar een concentratieverval in heerscht. Men meet de verplaatsingssnelheid van dit grensvlak, maar de kolloïdconcentratie er in is *niet* de bedoelde, maar een veel lagere. Voor metingen, waarbij de kolloïdconcentratie constant gehouden wordt, mag dit bezwaar minder groot zijn, hier telt het wel terdege. Toch is, nu de lading afhankelijk kan zijn van de sol-concentratie, dit een factor, waarmee bij kathaphorese metingen volgens BURTON wel rekening gehouden mag worden, daar de sol-concentratie in de zich bewegende grenslaag onbekend is, en juist de loopsnelheid van deze grenslaag wordt bepaald.

2e. Met het stijgen van de kolloïdconcentratie neemt tevens het geleidingsvermogen toe.

De stroomsterkte mag evenwel niet opgevoerd worden, daar

¹⁾ Diss. Utrecht (1926).

anders de warmte-ontwikkeling te groot wordt, zoodat men de spanning moet verminderen. Gevolg: de proef duurt nog langer dan anders. Dit wordt dan nog ongunstiger, als de lading met de concentratie afneemt, zoodat de loopsnelheid nog kleiner wordt bovendien.

Aan het eerste bezwaar werd tegemoet gekomen door in het kathaphorese-apparaat te brengen de combinatie: A.G.-sol 20 % — A.G.-sol 20 % + goudsol — A.G.-sol.

ABRAMSON ¹⁾ vond nl., dat de kathaphorese-snelheid van een eiwit zich zeer goed laat bepalen, door er kwartskorrels in te brengen, die zich onmiddellijk met een huidje omringen, en geheel dezelfde waarde geven voor de kathaphorese-snelheid als de eiwit-deeltjes zelf, volgens de bepalingen van SVEDBERG en TISELIUS.²⁾

REINDERS ³⁾ heeft hetzelfde bewezen voor het goudsol met lyophyle kolloïden.

Als goudsol werd een zeer geconcentreerd sol bereid door reductie van het chloride met phosphor. Bij de bereiding werd voor het toevoegen der phosphor-oplossing een druppel van een A.G.-sol toegevoegd om het sol te beschutten.

Eenig resultaat leverde deze proef niet op: de kathaphorese-snelheid was zoo gering dat bij een potentiaal verval van $\frac{1}{4}$ volt/cm. na een dag het grensvlak totaal vervaagd, en een eenzijdige beweging nog niet waarneembaar was.

Ook een ultramicroscopisch onderzoek had geen resultaat.

Dit wat de Arabische Gom-solen betreft.

Bij gelatine bleek het evenwel toch mogelijk, om langs een omweg, iets over de potentiaal in de grenslaag te weten te komen, indien van een gel gebruik gemaakt werd.

De endosmose-snelheid door een gel laat zich vrij nauwkeurig bepalen, en volgens HELMHOLTZ geldt:

$$\varphi = \frac{4\pi}{iD} \eta K V \dots\dots\dots (12)$$

φ = potentiaal dubbellaag

i = stroomsterkte

η = wrijvingscoëfficiënt

K = specifiek geleidingsvermogen.

V = doorgestroomd volume per secunde.

¹⁾ Journ. Am. Ch. Soc. **50**, 390 (1928).

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 2272 (1926).

³⁾ Rec. Trav. Chim. **47**, 977 (1928).

Echter is het zeer de vraag, of deze formules hier mogen worden toegepast, na wat in hoofdstuk III over de bouw der micellen werd gezegd.

Volgens de daar gehuldigde opvattingen kan men zeggen:

Vaststaat: met een kathaphoreseproef meet men de beweging der micellen in een electrisch krachtveld door het omringende milieu.

Dit milieu bestaat echter uit de nevenmicellen, die elkaar in hun beweging zullen beïnvloeden. Men mag dus de viscositeit van het milieu niet gelijk aan die van het water nemen, terwijl er nog talloze andere complicaties optreden.

Veel eenvoudiger is het gesteld met een endosmoseproef. Hier beweegt de vloeistof, indien men met een gel werkt, door een stelsel diffuse dubbellagen. Onverschillig hoe men zich de micel gebouwd denkt, blijft dit altijd van kracht. Wat hier voor de viscositeit moet ingevuld worden, is zonder meer duidelijk: die van het water. De diëlectrische constante van deze dubbellaag is niet bekend, en geeft aan de berekening van φ een eenigszins speculatief karakter naast het feit, dat de formule van HELMHOLTZ niet voor dit geval is afgeleid, reden, waarom aan deze formule de vorm toegekend zal worden:

$$\varphi = A \frac{KV}{i} \dots\dots\dots (13)$$

waarin A een constante is en de overige symbolen overeenkomen met die van de formule van HELMHOLTZ.

d. Techniek der meting.

Gebruikt werd voor deze metingen de door UMETSU ¹⁾ beschreven methodiek, met een kleine verandering: Als toevoer-electroden werden niet, zooals UMETSU beschrijft, agarhevels gebruikt. Men meet dan nl. steeds het verschil in endosmose-snelheid tusschen agarhevel en te onderzoeken substantie.

Weliswaar is de agar verzadigd met K Cl, dus volledig ontladen, en bestaat dus de mogelijkheid, dat de endosmose-snelheid in deze hevel nul is, maar toch werden zekerheidshalve volkomen gesloten onpolariseerbare electroden gebruikt van de volgende samenstelling: Pt — Hg Zn amalgaam, 30 % gelatine verz. met Zn Cl₂. Dit werd ingevuld in een normaal calomel electrode-vat.

¹⁾ Biochem. Zeitschr. **135**, 442 (1923).

Als milieu voor het gel werd steeds $\frac{1}{2}$ % gelatinesol gebruikt van dezelfde p_H als het gel.

De gellen werden gemaakt door de gelatinesolen van de gewenschte concentratie in het toestel te brengen, dat dan van onderen

T a b e l 21.

Gr./100 cc.	i m. Amp.	$\frac{V}{i}$			$\frac{VK}{i}$
		laagst	gemiddeld	hoogst	
3	1,6	3,5	3,6	3,6	0,0016
6	5	1,1	1,1	1,3	0,0009
12	5	0,44	0,48	0,56	0,0006
24	5	0,06	0,07	0,07	0,0003

met een gummi slangetje en klemkraan gesloten is. Dit sol laat men gelatineeren, eerst twee uur bij kamertemperatuur, dan een nacht in de ijskast. Voor het 30 % sol was deze laatste bewerking haast niet noodig: binnen een kwartier is alles gegelatineerd.

De gebruikte spanning op het toestel varieerde tusschen 120 en 240 volt. De stroomsterkte mag niet boven 10 m.Amp. stijgen daar dan onregelmatigheden optreden. Om de endosmose-snelheid te bepalen werden aan één gel minstens 20 metingen uitgevoerd, 1 aflezing per minuut, waarbij om de vijf minuten werd gecommuteerd. De waarde,

opgegeven voor $\frac{V}{i}$ in tabel 21 is in willekeurige maat uitgedrukt, nl. in millimeters niveauverschuiving per milli-Ampère.

De stroomsterkte i wisselde gedurende een serie van bepalingen van minuut tot minuut en werd dan ook voor iedere bepaling van V apart afgelezen. In de tabel staat een gemiddelde waarde, om eenige indruk te geven van de orde van grootte.

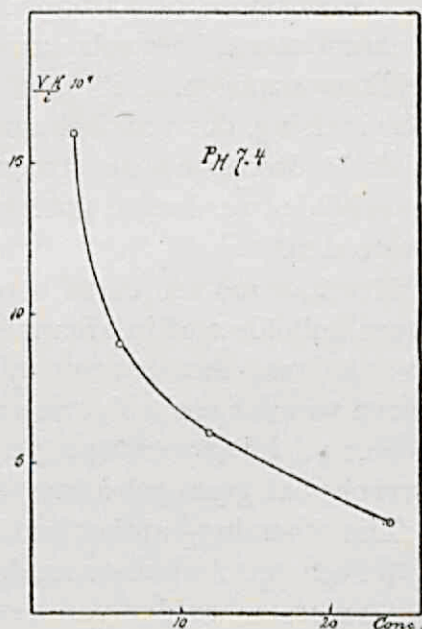


Fig. 15.

Tevens vindt men in de tabel nog aangegeven de laagst en de hoogst gevonden waarde voor $\frac{V}{i}$.

De p_H van deze gelen was 7,4.

Eigenlijk is K het specifiek geleidingsvermogen der intermicellaire vloeistof, en het is zeer de vraag of dit niet onafhankelijk van de kolloïdconcentratie is. Echter, wanneer dit het geval is, dan heeft men alleen met $\frac{V}{i}$ te maken en dat deze grootheid afneemt met toenemende concentratie is nog veel duidelijker. Om het beeld echter zoo min mogelijk te flatteeren is $\frac{V K}{i}$ berekend en in figuur 15 uitgezet tegen de concentratie. De formule van HELMHOLTZ moet nu al heel ver naast de waarheid zijn, als φ niet zou afnemen met de concentratie.

e. Het geleidingsvermogen.

Voor het Arabische Gom-sol is de grensvlakpotentiaalbepaling met endosmose of kathaphorese tot nu toe dus onuitvoerbaar. Daarom moest hier volstaan worden met de bepaling van het geleidingsvermogen. Dit geeft een maat voor de electriciteitsverplaatsing, dus voor het aantal elementairladingen, dat door een vlak loodrecht op de stroomrichting passeert per tijdseenheid, waarbij dan verder het potentiaalverval in rekening dient gebracht te worden.

Men kan zoo een curve bepalen van het geleidingsvermogen per gram kolloïde stof in afhankelijkheid van de concentratie, die dus overeenkomt met de aequivalent-geleidingsvermogen-concentratie-curve van een electrolyt in ware oplossing.

Het geleidingsvermogen per eenheid kolloïde stof wordt in het vervolg het gram-geleidingsvermogen, afgekort g.g.v. genoemd.

Een afneming van het laatste kan beteekenen:

1e. een vermindering van de ionisatiegraad, van het kolloïd, d.i. een concreter worden van de diffuse dubbellaag, waardoor immers anion en kation dichter opeenkomen. Deze formeele voorstelling kan nog gespecialiseerd worden als volgt (fig. 16):

Een vermindering der ionogene plekken geeft de opeenvolging van I en II, een activiteitsafneming geeft die van I en III. Dit laatste komt overeen met de algemeen over de grenslaag gehuldigde

opvattingen. In sommige gevallen zal echter ook II mogelijk zijn, nl. indien zich een chemisme in de grenslaag afspeelt, zooals dat bij het Gummi-Arabicum-sol met hexolzout het geval is.¹⁾ Volgens beide opvattingen moet echter de slotconclusie luiden: de ionisatiegraad van de dubbel- laag neemt af, ergo het g.g.v.

2e. Het kan misschien voorkomen, dat bij gelijkblijvende dissociatiegraad de loopsnelheid der kolloïdionen verandert.

Deze zitten nl. besloten in de micel, en diens loopsnelheid is van de viscositeit afhankelijk.

Practisch komt het er echter op neer, dat men van deze verandering der loopsnelheid geen nota behoeft te nemen, zooals bewezen wordt door de experimenten van McBAIN en LAING.²⁾ Bij de overgang van de gel- in de sol-toestand bij zeepsolen vonden zij geen discontinuïteit in het geleidingsvermogen, terwijl toch de snelheid der kolloïdionen van nul tot een zekere waarde verandert. McBAIN en LAING berekenen dat dit toe te schrijven is aan de electro-endosmose in de geltoestand. Daar zuiver water geen ladings-transport kan bewerken in deze omstandigheden, moet de electro-endosmose ook op een ionentransport berusten. De tegen-ionen van het kolloïd lopen dus blijkbaar, als de loopsnelheid der kolloïdionen wordt veranderd, zooveel sneller, dat toch evenveel electriciteit wordt getransporteerd. Wat bij McBAIN en LAING in een extreem geval werd waargenomen, moet, bij een kleinere verandering der loopsnelheid ook gelden.

Men kan dus afzien van het verschil in loopsnelheid van het kolloïdion onder verschillende omstandigheden en formeel de zaak beschouwen, alsof alleen het tegengesteld geladen ion voor het geleidingsvermogen aansprakelijk was.

De geleidingsvermogens werden gemeten bij 42° met een verbeterde brug van WHEATSTONE, volgens JANSSEN.³⁾ Als stroombron werd een audion-apparaat gebruikt met een zwevingskring. De brug zelf was nagenoeg capaciteitsvrij gebouwd, terwijl tusschen brug en telefoon een 3-lamps laagfrequent versterker werd gebruikt.

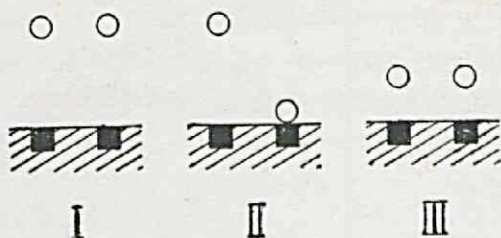


Fig. 16.

¹⁾ Loc. cit., blz. 30.

²⁾ Journ. Phys. Chem. **28**, 673, 706 (1924).

³⁾ Chem. Weekbl. **28**, 242 (1931).

Zoowel versterker als stroombron werkten op hetzelfde plaat-stroomapparaat, wat zeer goed voldeed. De fout in de meting

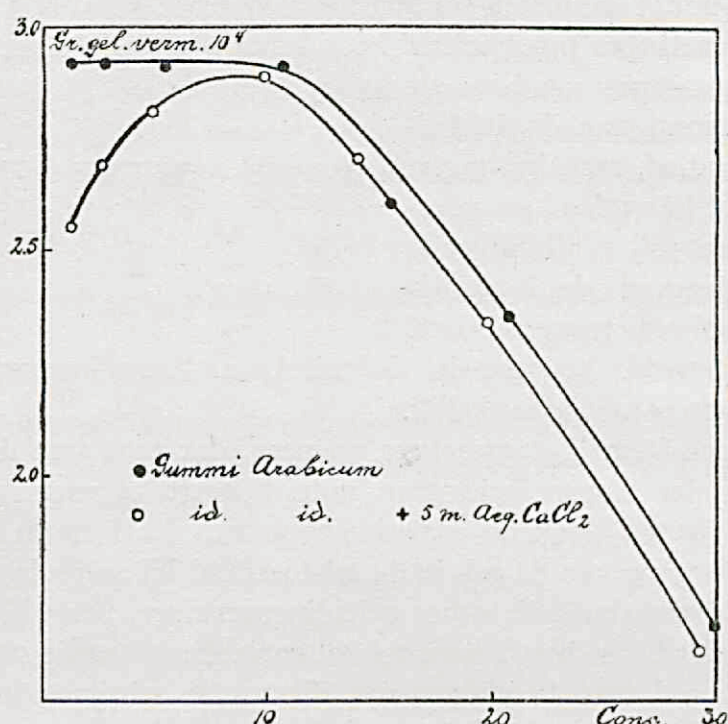


Fig. 17.

varieert met de grootte van de weerstand, overschrijdt bij 30 Ω niet 1 %, is bij 1000 Ω 0,2 ‰, bij 10.000 Ω 0,3 ‰ om dan geleidelijk verder toe te nemen.

T a b e l 22.

C	X	$\frac{X}{C}$
30,0	50,5	1,68
20,33	47,9	2,36
15,50	40,5	2,61
10,46	30,8	2,93
5,36	15,3	2,93
2,71	7,96	2,93
1,36	3,97	2,92

Gemeten werd allereerst het geleidingsvermogen als functie van de G.A.-concentratie.

Onder C staat de concentratie in gram per 100 cc. aangegeven:

de verdunningen werden gemaakt door inwegen. Onder x vindt men het spec. geleidingsvermogen $\times 10^4$, onder $\frac{x}{c}$ deze waarde gedeeld door de concentratie, een grootheid dus die overeenkomst vertoont met het aequivalent-geleidingsvermogen der electrolyten en die we verder naar analogie, zooals reeds beschreven werd, het gramgeleidingsvermogen zullen noemen, afgekort gr.g.v. Uit tabel 22 en figuur 17 blijkt, dat deze grootheid boven 10 % A.G.-concentratie practisch lineair afneemt.

Volgens de curven van het viscositeitseffect zou evenwel de lading bij een 10 % sol al vrijwel nul moeten zijn, omdat het viscositeitseffect dan practisch al verdwenen is. Bij de curve voor het geleidingsvermogen vinden we evenwel nog een aanmerkelijk electriciteitstransport bij deze concentratie en het is de vraag, waar dit door veroorzaakt wordt. Om dit uit te maken werd dezelfde meting nog eens verricht, maar nu met een eindconcentratie van 5 m.aeq. Ca Cl_2 in het sol. Van het geleidingsvermogen van sol + electrolyt moet eerst het geleidingsvermogen van de electrolyt

T a b e l 23.

C	X	$X - X_{\text{Ca Cl}_2}$	gr. g. v.
29,4	53,6	47,3	1,61
19,6	52,3	46,0	2,35
14,7	46,3	40,0	2,72
9,9	34,6	28,3	2,89
4,9	20,0	13,8	2,81
2,5	13,3	6,7	2,69
1,2	9,17	2,87	2,56

worden afgetrokken. Dit laatste werd opgemeten en bleek $6,3 \cdot 10^4$ te zijn. Het verschil (aangegeven in kolom 3), werd weer gedeeld door de concentratie om het gr.g.v. te krijgen.

De curven met en zonder electrolyt vallen boven de 10 % G.A.-concentratie practisch samen, wat dus in goede overeenstemming is met wat bij de bepaling van het viscositeitseffect werd gevonden, dat ook boven 10 % A.G. te verwaarloozen is.

Beneden 10 % solconcentratie neemt het g.g.v. van het sol + electrolyt veel sterker af dan bij de blanco proef.

Zooals nu reeds werd opgemerkt, wordt bij deze metingen de activiteitsafneming, het terugdringen van de ionisatiegraad gemeten

en wel voornamelijk aan het aan het kolloïd tegengesteld geladen ion. Bij een practisch ongeladen geconcentreerd systeem heeft men nog wel terdege ionen: de zaken zijn volkomen vergelijkbaar met die bij geconcentreerde electrolyten: de dissociatiegraad neemt af bij verhooging der concentratie.

Bij het gelatinesol mag natuurlijk hetzelfde verwacht worden, en inderdaad was hier kwalitatief het verschijnsel zeker even duidelijk, maar het verschilt quantitatief in zoverre, dat het gr.g.v. niet lineair met de concentratie verloopt.

Deze curven komen geheel overeen met die voor het aequivalent geleidingsvermogen van een weinig ioniseerend electrolyt.

Ook in de curve voor de I.E. gelatine is een vergroting van het gram-geleidingsvermogen bij afneming der concentratie waar te nemen.

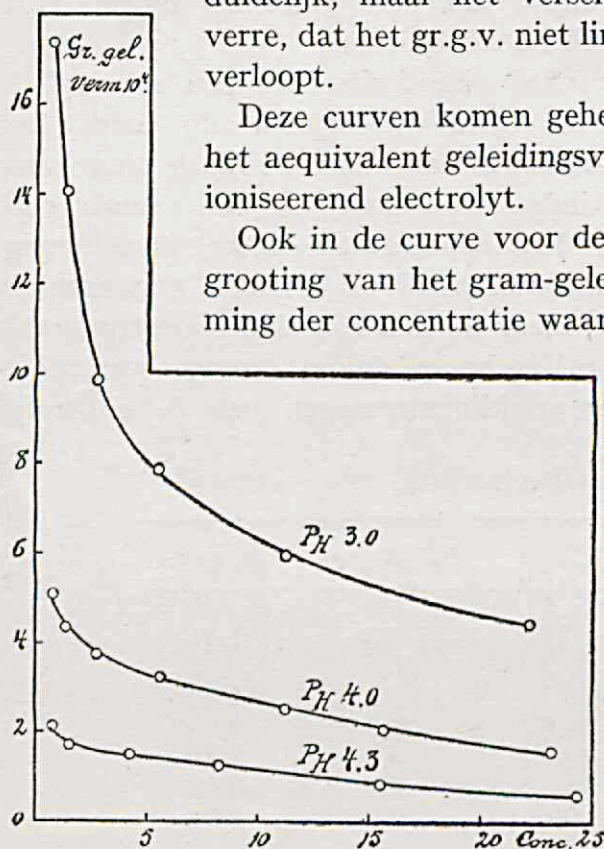


Fig. 18.

De moeilijkheid is nu evenwel: wat gebeurt er, als het sol zoo sterk verdund wordt, dat de micellen los van elkaar komen te liggen?

Het punt, waarbij dit zal gebeuren is niet bekend, en het was tevoren reeds zeer de vraag, of hiervan iets aan het geleidingsvermogen te merken zou zijn. Immers, indien dit punt al bereikt

wordt, zijn er talloze complicaties te verwachten, en het is lang niet zeker, dat men dan werkelijk micellen in zuiver water zou krijgen. Zeker zal een gedeelte van de electrolyt in dat geval in het milieu gaan (daar anders osmotisch evenwicht tusschen micel en milieu ondenkbaar is) of ook is mogelijk, dat het kolloïd zelf ook in ware oplossing aanwezig is, dus dat men micellen heeft, gesuperponeerd over een ware oplossing van het kolloïd. Dit wil dus zeggen: indien de oplosbaarheid van het kolloïd bedraagt $x\%$, dan is dit de minimum kolloïdconcentratie in de periferie der micellen.

Brengt men de kolloïdconcentratie dus beneden dit percentage, dan resulteert een ware oplossing.

De bepaling van het geleidingsvermogen van een iso-electrisch sol in de kleine concentraties gaf over dit verschijnsel geen verder uitsluitsel: men zou de hier verkregen curve zeer goed voor die van een normaal zwak gedissocieerde electrolyt kunnen houden.

T a b e l 24 (fig. 18).
Gelatinisol. $T = 42^{\circ},20\text{ C.}$

PH	C	X	$\frac{X}{C}$
4,3	24,3	15,6	0,64
	15,67	14,40	0,92
	8,23	10,17	1,23
	4,07	6,07	1,49
	1,68	3,08	1,83
	0,82	1,80	2,19
4,0	23,1	37,8	1,63
	15,9	33,0	2,07
	11,2	28,2	2,52
	5,6	18,1	3,23
	2,8	10,7	3,83
	1,4	6,11	4,37
	0,7	3,53	5,04
3,1	22,1	100	4,5
	11,14	67	6,0
	5,57	49,7	7,9
	2,78	27,4	9,8
	1,39	19,6	14,1
	0,69	12,1	17,4

Maar ook met de hypothese van een verdeelingsevenwicht van de electrolyt tusschen micel en milieu is dit verloop verklaarbaar.

Het specifiek geleidingsvermogen van het gebruikte water bedroeg $6,2 \cdot 10^{-6}$ rec. Ω . Deze waarde werd telkens in rekening gebracht bij de bepaling van x (tabel 25, fig. 19).

Tegen de genoemde hypothese van het — zij het dan ook weinig — oplosbaar zijn van de gelatine schijnt te spreken het feit dat gelatine niet permeëert. Maar dit laatste behoeft geen beletsel te zijn, waar van de wetten van het al of niet permeëeren in verband met de moleculaire bouw, nog zoo weinig bekend is.

KATZ ¹⁾ veronderstelt, dat gelatine voor $\frac{1}{2}\%$ oplosbaar is in

¹⁾ Koll. Chem. Beih. 9, 110 (1917).

water, daar een gel bij uitpersen een oplossing van deze concentratie afgeeft. Het is echter de vraag of bij dit uitpersen het effect niet te danken is aan afbraakproducten der gelatine.

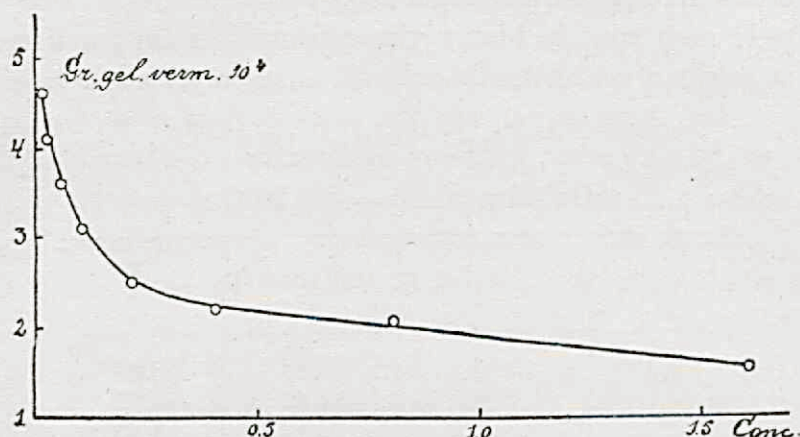


Fig. 19.

Het is natuurlijk geoorloofd, de stof + de oplosbare fractie gelatine te noemen, maar dan kan het oplosbare deel alleen daarom nog geen aanspraak op die naam maken.

Een uitgebreid en scrupuleus onderzoek van de viscositeits-

T a b e l 25 (fig. 19).

Gelatinesol. T = 42°, 20 C.

PH	C	X	$\frac{X}{C}$
4,5	1,61	2,43	1,51
4,4	0,805	1,66	2,06
4,4	0,402	0,94	2,33
4,4	0,201	0,54	2,68
4,4	0,100	0,33	3,3
5,2	0,050	0,19	3,8
5,6	0,025	0,11	4,4
	0,012	0,06	4,6

concentratiecurve, zou hier, naast osmose-proeven waarschijnlijk licht kunnen verschaffen, een detailonderzoek, dat hier niet op zijn plaats is. Tevens moet de kwestie van autocomplex-coacervatie in het I.E.P. eerst zijn opgelost.¹⁾

Dat hier echter uit alle proeven blijkt dat bij verhoogen der

¹⁾ H. R. KRUYT: Chem. Weekbl. **28**, 149 (1931).

concentratie een afneming der dissociatie, d.w.z. een afneming van de lading der micel optreedt is zonder meer duidelijk.

Dit afnemen van de lading met de concentratie moet een zeer algemeen verschijnsel zijn.

VAN DER WILLIGEN¹⁾ heeft een zelfde waarneming gedaan bij lyophobe solen: Bij het goudsol, het As_2S_3 en het Hg S sol vond hij een toeneming van de kathaphorese-snelheid bij verdunning. Hier dus hetzelfde verschijnsel. Door verhooging der concentratie drukken de dubbellagen der deeltjes elkaar dicht. Dit voorbeeld bewijst tevens, dat de diffuse dubbellaag nog altijd veel breder is, dan men zich gewoonlijk voorstelt: in ieder der genoemde solen is de afstand der deeltjes onderling zeer groot in verhouding tot hun straal. Toch drukken de dubbellagen elkander hier reeds dicht. De conclusie is hier dus: Practisch alle ruimte in een sol wordt in beslag genomen door de diffuse dubbellagen der deeltjes. Wordt de concentratie van het sol verhoogd, dan wordt de diffuse laag verkleind wat zich openbaart in een afneming der lading.

Afgezien van het feit of deze verklaring de juiste is, geeft zij van het ten dienste staande materiaal een verklaring, en is dus voorloopig als werkhypothese te gebruiken.

f. De stabiliteit van het sol.

Zeër duidelijk blijkt dit verdwijnen van de lading ook nog bij uitvlokproeven met alcohol.

Men kan zich er direct van overtuigen, dat een ongeladen sol door alcohol gemakkelijker uitvlokt dan een geladen: een eiwitsool vlokt bij toevoegen van alcohol alleen uit in de omgeving van het iso-electrische punt, waar de lading zeer zwak of nul is.²⁾ De eindconcentratie aan alcohol, die dit verschijnsel juist veroorzaakt, is dus een indirecte maat voor de lading van het sol.

De temperatuur moet bij deze proeven constant (42°) gehouden worden, daar deze van groote invloed is.

Van de seriën werd de lichtadsorptie bepaald met de MOLL-extinctometer, die direct in procenten de hoeveelheid geabsorbeerde lichtenergie aangeeft. Gewerkt werd met wit licht waaruit met een cuvette gevuld met verzadigde aluinoplossing de warmtestralen zijn weggenomen.³⁾

¹⁾ P. C. V. D. WILLIGEN: Diss. Utrecht 1927, blz. 128 e.v.

²⁾ FENN: Journ. Biol. Chem. **33**, 279, 439; **34**, 141, 415 (1918).

C. SCHÖRR: Bioch. Z. **47**, 269 (1912).

³⁾ Voor methodiek, zie: A. FODOR en A. RIWLIN. Koll. Z. **44**, 69 (1928).

Bij een iso-electrisch sol mag men dus verwachten, dat geen concentratie-effect zal optreden, daar alle solen, onverschillig van welke concentratie, reeds ontladen zijn. Inderdaad was dit het geval.

De in tabel 26 voorkomende vet gedrukte waarden geven aan, dat, behalve een opalescentie, ook nog een macroscopisch praecipitaat optrad. Feitelijk zou de lichtadsorptie in deze solen dus nog sterker moeten zijn, maar kan natuurlijk nooit de 100 % te boven gaan.

T a b e l 26.

C	Gelatine sol $p_H = 4,35$						
6,6	% alcohol	63,4	56,3	49,3	42,2		
	% adsorptie	87	55	11	15		
3,3	% alcohol	68,0	61,2	54,4	47,6	40,8	27,2
	% adsorptie	86	92	45	7,5	7	10
1,6	% alcohol	67,1	60,4	53,7	47,0	40,3	33,5
	% adsorptie	97	91	47	5	4	3
0,8	% alcohol	66,7	60,0	53,4	46,7	40,0	
	% adsorptie	95	77	11	10	0	
Gelatinesol $p_H = 7$							
6,6	% alcohol	63,4	56,3	49,3	42,2		
	% adsorptie	92,5	11	7	3		
5,2	% alcohol	77,0	69,3	61,6	53,9	46,2	38,5
	% adsorptie	95	93	5	4	7	8
4,0	% alcohol	82,6	74,3	66,1	57,8	49,6	41,3
	% adsorptie	90	60	5	2	3	4
1,8	% alcohol	90,2	82,6	73,4	64,3	55,1	45,9
	% adsorptie	76	94	93	2	2	3

Dat hierbij geen sprake is van storend electrolyt, dat door zijn aanwezigheid al ontladend werkt, is duidelijk: deze hoeveelheden zijn hiervoor veel te klein.

Voegt men bij 5 cc. 20 % gelatinesol ($p_H = 2,8$) 20 cc. alcohol, dan is het sol nog geheel helder, hoewel de eindconcentratie aan alcohol hier 80 % is. Dit is dan ook bij het positieve ladingsmaximum der gelatine.

Bij de waarden bepaald aan gelatine $p_H = 7$ is een duidelijke verschuiving van de troebelingszone door alcohol met de gelatineconcentratie waarneembaar, bij het nagenoeg ontladen sol $p_H = 4,35$ ontbreekt deze verschuiving geheel.

De waarden voor een 6,6 % gelatinesol $p_H = 7$ liggen al in de

onmiddellijke nabijheid van die voor de iso-electrische gelatine. Dit is dus weer een argument voor de hypothese, dat de lading bij verhooging der concentratie afneemt.

g. Overzicht en discussie der resultaten.

A. Er is aangetoond, dat:

- 1e. het totale viscositeitseffect voor een sol zonder electrolyt,
- 2e. de endosmose-snelheid door een geladen gelatinegel,
- 3e. het gramgeleidingsvermogen,
- 4e. de hoeveelheid alcohol, noodig om een bepaald quantum van een geladen sol juist te doen opalesceeren,
bij verhooging der concentratie afnemen.

B. Deze afnemingen kunnen niet, of althans niet uitsluitend voor rekening komen van bij het sol bijgemengd electrolyt.

Al deze verschijnselen wijzen er dus sterk op, dat er sprake is van een ladingsafname bij verhooging der concentratie. Weliswaar is het niet zeker of viscositeitseffect, gr.gel.verm., potentiaal en stabiliteit van een sol symbaat gaan met de lading, maar waar hier gevonden wordt dat zij alle afnemen bij concentratieverhoging is de veronderstelling, dat dan ook de lading afneemt, gerechtvaardigd. Theoretisch is dit, onafhankelijk van de nevelvlektheorie, heel verklaarbaar: De dubbellagen, die zich in een zeer verdund sol kunnen vormen, en daarbij practisch niet gestoord worden door de nevenliggende micellen, worden bij verhooging der concentratie dichtgedrukt.

Bij de nevelvlektheorie waar de grootte en diffusiteit van het deeltje met de breedte van de ionendubbellaag een functie van elkaar zijn, zal het bovengenoemde verschijnsel dus van groote beteekenis zijn.

De ontlading van een deeltje heeft tot gevolg, door vermindering van het aantal gelijknamige ionogene plekken in het micel, dat het deeltje zich contraheert. Hierdoor behoeven de micellen nog niet vrij van elkander te komen. Immers, aangenomen werd, dat slechts in zeer verdunde solen de deeltjes hun ideale volume bezitten, in de systemen waar men normaal mee werkt, bijv. 1 à 2 % en hooger, verkeerden zij dus in een dwangtoestand, en zullen de tendenz hebben een grooter volume, het ideale in te nemen. Als voorbeeld zou kunnen dienen een aantal met lucht gevulde bollen die men gezamenlijk in een reservoir samenperst. Wordt de spanning binnen de bollen verminderd, dan behoeven daarmee de bollen

nog niet los van elkander te komen. Dit gebeurt nu bij ontladen van een systeem: De micel zou, indien hij zijn ideaal volume kon ontwikkelen nu kleiner zijn: het afnemen van de lading is nl. een dichter worden van de dubbellaag.

De lading is dus een stabiliseerende factor, alleen al door het feit dat hij er toe medewerkt, om het ideaal volume te vergrooten.

Ook het feit alleen, dat een deeltje een lading heeft, is, als het ideaal volume kleiner wordt dan het beschikbare, natuurlijk toch nog voldoende, om het zoo ontstane (hydrophobe of sterk verdunde hydrophyle) sol stabiel te houden.

Men zou deze zaken in schema kunnen weergeven als in de figuren 20 I en II is gedaan, waarbij niet gezegd wordt, dat deze curven werkelijk zoo loopen. Het is slechts de bedoeling een semi-quantitatief beeld der verschijnselen te geven.

Om de gedachten te bepalen beschouwen we een negatief geladen micel. In fig. 20 I stelt a voor de curve die verband legt tusschen de concentratie der kolloïde stof en de afstand van het centrum der nevelvlek (verg. fig. 8). De curve b stelt voor het surplus aan anionen als functie van die afstand. Deze curve moet in ieder geval zóó loopen, dat de algebraïsche som van

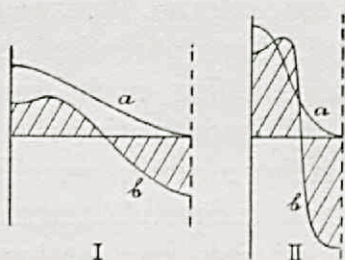


Fig. 20.

beide gearceerde oppervlakken nul is, daar de micel anders een aantal anionen zou hebben, dat niet door kationen gecompenseerd wordt. Deze figuur moet men dus, om een schema van het geheele sol voor te stellen, aan beide zijden met congruente figuren uitgebreid denken.

In fig. 20 II is een beeld van dezelfde micel weergegeven, evenwel slechts de eene helft, en bij een hogere concentratie: de dubbellaag is concreter geworden. Dit is formeel hetzelfde als een afneming van de dissociatiegraad of een vermindering der activiteit.

Tevens volgt hieruit, dat concentratie verhoogen van een sol niet hetzelfde effect heeft, als toevoegen van electrolyt. Hier verkeert de micel in een dwangtoestand, en streeft juist naar een verder ontplooiën van de diffuse dubbellaag, tot het ideaal volume is bereikt. Bij toevoegen van electrolyt heft men dit streven naar een ideaal volume juist geheel of gedeeltelijk op, en wordt de diffuse dubbellaag kleiner zonder dat gebrek aan ruimte — zooals bij kolloïd-concentratieverhoogen — hiervan de oorzaak is. Het is dan ook

zeer begrijpelijk, dat een volkomen ontlading door concentratie-verhooging *niet* optreedt, maar de lading asymptotisch afneemt.

Bij het viscositeitseffect treedt nu een complicatie op. Volgens het bovenstaande moet een ladingsafneming symbaat gaan met een viscositeitsafneming, of redeneerende vanaf het ongeladen sol, moet het aanbrengen van een lading met zich meebrengen een viscositeitsstijging. Deze wordt inderdaad waargenomen. Maar waar reeds op attent werd gemaakt is, dat indien men werkt met electrolytconcentraties van bijvoorbeeld 10—100 milli-aequivalent, deze viscositeitstoename procentsgewijze steeds even groot is, onafhankelijk van de kolloïdconcentratie.

Bij het blanco-sol en bij het sol met slechts enkele milli-aequivalenten electrolyt bestaat deze betrekking echter niet. Zij is evenmin aanwezig bij gelatine, indien men het totale viscositeitseffect berekent van het iso-electrische punt af (zie fig. 14).

Om dit schijnbaar paradoxale gedrag te verklaren, moeten de verschijnselen in de diffuse dubbellaag nog eens onder oogen gezien worden.

Een grensvlak, onverschillig of dit nu concreet of diffuus gedacht wordt, kan zijn lading te danken hebben aan enkele ionen die betrekkelijk ver van dat grensvlak verwijderd zijn (verg. fig. 16 II). Maar hetzelfde effect is te bereiken met meerdere ionen die er minder ver van verwijderd zijn. In het laatste geval zal de kolloïd-concentratie van veel minder belang zijn, dan in het eerste (fig. 16 III).

Bij het Gummi-Arabicum-sol zonder electrolyt hebben we een voorbeeld van het eerste geval: het sol heeft zijn maximale lading, een zeer diffuse GOUY'sche dubbellaag en met de concentratie van het kolloïd wordt deze laag dus gevarieerd in schijnbare dikte.

Wordt nu electrolyt toegevoegd, dan wordt de dubbellaag smaller, zoodat het dichtdrukken van deze laag door concentratie verhoogen niet meer zoo gemakkelijk gaat, en indien voldoende electrolyt wordt toegevoegd, kan ook zonder dat de lading geheel verdwenen is, de kolloïdconcentratie-invloed practisch nul worden. Dit verklaart dus, waarom het totale viscositeitseffect bij geringe electrolyt-concentraties wel, bij grootere geen functie der kolloïd-concentratie is.

Dat in de omgeving van het iso-electrisch punt der gelatine dit constante viscositeitseffect niet optreedt, berust op hetzelfde verschijnsel: De ladingen zijn hier weliswaar nog gering, maar worden

veroorzaakt door slechts enkele ionen, die ver van het deeltje staan, daar het milieu slechts zeer weinig electrolyt bevat. Deze diffuse ionenlaag is dus zeer gemakkelijk dicht te drukken door kolloïd-concentratieverhooging, wat tot gevolg heeft, dat het totale viscositeits-effect een functie der concentratie wordt.

Resumeerende, kan dus gezegd worden: Alleen een sterk diffuse dubbellaag geeft een variatie van het totale viscositeits-effect met de concentratie van het sol.

Wat nu de hydrodynamische verklaring van het viscositeits-effect betreft met de nevelvlektheorie: Naast het effect van VON SMOLUCHOWSKI, dat misschien hier ook nog wel van eenige, zij het dan ook geringe invloed is, moet de oplossing voor dit effect gezocht worden in een reële verandering der deeltjesgrootte. Zooals bekend, werden drie factoren van invloed geacht voor de vorming en de grootte der micel: lading, hydratatie en cohaesie. Indien de beide laatste factoren constant blijven en slechts de eerste verandert, heeft dit een verandering tengevolge van het ideaal volume dat bij de micel in die bepaalde toestand behoort. Indien de micellen nu aaneengesloten liggen, zoodat van een verandering van het reële volume geen sprake kan zijn, dan treedt een andere stofverdeling binnen de micel op, waardoor, al naar de aard van de verandering van het ideaal volume, de micel dus of meer op het lyophobe deeltje, of meer op een ware oplossing gaat lijken. De onderlinge beïnvloeding der micellen wordt daardoor in dit geval blijkbaar niet veranderd, want K_2 reageert niet op ladingsveranderingen, mits de diffuse ionenlaag een zekere schijnbare breedte niet overschrijdt.

In fig. 21 is reeds schematisch een dergelijke verandering aangegeven. Deze moet dus van principieel andere aard zijn dan de lyotrope beïnvloeding waarbij K_2 wel verandert.

HOOFDSTUK V.

COMPLETEERENDE BEPALINGEN.

TENDELOO vond, dat bij toevoegen van electrolyt aan een G.A.-sol φ stijgt, terwijl de viscositeit daalt en het viscositeitseffect dus toch zeer aanmerkelijk is.

De in zijn dissertatie opgestelde theorie over dit verschijnsel ¹⁾ werd eenigszins gewijzigd overgenomen in een later artikel ²⁾, reden waarom wij alleen met dit artikel rekening zullen houden.

Kort samenvattend zegt deze theorie: Door toevoegen van electrolyt aan een A.G.-sol wordt het vastliggende deel der dubbellaag kleiner, en wel zooveel, dat φ stijgt.

Om dit nog eens uitvoeriger na te gaan en de voorgaande proeven te completeren, werd de electrolyt-involed bij kleine A.G.-concentraties gemeten, met als methodiek het opmeten van het geleidingsvermogen.

Zooals reeds werd opgemerkt, geeft dit een maat voor het aantal ionen, dat per eenheid van tijd, spanning en dimensie passeert door een oppervlak loodrecht op de stroomrichting.

Om het geleidingsvermogen te vinden dat voor rekening van het kolloïd komt, moet weer het geleidingsvermogen van het toegevoegde electrolyt worden afgetrokken.

Eigenlijk is dit niet juist, daar een ionenuitwisseling met het

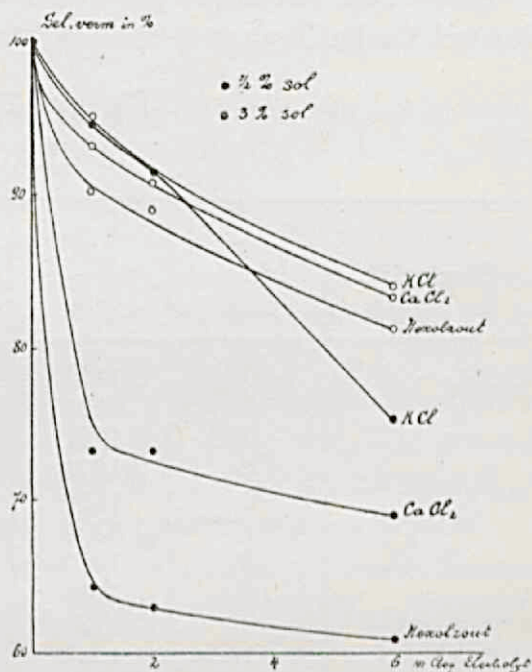


Fig. 21.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Koll. Chem. Beih. 29, 421 (1929).

deeltje kan plaats vinden, waardoor een ander als het toegevoegde electrolyt in vrijheid kan worden gesteld.

In eerste benadering zal deze berekening evenwel toch toegepast mogen worden.

Onder Ω_0 wordt verstaan de weerstand van het sol met electrolyt, onder Ω_e die van de electrolytoplossing alleen.

De weerstand en het geleidingsvermogen $\times 10^6$ zijn uitgedrukt in het aantal Ohms resp. reciproke Ohms, dat bij meting in een bepaald vaatje verkregen werd. Voor alle metingen werd hetzelfde vaatje gebruikt met een capaciteit $C = 0,5008$. De temperatuur bij de metingen was $42,20^\circ \text{C}$.

Hier blijkt ten duidelijkste, dat de „dissociatiegraad” afneemt hoewel de kathaphorese-snelheid toeneemt, en de groote plaats,

T a b e l 27 (fig. 21).

3 % A.G.-sol.

Electrolyt	Conc. milli aeq.	$\frac{10^6}{\Omega_0}$	$\frac{10^6}{\Omega_0} - \frac{10^6}{\Omega_e}$	$\frac{10^6}{\Omega_e}$	% effect
Ca Cl ₂	0	1128	1128	0	100
	1	1201	1052	149	93,3
	2	1291	1026	265	90,9
	6	1671	940	731	83,3
K Cl	0	1126	1126	0	100
	1	1309	1072	237	95,2
	2	1460	1028	432	91,3
	6	2138	941	1197	83,6
Hexolzout	0	1126	1126	0	100
	1	1227	1015	212	90,1
	2	1358	1002	356	89,0
	6	1814	915	899	81,3

$\frac{1}{2}$ % A.G.-sol.

Ca Cl ₂	0	187	187	0	100
	1	287	138	148	73,2
	2	404	138	265	73,4
	6	861	130	731	68,9
K Cl	0	199	199	0	100
	1	426	189	237	94,6
	2	616	184	432	91,5
	6	1349	152	1197	75,3
Hexolzout	0	199	199	0	100
	1	340	128	212	64,3
	2	482	126	356	63,0
	6	1020	121	899	60,8

die we in dit onderzoek inruimden voor het geleidingsvermogen als maat voor de lading is hiermede volkomen gerechtvaardigd.

Tevens blijkt hier, dat de ontladende invloed kleiner wordt bij verhooging der concentratie met gelijkblijvend electrolytgehalte.

Tot nu toe werd hier in de geest van TENDELOO geredeneerd. Nu wordt alles echter anders met de nevelvlektheorie.

De grootte van de kathaphorese-snelheid kan van zeer vele factoren afhangen volgens deze theorie, nl. van:

- 1e. De lading der micel: een kleinere lading geeft een vermindering der snelheid.
- 2e. Van het micelvolumen. Hiermede hangt dan tevens samen de sterische hindering van de micellen onderling. Men zou deze factor in zijn geheel kunnen noemen: de aard en grootte van het wrijvingsoppervlak.
- 3e. Indien de kathaphorese-snelheid aan de grens van sol en ultra-filtraat (resp. electrolyt) bepaald wordt, is er de factor der diffusiesnelheid, die afneemt met de lading.
- 4e. Aan de grens van het sol neemt de concentratie dus af door de diffusie, waardoor er een zone ontstaat, waarin het sol verdunder is, dan in het midden van de vloeistof. De lading wordt daardoor vergroot zoodat de loopsnelheid groter wordt, en bovendien wordt de sterische hindering der deeltjes een andere.

Kathaphoresemetingen mogen dan dus zeker niet meer geïnterpreteerd worden met een der bestaande formules voor hydrophobe solen, waarbij deze kwesties niet of in mindere mate optreden.

Het is dus niet te zeggen, of een verhooging der kathaphorese-snelheid nu ook werkelijk een potentiaalverhoging beteekent. Bovendien is niet in te zien, waarom de potentiaal zoo belangrijk zou zijn: veel belangrijker lijkt ons het aantal geïoniseerde groepen, in de peripherie, dus de lading, der micel.

Hier is dus een geval, waarbij de lading afneemt, terwijl toch de kathaphorese-snelheid toeneemt. Naar aanleiding van wat over de kathaphorese-snelheid gezegd werd, behoeft dit niet te verwonderen, daar alles hier mogelijk geacht moet worden.

HOOFDSTUK VI.

VISCOSITEITS-ANOMALIEËN.

Niet zonder reden is, voor de bespreking der viscositeitsmetingen, in hoofdstuk III de techniek van die metingen uitvoerig besproken. Ondanks het feit, dat de viscosimeter een buitengewoon eenvoudig instrument is, zijn er nog steeds onderzoekers, die niet weten, hoe dit instrument gebruikt moet worden om er reproduceerbare, van de viscosimeter onafhankelijke waarden mee te bepalen. De geldigheid van de wet van HAGEN-POISEUILLE voor lyophyle kolloïden is dan ook, ondanks het werk van KRUYT en zijn medewerkers, een punt van discussie in de literatuur, en wat zeer ernstig is: vele onderzoekers nemen nu al zonder meer aan, dat deze wet hier niet meer geldt. Inderdaad zijn er gevallen, waar bij lyophyle kolloïden de wet van HAGEN-POISEUILLE niet geldt, maar deze komen veel minder voor, dan men uit de vele experimenten zou vermoeden, wat aan een onjuiste methodiek moet worden toegeschreven. Immers, de wet van POISEUILLE is afgeleid in de veronderstelling dat de stroomsnelheid zóó klein is, dat nog geen wervelingen optreden in de viscosimeter.

In het laatste geval zou de wet van OSBORNE-REYNOLDS ¹⁾ moeten worden toegepast, maar dan zoowel voor de berekening van η_0 als van η_s en de veel gemaakte fout is nu, dat in dit geval ook nog de wet van HAGEN-POISEUILLE wordt toegepast, wat dus, schijnbaar, een afwijking geeft: men vindt $\frac{\eta_s}{\eta_0}$ afhankelijk van de druk.

Tegen de eenvoudige regel, dat men een wet alleen mag toepassen, indien aan de condities, die gesteld zijn bij de afleiding, is voldaan, wordt hier voortdurend gezondigd.

Een tweede fout, die hier veelal gemaakt wordt, is dat plasticiteit en elasticiteit verward worden.

Het zal dus noodig zijn om deze begrippen zoomede het begrip viscositeit te voren nog eens te definieeren.

¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 174, 935 (1883).

De wet van POISEUILLE is afgeleid uit die van NEWTON:

$$\omega = \eta \frac{dv}{dx} \dots\dots\dots (13)$$

waarin ω = de wrijvingsweerstand

η = wrijvingscoëfficiënt (viscositeit)

$\frac{dv}{dx}$ = snelheidsverval.

Met HESZ¹⁾ en ROTHLIN²⁾ is nu ook mijn meening, dat het begrip viscositeit hier gereserveerd moet blijven voor die gevallen waarin deze wet inderdaad geldt. HESZ en ROTHLIN spraken weliswaar over de wet van POISEUILLE en niet over die van NEWTON, maar daar de eerste van de laatste is afgeleid komt het op hetzelfde neer.

Onder viscositeit wordt dus verstaan de constante, die de grootte van de wrijvingsweerstand aangeeft, wanneer het snelheidsverval de eenheid is. In welke eenheden men nu hier wil werken doet niet ter zake, daar het in de kolloïdchemie altijd gaat om relatieve viscositeiten.

Geldt de wet van NEWTON niet, dan zijn er drie afwijkingen mogelijk.

De algemeeneren vorm van de vergelijking is:

$$\omega = f \left(\frac{dv}{dx} \right) + f(p) \dots\dots\dots (14)$$

Bij de wet van NEWTON was er dus een lineair verband. En de drie andere gevallen zijn:

$$\omega = f \left(\frac{dv}{dx} \right) \frac{dv}{dx} \quad \begin{cases} \omega \rightarrow 0 \\ f \left(\frac{dv}{dx} \right) \rightarrow 0 \end{cases} \dots\dots\dots (15)$$

$$\omega = k \frac{dv}{dx} + f(p) \quad \begin{cases} \omega \rightarrow p \\ \frac{dv}{dx} \rightarrow 0 \end{cases} \dots\dots\dots (16)$$

$$\omega = f \left(\frac{dv}{dx} \right) \frac{dv}{dx} + f(p) \quad \begin{cases} \omega \rightarrow p \\ \frac{dv}{dx} \rightarrow 0 \end{cases} \dots\dots\dots (17)$$

¹⁾ Arch. f. d. ges. Physiol. **162**, 187 (1915).

²⁾ Bioch. Zeitschr. **98**, 34 (1919).

In het onder (15) genoemde geval is er dus een afhankelijkheid tusschen de factor $\frac{dv}{dx}$, en wat bij de wet van NEWTON de viscositeitscoëfficiënt wordt genoemd. Maar toch treedt reeds bij de kleinste overdrukken een strooming op. We zullen deze variabele

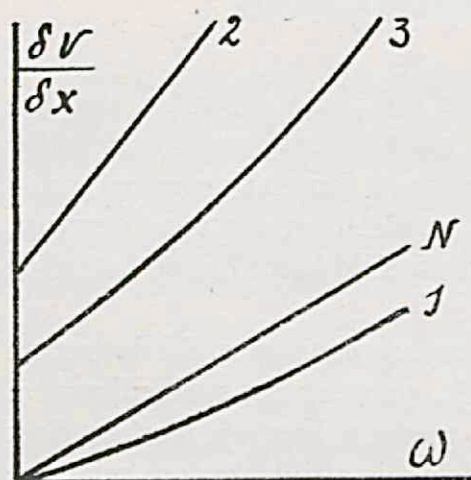


Fig. 22.

- N = strooming volgens NEWTON (viscositeit);
- 1 = plasticiteit;
- 2 = elasticiteit + viscositeit;
- 3 = elasticiteit + plasticiteit.

Of alle genoemde gevallen practisch voorkomen is nog te betwijfelen. Het zijn echter de theoretisch mogelijke combinaties van de afwijkingen die kunnen optreden.

Nu zijn, behalve met foutieve viscosimeters, ook veel experimenten uitgevoerd met gegelatineerde systemen. Het is zonder meer duidelijk, dat hier de wet van POISEUILLE ook niet op toe te passen is. Deze systemen vallen buiten het begrip vloeistof, omdat ze streven naar het behoud van hun oorspronkelijke vorm, ook al is de elasticiteit zoo gering, dat er op 't oog niets van blijkt en dit streven alleen met metingen te achterhalen is. Een 1 % gelatine gel bijv. mag geen vloeistof meer genoemd worden, daar het elastische eigenschappen bezit.

Deze twee fouten, het gebruik van onjuiste viscosimeters en het werken met gelen komen nu onrustbarend veel in de literatuur voor.

Ze zijn de oorzaak, dat OSTWALD de geldigheid van de wet van HAGEN-POISEUILLE ontkent voor lyophyle kolloïden.

Als mogelijke oorzaken van dit afwijken noemt WO. OSTWALD¹⁾:

10. Reversibele elasticiteit.

A. van het geheele systeem;

B. van het dispersie middel;

C. van het disperse deel en wel:

1. elastische micellen, die onderling niet samenhangen, zoodat de plasticiteit zich niet openbaart.

2. Mechanische beïnvloeding der deeltjes onderling, te onderscheiden in:

a. het samenvallen van de solvaatmantels van de deeltjes onderling;

b. directe aanraking der deeltjes;

c. micro-structuur.

20. Irreversibele vervormbaarheid.

30. „Zerreisfestigkeit“.

Wat onder 1° A verstaan wordt is niet heel duidelijk, waarschijnlijk elastische deeltjes in een elastisch milieu. Dit is dus in ieder geval een gegelatineerd systeem, en de wet van POISEUILLE voldoet hier niet. We hebben dan ook niet met een sol te doen.

Als voorbeeld van 1° B wordt gegeven metaalkogeltjes in caoutchouc. Deze kogeltjes veranderen niets aan de toestand van het systeem en als dat gegelatineerd is, geldt dus weer: hier gaat de wet van POISEUILLE niet op. Een tweede vraag is, of caoutchouc inderdaad als gegelatineerd beschouwd mag worden, maar dit verandert niets aan het principe.

In deze gevallen is dus sprake van elasticiteit, niet van plasticiteit, zooals OSTWALD schrijft, en we hebben hier daarom niet met *solen* maar met gelen te maken.

Tegen C 1 hebben we ernstige bezwaren: juist in dit geval zal plasticiteit kunnen optreden. Al zweeft ieder deeltje vrij in de vloeistof, over zijn lengte heerscht toch een snelheidsverval, wat tot gevolg kan hebben een deformatie van het deeltje, die zich openbaart in een viscositeit, afhankelijk van het snelheidsverval, dus in een plasticiteit. Immers, de deformatie zal samenhangen met het snelheidsverval, en deze vormverandering van het deeltje zal in de plasticiteit tot uiting komen.

Het onder 1° C 2a genoemde geval moet onmogelijk geacht worden. Een solvaat laag heeft zijn ontstaan te danken aan een krachtveld en daar krachtlijnen elkaar nooit kunnen doorsnijden, zal een solvaat quantum nooit tot twee micellen tegelijk kunnen behooren.

¹⁾ Koll. Zeitschr. 36, 99 (1925).

De solvaatmantels worden dus bij condities, waarbij de micellen zeer dicht opeenliggen „ingedrukt” maar de solvaatmantels van twee micellen zullen niet gedeeltelijk kunnen samenvallen.

Ook na het aanbrengen van deze correctie is het nog zeer twijfelachtig of niet aan de wet van HAGEN-POISEUILLE behoefte te worden voldaan. Uit de metingen aan het gummi arabicum en gelatinesol zou men de conclusie trekken dat ook hier deze wet nog kan gelden. Ook wat 1° C 2b betreft kan hetzelfde gezegd worden: de metingen leeren, dat het anders is. Mede om dit te verklaren werd op blz. 52 verondersteld, dat, als de micellen zoo dicht aaneengesloten liggen dat ze elkaar raken, er toch altijd nog gelegenheid is, om langs elkaar heen te glijden.

Het onder 1° C 2c genoemde geval slaat op een gegelatineerd systeem, en de wet van POISEUILLE geldt dan dus zeker niet.

De onder 2° en 3° genoemde eigenschappen wijzen er al direct op, dat ook hier gegelatineerde systemen bedoeld worden.

De slotconclusie van OSTWALD is nu, dat de wet van POISEUILLE niet geldt maar dat een „geringe” verandering moet worden aangebracht, zooals experimenteel wordt aangetoond. I. p. v.:

$$p \cdot t = \text{constant}$$

$$(p = \text{druk}; t = \text{doorlooptijd})$$

moet geschreven worden:

$$p^nt = \text{constant},$$

d.i. de formule van OSBORNE-REYNOLDS¹⁾ voor turbulente strooming. Had OSTWALD zijn viscosimeter geijkt op de geldigheid van de wet van POISEUILLE, dan had hij daar voor water ook deze wet gekregen. OSTWALD geeft nl. op dat zijn viscosimeter bij verhooging van de druk een vrijwel constante doorlooptijd krijgt. Dat het instrument hier ver boven zijn bruikbaarheidsgrenzen is, behoeft geen betoog. Toch wordt eveneens opgegeven dat zijn exponentieele formule geldt voor een klein snelheidsverval. Behalve bij een aantal gegelatineerde systemen heeft OSTWALD haar ook getoetst aan een 5 % gummi-arabicumsol.

Aan de metingen vermeld op blz. 26 blijkt toch wel, dat hier de wet van POISEUILLE volkomen geldig is, zoodat de metingen van OSTWALD onjuist moeten zijn, doordat de gebruikte viscosimeter niet deugt en het snelheidsverval te groot is geweest. Trouwens ook ROTHLIN²⁾ had in dit geval al hetzelfde aangetoond, evenwel

¹⁾ loc. cit. blz. 86.

²⁾ loc. cit. blz. 26.

minder nauwkeurig, zoodat OSTWALD ¹⁾ er zijn exponentieele functie weer uit wist te berekenen, zij het dan ook met een exponent die bijna 1 is.

In een latere publicatie ²⁾ is het aantal oorzaken van de afwijking van de wet van POISEUILLE tot drie verminderd:

- 1°. het sol bevat niet-ronde deeltjes;
- 2°. de solvaatmantels van de micellen zijn deformeerbaar;
- 3°. er is een structuur.

Het onder 1° genoemde geval is zeker een der oorzaken: hier treedt plasticiteit op. Dit kan dus in sterke mate bij staafjes solen verwacht worden, en werd door FREUNDLICH ³⁾ dan ook aangetoond aan het vanadium-pentoxyde-sol.

Zelfs indien sterk asymmetrisch gevormde moleculen in een niet kolloïd milieu aanwezig zijn, zal deze afwijking al kunnen optreden, zij is b.v. bij castor-olie herhaaldelijk aangetoond.⁴⁾

Wat het onder 2° genoemde geval betreft: waarschijnlijk geldt hier de wet van POISEUILLE wel, en het derde geval betreft het gel-stadium.

Maar als vierde oorzaak noemt OSTWALD dan nog het optreden van turbulenties bij solen, waar deze turbulenties bij het dispersiemiddel alleen nog niet optreden. Afgezien van de vraag of dit inderdaad zoo is, is het een reden te meer om voorzichtig te zijn met de metingen, en slechts in het gebied te meten, waarin de wet van POISEUILLE bij het dispersiemiddel nog geheel geldt. Stel dat er inderdaad in het sol eerder, dus bij geringer stroomsnelheid, turbulenties optreden, dan dat bij het dispersiemiddel gebeurt, dan treedt dus een afwijking van de wet van POISEUILLE op. Maar η_s kan desondanks nog heel goed een constante zijn, omdat dan niet meer de wet van POISEUILLE maar die van OSBORNE-REYNOLDS moet worden toegepast. In de literatuur staan verscheidene gevallen vermeld waarbij turbulente strooming geconstateerd werd.⁵⁾

Volgens OSTWALD treedt nu bij een lyophyl sol wel altijd één of meerdere van bovengenoemde factoren op, en de wet van POISEUILLE

¹⁾ Koll. Zeitschr. **36**, 157 (1925).

²⁾ Koll. Zeitschr. **43**, 190 (1927).

³⁾ Zeitschr. phys. Chem. **118**, 154 (1924).

⁴⁾ W. J. KELLY, Coll. Symp. Monogr. 1925 blz. 303.

⁵⁾ E. HATSCHKE, Koll. Zeitschr. **38**, 33, 259 (1926).

Wo. OSTWALD, Koll. Zeitschr. **38**, 261 (1926).

BETZ, Naturw. **14**, 1228 (1926).

SCHILLER, Phys. Zeitschr. **26**, 566 (1925).

geldt dus nooit voor een lyophyl kolloïd, welke wet volgens OSTWALD „rein empirisch” is.¹⁾ Vergelijk hiermede wat REINER ²⁾ zegt, nl. dat „... das Poiseuillesche Gesetz *kein* ³⁾ empirisches ist).” Inderdaad, als men zegt: de wet van POISEUILLE is afgeleid uit die van NEWTON, welke laatste empirisch is, dan geldt dit ook voor de eerste. Maar zoo redeneerende, is iedere wet een empirische.

Resumeerende wat hier van het werk van OSTWALD gezegd is:

- 1°. De meening, dat ieder lyophyl kolloïd de wet van POISEUILLE niet zou volgen, moet onjuist geacht worden.
- 2°. Inderdaad kunnen afwijkingen optreden: het systeem kan plastisch zijn, d.w.z. een met het snelheids-verval varieerende viscositeit (= plasticiteit) bezitten.
- 3°. De elastische systemen zijn gegelatineerd en zijn niet meer tot de vloeistoffen te rekenen.
- 4°. Vele der uitgevoerde metingen zijn onjuist door de methodiek en veelal met gegelatineerde systemen uitgevoerd.

Op het werk van OSTWALD is voortgebouwd door MATTHÄUS⁴⁾: daar een formeele overeenkomst bestaat tusschen de viscositeits-formule van OSTWALD en de wet van OSBORNE-REYNOLDS ⁵⁾ moet hier een analoog mechanisme in het spel zijn.

Het mechanisme is inderdaad hetzelfde: OSTWALD bepaalde niets anders dan de wet van OSBORNE-REYNOLDS aan verschillende solen (en gelen!) bij turbulente strooming.

REINER ⁶⁾ heeft in een serie artikelen getracht, een analogon voor de wet van POISEUILLE af te leiden en past hier in zijn eerste twee afleidingen onjuistheden toe. In zijn laatste, prachtig algemeen gehouden publicatie, waarin hij een plastische strooming nagaat in het COUETTE-apparaat en in de OSTWALD viscosimeter, is zijn conclusie:

„Man berechne aus den beobachteten Daten wie gewöhnlich die Fluidität. Ist sie nicht konstant, so besitzt die Flüssigkeit Struktur. In diesem Falle wechselt die Fluidität von Schicht zu Schicht

¹⁾ Koll. Zeitschr. 36, 99 (1925).

²⁾ Koll. Zeitschr. 39, 83 (1926).

³⁾ Cursiveering van mij.

⁴⁾ Koll. Zeitschr. 36, 281 (1929).

⁵⁾ loc. cit. blz. 86.

⁶⁾ Koll. Zeitschr. 39, 83 (1926).

43, 1, 72 (1927).

50, 199 (1930).

und die berechnete Fluidität ist die Fluidität in der der Wand benachbarte Schicht."

Leest men hier i.p.v. „Struktur” „Plasticität” dan kunnen we ons er volkomen mee vereenigen. Hier blijkt nu wel, dat het onmogelijk is, de „viscositeit” van een plastisch systeem te berekenen. Deze varieert nl. met het snelheidsverval, en hoe groot dit in de grenslaag is, is onbekend.

Door REINER wordt hiervoor wel een methode aangegeven, maar deze is zoo ingewikkeld dat het resultaat wel verre van nauwkeurig wordt.

Ook de WAELE ¹⁾ tracht een theoretische afleiding in dezelfde geest te geven, maar verwacht plasticiteit weer met elasticiteit, in navolging van BINGHAM.²⁾

Zoo vinden we bij FREUNDLICH, NEUKIRCHER en ZOCHER ³⁾ al als iets van zelf sprekends: „Bei gewöhnlichen Flüssigkeiten gilt immer noch die Newtonsche Fundamentalgleichung, bei den Solen aber gilt sie eben nicht mehr."

Zelfs is volgens deze auteurs de OSTWALD viscosimeter totaal onbruikbaar bij solen, omdat: „Ueber das Gefälle in einer Kapillare kann man dagegen nichts Bestimmtes aussagen, so lange man nicht die Funktion kennt, nach der sich ω mit g ändert".⁴⁾ Inderdaad is dit waar, als de wet van POISEUILLE *niet* geldt, maar, indien zij wel geldt, gaat het niet op.

De viscosimeter van COUETTE, die door FREUNDLICH geprefereerd wordt, lijdt aan volkomen hetzelfde euvel, zooals uit de bovengenoemde theorie van REINER blijkt. Indien nu blijkt, dat voor een sol de wet van POISEUILLE geldt, moet toch ook de wet van NEWTON gelden, en dan heeft de OSTWALD viscosimeter niet één bezwaar, daar het stroomprofiel in de capillair dan geheel bekend is. Het argument van FREUNDLICH, dat KRUYT de solen indeelt naar hun gedrag in de viscosimeter in gelatineerende en niet-gelatineerende, terwijl niet bekend zou zijn, wat eigenlijk in de viscosimeter gebeurt, gaat dus niet op. Bovendien is dit niet een indeeling naar een criterium van het viscosimetrisch gedrag, maar een indeeling naar de fijnbouw van het systeem, die zich o.a. in het viscosimetrisch gedrag uit. Wat het voordeel van het COUETTE-apparaat boven de

¹⁾ Koll. Zeitschr. 38, 27 (1926).

²⁾ Fluidity en Plasticity blz. 217 fig. 77 (1929).

³⁾ Koll. Zeitschr. 38, 43 (1926).

⁴⁾ ω = weerstand. g = snelheidsverval.

OSTWALD viscosimeter betreft: Een systeem dat in het een afwijkingen geeft, doet het ook in het ander,¹⁾ en ook in het COUETTE-apparaat kunnen turbulente stroomen de resultaten beïnvloeden.

E. HATSCHEK en E. HUMPHREY²⁾ vonden voor suspensies van zetmeel in toluol afwijkingen van de wet van POISEUILLE bij het COUETTE-apparaat, en R. KÖHLER³⁾ vond hetzelfde bij de OSTWALD viscosimeter.

Maar de metingen van KÖHLER zijn uitgevoerd met een capillair-wijdte van 1 mm. Een dergelijke viscosimeter geeft zeker afwijkingen van de wet van POISEUILLE. KÖHLER werkt nu wel met varieerende druk, maar berekent de grootte van deze druk met de doorlooptijden die hij voor het dispergens krijgt. Het resultaat is dan ook, dat hier weer resulteert de formule van OSBORNE-REYNOLDS. Zoowel de viscosimeter van COUETTE als die van OSTWALD kunnen dus met dezelfde fout behept zijn, en van aantoonen van een viscositeitsanomalie is hier nog geen sprake.

Het zou onmogelijk zijn, om alle z.g. viscositeits-anomalieën, die verder in de literatuur genoemd worden, uitvoerig te bespreken.

Na het bovenstaande overzicht van de, op deze veelal foutieve meeningen gemaakte, veronderstellingen, is het geven van de los op zich zelf staande feiten niet meer noodig.

Een uitzondering moet echter gemaakt worden voor de in hoofdstuk III f genoemde gevallen.

KIRCHHOF⁴⁾ geeft op dat de caoutchouc-solen in benzol plastisch zijn, maar zijn metingen zijn onbetrouwbaar, daar ook voor benzol alleen de wet van POISEUILLE niet opgaat bij zijn viscosimeter. HERSCHEL en BULKLEY⁵⁾ vinden in dit geval eveneens een plasticiteit en HERSCHEL⁶⁾ heeft ook aangetoond dat, indien als uitgangspunct gemalen rubber wordt gebruikt, geen plasticiteit optreedt. De plasticiteit varieert hier in ieder geval zoo weinig met de druk, dat ze in eerste benadering door een constante viscositeit te vervangen is.

Ook de door STAUDINGER⁷⁾ beschreven solen volgen de wet

¹⁾ W. OSTWALD, Zeitschr. phys. Chem. **111**, 62 (1924).

²⁾ Proc. Phys. Soc. Lond. **38**, 274 (1926).

E. HATSCHEK en R. S. JANE. Koll. Zeitschr. **40**, 53 (1926).

³⁾ Koll. Zeitschr. **43**, 187 (1927).

⁴⁾ Koll. Zeitschr. **15**, 30 (1914).

⁵⁾ Koll. Zeitschr. **39**, 291 (1926).

⁶⁾ J. Ind. Eng. Chem. **16**, 927 (1924).

⁷⁾ loc. cit. blz. 38.

Ber. **62**, 2922 (1929).

van POISEUILLE niet. Deze afwijkingen zijn echter ook gering, en berusten niet op meetfouten want tevens wordt opgegeven dat een „hemikolloïd polystyrrol” in tetraline zich normaal gedraagt.

Na deze uitvoerige kritiek, die noodig was om het vele misverstand dat hier heerscht uit de weg te ruimen, kom ik ten slotte tot de volgende indeeling der lyophyle kolloïden:

- 1°. de gelen: systemen met een macro-structuur. Zij hebben een elasticiteit en behooren niet tot de vloeistoffen gerekend te worden;
- 2°. de solen die de wet van POISEUILLE volgen;
- 3°. de solen die een plasticiteit bezitten.

Oorzaak hiervan kan zijn:

- a. het deeltje wordt bij het stroomen merkbaar en reversibel gedeformeerd;
- b. het deeltje heeft een langgerekte vorm en richt zich bij strooming.

Hierin ligt besloten, daar ieder deeltje ten slotte elastisch is, dat, puur theoretisch de wet van POISEUILLE eigenlijk nooit opgaat. Maar lang niet altijd, en in geen geval zooveel als men oppervlakkig gezien uit de literatuur zou vermoeden, is deze elasticiteit der micel merkbaar, en bijv. bij de hier nauwkeurig onderzochte gevallen, het Arabische-gom en het gelatine sol is deze elasticiteit volkomen onmerkbaar.

Deze afwijkingen moeten vooral gezocht worden bij de solen die in lage concentraties al een hoge viscositeit hebben: de micel is hier zeer ijl gebouwd en gemakkelijk te deformeeren. Daarom is het ook niet verwonderlijk dat plasticiteit optreedt bij de door STAUDINGER onderzochte gevallen en bij caoutchouc solen.

Waterige solen die plastisch zijn, werden door BUNGENBERG DE JONG en ONG SIAN GWAN ¹⁾ ontdekt in het semen-lini en het carragheen-sol.

De metingen, door hen aan het carragheen-sol verricht, werden uitgebreid.

Gebruikt werd de reeds beschreven opstelling met een viscosimeter, die, voor water, de wet van POISEUILLE volgde voor doorstroom-snelheden langer dan 90".

¹⁾ Koll. Chem. Beih. 29, 436 (1929).

Het is heel moeilijk, eenig commentaar op deze curven (zie fig. 23) te geven. Door toevoegen van electrolyt wordt het effect sterk verkleind. Dit moet worden toegeschreven aan de compactere bouw die het deeltje dan krijgt, welke kwestie in hoofdstuk III is besproken.

Daar evenwel nog niet vaststaat, in welke vorm dit materiaal ge-

T a b e l 28.

$$T = 42^{\circ} \text{ p.t.}_{\text{water}} = 2660.$$

C. sol in %	milieu	p. (cm)	t (sec.)	p.t sol. 2660
0,5	water	139,07	567,4	29,66
		106,41	803,6	32,15
		83,04	1122,4	35,04
		65,26	1462,0	35,87
		47,68	2131,0	38,34
0,25	water	138,92	232,4	12,14
		121,86	279,2	12,79
		99,09	369,0	13,74
		75,51	525,6	14,92
		47,95	925,6	16,68
		20,72	2390,2	18,62
0,05	water	98,66	97,2	3,605
		81,90	126,4	3,892
		48,38	260,4	4,736
		20,72	784,4	6,110
0,25	Na Cl 50 m. aeq.	103,97	113,0	4,416
		81,91	148,8	4,582
		46,39	281,4	4,910
		20,72	658,0	5,125
0,25	Ba Cl ₂ 50 m. aeq.	90,48	109,0	3,708
		72,85	138,4	3,790
		45,38	230,4	3,931
		20,72	516,2	4,021

waardeerd moet worden, zie ik hier van een verdere beschouwing af.

Dat hier plasticiteit optreedt, schreef ik dus toe aan het deformeeren der micellen tijdens de strooming.

Getracht werd nu, hetzelfde te bereiken met een emulsie: indien de oppervlakte-energie maar gering genoeg is, moet deformatie der druppels optreden. Tot een positief, onbetwifelbaar resultaat ben ik echter niet gekomen. Pogingen werden aangewend met de systemen lecithine-water, phenol-water even boven de ontmengings-temperatuur, en tetraline-water, gestabiliseerd door saponine. Het eerste systeem bleek bovendien gelatineeringsverschijnselen te vertoonen.

Zeer interessant was nu, na te gaan, of ook coacervaten de wet van POISEUILLE nog gehoorzamen.

Inderdaad bleek dit het geval te zijn.

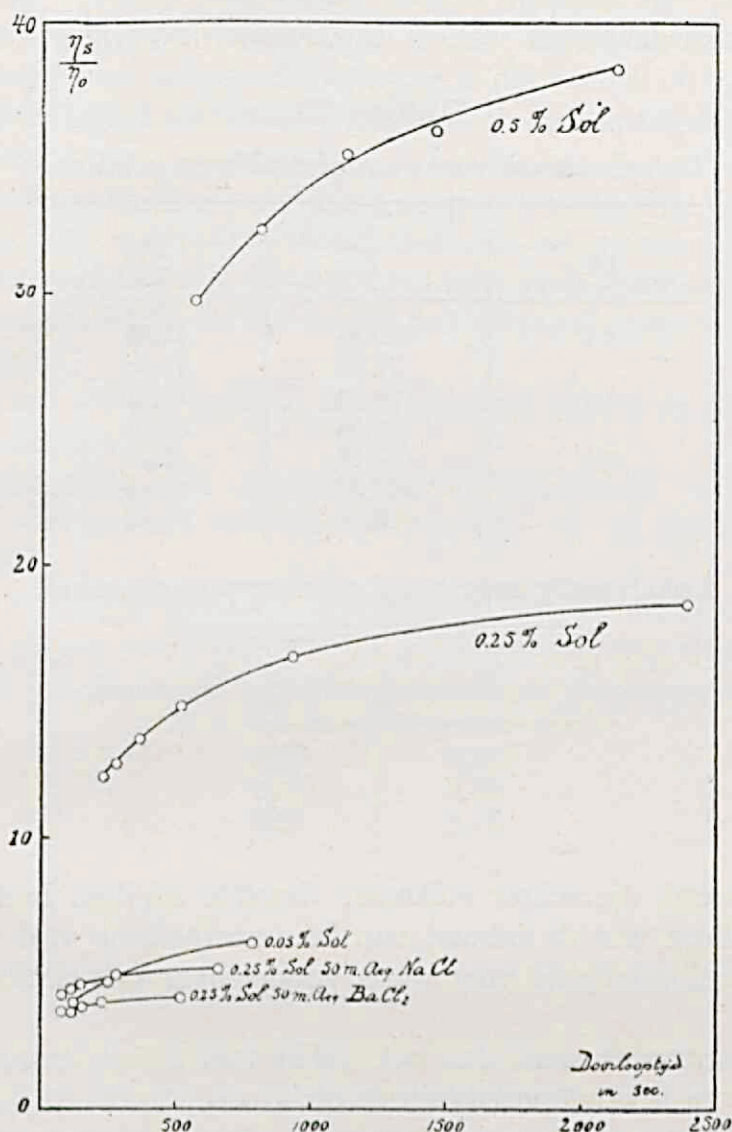


Fig. 23.

De bereiding der complexcoacervaten is geheel dezelfde als de door BUNGENBERG DE JONG en DEKKER beschrevene.¹⁾

Het enkelvoudige coacervaat werd bereid als volgt: 50 gr. gelatine van de Lijm- en Gelatinefabriek Delft „voor bacteriologische doeleinden” werd opgelost in 230 cc. water. 200 cc. van dit

¹⁾ Bioch. Zeitschr. **212**, 318 (1929).

gelatinesol werd met 160 cc. propylalcohol samengegoten bij 60°.

Daarna werd het mengsel gedurende 3 dagen in een thermostaat van 42° gezet, waarna de onderlaag, die nog zwak troebel was, werd afgetapt.

Daar deze laag zeer viskeus is, werd een nieuwe viscosimeter

T a b e l 29.

Complexcoacervaat gummi-arabicum gelatine.

PH	P	$\frac{\eta_s}{\eta_o}$
4,1	115,81	45,82
	71,09	45,80
4,4	130,64	39,62
	70,54	39,63
3,0	117,66	46,32
	117,56	46,48
	78,14	46,40

Enkelvoudig coacervaat gelatine-propylalcohol.

P	$\frac{\eta_s}{\eta_o}$
133,7	525
96,1	522
51,9	526

geconstrueerd, die echter volkomen dezelfde capillair had als de vorige, alleen was de inhoud van het meetbolletje veel kleiner, zoodat de doorlooptijd voor water zonder overdruk slechts 8",34 bedroeg.

Het instrument werd dan ook geijkt met een glycerine-watermengsel van bekende viscositeit en dichtheid, waarna de doorlooptijd voor water kon worden berekend. Direct gemeten werd gevonden voor water zonder overdruk: 8",4, dus een goede overeenstemming.

De plastische solen zijn een sterke steun voor de nevelvlektheorie. Met de aanname, dat een concreet deeltje met een diffuse watermantel aanwezig is, laat plasticiteit zich niet verklaren.

De oorzaak moet dan gezocht worden in deformatie van de watermantel. Er is dan echter niet in te zien, waarom alleen sterk gehydrateerde solen dit verschijnsel vertoonen.

Men zou de oorzaak kunnen schuiven op een onderlinge belemmering van de hydraatmantels van de deeltjes onderling bij strooming. In sterk geconcentreerde minder gehydrateerde solen zou dan echter hetzelfde verschijnsel moeten optreden: ten slotte is de concentratie steeds zoo hoog op te voeren, dat de hydraatmantels elkaar raken, en, volgens deze theorie is dat bij een 30 % gelatine of Arabische-Gom sol reeds lang het geval. Echter blijkt niets van plasticiteit.

Ook deformatie en meerdere of mindere afschuiving der diffuse dubbellaag bij verschillend stroomsnelheids-verval kan de oorzaak der plasticiteit niet zijn, want ook ontladen carragheen-sol vertoont het verschijnsel nog, terwijl dus de dubbellaag al nagenoeg concreet is geworden.

Hier kan dus de oorzaak alleen gezocht worden in deformatie van het deeltje.

Resumeerende kan gezegd worden: Plasticiteit is een veel minder voorkomend verschijnsel dan men uit de literatuur zou vermoeden.

Ze laat zich zeer gemakkelijk verklaren met de nevelvlektheorie, waarbij de ijle micel gemakkelijk gedeformeerd kan worden, wat bij sterk gehydrateerde micellen die dus zeer ijl gebouwd zijn, het geval is.

HOOFDSTUK VII.

CONSEQUENTIES VAN DE NEVELVLEKTHEORIE.

Het in de vorige hoofdstukken geschetste beeld van de nevelvlek is het meest algemeen denkbare, en heeft misschien alleen theoretisch beteekenis. Practisch kunnen een of meer factoren verwaarloosbaar klein zijn, zoodat er dan bijzondere gevallen van dit meer algemeene gedachtenbeeld optreden. Het is daarom nog niet geoorloofd, als een van die speciale gevallen zeer algemeen voorkomt, dit als het standaardtype te gaan beschouwen: hierdoor gaat de samenhang met andere bijzondere gevallen verloren, terwijl juist deze samenhang van zeer groote beteekenis is. Immers, de bouw der micel is ingewikkeld, en men meet steeds meerdere eigenschappen tegelijk.

Wordt nu steeds één en hetzelfde type behandeld, steeds hetzelfde bijzondere geval, waarbij enkele eigenschappen verwaarloosbaar zijn, dan kan men daaruit wel een paar eigenschappen leeren kennen, maar zich nooit een juist beeld van het geheele gebied vormen.

De samenhang tusschen de verschillende verschijningsvormen der kolloïde materie is dan verdwenen.

De kolloïdchemie werkt met materie en ruimte als functie van elkaar, en het zal dus onze taak zijn deze functie in haar verschillende variaties te beschrijven. De eigenschappen der materie komen hier noodwendigerwijze aan te pas: indien zich eenmaal de eigenschappen van de concentratie-ruimtefunctie ¹⁾ voor ieder bijzonder geval laten beschrijven, moet daaruit, in verband met het algemeene, hier gestelde geval, gezegd kunnen worden, welke eigenschappen der moleculen in dit bijzondere geval praedomineeren.

Het eenvoudigst voorkomende geval van materieverdeeling is wel de gelijkmatige.

De concentratiefunctie is hier een practisch rechte lijn, evenals de curve die het ionensurplus op ieder punt aangeeft: dit is overal

¹⁾ Onder deze concentratiefunctie zal verstaan worden de functie, die verband legt tusschen de concentratie op ieder punt als functie van de afstand van het micelzwaartepunt.

nul; kationen en anionen zijn volkomen gelijkmatig verdeeld over de geheele vloeistof.

Dit geval, dat dus de ware oplossing omschrijft, kan echter ook anders beschouwd worden: men kan ieder ion als een micel beschouwen, en heeft dan een concentratiefunctie die haast discontinue telkens van 0 tot 100 % varieert met de afstand. Ook het ionensurplus op ieder punt is dan of + 100, of 0, of — 100 %.

Het verschil in deze twee beschouwingswijzen is gelegen in de tijd. Beschouwt men over een zeer lange tijd dan resulteert het eerste, over een oneindig korte, het tweede geval. Hoe ook gezien, een periode in de concentratie, die breder is dan moleculaire dimensies treedt niet op, en men kan dus met even veel recht spreken van een oneindig groote micel als van een micel met moleculaire dimensies.

Het andere extreme voorbeeld van de nevelvlektheorie is dat van de lyophobic solen.

De concentratiefunctie vertoont hier practisch een discontinuïteit, en het micelvolumen wordt practisch niet door de kolloïdconcentratie beïnvloed, of m.a.w. het ideaal volume is zeer klein. Echter moet hier onderscheid gemaakt worden tusschen het ideaal volume van kolloïdmoleculen en -ionen, en dat van de tegenionen, die gedissocieerd in het milieu, de diffuse dubbellaag vormen. De tegenionen zullen nog steeds trachten, zich in het milieu te verdeelen volgens de door GOUY beschreven wetten. Deze dubbellaag bezit dus ook bij hydrophobe solen een zekere spanning, waardoor men ook hier nog van een streven naar een ideaal volume kan spreken. Door toevoegen van electrolyten laat zich dit ideaal volume wijzigen.

Nu is het volume, dat gemeten wordt langs verschillende wegen, een ander. Langs directe, optische weg meet men het volume der kolloïdmoleculen en -ionen, de grootte van het deeltje zonder de diffuse dubbellaag der tegenionen.

Bij viscositeitsmetingen gaat de dubbellaag al een kleine rol spelen, en is dus een deel van het effect aan de tegen-ionensfeer te danken.

Meet men een osmotische druk, dan treedt hetzelfde verschijnsel op: men meet daarbij ook de spanning die de tegen-ionen uitoefenen om het ideaal volume te bereiken, dat theoretisch oneindig groot is.

Bij ultracentrifuge-proeven heeft men hetzelfde: De kolloïdmoleculen en -ionen, het deeltje dus, ondergaat een krachtsinvloed,

waardoor de deeltjes dichter opeen komen, het streven naar het ideaal volume der tegen-ionen verzet zich hiertegen.

Bij lyophobe solen heeft men dus een nagenoeg concreet volume der kolloïdmoleculen, en een diffuus der tegen-ionen. Nu zijn alle schakeeringen denkbaar, als een oogenblik alleen op het deeltje, en niet op de tegen-ionen gelet wordt, tusschen dit geval en dat, waarbij de concentratiefunctie constant is, het geval van een ware oplossing. En hoe diffuser de grenslaag van het eigenlijke deeltje, zonder de tegen-ionen, wordt, des te meer zullen de eigenschappen van de diffuse dubbellaag van GOUY ook hier tot hun recht komen, des te sterker zal het viscositeitseffect (dat dus niet meer in zijn geheel in den zin van VON SMOLUCHOWSKI¹⁾ geïnterpreteerd wordt) zijn.

Schematisch zou deze gradueele overgang, voor een geladen systeem, in beeld te brengen zijn, zooals in figuur 24 gedaan is. De uitgetrokken curve geeft telkens aan de kolloïdconcentratie-

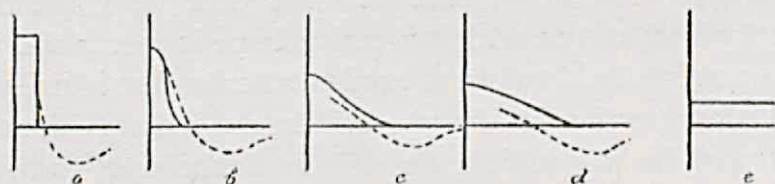


Fig. 24.

curve, de gestippelde de ionensurplus-curve. Over het juiste verloop van deze curven valt nog weinig te zeggen: er kan nog slechts een beeld gegeven worden zooals het zou *kunnen* zijn.

In fig. 24a is het beeld gegeven van een hydrophoob sol, in e dat van een ware oplossing, b, c en d stellen geleidelijke overgangen voor van het eene in het andere geval.

Dit is een voorstelling van de toestand bij oneindige verdunning. Heeft men een geconcentreerder systeem, dan zullen allereerst de ionensurplus-curven samengedrukt worden in de richting van de horizontaal. Dit moet noodwendigerwijs, waar deze surpluscurve mede bepaald wordt door de concentratiecurve, een verandering van de laatste met zich mee brengen.

Bij hydrophobe solen en ware oplossingen zijn deze veranderingen onmeetbaar, en wel omdat de discontinuïteit in de concentratie-

¹⁾ Zie blz. 59.

curve bij hydrophobe solen en bij ware oplossingen onmeetbaar groot resp. klein is en in het eerstgenoemde geval de cohaesie tusschen de kolloïdmoleculen zoo groot is in vergelijking met de electrostatische invloeden, dat deze wegvallen. Echter in de tusschenstadia zijn deze bemerkbaar, en dit is het gebied van de lyophyle kolloïden.

Ook al raken de deeltjes elkaar dus nog niet direct, — en onder deeltjes wordt hier verstaan de micellen zonder diffuse dubbellaag, dan nog is er sprake van een volumeverkleining tengevolge van kolloïd-concentratieverhoging. Men moet dus feitelijk twee ideaal volumina onderscheiden: dat van de kolloïdmoleculen en -ionen, en dat van de tegen-ionen, die wel functies van elkaar, maar niet even groot behoeven te zijn. Naarmate deze diffuse micellaag nu een zekere uitgebreidheid heeft zal dit een meer of minder groote invloed op de eigenschappen van het kolloïd hebben.

Voor een hydrophoob sol zijn deze eigenschappen al besproken.

Nu moet onderscheid gemaakt worden, en aan een hydrophoob sol is dit het duidelijkst te demonstreeren, tusschen mechanische en elektrische eigenschappen. De eerste berusten op eigenschappen van de kolloïdmoleculen en -ionen, de tweede op die van de tegen-ionen. Deze scheiding is nooit scherp.

Mechanische eigenschappen zijn dan:

1o. de opalescentie, die in de allereerste plaats afhangt van de aard en grootte van het deeltje en weinig met de diffuse dubbellaag te maken heeft;

2o. de viscositeit, hoewel ook hier het SMOLUCHOWSKI-effect een geringe rol kan spelen, hoewel dus hier een elektrische eigenschap ook al begint op te treden. Bij hydrophyle solen zal het effect van VON SMOLUCHOWSKI echter, in tegenstelling met de hydrophobe solen van weinig invloed zijn, zooals VON SMOLUCHOWSKI zelf ook zegt. Men meet hier dus een vrijwel zuiver mechanische eigenschap, zooals reeds beschreven is. Waar nu de grootte van het ideaal volume — want dit reageert ook op de ionen surplus-curve (zie blz. 52) — samenhangt met de elektrische eigenschappen, is dus de viscositeit een uitstekende mechanische eigenschap, om bij hydrophyle solen indirect iets over de elektrische eigenschappen te weten te komen.

Een bij uitstek elektrische eigenschap is natuurlijk:

1o. het geleidingsvermogen, waar in hoofdzaak een ionisatiegraad, — een activiteitscoëfficiënt volgens PAULI, — gemeten

wordt. Ook de electrokinetische verschijnselen, hoewel minder gemakkelijk te interpreteren, vallen onder deze klasse.

Echter zijn er tal van eigenschappen, waar beide invloeden merkbaar zijn, waarbij dus zoowel mechanische als elektrische invloeden optreden.

1o. De osmotische druk; men meet hier het streven naar het ideaal volume van beide ionen, dus zoowel van deeltje als van dubbellaag. Ook als de deeltjes hun ideaal volume reeds bereikt hebben, blijft nog een osmotische solvaat attractie over, door de diffuse dubbellagen, die nog niet zoo ver zijn. Men moet dus vinden — en dit is inderdaad het geval — curven die eerst zeer vlak verlopen (dilatatiesurplus dubbellaag) en dan vrij steil oploopen doordat de diffuse micellen bij hooger concentratie, als het ideale deeltjesvolume kleiner wordt dan het beschikbare, ook een spanning gaan uitoefenen.

2o. Hetzelfde moet dus optreden indien men de membraan weglaat: men heeft dan diffusie.¹⁾ Deze wordt niet in de eerste plaats afhankelijk van de BROWNSCHE beweging, maar van het streven naar het ideaal volume, waarbij dus weer in de groote concentraties de mechanische, in de kleinere de elektrische factor praedomineert bij hydrophyle solen. Bij hydrophobe zal de mechanische eigenschap als concentratiefunctie veel minder sterk op de voorgrond treden.

3o. Voor het ultracentrifugeeren kan volkomen hetzelfde gezegd worden: bij een geconcentreerd lyophyl sol heeft men een kunstmatig verkleinen van het deeltjesvolume onder invloed van het krachtveld; in kleinere concentraties, indien de deeltjes hun ideaal volume bereikt hebben, moet de ionen-surpluscurve door ultracentrifugeeren nog een deformatie ondergaan, waartegen zij zich zal verzetten.

Meet men met deze drie methoden: osmose, diffusie en ultracentrifugeeren, dan heeft men in de kleinere concentraties hoofdzakelijk met elektrische, in de grootere met mechanische eigenschappen te maken. Men meet dus of het streven naar het ideaal volume van de tegen-ionen, of van deeltje + tegen-ionen, al naar de gebruikte concentratie. Een zuivere meting van een van beiden is dus slechts mogelijk indien een der factoren verwaarloosbaar klein is. Bij een hydrophoob sol is dit de mechanische eigenschap,

¹⁾ BRUINS Koll. Zeitschr. 54, 265, (1931).

die weg valt, bij een ontladen hydrophyl sol de electrische, en het is geheel van concentratie en aard van het sol afhankelijk, welke eigenschap in ieder speciaal geval de essentieele is.

Van groot belang worden in dit verband de organosolen: de mogelijkheid bestaat nog altijd, dat hierbij de electrische eigenschappen niet optreden. Maakt men een sol van een kolloïd zonder ioniseerbare groepen in een electrolyt-vrij milieu met geringe D.E.K. dan bestaat een groote kans, dat dit systeem ongeladen is. Dit kan niet uitgemaakt worden door bestudeering van het viscositeitseffect: men brengt dan electrolyt in het sol, waardoor zich misschien een dubbellaag vormt, terwijl niet zeker is, of deze tevoren reeds aanwezig was. Slechts directe meting van de electrische eigenschappen kan hier uitkomst geven. Bestaan er inderdaad solen zonder dubbellaag — dus niet alleen zonder lading, want ook een ongeladen deeltje kan nog een dubbellaag hebben — een ontladen gummi-arabicum sol bijv. — dan kan men aan deze solen de mechanische eigenschappen bepalen zonder dat de electrische daarbij storend werken, en de interpretatie van de resultaten wordt daardoor aanmerkelijk vereenvoudigd.

Nog een enkel woord dient gezegd te worden over de mogelijke gradaties tusschen lyophobe solen en ware oplossingen. De mogelijkheid bestaat, dat niet alle gradaties te verwezenlijken zijn, en dat plotseling een ware oplossing resulteert, dus m.a.w. dat het ideaal volume of binnen zekere grenzen ligt, of oneindig groot is. Aan de andere kant is er waarschijnlijk een zeer geleidelijke overgang tusschen hydrophobe en hydrophyle solen, en zijn alle gradaties hier mogelijk.

Solen, waarbij de discontinuïteit in de concentratiefunctie niet meer zoo geprononceerd is, dat zij lyophoob genoemd kunnen worden, komen zeer veelvuldig voor. (S-solen van SVEN ODÉN As_2S_3 - en SnO_2 solen enz.)

Tevens dient er nog eens met nadruk op gewezen te worden, dat waarschijnlijk de peripherie-concentratie, ook in die gevallen waarin de deeltjes elkaar raken, althans van de kolloïdmoleculen en -ionen, in de practijk verwaarloosbaar klein zal zijn. Anders zou een betrekkelijk eenvoudig verband als voor de viscositeit-concentratiefunctie gevonden werd, niet gemakkelijk denkbaar zijn: daar vinden nl. zoowel de onderlinge sterische hindering der micellen als ook de onderlinge peripherie-viscositeit hun uitdrukking gezamenlijk in één constante, nl. K_2 van formule (9). Waarschijnlijk

is dan dat een dezer beide invloeden, in casu de verandering van de peripherie-viscositeit van het deeltje, daar te verwaarloozen klein is. Het kan echter voorkomen, dat deze peripherie-concentratie niet te verwaarloozen is, nl. indien men micellen heeft, gesuperponeerd over een ware oplossing. Zoolang de concentratie zoo groot is, dat er micellen aanwezig zijn, is deze peripherie-concentratie dan constant, en onafhankelijk van de micellen-concentratie.

Hoe staat de fasenleer tegenover dit probleem? Zij kent slechts termen voor de twee extreme toestanden: voor de hydrophobe solen kon men van een twee fasensysteem spreken indien deze systemen geen dubbellaag hadden; bij de ware oplossingen, het andere uiterste, spreekt zij van één phase. Het begrip phase is hier ten eenenmale ontoepasbaar. Eerste en tweede hoofdwet moeten echter voor ieder systeem gelden en dus ook hier toepasbaar zijn. Dan rijst vanzelf de vraag, die zonder meer niet is te beantwoorden: heeft men hier evenwichtstoestanden, of is de aanwezige slechts een metastabiele toestand, waarbij het evenwicht zich zeer langzaam instelt? Een — technisch uiterst moeilijk — onderzoek naar de verouderingsverschijnselen der lyophyle kolloïden zou hier misschien licht kunnen geven. Ook hiervoor lijken de organosolen weer de aangewezen proefobjecten, en om technische redenen — geen bacterieele werkingen — en om theoretische, waar, indien de dubbellaag van GOUY ontbreekt, de interpretatie der waargenomen verschijnselen veel gemakkelijker zal zijn.

De nevelvlektheorie vat verschillende andere samen, en geeft dus, behalve de synthese tusschen verschillende gebieden, ook die tusschen verschillende theorieën.

Nu behoeft de synthese van twee theorieën niet noodwendigerwijs de waarheid, maar slechts een meer subjectieve beschouwingswijze te geven, waar het essentieele van tegengestelde meeningen tot een eenheid verwerkt wordt, die voor beide zienswijzen aannemelijk is.

Als eerste is LOEB ¹⁾ te noemen, met zijn voorstelling der eiwitten als gel-deeltjes, die zich dus ook reeds het micelwater in de micel zelf opgehoopt dacht. Weliswaar is hier natuurlijk nog geen sprake van een streven van deze partikels naar een ideaal volume, noch van een diffuse grenslaag, maar dit is ook ondenkbaar als gelet

¹⁾ J. LOEB. Proteins and the theory of colloidal behavior. London 1922.

wordt op het feitenmateriaal, dat LOEB ter beschikking had.

Waar de hier gehuldigde opvattingen ontwikkeld zijn uit de theorie van KRUYT¹⁾ en BUNGENBERG DE JONG, behoeft het geen nader betoog, dat er een innig verband bestaat tusschen beide, en eerstgenoemde slechts een uitbreiding geeft aan de laatste.

Ook het verschil tusschen de theorie van PAULI en VALKÒ,²⁾ en die, ontwikkeld door KRUYT, lijkt ons meer een verschil in woorden dan in begrippen, meer een verschil in gezichtshoek op, dan in beschouwing van de verschijnselen.

Kort samenvattend zou te zeggen zijn: PAULI en VALKÒ beschouwen één ion der grenslaag, en wel het kolloïd-ion, terwijl KRUYT en BUNGENBERG DE JONG de geheele grenslaag beschouwen. Waar PAULI nu spreekt van de activiteit, kan dit niet anders zijn dan de meerdere of mindere mate, waardoor een ion in de grenslaag door een tegen-ion wordt afgeschermd. Dit afschermen hangt samen met de afstand van die ionen van elkaar, en komt dus overeen met de dikte van de diffuse dubbellaag bij KRUYT. Des te duidelijker komt deze strijd om woorden tot uiting, indien de nevelvlektheorie hier optreedt, en de grenslaag driedimensionaal wordt, waar dus een brug geslagen is tusschen concreet grensvlak en ware oplossing. PAULI meent echter, dat slechts kolloïd-ionen, dus ionogene groepen van de kolloïdmaterie zelf afkomstig, het deeltje een lading kunnen geven. Dit moet echter onjuist geacht worden, daar bijv. omlading van een kolloïd dan niet te verklaren is. Ook door selectieve adsorptie van een aanwezige, niet tot het kolloïd behorende ionensoort aan een restvalentie van het kolloïdmolecuul zal een lading mogelijk zijn. Verder is de inactivering van een kolloïd niet alleen toe te schrijven aan die, welke ook zou optreden, indien de kolloïdionen in ware oplossing aanwezig waren, maar kan ook berusten op een dichtdrukken van de grenslaag volgens de formuleering van GOUY. In dit gebied, dat tusschen ware oplossing en concrete grenslaag in staat, moet men beide oorzaken verwachten in alle denkbare schakeeringen.

Ook de theorieën van MEYER,³⁾ MARK⁴⁾ en die van STAUDINGER⁵⁾

¹⁾ H. R. KRUYT. Colloids. New York, 1927.

²⁾ PAULI-VALKÒ, Elektrochemie der Kolloide. Wien, 1929.

³⁾ K. H. MEYER. Zeitschr. f. angew. Ch. **41**, 935 (1928).

Biochem. Zeitschr. **208**, 1 (1929).

Koll. Zeitschr. **53**, 8 (1930).

⁴⁾ H. FIKENTSCHER en H. MARK. Koll. Zeitschr. **49**, 185 (1929) **53**, 32 (1930).

⁵⁾ l.c. blz. 38.

zijn bijzondere gevallen van de nevelvlektheorie. Hoewel we hun theorieën in zijn geheel niet gaarne zouden onderschrijven: een micel van één molecuul groot, is ongetwijfeld theoretisch mogelijk. De eerstgenoemde onderzoekers denken zich een kolloïdmolecuul bestaande uit een serie kleinere, gebonden door een „Hauptvalenzketten”. De nevelvlektheorie laat zich echter niet uit over de wijze, waarop de moleculen in het micel onderling gebonden zijn, en waar zij tracht een beeld te geven van de materieverdeeling van het kolloïd in de vloeistof, trachten MEYER en MARK dit te doen binnen de micel.

De probleemstelling is bij hen dus een eenigszins andere.

De wijze, waarop door deze onderzoekers echter de formule van EINSTEIN wordt toegepast, is zeer bedenkelijk. De aanname van een ellipsoïde-vormige hydraatmantel om een deeltje mist de vereischte aannemelijkheid, waar dan het viscositeitseffect bij genegeerd zou moeten worden.

Veel aanknoopingspunten bestaan er tusschen de nevelvlektheorie en die van E. O. KRAEMER en R. V. WILLIAMSON.¹⁾ Zij zeggen o.a.: „The contributions of many investigators to the problem of the structure of „solvated” dispersions may therefore be summarized by means of a model which pictures the particles as loose porous frameworks of the dispersed material, swollen and permeated with the liquid medium in which they float.”

KRAEMER en WILLIAMSON komen ook tot dit beeld, omdat zij de hoge viscositeit van deze systemen anders bezwaarlijk te verklaren achten.

¹⁾ Rheology 1, 76 (1929).

INHOUD

	Blz.
Inleiding.....	11
Beschrijving der gebruikte solen.....	12
Hfdst. I. Dichtheidsmetingen aan het Arabische gom-sol .	15
„ II. De waterstofionenconcentratie in gelatinesolen ..	18
„ III. De viscositeit als functie van de concentratie....	20
„ IV. De lading als functie der concentratie.....	56
„ V. Completeerende bepalingen.....	83
„ VI. Viscositeits-anomalieën	86
„ VII. Consequenties van de nevelvlektheorie	100

STELLINGEN

1.

Patrick heeft de absolute waarden voor de adsorptie van verschillende capillair-actieve stoffen aan kwik onjuist berekend.

Zeitschr. phys. Chem. **86**, 545 (1913)

2.

De structuurformule van Sesamine volgens BOESEKEN en COHEN verdient de voorkeur boven die van BERTRAM, VAN DER STEUR en WATERMAN.

Biochem. Zeitschr. **201**, 454 (1928)
197, 1 (1928)

3.

De conclusie van BRUNS, dat door het mechanisch verkleinen van een kool, die de regel van TRAUBE niet volgt, een product verkregen wordt, dat die regel wel volgt, moet nog als niet afdoend bewezen worden beschouwd.

Koll. Zeitschr. **54**, 33 (1931)

4.

De theorie van Cohen en Coffin, die verschillende graden van explosiviteit bij het z.g.n. explosief antimoon ontkent, is voorbarig.

Zeitschr. phys. Chem. **149**, 429 (1930)
52, 129 (1905)

P. F. M. DE PAUW, diss. Utrecht (1922)

5.

De veronderstelling van Menalda, dat in zuiver alcoholisch milieu de Schotten-Baumannsche reactie quantitatief zou verlopen, mist alle grond.

Rec. 49, 967 (1930)

6.

Ladingsmetingen aan kolloïden volgens de methode van VARGA en WINTGEN zijn met de noodige reserve te beschouwen.

Koll. Chem. Beih. 11, 1 (1919)

Zeitschr. phys. Chem. 103, 238 (1923)

7.

De theorie van de alterneerende polariteit der koolstofatomen laat zooveel onverklaard, dat zij moeilijk in haar huidige vorm te handhaven is.

8.

De wijze waarop GOETHALS zijn feitenmateriaal over het geleidingsvermogen van kristallen interpreteert, is onjuist.

Rec. 49, 357 (1930)

Zeitschr. f. Physik. 62, 730 (1930)

9.

De hypothese van REICHINSTEIN kan geen voldoende verklaring geven van het lichten van gele phosphorus.

D. Reichinstein. Grenzflächenvorgänge in der unbelebten und belebten Natur, Leipzig. (1930) blz. 28.

10.

Uit een wetenschappelijk stelsel kan men ten hoogste zijn ontwerper, maar nooit een realiteit leeren kennen.

U
1