



Het agarsol: bijdrage tot de kennis van den emulsoiden toestand

<https://hdl.handle.net/1874/274971>

1921

HET AGARSOL
BIJDRAGE TOT DE KENNIS
VAN DEN EMULSOIDEN
TOESTAND



H. G. DE JONG

11.

A. qu.

192

THE CARBOL

OF THE DEPARTMENT OF THE
LANDS AND FORESTS

12

H 94!
—
microscopie blz

H 59!
diametrische
curve
keris

H 47 pycno

H 2

3

H 95 phase

HET AGARSOL

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DEN
EMULSOIDEN TOESTAND

HET AARSOL

BRONDE TOT DE KEERS VAN DEN
KUNSTEN TOESTAND

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2375 426 4

HET AGARSOL

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DEN EMULSOIDEN TOESTAND

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE
RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP
GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. W. VOGELSANG, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP MAANDAG DEN 6^{DEN} JUNI 1921, DES
:: NAMIDDAGS TE VIER UUR, DOOR ::
HENDRIK GERARD DE JONG
:: GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE ::



De eerste jaren van mijn leven heb ik het meermalen
vergeeten. De meermalen heb ik vergeten. Het is
mij niet onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet
onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet onbekend
dat ik vergeten.

De eerste jaren van mijn leven heb ik het meermalen
vergeeten. De meermalen heb ik vergeten. Het is
mij niet onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet
onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet onbekend
dat ik vergeten.

De eerste jaren van mijn leven heb ik het meermalen
vergeeten. De meermalen heb ik vergeten. Het is
mij niet onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet
onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet onbekend
dat ik vergeten.

De eerste jaren van mijn leven heb ik het meermalen
vergeeten. De meermalen heb ik vergeten. Het is
mij niet onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet
onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet onbekend
dat ik vergeten.

De eerste jaren van mijn leven heb ik het meermalen
vergeeten. De meermalen heb ik vergeten. Het is
mij niet onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet
onbekend dat ik vergeten. Het is mij niet onbekend
dat ik vergeten.

AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Bij het voltooien van dit proefschrift wil ik een woord van dank richten tot U, Hooggeleerden in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

De eerste jaren van mijn studie heb ik het voorrecht gehad onder Uw aangename leiding, Hooggeleerde WENT, te werken. Erkentelijk blijf ik eveneens, voor hetgeen ik van U, Hooggeleerde NIERSTRASZ, JORDAN en PULLE heb geleerd. De belangstelling, die Gij bij mij hebt opgewekt voor de grondproblemen der biologische wetenschappen, is mede oorzaak, dat ik een kolloidchemische studie tot onderwerp van mijn proefschrift heb gekozen.

Met genoegen denk ik terug aan den tijd, dat ik onder Uw leiding, Hooggeleerde COHEN, in het laboratorium werkzaam was. Uw nauwgezetheid bij het experimenteren zal mij steeds tot voorbeeld blijven. Eveneens ben ik U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, grooten dank verschuldigd voor hetgeen ik van U geleerd heb. Uw kritische geest behoedt Uw leerlingen een te groote waarde aan onvoldoend gedocumenteerde theorien te hechten.

Ook U, Hooggeleerde ORNSTEIN, geldt mijn dank, in het bijzonder voor de belangstelling, die Gij in mijn werk gesteld hebt.

Het is mij een behoefte, U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, mijn hartelijken dank te betuigen voor het groote aandeel, dat Gij in mijn wetenschappelijke vorming hebt gehad. Zeer waardeer ik Uw belangstelling en hulpvaardigheid, die Gij mij steeds onverflauwd getoond hebt.

Niet minder stel ik hoogen prijs op Uw toewijding, waardoor de experimenteele uitvoering van dit onderzoek eerst mogelijk werd.

Het jaar dat ik Uw assistent mocht zijn, zal mij vooral ook om Uw vriendschappelijken omgang, steeds in dankbare herinnering blijven.

INHOUD

INLEIDING.	blz. 1
HOOFDSTUK I	
Samenstelling, eigenschappen en zuivering van Agar-Agar	4
HOOFDSTUK II	
Methodiek van viscositeitsmetingen	9
HOOFDSTUK III	
Vooronderzoek	24
HOOFDSTUK IV	
Viscositeit als functie van de Agar-concentratie	31
HOOFDSTUK V	
Invloed van electrolyten op de viscositeit van het Agarsol	46
HOOFDSTUK VI	
Hydratatie en stabiliteit	69
HOOFDSTUK VII	
Gelatineering	89

INLEIDING

Graham, de grondlegger der kolloidchemie, stelde kolloïden en kristalloïden scherp tegenover elkaar.

De kolloïden, waarvan hij lijm (kolla) als meest in het oog springende vertegenwoordigster beschouwde, misten het vermogen om in opgelosten toestand te diffundeeren.

Naderhand bleek, dat de kolloïde oplossingen geen kookpuntsverhooging en geen vriespuntsverlaging vertoonen. Toen men er daarna in slaagde een groot aantal kristalloïde anorganische stoffen in kolloïde oplossing te brengen, moest men het verschillende gedrag niet langer zoeken in de chemische natuur dezer stoffen, maar in den bijzonderen toestand, waarin zij verkeerden.

Na de ontdekking van het ultramicroscop kwam men tot het inzicht, dat de kolloïd-opgeloste stoffen, tenminste de typische suspensoiden zooals goud en arseentrisulfide, zeer fijn verdeeld zijn in het oplosmiddel, wat echter, vergeleken bij de moleculaire verdeeling, grof te noemen is.

De onderzoekingen van Perrin brachten het experimenteele bewijs, dat de kinetische energie van een gedispergeerd deeltje dezelfde is als die van een gasmolecuul. Daarna was opgehelderd het schijnbare verschil in osmotische eigenschappen met de kristalloïde oplossingen.

Immers, de concentratie der deeltjes is doorgaans zoo klein, dat kookpuntsverhooging en vriespuntsverlaging experimenteel niet meer waar te nemen zijn.

De kolloïde deeltjes in een sol hebben een buitengewoon groot ontwikkeld oppervlak, de zetel van de oppervlakte

energie. Deze tracht steeds zoo klein mogelijk te worden, hetwelk door samenkleven der deeltjes onderling kan bereikt worden.

Het was nu de vraag, door welke oorzaak een kolloide oplossing een betrekkelijke stabiliteit bezit. Het is gebleken, dat alle kolloide oplossingen een electrische lading dragen, die men zich in navolging van Helmholtz als dubbellaag om de kolloide deeltjes denken moet, omdat het geheele systeem naar buiten electrisch neutraal is.

De studie der electrocapillaire verschijnselen¹⁾ heeft ons buiten verband met kolloide systemen den invloed van electrolyten op de grensvlak-potentialen leeren overzien.

Electro-aequivalente concentraties verlagen de grensvlak-potentiaal niet evenveel. De ontlading neemt sterk toe, naarmate het tegengesteld geladen ion één-, twee- of driemaal geladen is.

De adsorptietheorie van Freundlich geeft rekenschap van deze disproportie.

De studie der electrische eigenschappen van de suspensoiden heeft denzelfden algemeenen regel opgeleverd. Wordt de grensvlak-potentiaal tot een zekere kritische waarde verlaagd, dan verliest het systeem zijn stabiliteit en vlokt snel uit.

Blijkbaar is dan de overblijvende lading niet groot genoeg om een effectieve botsing door Brownsche beweging te verhinderen. Bij de suspensoiden is de electrische lading dus de eenige stabiliteitsfactor en zij is van denzelfden aard, als die, welke men bestudeert bij electroendosmose, stroomingspotentialen, „Erschütterungsströme” en kataphorese van grove suspensies.

Terwijl men dus in de laatste twintig jaren het gedrag der suspensoiden van uit eenige algemeene gezichtspunten heeft leeren overzien, is dit geenszins het geval voor de emulsoiden, waartoe de natuurlijke kolloïden van het type der eiwitten en hoogere koolhydraten behooren.

In het algemeen vlokken deze bij kleine electrolytconcentraties niet uit. De electrische lading zou een ondergeschikte rol spelen en de stabiliteit vrijwel alleen beheerscht worden door de solvatie.

¹⁾ Een uitgebreid overzicht van von Smoluchowski vindt men in Graetz, Handbuch der Elect. und Magn. Bd. II, 366, Leipzig (1914).

Op een ander standpunt staan Pauli¹⁾, Brailsford Robertson²⁾ e.a., die de eiwitten als amphotere electrolyten beschouwen en dus veronderstellen, dat deze zich in ware oplossing bevinden. De elektrische eigenschappen worden geheel op ionisatie teruggebracht. Bij de bestudeering maakt men gewoonlijk gebruik van buffermengsels. Dit is uit het oogpunt der boven besproken ervaringen over den invloed van electrolyten op de grensvlak-potentiaal een bedenkelijke methode. Naast de natieve eiwitten heeft men voornamelijk gelatine onderzocht en daarbij weer hoofdzakelijk op den invloed van zuren en basen gelet. Het is waarschijnlijk, dat naast zuiver kolloidchemische toestandsveranderingen er in dat geval chemische veranderingen plaats grijpen in het eiwitmolecuul, dat met zijn NH_2 en COOH groepen niet onverschillig voor zuren of basen zal zijn.

Deze chemische veranderingen zijn bij de hoogere koolhydraten uitgesloten en het zou dus zeker gewenscht zijn het probleem van den emulsoiden toestand aan een dergelijk kolloid te bestudeeren.

Daartoe leek ons agar-agar een zeer geschikte stof, waarbij wij ons voorstelden vooral den invloed van neutrale electrolyten te onderzoeken.

De meest opvallende eigenschap, die emulsoiden in het algemeen en agar-agar in het bijzonder bezitten, is wel de hooge viscositeit van hun solen.

Deze eigenschap werd systematisch bestudeerd en daarnaast kataphorese proeven genomen.

Alvorens echter de resultaten van onze proeven te vermelden, zal een bespreking van de juiste methodiek van viscositeitsmetingen voorafgaan.

1) Pauli, Kolloidchemie der Eiweisskörper I, Dresden en Leipzig (1920).

2) Brailsford Robertson, The Physical Chemistry of the Proteins. New-York (1918).

HOOFDSTUK I.

Samenstelling, eigenschappen en zuivering van Agar-Agar.

Agar-Agar. Onder den naam agar-agar vat men verschillende handelswaren samen, deels gedroogde roodwieren, deels producten, die daaruit door extractie met kokend water verkregen zijn. De Japansche agar behoort tot deze laatste en wordt voornamelijk bereid uit *Gelidium Amansii* Lam^x 1) en komt in twee vormen in den handel voor, lint- en staafvormig.

Voor dit onderzoek werd agar in linten gebruikt.

Samenstelling. Het ruwe handelsproduct bestaat, afgezien van 20 % water en 4 % asch, hoofdzakelijk uit koolhydraten.

Porumbaru²⁾ vond, dat na aftrek van het aschgehalte de empirische samenstelling $(C_6 H_{10} O_5)_x$ is. Terwijl een agaroplossing direct na de bereiding Fehling's proefvocht niet reduceert, gebeurt dit wel bij voortgezet koken of door hydrolyse met zuren.

Door oxydatie van de hydrolyse-producten verkregen Morin³⁾, Bauer⁴⁾ en König en Bettels⁵⁾ slijmzuur. De complexe koolhydraten, waaruit agar bestaat, bevatten dus als bouwsteen o.a. galactose. König en Bettels berekenden uit het slijmzuur, verkregen door oxydatie van de hydrolyse-producten, 33,05-36,57% galactose. Verder toonden zij 3,45-3,74%

1) Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. II, 306, Leipzig (1912).

2) Porumbaru, C. R. 90, 1081 (1880).

3) Morin, C. R. 90, 924 (1880).

4) Bauer, Journ. f. prakt. Chemie [2] 30, 375 (1884).

5) König en Bettels, Zeitschr. f. Unt. der Nahr. u. Gen. 10, 457 (1905).

cellulose aan. Een analyse van de lintvormige agar leverde verder op:

water	proteinen	vet	koolhydraten	pentosanen	vezels	asch
19,05	2,56	0,85	70,58	3,06	0,44	3,46

Dit kan echter niet meer dan een indruk geven van de onderlinge verhouding der bestanddeelen. Deze zal zeer afhangen van het technische proces en waarschijnlijk ook van den ouderdom der ingezamelde wieren.

Cooper, Cantab en Nuttall¹⁾ merkten op, dat door gedistilleerd water 18 % vaste stof wordt uitgewassen, terwijl ook een patent van Merck²⁾ spreekt van een in koud water oplosbaar deel en van een ander, dat eerst in kokend water oplost en de drager der emulsoïde eigenschappen is.

Algemeene
eigen-
schappen.

Cooper, Cantab en Nuttall³⁾ geven voor het eerst een uitgebreider en meer systematisch overzicht. Wij willen hier in het kort enkele eigenschappen vermelden. Tannine en alcohol slaan agar uit zijn oplossing in water neer. Een AgNO_3 -oplossing wordt in de hitte donker gekleurd. In tegenstelling met gelatine maken $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, aluin en formaline een agar-gel niet onoplosbaar in water.

Met jodium, opgelost in alcohol of in KJ-oplossing, krijgt men een kleurreactie (purperrood), die bij afkoeling beneden 29°C . pas te voorschijn komt en bij verhitting weer verdwijnt, bij daarop volgende afkoeling weer optreedt, enz.

Hydrolyse.

Voor ons is van groot belang, dat agar zeer gemakkelijk gehydrolyseerd wordt. Kookt men een agar-oplossing langeren tijd, dan verliest deze het vermogen om te gelatineeren en reduceert Fehling's proefvocht. Tevens neemt de viscositeit af (Levites)⁴⁾.

Deze hydrolyse wordt sterk versneld door H^+ -ionen. Terwijl een agar-oplossing met zeer verdunde zuren snel gehydrolyseerd wordt, kan men volgens Cooper, Cantab en Nuttall⁵⁾ agar een tijdlang in ijszijn zonder schade koken.

Uit eigen proeven bleek, dat de vermindering van de

¹⁾ Cooper, Cantab en Nuttall, *The Photograph. Journ.* 48, 11 (1908).

²⁾ *Zeitschr. f. angew. Chemie*, 27, II, 117 (1914).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Levites, *Koll. Zeitschr.* 2, 161, 208, 237, (1907—1908).

⁵⁾ loc. cit.

viscositeit met den tijd bij 50° C. vijfmaal zoo groot werd, indien het sol bovendien 0,1 millimol HCl per Liter bevatte.

Uit deze gevoeligheid voor H⁺-ionen volgt, dat men zuren bij de zuivering van agar moet vermijden, tenzij zij weer geheel verwijderd kunnen worden en tevens blijkt, dat de kolloid-chemische eigenschappen door de behandeling niet geleden hebben.

Zuivering. Agar-agar uit den handel bevat ongeveer 4% asch. ¹⁾ Voor

a) met alcohol. kolloidchemische doeleinden is het noodig deze zooveel mogelijk te verwijderen. Herhaaldelijk praecipiteeren met alcohol van in kokend water opgeloste agar vermindert het aschgehalte niet. ²⁾

b) met zuren en basen Keding ³⁾ extraheert achtereenvolgens met verd. zoutzuur, gedistilleerd water, 1% KOH en gedistilleerd water. Het aschgehalte is gedaald van 3,92% tot 1,84%. De gedroogde agar is echter bruin en bros en dus waarschijnlijk sterk aangetast.

Levites ⁴⁾ behandelt met zwak azijnzuur en wast dan uit tot neutrale reactie van het waschwater. Hetzelfde wordt herhaald met 1% ammonia. Nu wordt de agar door koken opgelost en gefiltreerd in alcohol. Het neerslag wordt daarna met aether behandeld en gedroogd. Het zoo verkregen „delta-galaktaan” is een wit poeder, dat in koud water opzwellt, maar pas in de hitte oplost en dan bij afkoeling gelatineert.

Het aschgehalte wordt niet opgegeven.

c) uitvriezen. Een patent van Merck ⁵⁾ beschrijft de zuivering van agar door herhaaldelijk uitvriezen na oplossen in heet water en gelatineeren.

d) uitwasschen met water. Hardy ⁶⁾ wast agar wekenlang uit met gedistilleerd water, lost dan op in de hitte, laat gelatineeren, snijdt het gel in reepen en wast deze weer uit met gedistilleerd water. De geheele bewerking wordt dikwijls herhaald.

Hij geeft geen cijfers van het aschgehalte, maar zegt, dat

¹⁾ Cooper, Cantab en Nuttall, loc. cit, geven 0,487% op. Dit is waarschijnlijk een vergissing en zal 4,87% moeten zijn, aangezien na praecipiteeren met alcohol 4,06% asch gevonden werd.

²⁾ Morin, C. R. 90, 924 (1880).

³⁾ Keding, Wissensch. Meeresunters, Abteil. Kiel, N. F. 9, (1906) Geciteerd naar Küster, Kultur der Micro-organismen, Leipzig en Berlijn. 1913.

⁴⁾ Levites, Koll. Zeitschr. 2, 161 (1907).

⁵⁾ Zeitschr. f. Angew. Chemie 27, II, 117 (1914).

⁶⁾ Hardy, Zeitschr. f. Physik. Chemie 33, 326 (1900).

de gezuiverde agar vrij is van alle diffundeerende electrolyten.

e) dialyse in de hitte.

Mac Dougal¹⁾ dialyseert een agaroplossing 10 dagen in de hitte, slaat met aceton neer en extraheert met absolute alcohol en absolute aether. De verkregen agar bevat volgens Mac Dougal slechts een spoor asch, lost bij kookhitte echter met een lichtbruine kleur in water op, terwijl een $\frac{3}{4}\%$ gel zeer slap is. De agar schijnt dus door het langdurig blootstellen aan een hoge temperatuur zeer geleden te hebben.

Een zuiveringsmethode zal des te verkieselijker zijn naarmate de kolloïdchemische eigenschappen minder worden aangetast. Zeer bedenkelijk is het gebruik van zuren²⁾ en basen, terwijl men ook een herhaaldelijk blootstellen aan hoogere temperaturen moet vermijden. Evenmin is neerslaan met alcohol of uitvriezen aan te bevelen, zoolang het wezen van deze toestandsveranderingen niet opgehelderd is. (Zie Hfdst. VI).

Gevolgdde methode.

Een herhaaldelijk uitwasschen met gedistilleerd water werd ten slotte als zuiveringsmethode gekozen. Per 35 gram ruwe agar werd 2 L. ged. water gebruikt. Dit werd gedurende de eerste 2 dagen 5 maal per dag ververscht. Tevens werd 10 c.M.³ aether aan het water toegevoegd. De volgende 5 dagen werd alleen met ged. water gewasschen en 3 maal per dag ververscht. De laatste 2 dagen was het aschgehalte constant gebleven.

Om hydrolyse door verhitting te vermijden werd de gewasschen agar op glasplaten aan de lucht gedroogd, waarbij gezorgd werd, dat er geen stof op kon vallen.

¹⁾ Mac Dougal, The Botan. Gazette 70, 126 (1920).

²⁾ Men kan het aschgehalte met verdund HCl snel van 4% op 0,4% terugbrengen. Bij het uitwasschen blijkt het HCl zeer hardnekkig vastgehouden te worden. De stukjes worden dan groen-zwart bij verhitting in een droogstoof. Brengt men ze echter eerst eenige minuten in ammoniakdamp, dan blijven ze bij het drogen volkomen helder en kan een aschanalyse verricht worden. Het gevormde NH_4Cl verdwijnt dan echter bij het gloeien.

Al het geadsorbeerde HCl wordt door behandeling van de gezwollen agar-reepjes met een 10% NaCl-oplossing snel uitgedreven, maar nu wordt NaCl hardnekkig geadsorbeerd en is weer niet uit te wasschen. Nu vindt men ongeveer 2% asch. Bovendien blijkt de agar onder de behandeling geleden te hebben. Een gel van gelijke sterkte is zeer veel minder stijf. Een zoeken in deze richting belooft dus geen goede resultaten.

Om het beschimmelen te voorkomen werd aan het voorlaatste waschwater 300 c.M.³ met HgJ₂ bij kamertemperatuur verzadigd water ¹⁾ toegevoegd. Indien al het HgJ₂ door de agar geadsorbeerd werd, zou de concentratie in de oplossingen, zooals zij bij de proeven in hoofdstuk V gebruikt werden, nog geen 2 μ Mol per Liter bedragen hebben (1 μ Mol = 1,10⁻⁶ Mol). ²⁾

De aan de lucht gedroogde agar werd in een stopflesch bewaard.

De agar was glinsterend helder en bevatte 24,07—24,15 % water (bepaald door 2¹/₂ uur te verhitten op 135° C.) en 1,54—1,58 % asch wat overeenkomt met 2,03—2,08 % ten opzichte van watervrije agar.

In de asch konden aangetoond worden Ca, Al, Mg, -SO₄, -PO₄, -CO₃, SiO₂.

De invloed van electrolyten werd onderzocht aan zeer verdunde agarsolen (1,84 gr. per L.).

Per L. is dan aanwezig 28,7 m.gram asch, die voor het grootste deel onoplosbaar is. Bestond deze alleen uit KCl, dan zou de concentratie dus nog geen ¹/₂ m.Mol per L. zijn.

¹⁾ Volgens Morse, Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 708 (1902), bedraagt de oplosbaarheid van HgJ₂ in water bij 25° C. 0,0591 gram per Liter.

²⁾ In het hoofdstuk: „Invloed van electrolyten op de viscositeit van het agarsol”, wordt de mogelijke invloed van dit spoor HgJ₂ nagegaan.

HOOFDSTUK II.

Methodiek van Viscositeitsmetingen

Wet van Poiseuille. De eenvoudigste wijze, waarop een vloeistof kan stroomen, is die, waarbij alle stroomlijnen evenwijdig loopen. Wordt dit verwezenlijkt in een capillair en heeft er bovendien geen glijding plaats langs den wand, dan geldt, indien de vloeistof onder eigen hydrostatischen druk stroomt, de formule

$$\eta = \frac{\pi h g s r^4 t}{8 l v}$$

waarin η = viscositeit

h = niveauverschil

g = versnelling van de zwaartekracht

s = dichtheid van de vloeistof

r = straal van de capillair

t = doorlooptijd

l = lengte van de capillair

v = doorgestroomde volume.

Voordat deze formule mathematisch door Stokes e.a. was afgeleid, had reeds Poiseuille empirisch gevonden, dat het doorgestroomde volume evenredig is met het drukverval per c.M. en met de vierde macht van den straal.

Absolute meting. De viscositeit in absolute maat kan nu berekend worden met behulp van bovenstaande formule. De afmetingen van den viscosimeter moeten dan zeer nauwkeurig bekend zijn.

De uit de rechtafgesneden capillair tredende vloeistofstraal zet zich nog een eind in het reservoir voort, totdat hij tengevolge van wervelingen tenslotte ophoudt. Een correctieterm, die hiermede afdoende rekening houdt, is niet bekend. Bovendien is deze absolute methode vol verdere moeilijkheden.

Relatieve meting. De relatieve methode neemt de viscositeit van een ijkvloei­stof als eenheid aan. Wordt nu een andere vloeistof in denzelfden viscosimeter gemeten en volgt de strooming in beide gevallen streng de wet van Poiseuille, dan is

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \frac{s}{s_0}$$

De meest gebruikte viscosimeter is die van Ostwald.

Onderzoek van Grüneisen. Grüneisen¹⁾ heeft nu experimenteel nagegaan, in hoe verre de strooming van water in dit type van viscosimeter bij variatie van de afmetingen van de capillair aan de wet van Poiseuille voldoet. Vertraging van de gemiddelde stroomsnelheid treedt steeds op door het vormen van wervelingen aan de uiteinden van de capillair, ook al loopen alle stroomlijnen in de capillair evenwijdig.

Bij vergrooting van de gemiddelde stroomsnelheid dringen deze wervelende bewegingen steeds verder in de capillair, waardoor de afwijking van de wet van Poiseuille toeneemt.

Bij de relatieve methode heeft men het echter in de hand deze werveling zeer te verminderen, door de capillair geleidelijk te verwijden in de beide reservoirs.

Als resultaat van zijn onderzoek geeft Grüneisen een formule, waaruit men kan aflezen, hoe groot de gemiddelde stroomsnelheid mag zijn voor een gegeven vloeistof in een gegeven viscosimeter, zoodat de afwijking van de wet van Poiseuille slechts 0,1 % bedraagt.

Deze luidt:

$$\omega_{0,001} = 6,6 \cdot 10^{-6} \frac{(\eta)_t (s_w)_{10}}{d (\eta_w)_{10} (s)_t} \left(\frac{l}{d} - 4,5 \right)^{2,03}$$

waarin $\omega_{0,001}$ = gem. stroomsnelheid, waarbij de afwijking 0,1 % bedraagt

d = diameter van de capillair

l = lengte van de capillair

$(\eta)_t$ = absol. viscositeit van de vloeistof bij t° C.

$(s)_t$ = dichtheid van de vloeistof bij t° C.

$(\eta_w)_{10}$ = absolute viscositeit van water bij 10° C.

$(s_w)_{10}$ = dichtheid van water bij 10° C.

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

Met behulp van deze formule hebben Washburn en Williams¹⁾ een viscosimeter geconstrueerd, waarin de strooming van water bij 0°, 25° en 50° C. uitstekend de wet van Poiseuille bleek te volgen.

Washburn en Williams, Merton²⁾ en Applebey³⁾ komen dan ook tot de conclusie, dat relatieve viscositeitsmetingen veel nauwkeuriger kunnen worden uitgevoerd dan absolute.

Uitsluiting
van een
systematische
fout.

De voornaamste metingen in dit onderzoek zijn bij 50° C. verricht. Wil men theoretische formules aan het experiment toetsen, dan is een eerste vereischte, dat de gebruikte viscosimeters zelf geen systematische fout vertoonen. Gebruikt men water als ijkvloeistof, dan moet de gemiddelde stroomsnelheid ω kleiner zijn dan $\omega_{0.001}$.

Substiteert men in de wet van Poiseuille, $v = \omega \pi r^2 t$, dan vindt men:

$$\omega = \frac{h g s r^2}{8 l \eta}$$

Voor de absolute viscositeit van water wordt in dit proefschrift steeds gebruik gemaakt van de cijfers van Hosking⁴⁾:

$$\eta_{10^\circ} = 0,013105$$

$$\eta_{35^\circ} = 0,00724$$

$$\eta_{40^\circ} = 0,00657$$

$$\eta_{45^\circ} = 0,00600$$

$$\eta_{50^\circ} = 0,005500$$

Door een capillair, waarvan de afmetingen zijn $l = 18$ c.M. en $d = 2r = 0,045$ c.M., stroomt water van 50° C. onder eigen hydrostatischen druk ($h = l$) met een gem. snelheid:

1) Washburn en Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 739 (1913).

2) Merton, Journ. Chem. Soc. 97, 2457 (1910).

3) Applebey, Journ. Chem. Soc. 103, 2167 (1913).

4) Hosking, Phil. Mag. [6], 18, 260 (1909). Washburn en Williams, loc. cit., hebben met een zeer nauwkeurigen viscosimeter de relatieve viscositeit van water bij 0°, 25° en 50° C. bepaald. Door omrekening van het in de literatuur voorhanden materiaal vonden zij, dat de absolute viscositeitscijfers van Hosking het beste met hun metingen overeenstemden.

$$\omega = \frac{981 \cdot 0,9881 \cdot 0,0225 \cdot 0,0255}{8 \cdot 0,00550} = 11,15 \text{ cM.}$$

Evenzoo vindt men voor $\omega_{0,001}$

$$\omega_{0,001} = 6,6 \cdot 10^{-6} \frac{0,00550 \cdot 0,9997}{0,045 \cdot 0,01311 \cdot 0,9881} \left(\frac{18}{0,045} - 4,5 \right)^{2,08} \\ = 15,71 \text{ cM.}$$

De doorstromingsnelheid is dus kleiner dan die snelheid, waarbij een fout van 0,1 % optreedt. Om echter een systematische fout zeker te vermijden werd het onderste reservoir hoger aangebracht, zoodat de gemiddelde hydrostatische druk 11 cM. en ω dus $\frac{11}{18} \times 11,15 = 6,81$ cM. wordt. Dit type van viscosimeter is in figuur 2, A, afgebeeld. (Zie blz. 13)

De gebruikte capillairen hadden een diameter van 0,042—0,044 c.M., gemeten met een oculair-micrometer, welke geijkt was met behulp van een object-micrometer van Zeiss.

Opstelling. Gewoonlijk wordt de viscosimeter van Ostwald zóó opgesteld, dat één been verticaal komt te staan. Dit is voor een goed reproduceerbare opstelling ongunstig.

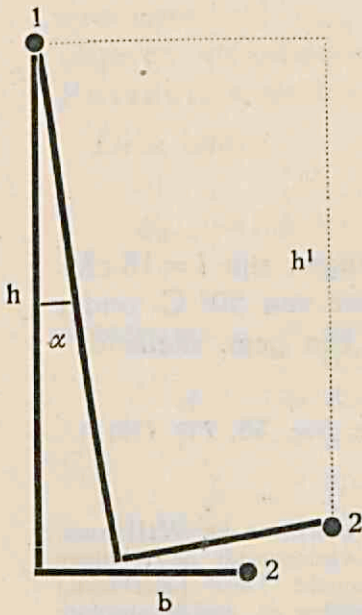


FIG. 1.

Zijn 1 en 2 de middens van den gemiddelden meniscusstand in de beide reservoirs, dan is h de hydrostatische druk (zie fig. 1).

Ligt het punt 2 op een horizontalen afstand b van het verticaal geplaatste been en wordt dit laatste in één vlak over een hoek α foutief opgesteld, dan wordt de hydrostatische druk nu h^1 .

De relatieve fout bedraagt dan:

$$\frac{h - h^1}{h} = (1 - \cos \alpha) + \frac{b}{h} \sin \alpha.$$

Deze uitdrukking wordt een minimum als $b = 0$ is, de tweede term vervalt dan. Dit is met een viscosimeter van

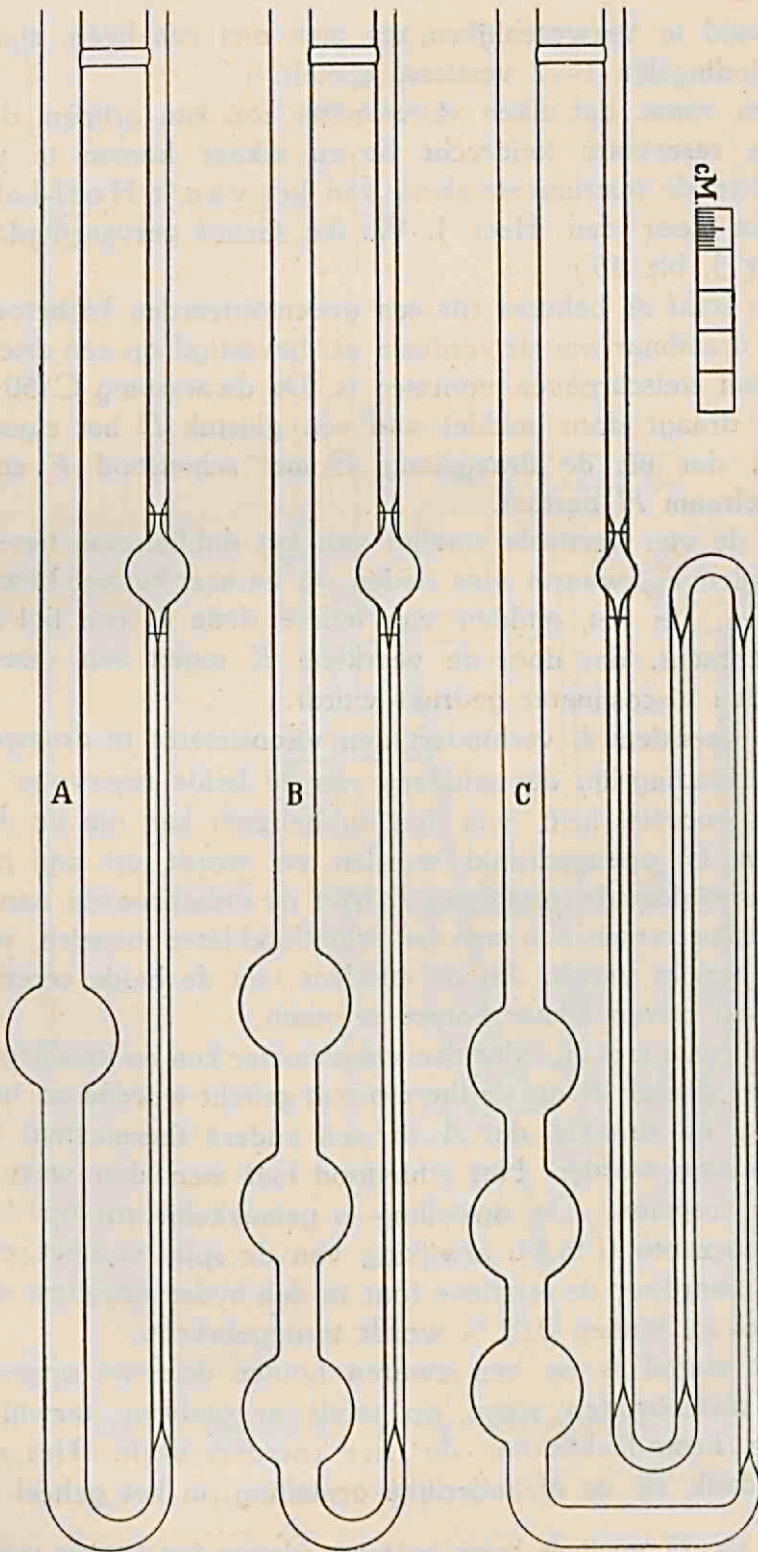


FIG. 2. Viscosimeters.

(diameter van de capillairen 0,042—0,044 c.M.)

Ostwald te verwezenlijken, als men niet een béén, maar de verbindingslijn 1—2 verticaal opstelt. ¹⁾)

Een raam, dat elken viscosimeter zóó kan grijpen, dat de beide reservoirs loodrecht boven elkaar komen te staan, werd in de instrumentmakerij van het van 't Hoff-Laboratorium door den Heer J. W. de Groot vervaardigd. (Zie figuur 3, blz. 15.)

De staaf *A* behoort tot een gedemonteerden kathetometer en is, draaibaar om de verticale as, bevestigd op een driehoet, die van stelschroeven voorzien is. De dwarsstang *C* (50 c.M. lang) draagt door middel van een glijstuk *D* het eigenlijke raam, dat uit de draagstang *E* met schietlood *F* en het dubbelraam *H* bestaat.

In de vier verticale staafjes van het dubbelraam bevinden zich gleuven, waarin vier sleden op en neer kunnen bewogen worden. In het midden van iedere slede is een hol busje aangebracht, dat door de veerklem *K* tegen een reservoir van den viscosimeter gedrukt wordt.

De veerklem *L* verhindert den viscosimeter te draaien om de verbindingslijn der middens van de beide reservoirs.

De voorste helft van het dubbelraam kan om de draaipunten *G* opengedraaid worden en wordt op zijn plaats gehouden door de spiraalveer *J*. Met de stelschroeven aan den kathetometervoet kan men het schietlood laten inspelen, waardoor bereikt wordt, dat de middens van de beide reservoirs verticaal boven elkaar komen te staan.

Het raam met ingeklemden viscosimeter kan na losschroeven van het glijstuk *B* uit de thermostaat gelicht worden en, indien noodig, na draaiing om *A* in een andere thermostaat weer neergelaten worden. Het schietlood laat men dan weer opnieuw inspelen. De opstelling is gemakkelijk tot op $\frac{1}{2}^{\circ}$ te reproduceeren (1 m.M. afwijking van de spits van het schietlood) waardoor de relatieve fout in den hydrostatischen druk, $(1 - \cos \alpha)$, binnen 0,01 % wordt teruggebracht.

Het statief is op een zwaren houten driehoet opgesteld. Vier thermostaten staan op tafels er omheen, terwijl een groote heete-luchtmotor de vier roerders drijft. Het raam trilt, dank zij de afzonderlijke opstelling, in het geheel niet.

¹⁾ Op blz. 23 wordt de boven besproken relatieve fout bij deze twee opstellingswijzen met elkaar vergeleken.

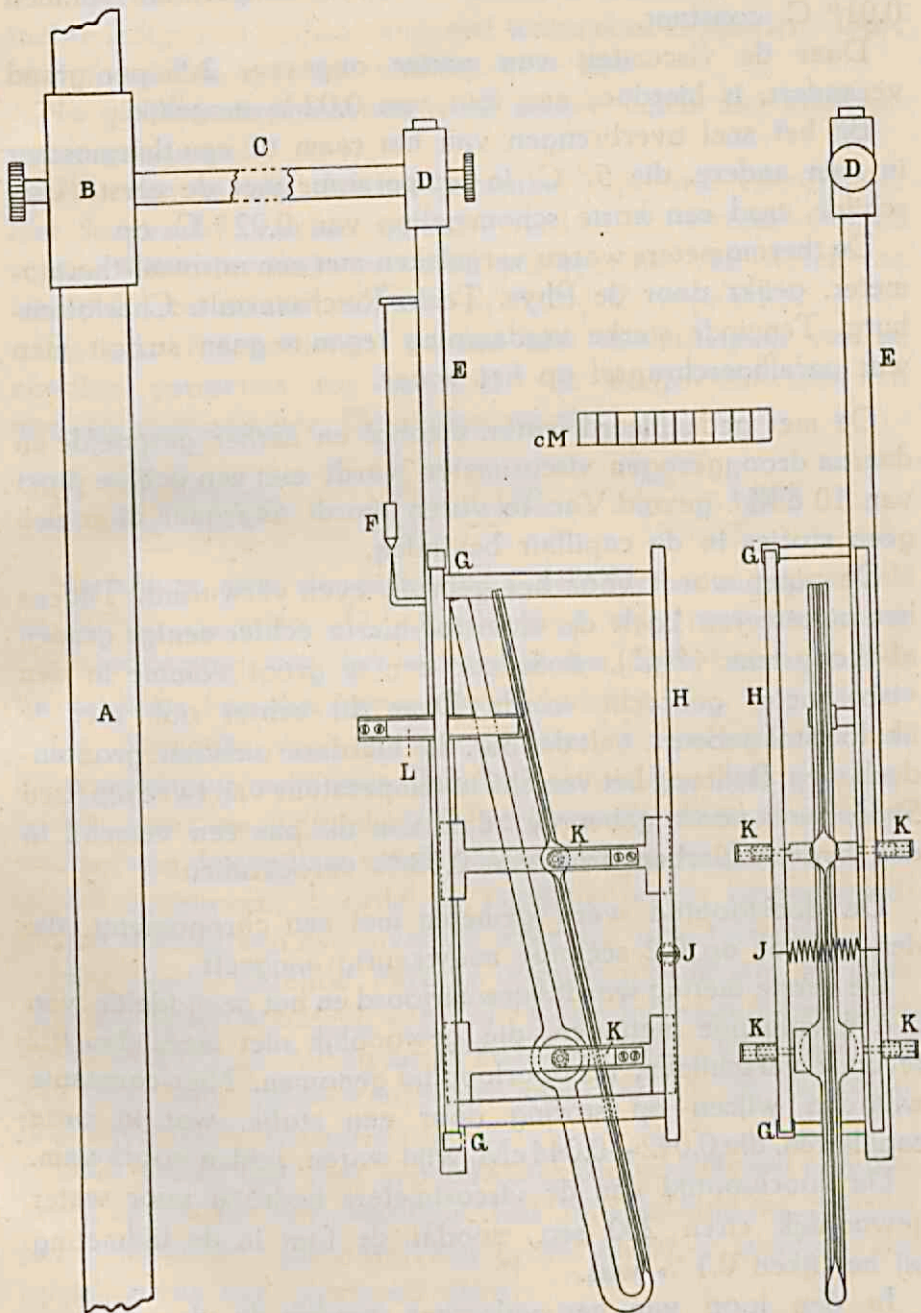


FIG. 3. Opstelling van den viscosimeter.

Temperatuur. Groote xyloregulatoren houden de temperatuur binnen $0,01^{\circ}$ C. constant.

Daar de viscositeit van water ongeveer 2% per graad verandert, is hierdoor een fout van 0,02% mogelijk.

Bij het snel overbrengen van het raam uit een thermostaat in een andere, die 5° C. in temperatuur met de eerste verschilde, trad een korte schommeling van $0,02^{\circ}$ C. op.

De thermometers waren vergeleken met een normaal-thermometer, geijkt door de Phys. Tech. Reichsanstalt, Charlottenburg. Teneinde sterke verdamping tegen te gaan strooit men wat paraffineschrapsel op het water.

Vulling. De met gedistilleerd water, alcohol en aether gespoelde en daarna drooggezogen viscosimeter wordt met een geijkte pipet van 10 c.M³. gevuld. Van te voren wordt nagegaan of er zich geen stofjes in de capillair bevinden.

De pipet wordt vóór het gebruik even verwarmd. Tijdens het pipetteeren koelt de vloeistof hierin echter eenige graden af (hoogstens 4° C.), waardoor een te groot volume in den viscosimeter gebracht wordt. Daar dit echter ook met de ijkvloeistof gebeurt, valt de fout, die hierdoor ontstaat, grootendeels weg. Bedroeg het verschil in temperatuur van twee pipetten 5° C., wat nooit gebeurde, dan zou dit pas een verschil in den hydrostatischen druk van 0,03% veroorzaken.

Tijdmeting. De doorlooptijd werd gemeten met een chronometer, die den tijd tot op 0,2 secunde nauwkeurig aangeeft.

De eerste meting wordt verwaarloosd en het gemiddelde van 3 à 4 volgende metingen, die gewoonlijk niet meer dan 0,2 secunde verschilden, als doorlooptijd genomen. Niet-constante waarden wijzen op storing door een stofje, wat in onze capillairen, die 0,042—0,044 cM. wijd waren, zelden voorkwam.

De doorlooptijd van de viscosimeters bedroeg voor water gewoonlijk circa 200 sec., zoodat de fout in de tijdmeting bij het ijken 0,1% was.

In den loop van het onderzoek werden de viscosimeters herhaaldelijk opnieuw geijkt. De waarde voor water veranderde weinig. De chronometer werd, indien niet gebruikt, niet met gespannen veer weggelegd.

Reiniging. De viscosimeters werden met chroomzuur schoongemaakt. Daar agar niet aan den glaswand hecht, kan men tijdens een

serie proeven na elke meting volstaan met den viscosimeter snel te ledigen en herhaaldelijk met water door te spoelen. Deze reiniging bleek absoluut voldoende te zijn.

Na gelatineeringsproeven werd echter steeds met koningswater gereinigd.

nderzoek
de syste-
che fout. Om zeker te zijn, dat het gebruikte type van viscosimeter aan de gestelde eischen voldoet, werd in één viscosimeter de relatieve doorlooptijd van water, ten opzichte van water van 50,00° C., bij 45,00°, 40,00° en 35,00° C. bepaald.

De vier thermometers werden met inachtneming van de noodige correcties tot op 0,01° C. vergeleken met een normaal-thermometer. Gevonden werd:

$$\frac{t_{45}}{t_{50}} = 1,086 \quad \frac{t_{40}}{t_{50}} = 1,189 \quad \frac{t_{35}}{t_{50}} = 1,308$$

Na afloop van de proef werd dezelfde vulling nogmaals bij 50° C. gemeten. De doorlooptijd was niet veranderd. De verdamping van het water uit het open been van den viscosimeter kan dus verwaarloosd worden.

De constante van een viscosimeter is onafhankelijk van de temperatuur, mits men den hydrostatischen druk constant houdt, want de verandering, veroorzaakt door een wijder worden van de capillair, wordt volgens de wet van Poiseuille geheel opgeheven, doordat de capillair tevens langer wordt en het volume van het bovenste reservoir ook toeneemt.

Had water dezelfde kubieke uitzettingscoëfficiënt als glas, dan zou bij een afkoeling van ΔT ° C. de hydrostatischen druk afnemen met $\lambda_{\text{glas}} \cdot \Delta T$ en neemt men voor $\lambda_{\text{glas}} = 0,000009$, dan zou over een temperatuurgebied van 100° C. de constante nog geen 0,1 % veranderen.

Daar water een veel grootere uitzettingscoëfficiënt dan glas heeft, neemt de hydrostatische druk bij afkoeling toe, doordat het gemiddelde vloeistofniveau in het onderste reservoir ten opzichte van den glaswand daalt.

Berekening leert, dat hierdoor voor onzen viscosimeter (vulling 10 c.M.³, niveauoppervlak 5 c.M.².) bij 45°, 40° en 35° C. de doorlooptijd 0,03 %, 0,07 % en 0,10 % te kort wordt gevonden, als bij die temperaturen achtereenvolgens met ééne vulling de doorlooptijd bij 50°, 45°, 40° en 35° C. gemeten wordt.

Na het aanbrengen van deze correctie worden de relatieve doorlooptijden ten opzichte van water van 50° C.:

$$\frac{t_{45}}{t_{50}} = 1,086 \quad \frac{t_{40}}{t_{50}} = 1,190 \quad \frac{t_{35}}{t_{50}} = 1,309$$

terwijl men uit de cijfers van Hosking¹⁾ berekent:

$$\frac{t_{45}}{t_{50}} = \frac{0,00600}{0,00550} \cdot \frac{0,9881}{0,9904} = 1,088$$

$$\frac{t_{40}}{t_{50}} = \frac{0,00657}{0,00550} \cdot \frac{0,9881}{0,9923} = 1,189$$

$$\frac{t_{35}}{t_{50}} = \frac{0,00724}{0,00550} \cdot \frac{0,9881}{0,9941} = 1,308$$

De overeenstemming met de cijfers van Hosking is zeer bevredigend, aangezien de fout in de tijdmeting bij elke bepaling 0,1 % kan bedragen.

Nauwkeurig-
heid. Let men nu op alle foutenbronnen: systematische fout, opstelling, temperatuur, vulling en tijdmeting, dan is de fout in de laatste groot ten opzichte van de anderen.

Daar echter agar-oplossingen met den tijd veranderen en men dus op één dag een vergelijkende serie moet meten, kan men deze fout practisch niet kleiner maken.

De fout in den doorlooptijd van water blijft dus 0,1 %; de overeenkomstige fout voor agar-oplossingen met een relatieven doorlooptijd 1,7 bedraagt dan circa 0,05 %. De berekende relatieve doorlooptijd kan dus circa 0,15 % fout zijn. De cijfers zijn dus gemiddeld nauwkeurig tot op 2 eenheden van de 3^e decimaal.

1) Hosking, Phil. Mag. [6], 18, 260 (1909).

ALGEMEENE KRITIEK OP VISCOSITEITSMETINGEN IN DE
KOLLOIDCHEMISCHE LITERATUUR.

Hoewel bij de studie der emulsoiden de viscosimeter van Ostwald een van de meest gebruikte instrumenten is, schijnt de kritiek van Grüneisen op de methodiek onder kolloidchemici weinig bekend te zijn.¹⁾

Toetsing van theoretische betrekkingen heeft alleen dan waarde, indien de gebruikte viscosimeters vrij van systematische fouten zijn. Dit is nu gewoonlijk niet het geval. Zoo zijn de viscosimeters van Schidrowitz²⁾, Fol³⁾ en Kirchhof⁴⁾ meerdere procenten foutief, hoewel Hatschek⁵⁾ en Arrhenius⁶⁾ nog in ernst hun theoretische formules aan het cijfermateriaal, met die instrumenten bepaald, willen toetsen. De meeste onderzoekers geven ons onvoldoende inlichtingen om de betrouwbaarheid van de gebruikte viscosimeters te beoordeelen. Daartoe moet men kennen lengte en diameter van de capillair en den hydrostatischen druk, want deze grootheden bepalen de gemiddelde stroomsnelheid.

Dikwijls wordt de nadruk gelegd op geheel onbelangrijke deelen, zooals bijv. den inhoud van het bovenste reservoir.

Velen [o.a. von Schroeder⁷⁾, Levites⁸⁾, Sven Oden⁹⁾] verwijzen naar de „Physiko-Chemische Messungen” van Ostwald-Luther¹⁰⁾, waar men nu juist geen duidelijke omschrijving van de vereischte afmetingen vindt. Evenmin wordt daar de nauwkeurigheid besproken.

von Schroeder¹¹⁾ gebruikt viscosimeters met wijde capillairen. De doorlooptijd voor water bedraagt 40—50 seconden en hij rondt daarom zijn cijfers af tot op twee decimalen.

1) Alleen Kurzmann Koll. Chem. Beih. 5, 427 (1914) houdt bij de keuze van zijn viscosimeters hiermede rekening.

2) Schidrowitz en Goldsbrough Koll. Zeitschr. 4, 226 (1909).

3) Fol, Koll. Zeitschr. 12, 131 (1913).

4) Kirchhof, Koll. Zeitschr. 15, 30 (1914).

5) Hatschek, Bioch. Journ. 10, 324 (1916).

6) Arrhenius, Bioch. Journ. 11, 112 (1916).

7) von Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 75 (1903).

8) Levites, Koll. Zeitschr. 2, 161, 208, 237 (1907—1908).

9) Sven Oden, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 709 (1912).

10) Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, Leipzig (1902).

11) loc. cit.

Sven Oden¹⁾ verwijst ook naar Ostwald-Luther, maar merkt daarbij op, dat de constante van zijn viscosimeter bij verschillende temperaturen iets verandert en schat daarom zijn metingen maar tot op 2% nauwkeurig.

In de kolloïdchemische literatuur geeft men zich verder geen rekenschap van de nauwkeurigheid der metingen.

Wij willen nu de methodiek bespreken, die men in Ostwald-Luther-Drucker: „Physiko-Chemische Messungen”²⁾ beschreven vindt.

Eerst wordt de absolute meting behandeld en daarbij de formule van Poiseuille en de correctieterm van Wilberforce voor de kinetische energie gegeven.

Deze correctie bedraagt voor water, dat bij een niveauverschil van 10 c.M. door een 10 c.M. lange capillair van 0,5 m.M. diameter stroomt, ongeveer 0,6%.

In de volgende paragraaf wordt de relatieve meting besproken en daarbij niets meer gezegd over de correctieterm van Wilberforce. De schrijvers laten ons dus in onzekerheid of deze correctie hier nog aangebracht moet worden. Grüneisen³⁾ heeft aangetoond, dat deze correctie in geen geval mag aangebracht worden, wanneer de capillair in een vloeistofreservoir uitmondt.

Systematische
fout.

Een tweede onzekerheid ontmoeten wij bij de keuze van een capillair. Wel wordt opgegeven, dat deze laatste 10—12 c.M. lang moet zijn, maar een geschikten diameter zoekt men in de beschrijving te vergeefs. von Schroeder⁴⁾, die zijn onderzoek in het laboratorium van Wi. Ostwald uitvoerde, zag er geen bezwaar in wijde capillairen te gebruiken, teneinde viscosimeters met korten doorlooptijd te krijgen. Dit blijkt uit het volgende citaat: „Bei den Reibungsröhren wählt Ostwald Kapillaren, durch die das vorgeschriebene Volumen Wasser in ca. 100 Sekunden abläuft. Ich musste Kapillaren von bedeutend grösserm Durchmesser wählen, da sonst die Ablaufzeit der

¹⁾ Sven Oden, Zeitschr. f. Physik. Chemie 80, 709 (1912).

²⁾ Ostwald-Luther-Drucker, Physiko-Chem. Messungen, Leipzig (1910).

³⁾ Grüneisen, Wissensch. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905).

⁴⁾ von Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 75 (1903).

Gelatinelösung erheblich verzögert wurde durch die fortschreitende Erstarrung derselben. Nach mehreren Versuchen nahm ich die Kapillaren derart, dass die Ablaufzeit für Wasser ca. 40—50 Sekunden betrug."

von Schroeder varieert dus den diameter van de capillair, wat juist ongunstig zou zijn, indien de correctieterm van Wilberforce ook hier nog gold, hetgeen in 1903 nog niet weergelegd was. Met behoud van de oorspronkelijke capillair, had hij een korteren doorlooptijd reeds kunnen bereiken door het bovenste reservoir kleiner te nemen.

Na het onderzoek van Grüneisen blijkt zelfs de door von Schroeder gevolgde weg principieel foutief te zijn, omdat hierdoor een onnoodig groote systematische fout wordt ingevoerd.

Voor de beoordeeling van de systematische fout bij den viscosimeter van Ostwald mist men hier, zoowel als elders, een van de voornaamste gegevens, n.l. den diameter van de capillair.

Men mag aannemen, dat deze, vooral bij metingen aan emulsoiden, dikwijls 0,5 m.M. zal bedragen hebben. Wij zullen nu de systematische fout berekenen¹⁾ voor een capillair van 10 c.M. lang, 0,5 m.M. diam. en voor een hydrostatischen druk van 13 c.M. (opgemeten uit Ostwald-Luther-Drucker, fig. 152, blz. 232).

$$\omega = \frac{13 \cdot 981 \cdot 0,025 \cdot 0,025}{8 \cdot 10} \cdot \frac{(s)_t}{(\eta)_t} = 0,09963 \frac{(s)_t}{(\eta)_t}$$

$$\omega_{0,001} = 6,6 \cdot 10^{-6} \frac{(\eta)_t \cdot 0,9997}{0,050 \cdot 0,01311 \cdot (s)_t} \left(\frac{10}{0,050} - 4,5 \right)^{2,08} = 586,7 \frac{(\eta)_t}{(s)_t}$$

Stelt men nu $\omega = \omega_{0,001}$, dan vindt men $\frac{(\eta)_t}{(s)_t} = 0,01303$.

Stroomt water van 10° C. door dezen viscosimeter, dan is dus reeds een systematische fout van 0.1 % aanwezig, want

$$\frac{(\eta_w)_{10}}{(s_w)_{10}} = \frac{0,01311}{0,9997} = 0,01311$$

¹⁾ Zie blz. 10, 11 en 12.

Grüneisen heeft ook een grafische voorstelling gegeven waarmede men $\omega_{0,01}$ en $\omega_{0,05}$ kan berekenen.

Voert men nu de berekening uit voor den boven aangegeven viscosimeter, dan blijkt reeds bij 45° C. een systematische fout van 1 % voor de strooming van water aanwezig te zijn.

Deze berekeningen gelden alleen, indien de capillair aan beide einden zich langzaam in de reservoirs verwijdt (zie fig. 2, blz. 13). Bij den oorspronkelijken viscosimeter van Ostwald (zie Physiko-Chemische Messungen, 1910, blz. 232, fig. 152) eindigt de capillair vrij abrupt en daardoor treden aan de uiteinden groote wervelingen op, waardoor de systematische fout veel grooter wordt, dan de bovenstaande berekening aangeeft.

Tijdmeting. Ostwald-Luther-Drucker achten een doorlooptijd van 100 seconden voldoende. De fout in de tijdmeting kan daarvoor 0,2 % bedragen. Wordt nu een vloeistof gemeten met een tweemaal zoo langen doorlooptijd, dan wordt in dezen laatsten een fout van 0,1 % gemaakt en de relatieve doorlooptijd kan dus 0,3 % fout zijn. (Wij hebben het onderste streepje halverwege de verwijding aangebracht en niet, zooals Ostwald, op de capillair zelf. De meniscus schiet plotseling met groote snelheid de capillair in en de waarde van het streepje daar is dus voor de tijdmeting illusoir.)

Opstelling. Over de opstelling wordt gezegd: „Der Apparat wird durch Parallelstellen zu einem Lot in zwei Sehrichtungen vertikal gestellt. In den meisten Fällen genügt diese grobe Justierung vollkommen. Eine kleine Neigung schadet nicht, wenn sie für alle Versuche konstant ist”.

Wij hebben vroeger (zie blz. 12) besproken, dat de relatieve fout in den hydrostatischen druk bij een foutieve opstelling over een hoek α , bedraagt:

$$(1 - \cos \alpha) + \frac{b}{h} \sin \alpha.$$

Uit de afbeelding van den viscosimeter in Ostwald-Luther-Drucker kan men opmeten, dat $\frac{b}{h} = \frac{1}{5}$ is.

Bij een opstellingsfout van 1, 2, 3, 4 graden bedraagt de

relatieve fout in den hydrostatischen druk, dus ook in de meting van den doorlooptijd 0,37 %, 0,76 %, 1,19 %, 1,64 %, terwijl met onze opstelling die fouten ($= 1 - \cos \alpha$) slechts resp. 0,02 %, 0,06 %, 0,14 % en 0,24 % bedragen.

Neemt men al deze foutenbronnen bij elkaar, dan kan men zeker zeggen, dat de meeste metingen, waarbij naar Ostwald-Luther verwezen wordt, slechts op eenige procenten nauwkeurig zijn.

Voor de kolloïdchemie heeft echter niet de relatieve viscositeit ten opzichte van het dispersiemiddel $= \frac{\eta_s}{\eta_0}$, maar juist de uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ theoretische beteekenis. Wordt bijv. een relatieve viscositeit 1,50 tot op 1 % nauwkeurig gemeten, dan is de uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ dus slechts tot op 3 % nauwkeurig bekend.

Een grootere nauwkeurigheid moet in viscositeitsmetingen dus zeker nagestreefd worden.

In de eerste plaats is het noodig, dat men algemeen viscosimeters gebruikt, die vrij van systematische fouten zijn, omdat anders de gevonden waarden van viscosimeter tot viscosimeter verschillen.

Ook al ontbreekt het theoretische inzicht, zoodat de metingen slechts kwalitatief geïnterpreteerd kunnen worden, dan blijft nóg deze eisch van kracht.

HOOFDSTUK III.

Vooronderzoek.

Bereiding van
een agarsol.

Agar lost, evenals gelatine, alleen in gezwollen toestand bij verhitting snel op in water. Voor de gezuiverde agar is 1 uur zwellen bij 50° C voldoende. Daarna kan men vrij boven een gascomfoor de Jena-kolf verhitten. Gevaar voor aanbranden bestaat voor de gezwollen agar niet meer, want bij 70° C. komen de met luchtbelllen beladen stukjes boven drijven.

Kookt het water, dan wordt de vlam lager gedraaid en nog 6 minuten verder doorgekookt. Na 3 minuten is de agar reeds geheel opgelost. Na afkoeling op 50° C wordt de kolf getarreerd, waarbij de vloeistof niet beneden 45° C mag afkoelen. Men heeft nu een troebele vloeistof, waarin vezels en gestremd eiwit drijven.

Filtreert men dadelijk na het oplossen, dan vormt zich in 10 uur toch weer een samenhangend vlokkig bezinksel, daarom wordt de kolf gedurende 10—12 uur in een thermostaat van 50° C gezet en pas hierna gefiltreerd.

Zeer geschikt is het filtreerpapier No. 520 A van Schleicher en Schüll. Het laat echter gemakkelijk vezels los en is niet aschvrij. Daarom wordt de glazen trechter met het ingevouwen filtreerpapier eenige keeren om de beurt met gedistilleerd water uitgewasschen en gedurende 5 minuten uitgestoomd. Daarna wordt de warme trechter in een wijderen stoftrechter gezet, door een laagje watten er van gescheiden. De agar-oplossing loopt helder door en het filter verstopt niet, indien men den trechter niet ineens volgt, maar langzamerhand hooger vult, zoodat de filtreersnelheid zooveel mogelijk constant blijft. De temperatuur van de agar-oplossing mag hierbij echter niet beneden 45° C. dalen.

In den loop van eenige dagen zet de heldere agar-oplossing dan nog slechts enkele samenhangende vlokjes af, die op den bodem zinken.

Gewoonlijk werd dadelijk na het filtreren een proefserie begonnen.

De gebruikte kolven waren steeds van Jena-glas en werden telkens opnieuw uitgestoomd.

Keuze van
agarconcentratie.

Vergeleken met gelatinesolen, hebben agarsolen van dezelfde concentratie een veel hogere viscositeit. Een maatstaf voor den innerlijken toestand is echter de relatieve viscositeitsverhooging $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ ¹⁾. Het komt er dus op aan deze groot-

heid met voldoende nauwkeurigheid te meten. Een hooge relatieve viscositeit zou daarvoor bevordelijk zijn. Aan den anderen kant is het aan te raden met zoo klein mogelijke agar-concentraties te werken, omdat men dan meer kans heeft eenvoudige betrekkingen te vinden.

Als eindconcentratie werd gewoonlijk $\frac{1}{7}$ % (betrokken op luchtdroge agar) gekozen, waarvan de relatieve viscositeit bij 50° circa 1.7 bedraagt.

Dichtheid.

Van een $\frac{2}{7}$ % agar-oplossing werd een aantal verdunningen gemaakt en bij 50° C. de relatieve dichtheid ten opzichte van water bepaald. De dichtheid mogen wij bij eerste benadering lineair afhankelijk van de concentratie stellen, aangezien wij voor een $\frac{2}{7}$ % oplossing 1,00103 en voor een $\frac{1}{7}$ % oplossing 1,00048 vonden.

Voor $\frac{1}{7}$ % agar-oplossing kan men deze kleine verhooging voor de berekening van de relatieve viscositeit verwaarlozen, zoodat deze laatste gelijk wordt aan den relatieven doorlooptijd ten opzichte van water:

$$\frac{\eta_s}{\eta_w} = \frac{t_s}{t_w}$$

Keuze van
temperatuur.

Meet men gedurende eenige uren nu en dan de viscositeit van een $\frac{1}{7}$ % agar-oplossing bij een temperatuur tusschen 42° en 50° C., dan vindt men steeds hetzelfde getal.

Bij 40° C. is een zeer geringe toeneming met den tijd waar te nemen, die grooter wordt naarmate men bij lagere temperaturen werkt. Beneden 40° C. treedt dus gelatineering op (zie hoofdstuk VII).

¹⁾ Dit wordt in het volgende hoofdstuk nader uiteengezet.

Bij temperaturen hooger dan 55° C. wordt de onomkeerbare vermindering van de viscositeit met den tijd, de zoogenaamde irreversibele reactie ¹⁾, reeds zoo groot, dat zij tijdens de meting storend werkt.

De meeste metingen werden bij 50° C. gedaan en ook bij die temperatuur de agar-oplossingen bewaard. De irreversibele reactie is gedurende één meting, die ongeveer 20 minuten duurt, niet waar te nemen en bedraagt gewoonlijk in 12 uren 6 eenheden van de 3^e decimaal. Elke serie metingen moet dus wel voor deze irreversibele reactie gecorrigeerd worden.

Irreversibele
reactie bij de
bereiding van
het sol.

De irreversibele reactie verloopt bij 100° C. zoo snel, dat agarsolen van dezelfde concentratie en op juist dezelfde wijze bereid geen reproduceerbare viscositeit ²⁾ vertoonen. Dit brengt dus met zich mede, dat alleen de metingen aan één sol verricht streng vergelijkbaar zijn.

Series aan verschillende solen verricht, dus met verschillende beginviscositeit, konden echter door omrekening met elkander vergeleken worden. (Zie blz. 37 en 59).

Hysteresis
ontbreekt.

Verdunt men een $\frac{2}{7}\%$ agar-oplossing bij 50° C. met een volume gedistilleerd water of met een oplossing van een neutraal zout, dan vindt men direct na menging dezelfde viscositeit als eenigen tijd later. Een eindwaarde wordt dus dadelijk bereikt.

Hetzelfde geldt voor wisseling van temperatuur. Nadat de viscosimeter op de nieuwe temperatuur gekomen is (± 3 min.) verandert de doorlooptijd niet meer.

Dit geldt echter alleen boven 40° C., want bij deze en lagere temperaturen begint de gelatineering en kan men daarna niet zonder meer van een sol spreken.

Agarsolen kenmerken zich dus door het geheel ontbreken

¹⁾ Deze vermindering van de viscositeit met den tijd moet aan hydrolyse worden toegeschreven, waardoor de kolloïde phase vernietigd wordt.

Zie Levites, Koll. Zeitsch. 2, 161, 208, 237 (1907—1908).

Een dergelijke irreversibele reactie vond von Schroeder, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 75 (1903) bij gelatineoplossingen; hij spreekt daar van een verzeepingsproces.

²⁾ In den loop van een jaar was er een duidelijke gang te bespeuren in de gemiddelde beginwaarden van het $\frac{1}{7}\%$ sol ($1.70 \rightarrow 1.63$). Het schijnt dus, dat ook in de luchtdroge agarstukjes bij kamertemperatuur een irreversibele reactie plaats grijpt.

van hysteresis-verschijnselen en zijn in dit opzicht dus heel wat eenvoudiger dan gelatinesolen. ¹⁾

Viscositeit
onafhankelijk
van mechan.
voorbehandeling.

Bij een aantal emulsoiden ²⁾ heeft men gevonden, dat de viscositeit afneemt, indien men het sol schudt en dat deze na eenigen tijd rustig staan weer toeneemt. Ook wordt dan de doorlooptijd kleiner, indien men achtereenvolgens een aantal metingen doet met één vulling.

Dit ontbreekt geheel bij het agarsol bij 50° C. Wel is de eerste doorlooptijd gewoonlijk 1 seconde te groot, maar dit heeft men ook, als men gedistilleerd water als vulling heeft en moet waarschijnlijk aan een nog niet volledige bevochtiging worden toegeschreven.

Men verkrijgt ook denzelfden doorlooptijd, als de onderdruk, waarmede het bovenste reservoir volgezogen wordt, varieert van 8—292 m.M. kwik.

Geldt de Wet
van Poiseuille?

Hatschek ³⁾ en Rothlin ⁴⁾ meenen aangetoond te hebben, dat bij sommige lyophile solen de viscositeit afhangt van de gemiddelde stroomsnelheid. De wet van Poiseuille zou dan niet meer gelden. Rothlin vond het verschijnsel o. a. voor een 0,2% agaroplossing bij 27° C.

De vraag dient dus beantwoord te worden: Geldt de wet van Poiseuille voor het $\frac{1}{7}$ % agarsol bij 50° C.?

Daartoe werden de viscosimeters B en C (fig. 2, blz. 13) geconstrueerd (diam. capillairen 0,043 c.M.), die ieder tot verschillende hoogten met een pipet van 10, 20 of 30 c.M. ³ konden gevuld worden. Viscosimeter B heeft drie capillairen, die door wijde gebogen glazen buizen verbonden zijn. ⁵⁾

Door deze viscosimeters tot verschillende hoogten te vullen, kan dus de gemiddelde stroomsnelheid gevarieerd worden.

Een maat hiervoor is $\frac{h}{l}$, waarin h = hydrostatische druk en

¹⁾ De hysteresis bij gelatinesolen is o.a. beschreven door von Schroeder, Zeitschr. für physik. Chemie 45, 75 (1903) en door L. Arisz, Diss. Utrecht, 1914; Kolloidchem. Beih. 7, 1 (1915).

²⁾ Gokun, Koll. Zeitschr. 3, 84 (1908); Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie 73, 500 (1910); L. Arisz, loc. cit.

³⁾ Hatschek, Koll. Zeitschr. 13, 88 (1913).

⁴⁾ Rothlin, Biochem. Zeitschr. 98, 34 (1919).

⁵⁾ Grüneisen, Wissensch. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905), heeft gevonden, dat gewonden capillairen zeer gemakkelijk tot systematische fouten aanleiding geven.

l = lengte van de capillair. Daar de doorlooptijd voor water te klein was, om met voldoende nauwkeurigheid te meten, werd als ijkvloeistof een glycerine-watermengsel gebruikt, waarvan de relatieve doorlooptijd ten opzichte van water 1,835 bedroeg. Hiermede werd de doorlooptijd voor water berekend.

Nu werd met deze viscosimeters een $1/7$ % agarsol gemeten, dat sinds de bereiding drie dagen bij 50° C. bewaard was.

Bij het einde van de proef werd de 1^e meting herhaald, om hieruit de irreversibele reactie tijdens de proef te leeren kennen. Deze bleek in dit geval bijzonder klein.

De volgende tabel geeft het resultaat weer.

TABEL I.

VULLING	$t_{\text{glyc.-water}}$	$t_{\text{water (ber.)}}$	t_{agarsol}	Rel. visc.	$\frac{h}{l}$ circa
B 10 cc.	186.0	101.4	171.3	1.689	1.08
20 cc.	241.6	131.7	222.6	1.690	0.83
30 cc.	342.0	186.4	315.3	1.692	0.59
C 10 cc.	187.2	102.0	172.5	1.691	0.35
20 cc.	226.9	123.7	208.8	1.688	0.30
30 cc.	282.0	153.7	259.6	1.689	0.23
B 10 cc.	186.0	101.4	171.2	1.688	1.08

De gemiddelde stroomsnelheid in de capillair is evenredig met $\frac{h}{l}$ en varieerde dus van 1 tot 4,5.

De viscositeit van een $1/7$ % agarsol bij 50° C. bleek onafhankelijk van de stroomsnelheid te zijn, d. w. z. de wet van Poiseuille geldt wél en viscositeitsmetingen hebben dus wel degelijk zin.

Ziet men het cijfermateriaal van Hatschek ¹⁾ door, dan krijgt men den indruk, dat zijn gelatine-oplossing reeds bezig is te gelatineeren.

Dit is zeker het geval met het door Rothlin ²⁾ bij 27° C. onderzochte 0,2 % agarsol. Uit eigen metingen is

¹⁾ Hatschek, Koll. Zeitschr. 13, 88 (1913).

²⁾ Rothlin, Biochem. Zeitschr. 98, 34 (1919).

namelijk gebleken, dat zelfs een $1/7$ % sol bij 35° C. reeds snel gelatineert (zie hoofdstuk VII). Voor een systeem vol gelatineerings-vlokken zal echter toch niemand willen verwachten, dat de wet van Poiseuille geldt.

Relatieve viscositeit en temperatuur. Waar in dit onderzoek van relatieve viscositeit sprake is, wordt steeds bedoeld: relatief ten opzichte van het dispersiemiddel van dezelfde temperatuur, waarbij de meting gedaan werd.

De relatieve viscositeit van een agarsol bij 50° , 45° en 40° C. wordt dus gevonden, als men den doorlooptijd deelt door dien van water bij 50° , 45° en 40° C.

De relatieve viscositeit van een agarsol neemt bij verlaging van temperatuur toe.

Eenige agarsolen (circa $2/7$, $1/7$, $1/14$ %) werden in één viscosimeter achtereenvolgens bij 50° , 45° , 40° , 45° en 50° C. gemeten. Binnen 10 sec. kan het raam uit een thermostaat gelicht en in een andere weer neergelaten worden. Met de stelschroeven aan den kathetometervoet laat men nu het schietlood weer inspelen en men kan dadelijk weer met de meting beginnen. Reeds drie minuten na het overbrengen in een volgende thermostaat krijgt men constante doorlooptijden. Bij 40° C. neemt de viscositeit van $1/7$ % agarsol in eenige uren met een paar eenheden van de 3e decimaal toe. In den korten tijd, waarin de meting geschiedt, is deze toeneming echter niet waar te nemen. De verdamping uit het open been van den viscosimeter is zoo gering, dat zij geen merkbaaren invloed uitoefende op een serie metingen, die ongeveer twee uur in beslag nam. Binnen de proeffouten werd bij elke temperatuur dezelfde waarde teruggevonden (zie tabel II).

TABEL II.

TEMP.	$\pm 2/7$ % sol	$\pm 1/7$ % sol	$\pm 1/14$ % sol
50°	2.364	1.652	1.322
45°	2.393	1.662	1.325
40°	2.419	1.674	1.330
45°	2.393	1.663	1.326
50°	2.362	1.652	1.321

Bij variatie van temperatuur ondergaat dus de uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ een reversibele verandering.

In het volgende hoofdstuk zullen wij bespreken, dat deze uitdrukking een maatstaf is voor den innerlijken toestand van het sol en samenhangt met de hydratatie.

In ons geval neemt $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ bij verlaging van temperatuur toe. Dit is echter niet bij alle lyophile kolloïden het geval.

Zoo kan men uit cijfermateriaal van Sven Oden ¹⁾ berekenen, dat deze uitdrukking voor zwavelsolen, in zooverre er geen coagulatie intreedt, bij verlaging van temperatuur, kleiner wordt, terwijl Fol ²⁾ voor rubber-oplossingen in benzol vond, dat de relatieve viscositeit, zelfs voor een 1% oplossing, in het temperatuurgebied van 20—75° C. vrijwel constant bleef.

Uit theoretisch oogpunt is het zeker gewenscht, dat dit laatste onderzoek overgedaan wordt met viscosimeters, die aan alle eischen van nauwkeurigheid voldoen. Immers hebben wij in benzolische rubber-oplossingen een ideaal geval van solvatatie, omdat benzol, in tegenstelling met water, tot de niet geassocieerde vloeistoffen behoort.

SAMENVATTING.

Een $\frac{1}{7}$ % agarsol volgt bij 50° C. de wet van Poiseuille. Viscositeitsmetingen hebben dus wel degelijk zin. In verschillende opzichten gedraagt een agarsol zich eenvoudiger dan andere emulsoiden: hysteresis-verschijnselen ontbreken geheel. Bij verdunning met water of met een electrolyt-oplossing wordt direct een eindwaarde bereikt. Hetzelfde gebeurt bij temperatuurwisseling (mits men boven temperaturen blijft, waarbij gelatineering optreedt).

De viscositeit ondergaat daarbij een reversibele verandering. Invloed van „thermische Vorgeschichte” is dus niet aanwezig.

De eenige verandering van de viscositeit met den tijd, die een agarsol vertoont, is de z.g. irreversible reactie, welke een langzame vernietiging van den soltoestand voorstelt.

¹⁾ Sven Oden, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 709 (1912).

²⁾ Fol, Koll. Zeitschr. 12, 131 (1913).

HOOFDSTUK IV.

Viscositeit als functie van de Agar-concentratie.

INLEIDING.

Theorie voor
Suspensoiden.

Einstein¹⁾ heeft theoretisch afgeleid, dat de viscositeit van een systeem, bestaande uit een vloeistof, waarin bolvormige onsamendrukbare deeltjes gedispergeerd zijn, voorgesteld wordt door de formule:

$$\eta_s = \eta_0 (1 + \frac{5}{2} \varphi)$$

waarin: η_s = viscositeit van het systeem

η_0 = viscositeit van de vloeistof

φ = volume van de deeltjes, als fractie van het totale volume.

De deeltjes moeten groot zijn ten opzichte van de vloeistof-moleculen en klein ten opzichte van den diameter van de capillair.

De viscositeit is dus onafhankelijk van den dispersiteitsgraad.

Men kan deze formule ook schrijven: $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \varphi$. De

uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ is dus evenredig aan het totale volume der deeltjes. Bancelin²⁾ heeft deze formule aan guttegommen mastix-suspensies getoetst. Hij kon de formule van Einstein in haar algemeen vorm bevestigen, maar vond als constante 2,9 in plaats van 2,5.

¹⁾ Einstein, Ann. d. Physik. 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).

²⁾ Bancelin, Koll. Zeitschr. 9, 154 (1911); C. R. 152, 1382 (1911).

Beoordeeling van den door hem gebruikten viscosimeter is uit de weinige gegevens niet mogelijk. De doorlooptijd voor water bedroeg bij 20° C. 8 minuten. Men mag wel vermoeden, dat de diameter van de capillair voldoende nauw was om een belangrijke systematische fout te vermijden. Daar echter de doorlooptijd van de suspensie slechts ongeveer 6 % hooger was dan die van water, zal de systematische fout, indien aanwezig, bij de berekening van den relatieven doorlooptijd bijna geheel wegvallen.

De hoogste gemeten relatieve viscositeit voor een suspensie van 2,11 volumeprocenten bedroeg $\frac{1074}{1016} = 1,057$. Deze waarde is waarschijnlijk tot op 0,1 % juist.

Overeenstemming tot op één eenheid van de derde decimaal beteekent echter evenredigheid van de uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ met φ tot op $\frac{1}{57} = 1,8$ %. Het is dus zeker gewenscht, dat de toetsing van de formule van Einstein met zeer verfijnde hulpmiddelen herhaald wordt.

von Smoluchowski¹⁾ heeft de formule van Einstein uitgebreid voor deeltjes van een willekeurige gedaante:

$$\eta_s = \eta_0 (1 + k \varphi)$$

waarin k een constante²⁾ is, die van den vorm der deeltjes afhangt en een minimum = 2,5 wordt voor den bolvorm.

Deze betrekking geldt alleen, indien de straal van de deeltjes klein is ten opzichte van hun onderlingen afstand, dus als φ slechts eenige volumeprocenten bedraagt. Bij grootere concentraties dient de reeksontwikkeling naar φ verder voortgezet te worden en von Smoluchowski acht het waarschijnlijk, dat de volgende term van de orde $\varphi^{5/3}$ is. De algemeene betrekking zal dus de gedaante krijgen:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = k \varphi + k_1 \varphi^{5/3} + \dots$$

Deze formule voorspelt dus, dat de curve, die grafisch de viscositeit als functie van de concentratie weergeeft, in het

¹⁾ von Smoluchowski, Koll. Zeitschr. 18, 190 (1916).

²⁾ In vloeistoffen met grooten weerstand is k ook nog afhankelijk van de lading der deeltjes. Zie het volgende hoofdstuk.

begin practisch lineair zal verlopen en verderop haar bolle zijde naar de concentratie-as zal keeren.

De kolloidchemie heeft betrekkelijk weinig nut gehad van deze theoretische beschouwingen, omdat bij suspensoiden φ doorgaans zoo klein is, dat de viscositeit niet merkbaar verschilt van die van het dispersiemiddel.

Theorie voor
Emulsoiden.

Een streng mathematische behandeling voor emulsoiden bestaat nog niet. Wel heeft Hatschek ¹⁾ een poging in die richting gedaan, maar von Smoluchowski heeft hierop kritiek uitgeoefend en ziet in de formule van Hatschek niets anders dan een interpolatieformule. von Smoluchowski acht ook een toepassing van de boven besproken formules op lyophile systemen problematisch. Dit is begrijpelijk, omdat men geen zeker uitgangspunt heeft, zoolang het wezen van den emulsoiden toestand nog niet is opgehelderd.

Metingen aan
Emulsoiden.

Terwijl het aantal metingen aan suspensoiden zeer beperkt is, heeft men zeer veel metingen aan emulsoiden uitgevoerd. Zij vertoonen reeds bij zeer kleine concentraties een veel hogere viscositeit dan die, welke men met behulp van de formule van Einstein berekent. Als algemeene regel heeft men verder gevonden, dat de viscositeit-concentratie-curve in het begin een rechte lijn is en verderop reeds snel haar bolle zijde naar de concentratie-as keert. De curve zou dus van denzelfden aard zijn als die, welke theoretisch voor suspensoiden moet gelden.

Eigen meting
aan het
Agarsol.

Wij hebben in het vorige hoofdstuk besproken, dat men aan viscositeits-metingen in de kolloidchemische literatuur niet te veel waarde mag hechten, omdat de gebruikte viscosimeters gewoonlijk een systematische fout hebben en bovendien de metingen zelf hoogstens tot op één procent nauwkeurig zijn. Voor theoretici is het dus zeker gewenscht, bij de opstelling van een formule een nauwkeuriger cijfermateriaal, gemeten aan een eenvoudig emulsoid, ter beschikking te hebben.

Uit het vorige hoofdstuk blijkt, dat agarsolen zich inderdaad eenvoudig gedragen en wij hebben aan een aantal verdunningen met onze nauwkeurige methodiek de viscositeit bepaald.

¹⁾ Hatschek, Koll. Zeitschr. 8, 34 (1911); 11, 284 (1912); 12, 238 (1913); zie ook de kritiek van van Rossem, Chem. Weekbl. 11, 579 (1914).

Gevonden werd, dat de viscositeit als functie van de concentratie grafisch voor te stellen is door een curve van den derden graad. De afwijking van het lineaire verloop, juist in het gebied, waar het buigpunt zich bevindt, bedraagt echter minder dan 1% van de relatieve viscositeit.

Het is dus niet onmogelijk, dat dezelfde gedaante ook bij andere emulsoiden zal te voorschijn komen, indien de metingen met de vereischte nauwkeurigheid worden verricht.

Na bespreking van onze metingen zal getracht worden een theoretische verklaring te geven van dit buigpunt in de viscositeit-concentratie-curve.

METINGEN.

Sol. Het onderzoek werd bij 50.00 C⁰ uitgevoerd. Een aantal verdunningen werden gemaakt van een agarsol, dat 1,14 gr. luchtdroge agar per 310 gr. sol bevatte. De concentratie van dit sol, omgerekend op watervrije agar, bedroeg $0,759 \times \frac{1,14}{310} = 0,279\%$.

We hebben bij de verdere berekening van de concentratie der verdunningen, de uitgangconcentratie als eenheid gekozen.

Pipet. Daar onze viscosimetrie een nauwkeurigheid van 0,1–0,2% bezit, moet het maken van deze verdunningen minstens even nauwkeurig geschieden. Daartoe gebruikten wij een pipet met een capillaire punt volgens Stas, omgeven door een glazen mantel, waardoor water uit een thermostaat van 50,3⁰ C. gepompt werd. De temperatuur van het mantelwater was constant 0,6⁰ C. lager dan die van de thermostaat.¹⁾ Aan het boven-einde van de pipet was een stukje gummislang bevestigd, dat door een klemkraan kon worden afgesloten. Een fijne instelling op den streep is dan mogelijk door het gesloten slangetje min of meer te buigen. Met een stukje filtreerpapier werd voorzichtig het overtollige water van de punt afgewischt. De pipet

¹⁾ Het bereiden der verdunningen geschiedde met behulp van een andere thermostaat, dan die, waarin de viscositeitsmetingen verricht werden.

Doordat het eenigzins afgekoelde mantelwater daarin weer terugvloeiende, daalde de temperatuur bij het begin van het doorpompen ook eenige tienden van een graad, maar bereikte weldra een stationairen toestand. In dezen stationairen toestand bedroeg de temp. van de thermostaat 50,3⁰ C. De verdunningen werden dus feitelijk bij 49,7⁰ C. bereid. Dit verschil van 0,3⁰ C. kan echter in het geheel geen invloed hebben op de berekende concentraties.

werd op vrijen uitloop geijkt met uitgekookt gedistilleerd water. Het uitgestroomde water woog gemiddeld 24,832 gr. (in de lucht, 20° C., 755 m.M. kwik). De reproduceerbaarheid bedroeg 0,02 %.

De pipet werd bovendien nog geijkt voor het agarsol zelf en voor de eerste verdunning. Het uitgestroomde volume bleek in het eerste geval gemiddeld 0,092 gr. en in het tweede geval 0,046 gr. minder te wegen dan dat van gedistilleerd water.

Het gewicht in grammen van het uitgestroomde volume agarsol kan men dus door de volgende lineaire betrekking weergeven:

$$(24,832 - 0,092 \cdot C)$$

wanneer wij de concentratie van het oorspronkelijke sol gelijk één stellen.

Eveneens hangt de relatieve dichtheid van het sol ten opzichte van water bij eerste benadering lineair af van de concentratie (zie blz. 25) en werd berekend met behulp van de formule:

$$d_s = d_w (1 + 0,00103 \cdot C)$$

Berekening
van de
concentratie.

De concentraties hebben wij berekend ten opzichte van de volume-eenheid sol.

Wordt a gram sol, van de concentratie C , verdund met b gram water, dan bedraagt de concentratie der verdunning:

$$C_1 = \frac{a}{a + b} \cdot \frac{d_1}{d} \cdot C$$

waarin d = dichtheid van het oorspronkelijke sol en d_1 = dichtheid van de verdunning. De concentratie van het oorspronkelijke sol stelden wij gelijk aan 1,0000.

Als voorbeeld geven wij de berekening van de eerste twee verdunningen van het agarsol, zooals die bij de eerste serie gemaakt werden.

$$C_1 = \frac{24,832 - 0,092}{24,832 + 24,832 - 0,092} \cdot \frac{1,00052}{1,00103} \cdot 1,0000 = 0,4988$$

$$C_2 = \frac{24,832 - 0,046}{24,832 + 24,832 - 0,046} \cdot \frac{1,00026}{1,00052} \cdot 0,4988 = 0,2491$$

Viscosimetrie. De relatieve doorlooptijd van elk mengsel werd met twee verschillende viscosimeters bepaald.

Bij de berekening van de relatieve viscositeit werd de relatieve dichtheid in rekening gebracht.

Het gemiddelde van de beide viscositeitscijfers mag men daardoor zeker wel binnen 0,1 % nauwkeurig achten.

Eerste serie. Bij de eerste proefserie mengden wij in een uitgestoomd droog Jenakolfje van 100 c.c. één pipet sol met één pipet uitgekookt gedistilleerd water. Van dit mengsel werd de viscositeit bepaald en voor de volgende verdunning één pipet van het resterende mengsel opnieuw verdund met één pipet gedistilleerd water. De overige verdunningen werden op de zelfde wijze telkens uit de voorgaande bereid.

Aan het einde van de eerste proefserie werd de viscositeit van het oorspronkelijke sol opnieuw bepaald. Deze bleek niet veranderd. De cijfers behoeften dus voor een irreversibele reactie niet gecorrigeerd te worden.

De volgende tabel geeft het resultaat van deze eerste serie metingen weer :

TABEL III.

CONC.	RELATIEVE VISCOSITEIT.	
1,0000	2,392	2,392
0,4988	1,653	1,655
0,2491	1,338	1,337
0,1245	1,180	1,179
0,06222	1,095	1,095
0,03111	1,049	1,047

Tweede serie. Een tweede serie metingen aan hetzelfde sol werd 71 uur na de eerste begonnen. De eerste verdunningen werden op een andere wijze gemaakt.

In twee Jenakolfjes van 100 c.c. werden afgewogen 7,880 resp. 25,194 gr. uitgekookt gedistilleerd water en na opwarmen tot 50° C. aan ieder kolfje een pipet agarsol toegevoegd. De overige verdunningen werden nu, uitgaande van het laatste mengsel, op de zelfde wijze als bij de eerste proefserie bereid.

Gedurende de 8 uur, dat de metingen duurden, bedroeg de irreversibele reactie van het oorspronkelijke sol 4 eenheden van de derde decimaal. Betreft men nu alle metingen op het tijdstip, dat de proef begon, dan bereiken de correcties, die men aan de viscositeitswaarden moet aanbrengen, voor geen van de verdunningen één eenheid van de derde decimaal.

Het resultaat van de tweede serie metingen vindt men in de volgende tabel:

TABEL IV.

CONC.	RELATIEVE VISCOSITEIT.	
1,0000	2,351	2,350
0,7582	1,982	1,985
0,4952	1,629	1,627
0,2473	1,324	1,324
0,1236	1,171	1,169
0,06177	1,090	1,092
0,03088	1,047	1,048

Omrekening
der 2^e serie ter
vergelijking
met de 1^e.

Zet men de resultaten van beide proefseries grafisch uit, dan hebben de curven dezelfde gedaante. Onderstelt men, dat de irreversibele vermindering van de viscositeit alleen toe te schrijven is aan hydrolyse, waardoor het totale volume der deeltjes vermindert, dan moet ook de tweede curve samenvallen met de eerste curve, wanneer dezelfde concentratie-eenheid voor beide series wordt gekozen.

Construeert men een kromme, waarvan de waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ van de eerste serie de ordinaten en de concentraties van diezelfde serie de abscissen zijn, dan valt daarbij het volgende op te merken.

Verbindt men het punt met de ordinaat 0,654 en de abscis 0,4988 met den oorsprong, dan blijkt deze lijn tusschen $C = 0,5$ en $C = 0,4$ practisch met de kromme samen te vallen. Op dit stuk van de kromme zijn dus de waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ evenredig met de concentraties. Door interpolatie vindt men, dat $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = 0,628$ behoort bij de concentratie 0,4790,

terwijl wij diezelfde waarde in de tweede serie metingen bij de concentratie 0,4952 aantreffen. De concentratie-eenheid bij de tweede serie metingen is dus $= \frac{4790}{4952} \times$ die van de eerste

serie. In tabel V, kolom 2, zijn de concentraties der tweede serie door deze omrekening uitgedrukt in de eenheid van concentratie der eerste serie metingen.

Daar wij bij onze omrekening van de concentratie, het tijdstip gekozen hebben, waarop de 3e meting geschiedde, moeten wij de omgerekende concentraties nog corrigeren.

De irreversibele reactie bedroeg tijdens de 2e serie 4 eenheden van de 3e decimaal in 8 uur¹⁾. Dit stelt dus een concentratie-vermindering tijdens de geheele proef voor van $\frac{4}{1351} = 0,3\%$. Kolom 3, tabel V, geeft aan welke correctie dus aangebracht moet worden in C, om deze waarden te herleiden op het tijdstip, dat iedere viscositeitsmeting werd uitgevoerd. In kolom 4, tabel V is deze correctie aangebracht.

TABEL V.

CONC.	CONC. (omger.)	CORR. in %.	CONC. (omger.) gecorr.
1,0000	0,9673	+ 0,10	0,9683
0,7582	0,7334	+ 0,05	0,7338
0,4952	0,4790	—	0,4790
0,2473	0,2392	— 0,05	0,2391
0,1236	0,1196	— 0,10	0,1195
0,06177	0,05975	— 0,15	0,05966
0,03088	0,02987	— 0,20	0,02981

Samenvatting. Een samenvatting van beide proefseries geeft tabel VI, kolom 1, 2 en 3. De concentraties van de tweede serie zijn dus hier op de boven aangegeven wijze omgerekend.

¹⁾ Dit cijfer is in bevredigende overeenstemming met een irreversibele vermindering van 41 eenheden van de 3e decimaal in 71 uur (den tijd, verstreken tusschen het einde van de eerste en het begin van de tweede serie).

TABEL VI.

CONCENTRATIE.		$\frac{\eta_s}{\eta_0}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} - C$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 \cdot C}$	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$ (ber.)
1 ^e serie.	2 ^e serie.				
1,0000		2,392	0,392	1,392 \pm 0,001	2,340
	0,9683	2,350 ₅	0,382	1,395 \pm 0,001	2,298
	0,7338	1,983 ₅	0,250	1,340 \pm 0,001	1,983 ₅
0,4988		1,654	0,155	1,311 \pm 0,002	1,669
	0,4790	1,628	0,149	1,311 \pm 0,002	1,642
0,2491		1,337	0,088	1,355 \pm 0,004	1,334
	0,2391	1,324	0,085	1,355 \pm 0,004	1,320
0,1245		1,179 ₅	0,055	1,442 \pm 0,008	1,169
	0,1195	1,170	0,051	1,423 \pm 0,008	1,160
0,06222		1,095	0,033	1,527 \pm 0,016	1,083
	0,05966	1,091	0,031	1,525 \pm 0,017	1,080
0,03111		1,048	0,017	1,543 \pm 0,032	1,042
	0,02981	1,047 ₅	0,018	1,593 \pm 0,034	1,040

Gedaante van de viscositeit-concentratie-curve. Teneinde het verloop van de viscositeit-concentratie-curve met behoud van de details op kleineren maatstaf te overzien, hebben wij in fig. 4 (blz. 40) de waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} - C$ (kolom 4, tabel VI) als ordinaten tegen de concentraties als abscissen uitgezet.

De punten van beide series vallen nu inderdaad zeer fraai op éézelfde kromme. Wij worden hierdoor gesterkt in ons vermoeden, dat de irreversibele reactie niets anders is dan een concentratie-vermindering van de disperse phase door hydrolyse. ¹⁾

In groote trekken vindt men overeenstemming met wat algemeen bij emulsoiden gevonden is: tot een vrij hooge relatieve viscositeit verloopt de curve (als men niet let op een afwijking van 1% van de relatieve viscositeit) lineair, terwijl belangrijke positieve afwijkingen van het lineaire

¹⁾ De viscositeitstoename door de hydrolyseproducten kan men verwaarloozen, wat hieruit blijkt, dat door volledige hydrolyse met zuren de viscositeit van een agarsol gelijk wordt aan die van water.

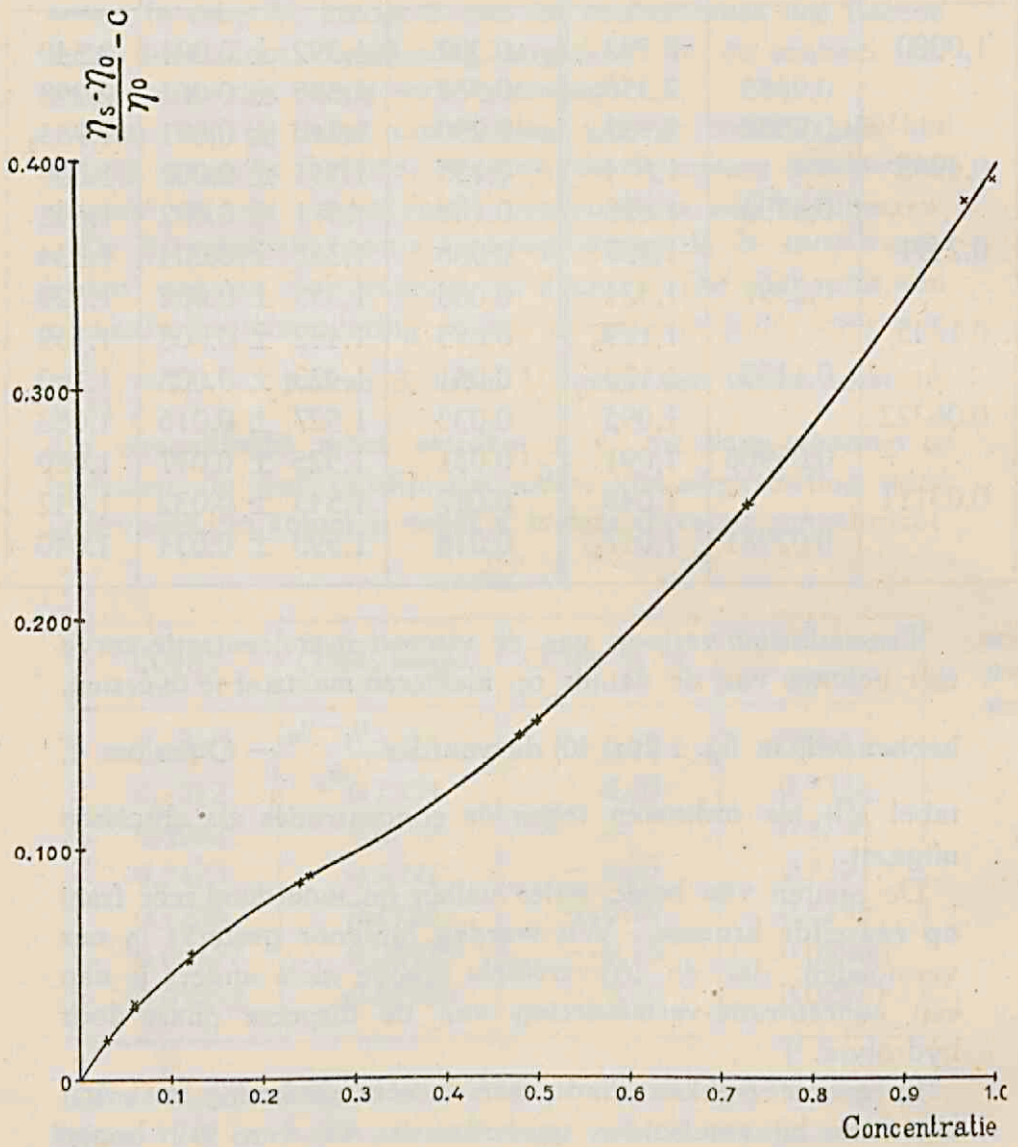


FIG. 4. Viscositeit en agar-concentratie.

Als ordinaten zijn uitgezet de waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} - C$.

verloop eerst verderop intreden. Onze proeffout is echter ± 10 maal kleiner, zoodat de gevonden afwijkingen van het lineaire verloop reëel zijn te achten.

In kolom 5, tabel VI, hebben wij de waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 \cdot C}$ berekend. De onzekerheid van deze waarden is samengesteld uit die in de concentraties en uit die in de waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$. De eerste kunnen wij schatten op hoogstens 0.1 % (in kolom 5, tabel VI niet medegerekend), de tweede echter neemt snel toe naarmate de relatieve viscositeit afneemt. In kolom 5, tabel VI, hebben wij de foutengrens opgegeven, die door een onzekerheid van 1 eenheid in de 3^e decimaal van de relatieve viscositeit ontstaat. Deze onzekerheid is zeker te ruim geschat. Niettemin blijkt het, dat de waarde $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0 \cdot C}$ als functie van de concentratie zonder eenigen twijfel door een minimum gaat, terwijl de negatieve afwijking van een streng lineair verloop bij de concentratie 0,4988 ongeveer $\frac{257}{1568} = 16\%$ bedraagt en dus vrij aanzienlijk is.

De viscositeit-concentratie-curve vertoont dus een *buigpunt* bij $C = \pm 0,4$.

In kolom 6, tabel VI, hebben wij, uitgaande van de concentratie 0,7338 met de daarbij behorende relatieve viscositeit 1,983₅, voor de overige concentraties de relatieve viscositeit berekend, in de onderstelling, dat deze streng lineair afhangt van de concentratie. Vergelijkt men de kolommen 3 en 6, dan blijkt, dat de gevonden afwijkingen niet meer dan 1 % van de relatieve viscositeit bedragen. Het buigpunt zou ons dus geheel ontsnapt zijn, als onze metingen tot op 1 % nauwkeurig waren, hetwelk gewoonlijk de nauwkeurigheid van viscositeitsmetingen bij emulsoiden was.

BESPREKING VAN DE RESULTATEN.

Voor wij de gedaante van de viscositeit-concentratiecurve nader willen bespreken, moeten wij ons eerst rekenschap geven, hoe de deeltjes bij lyophile kolloïden gebouwd zijn.

De oorspronkelijke opvatting, dat de disperse phase bij suspensoiden vast, bij emulsoiden vloeibaar zou zijn, is niet

meer vol te houden, aangezien S-solen¹⁾ uitgesproken lyophil zijn en Hg-solen²⁾ zich als suspensoiden gedragen.

Lyotropie der electrolyten. Electrolyten oefenen op tal van toestandsveranderingen der emulsoiden (uitzouten, gelatineering, zwelling e.a.) een zoogenaamden lyotropen invloed uit.

De lyotropie der electrolyten is samengesteld uit de lyotropie der ionen. Men onderscheidt een lyotrope kationen- en een lyotrope anionenreeks, wanneer men de ionen volgens hun lyotropie rangschikt.

Dezelfde reeksen ontmoet men behalve in de kolloidchemie ook bij tal van andere onderdeelen der physische chemie. Men is geneigd deze lyotropie der electrolyten toe te schrijven aan een toestandsverandering van het water ($2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{O}_2$, enz.), die door de verschillende hydratatie der ionen van de toegevoegde electrolyt veroorzaakt wordt.

Hydratatiemantel. De lyotrope invloed van electrolyten op emulsoiden wijst er dus op, dat de deeltjes in physischen zin in wisselwerking met het dispersiemiddel staan. Denkt men zich nu de deeltjes van een emulsoid omgeven door een adsorptiemantel, bestaande uit het dispersiemiddel, dan is in te zien, waarom bij tal van toestandsveranderingen een lyotrope invloed van electrolyten optreedt.

In het licht van deze theorie verleent de omhullende vloeistofmantel aan een deeltje pas zijn typisch emulsoide eigenschappen.

Hooge viscositeit. Een wezenlijk deel van de genoemde theorie is de onderstelling, dat het deeltje met zijn watermantel een nieuwe eenheid vormt en de gebonden vloeistof haar vrije bewegelijkheid dus inboet. Nu wordt begrijpelijk, waarom de viscositeit van een emulsoid veel hooger is dan men op grond van de formule van Einstein zou schatten.

Onze oorspronkelijke agar-oplossing had een concentratie van 0,279 %. Neemt men aan, dat de dichtheid van agar = 1 is, dan zou volgens de formule van Einstein de rela-

¹⁾ Sven Oden, Dissert. Upsala (1913); Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis [4] 3, No. 4 (1913).

²⁾ I. Nordlund, Dissert. Upsala (1918).

tieve viscositeit $1 + \frac{5}{2} \times 0,00279 = 1,007$ moeten bedragen terwijl wij experimenteel vonden 2,392 !

Wij kunnen door vergelijking van beide cijfers nog geen indruk krijgen van de hoeveelheid gebonden water, want de afleiding van de formule van Einstein veroorlooft niet een lineair verloop bij hooge relatieve viscositeitswaarden te verwachten. Zulks is wel het geval voor de relatieve viscositeit, die bij de grootste verdunning behoort, n.l. 1,048 bij de concentratie $0,03111 \times 0,279 = 0,00868$ ‰. Volgens de formule van Einstein zou de relatieve viscositeit bedragen $1 + \frac{5}{2} \times 0,0000868 = 1,000217$.

De uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$, die evenredig is met het volume van de deeltjes, wordt $\frac{4800}{217} = \pm 220$ maal te groot gevonden.

Wij hebben bij deze schatting stilzwijgend aangenomen, dat de deeltjes bolvormig zijn en dus de constante $\frac{5}{2}$ bedraagt. In het volgende hoofdstuk zullen we echter oorzaken leeren kennen, die de constante ongeveer 50% groter maken, onze schatting is dus ± 33 % te hoog, zoodat men dan komt tot een ± 150 maal te groote waarde van $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$. Uit het gedrag van de viscositeit kan men dus besluiten, dat een agaroplossing zich zóó gedraagt, alsof één gram agar beslag legt op de vrije bewegelijkheid van 150 gram water.

Verklaring
van het
buigpunt.

Bij een $\frac{1}{2}$ ‰ agar-oplossing zouden de hydratatiemantels elkaar reeds aan alle zijden raken (volume van een kogelstapel = ± 74 % van het beschikbare volume), terwijl bij een $\frac{2}{3}$ ‰ agar-oplossing al het aanwezige water zijn vrije bewegelijkheid zou ingeboet hebben. De ervaring leert echter, dat men nog gemakkelijk 4 ‰ agarsolen bereiden kan. Hieruit volgt, dat de hydratatie met stijgende concentratie moet afnemen. Verdunt men dus een sol, dan neemt wel is waar per volume-eenheid sol de hoeveelheid gebonden water af, maar de per gram agar gebonden hoeveelheid water tóe.

Waarschijnlijk is echter de watermantel niet homogeen en wordt de waterbinding naar buiten steeds lossen. Dit heeft

tot gevolg, dat de invloed van het deeltje op het omgevende water zich nog op groteren afstand doet gevoelen en bij concentratieverhooging onderlinge storing in den hydratatie-toestand reeds veel eerder optreedt.

De gedaante van de viscositeit-concentratiecurve kan men dan verklaren met behoud van de algemeene formule van Einstein-Smoluchowski:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = k \varphi + k_1 \varphi^{5/3} \dots \dots \dots (I)$$

wanneer men daarnaast in aanmerking neemt, dat $\frac{\varphi}{C} = f(C)$

en wel in dezen zin, dat $\frac{\varphi}{C}$ bij stijgende concentratie afneemt.

Was φ recht evenredig met C , dan voorspelt formule I reeds bij kleine waarden van φ , een steeds sterkere positieve afwijking van het lineaire verloop der η - C curve. Dit wordt nu echter tegengewerkt, doordat φ relatief met de concentratie afneemt. Beide oorzaken compenseeren elkaar in groote trekken tot een betrekkelijk hooge relatieve viscositeit (1,9), zoodat de afwijking van het lineaire verloop in dat gebied aan weerszijden slechts 1 % van de relatieve viscositeit bedraagt. In de kleine concentraties neemt blijkbaar $k \varphi$ relatief sterker af, dan de som der termen $k_1 \varphi^{5/3} + \dots$ bedraagt. Bij hogere concentraties winnen deze laatste termen het en voorbij de relatieve viscositeit 1,9 wordt de positieve afwijking van het lineaire verloop ten slotte pas aanzienlijk.

SAMENVATTING.

Van een agarsol werden een aantal verdunningen gemaakt, met een nauwkeurigheid van minstens 0,1 %. Hiervan werd de relatieve viscositeit bepaald tot op 0,1 % nauwkeurig. De viscositeit-concentratiecurve vertoont een buigpunt. De relatieve viscositeit wijkt overigens in het eerste gebied niet meer dan 1 % af van een lineair verloop, wat bij de vorige viscosimetrische onderzoeken ongeveer de proeffout is.

Aan hetzelfde agarsol, waarvan intusschen de relatieve viscositeit irreversibel gedaald was van 2,392 tot 2,351 werd een tweede serie metingen verricht.

De viscositeit-concentratiecurve is nu met de eerste tot bedekking te brengen door omrekening op een andere concentratie-eenheid. Daaruit blijkt, dat de irreversibele reactie gelijk te stellen is met een concentratievermindering van de kolloïd-disperse fase.

Het buigpunt in de viscositeit-concentratiecurve kan in overeenstemming gebracht worden met de formule van Einstein-Smoluchowski, wanneer men aanneemt, dat de hydratatie van de deeltjes met stijgende concentratie afneemt.

Aangezien onze geheele gedachtengang niet specifiek op agar gericht is, maar zich aansluit aan het algemeen gedrag der emulsoiden, is het waarschijnlijk, dat men dezelfde gedaante der η - C curve ook bij andere emulsoiden vindt, indien een meer nauwkeurige methodiek gebruikt wordt.¹⁾

In dit hoofdstuk hebben wij de uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ als een maatstaf voor den innerlijken toestand der emulsoiden leeren kennen, en wel in de eerste plaats als maatstaf voor de hydratatie.

¹⁾ In het volgende hoofdstuk komen gezichtspunten voor, die een andere verklaring in elektrische richting toelaten, en evenmin specifiek voor agar zijn. Zie blz. 76.

HOOFDSTUK V.

Invloed van Electrolyten op de Viscositeit van het Agarsol.

INLEIDING.

In het vorige hoofdstuk hebben wij gezien, dat $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = f(\varphi)$, waarin $f(\varphi)$ ontwikkeld zou moeten worden in een reeks met opklimmende machten van φ . Bij constante agar-concentratie beteekent een verandering in $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ dus een verandering in $\frac{\varphi}{C}$,

d.w.z. in de hydratatie der deeltjes. Wij stelden ons dus voor, op deze wijze langs viscosimetriscen weg den invloed van electrolyten op de hydratatie der deeltjes in soltoestand na te gaan. Een dergelijk onderzoek toch, kan de sleutel zijn, om den invloed, dien electrolyten op de zwelling van gelen uitoefenen, te overzien. Zwellingsproeven immers, waarbij de gewichts- of volumetoeneming met den tijd gemeten wordt, zijn moeilijk te interpreteren, omdat men niet weet, of de snelheid van het verschijnsel, dan wel het eind-evenwicht lyotroop veranderd wordt.

In soltoestand zijn de deeltjes echter los van elkander en hebben wij dus niet met tegenwerkende krachten van elastischen aard te maken. Bij menging van het sol met een neutrale zoutoplossing bereikt de viscositeit dadelijk een eindwaarde. Wij bestudeeren dus hier niet snelheden, maar eind-evenwichten.

METHODIEK.

Sol. De proeven, die in dit hoofdstuk vermeld worden, zijn allen uitgevoerd bij 50° C. De agarsolen, welke met electrolyt-oplossingen verdund werden, waren bereid, zooals op blz. 24 beschreven is en bevatten 1,14 gr. luchtdroge agar op 310 gr. sol.

Maatkolfje. Voor de bereiding van agar-electrolyt-mengsels maakten wij gebruik van een Jena-maatkolfje van 50 c.M.³ inhoud (geijkt door uitwegen met water bij 50° C.). Het kolfje had een nauwen hals (0,72 c.M. diameter), zoodat een instelling op den deelstreep mogelijk was binnen één druppel (\pm 30 milligram water) van een ballonspuitflesch. De reproduceerbaarheid van hetzelfde eindvolume bedroeg dus ongeveer $\frac{1}{20}$ %.

Bereiding der mengsels. In het maatkolfje lieten wij uit een buret eerst het vereischte volume electrolyt-oplossing vloeien, brachten het kolfje op 50° C. en vulden met uitgekookt gedistilleerd water van 50° C. bij, tot het kolfje circa 23 c.M.³ vloeistof bevatte. Daarna lieten wij uit de op bl. 34 beschreven pipet steeds hetzelfde volume agarsol toevloeien. Een ruwe instelling werd dan door toevoeging van uitgekookt gedistilleerd water van 50° C. bereikt, de inhoud behoorlijk gemengd en dan na circa 20 minuten staan in de thermostaat van 50° C. de fijne instelling met eenige druppels gedistilleerd water uit een ballonspuitflesch tot stand gebracht. De mengsels werden in uitgestoomde Jena-kolfjes van 100 c.M.³ overgeschonken en weer bij 50° C. bewaard tot de meting, die gewoonlijk binnen een half uur na de menging werd uitgevoerd. Wij overtuigden ons, dat reeds dadelijk na het mengen de relatieve doorlooptijd een eindwaarde bereikt.

Dichtheid. De dichtheid van de overeenkomstige electrolyt-water-mengsels hebben wij bij 50° C. gemeten met een fleschjes-pycnometer van ongeveer 25 c.M.³ inhoud. De dichtheidsvermeerdering, veroorzaakt door de agar zelf, hebben wij verwaarloosd. De dichtheid werd berekend ten opzichte van uitgekookt gedistilleerd water van 50° C.

Meting. Ten einde een grootere irreversibele reactie tijdens de metingen te vermijden, werd elke serie metingen in één dag verricht. Uit gebrek aan tijd hebben wij daarom de viscosi-

teitsbepalingen der mengsels aan telkens slechts één vulling van den viscosimeter uitgevoerd. Wij hebben ons overtuigd, dat de proeven goed reproduceerbaar waren, zoowel wat betreft het maken der mengsels als de meting der viscositeit.

Irreversibele
reactie. Wij begonnen en eindigden elke serie metingen met de electrolyt-concentratie nul. Men moet nu de overige metingen corrigeren voor de irreversibele reactie, die uit deze beide metingen bekend is. Wij willen aan een voorbeeld duidelijk maken, hoe deze correctie aangebracht werd. Stel dat de 1^e nulproef oplevert $\frac{\eta_s}{\eta_w} = 1,700$ en 8 uur later de 2^e nulproef $\frac{\eta_s}{\eta_w} = 1,692$. Vindt men nu 4 uur na het begin van de serie voor een agarmengsel de waarde 1,500, dan is deze waarde slechts te vergelijken met een nulproef 1,696. Om deze waarde echter te herleiden op het begin van de proefserie, moet dus een correctie aangebracht worden van $\frac{4}{696} \times 500 = 3$ eenheden van de 3^e decimaal. De gecorrigeerde waarde is dus 1,503.

Electrolyten. Alle electrolyten, die in waterige oplossing min of meer hydrolytisch gesplitst zijn, moet men vermijden, omdat de irreversibele reactie door H-ionen zoo versneld wordt.

In plaats van AlCl_3 en ThCl_4 gebruikten wij dan ook het Luteokobaltchloride, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ¹⁾ en het Tri-aethyleendiammin-platechloride, $[\text{Pt}(\text{Aeïn})_3](\text{NO}_3)_4$ ²⁾, welke complexe zouten beide sterke electrolyten zijn. Behalve het $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ waren alle overige electrolyten omgekristalliseerde praeparaten van Merck of Kahlbaum. Het $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ was een driemaal omgekristalliseerd handelspraeparaat.

ORIËNTEEREND ONDERZOEK OVER EEN UITGESTREKT CONCENTRATIEGEBIED.

Over een uitgebreid concentratiegebied werd de invloed van eenige electrolyten (KCl , KNO_3 , KCNS , K_2SO_4 ,

1) Omgekristalliseerd laboratoriumpraeparaat. Het Luteokobaltchloride hydrolyseert niet en is in water in 4 ionen gesplitst. Zie Harkins, Hall en Roberts, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2643 (1916).

2) Prof. Dr. F. M. Jaeger te Groningen, was zoo vriendelijk een praeparaat te onzer beschikking te stellen.

BaCl₂) onderzocht. Als voorbeeld van het algemeene gedrag willen wij de serie met BaCl₂ weergeven (zie tabel VII).

In kolom 1 vindt men de concentraties in aequivalenten, in kolom 2 en 3 de viscositeit van de overeenkomstige electrolyt-water- en electrolyt-sol-mengsels (uitgedrukt relatief ten opzichte van de viscositeit van water bij 50° C). De laatste waarden zijn reeds voor de irreversibele reactie gecorrigeerd.

TABEL VII. ¹⁾

Conc. in Aeq.	$\frac{\eta_e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e}$
0,000	1,000	1,686	1,686
0,002	1,000	1,512	1,512
0,020	1,003	1,460	1,456
0,040	1,006	1,460	1,451
0,096	1,016	1,470	1,447
0,199	1,034	1,493	1,444
0,513	1,080	1,563	1,447
0,954	1,152	1,679	1,457

Met het oog op de formule van Einstein-Smoluchowski, zijn echter niet de waarden $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$, maar juist de waarden $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e}$ voor ons van belang.

Immers deze waarden, verminderd met de eenheid, zijn gelijk aan $f(\eta)$ en dus een maat voor de hydratatie der deeltjes. Wij ontmoeten hier nu echter de volgende moeilijkheid:

Is de electrolyt-concentratie in het dispersiemiddel dezelfde als de nominale electrolyt-concentratie? Dit zal alleen dan het geval zijn, wanneer de concentratie van de electrolyt in de hydratatiemantels dezelfde is als die in het vrije dispersiemiddel. Wij hebben de laatste onderstelling aanvaard bij de berekening van $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e}$.

ning van $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e}$.

¹⁾ Met de indices e, s+e en w wordt aangegeven of de η -waarde betrekking heeft op de electrolyt-oplossing, het systeem sol+electrolyt of op zuiver water.

Deze waarden, die in kolom 4, tabel VII, gegeven zijn, berekent men door de cijfers van kolom 3 te deelen door die van kolom 2. Fig. 5 geeft deze resultaten grafisch weer.

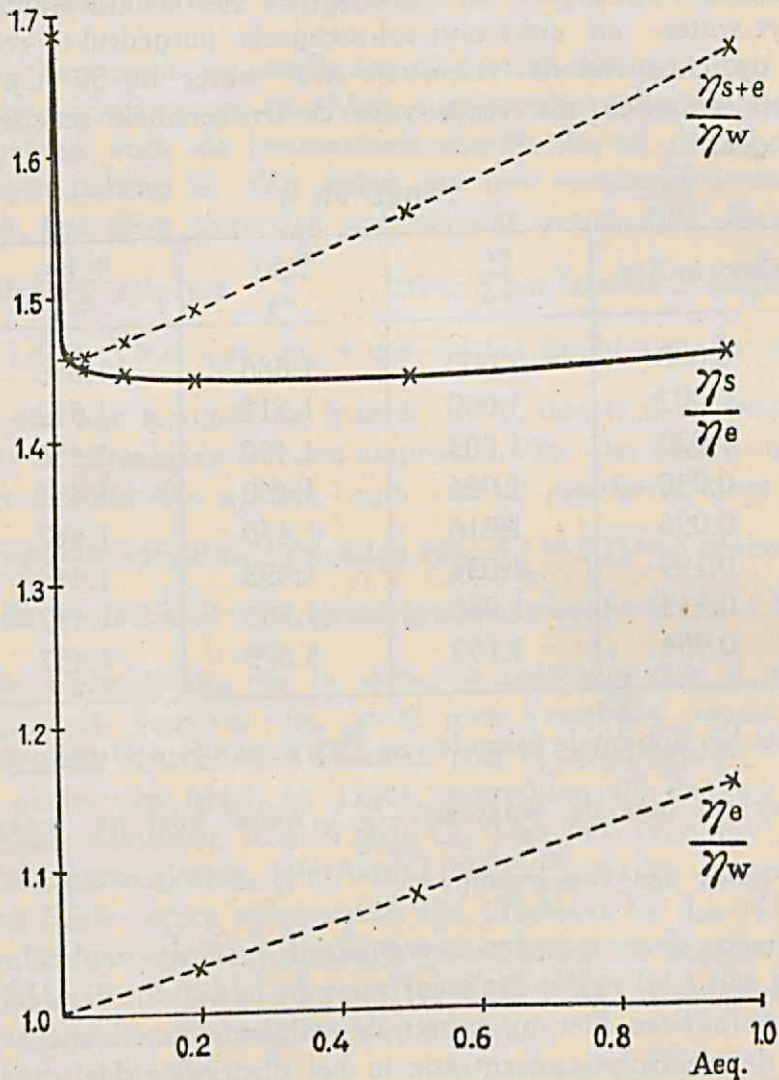


FIG. 5. ¹⁾ Verandering van de relatieve viscositeit onder invloed van toegevoegd BaCl₂.

De ordinaten van de getrokken curve geven in die grafische voorstelling de waarden $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e} - 1 = \frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e}$ weer, welke waarden dus gelijk zijn aan $f(\varphi)$.

¹⁾ Correctie der figuur: η_s moet zijn η_{s+e} .

Volgens onze oorspronkelijke opvatting zou deze curve als volgt geïnterpreteerd moeten worden:

Bij toevoeging van geringe hoeveelheden electrolyt tot aan ongeveer 0,1 aequivalent neemt de hydratatie sterk af; daarna neemt zij bij grootere concentraties iets toe.

Dezelfde gedaante vertoonen nu ook de curven van KCNS, KNO_3 , KCl en K_2SO_4 , n.l. in de kleine concentraties een zeer sterke daling van de relatieve viscositeit ten opzichte van het dispersiemiddel en daarna een vrij vlak verloop.

De vier proefseries met bovengenoemde K-zouten waren aan solen met verschillende begin-viscositeit gemeten, en zijn dus niet streng vergelijkbaar. Drukt men echter $\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e}$ uit als fractie van $\frac{\eta_s - \eta_w}{\eta_w}$, dan blijken deze berekende waarden voor het vlak verloopende deel der curven bij gelijke concentraties grooter te worden in de volgorde:



Deze zelfde lyotrope reeks zullen wij bij de gelatineering (hoofdstuk VII) terugvinden.

Er is dus een kern van waarheid in onze oorspronkelijke interpretatie. Bij grootere electrolyt-concentraties is inderdaad $\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e}$ een maat voor de meerdere of mindere hydratatie.

Er steeg echter groote twijfel op, of ook de zeer belangrijke daling in de relatieve viscositeit juist bij kleine electrolyt-concentraties wel aan een lyotrope vermindering van de hydratatie zou zijn toe te schrijven. Immers, lyotrope invloeden nemen gewoonlijk met stijgende concentratie toe en zijn dus juist bij kleine electrolyt-concentraties gering. Veeleer wees dit gedrag op een verschijnsel van capillair-electrischen oorsprong. Wij hebben dus verder systematisch deze eerste daling onderzocht.

INVLOED VAN KLEINE ELECTROLYT-CONCENTRATIES OP DE VISCOSITEIT VAN HET AGARSOL.

Methodiek.

Bij kleine electrolyt-concentraties worden de metingen veel eenvoudiger. Men kan tot aan 4 milli-aequivalent de rela-

tieve viscositeit van de electrolyt-oplossingen gelijk stellen aan 1,000, zoodat de uitdrukking $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e}$ vereenvoudigd wordt tot $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$. Eveneens kan men de dichtheden gelijkstellen aan die van water, waardoor alleen de meting van den relatieven doorlooptijd ten opzichte van water overblijft.

Bovendien verdwijnt de op blz. 49 besproken onzekerheid in de berekening van de theoretisch belangrijke uitdrukking

$$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} \equiv \frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e}, \text{ immers } = \frac{\eta_{s+e} - \eta_w}{\eta_w}.$$

Metingen. De tabellen VIII—XIV geven het resultaat weer van een aantal series. De waarden $\frac{\eta_s}{\eta_w}$ zijn reeds voor de irreversibele reactie gecorrigeerd.

Wij zullen deze series één voor één bespreken.

TABEL VIII.

ELECTROLYT	Conc. in μ Mol	Conc. in μ Aeq.	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
NULPROEF	0	0	1,704	100,0
KCl	50	50	1,698	99,2
	100	100	1,689	97,9
	1000	1000	1,600	85,2
Ba Cl ₂	50	100	1,669	95,0
	100	200	1,638	90,6
	500	1000	1,556	79,0
Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	15	45	1,673	95,6
	50	150	1,620	88,1
	100	300	1,571	81,1
	333	1000	1,498	70,7

Bij gelijke concentraties (kolom 2, tabel VIII) uitgedrukt in μ Molen per Liter (1μ Mol = $1 \cdot 10^{-6}$ Mol) zijn dus de

verminderingen van de relatieve viscositeit niet gelijk, maar nemen toe in de volgorde $\text{KCl} - \text{BaCl}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

Deze electrolyten hebben het Cl -ion gemeen. De verminderingen van de viscositeit worden echter onderling ook niet gelijk, wanneer de concentraties in milli-aequivalenten uitgedrukt worden, dus wanneer de concentratie der Cl -ionen gelijk is (kolom 3, tabel VIII). Het groote verschil wordt dus veroorzaakt door het kation.

TABEL IX.

ELECTROLYT	Conc. in m. Mol	Conc. in m. Aeq.	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
NULPROEF	0	0	1,719	100,0
KCl	1,00	1,00	1,617	85,8
	4,04	4,04	1,552	76,8
	10,10 ¹⁾	10,10	1,515	71,6
BaCl_2	1,00	2,00	1,537	74,7
	2,06	4,12	1,511	71,1
	4,04	8,08	1,492	68,4
	10,10	20,20	1,487	67,7
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	0,50	1,50	1,499	69,4
	1,00	3,00	1,483	67,2
	2,00	6,00	1,471	65,5
	4,04	12,12	1,458	63,7
	10,10	30,30	1,453	63,0

Bij hogere concentraties (tabel IX) blijft het verschil dus bestaan, hoewel daar de waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ bij gelijke concentraties minder verschillen, dan juist in het allereerste concentratiegebied. Hetzelfde blijft gelden, indien men de concentraties in milli-aequivalenten uitdrukt.

¹⁾ Bij 10 millimol begint echter de viscositeit der electrolyt-oplossingen eenige tienden procent met die van water te verschillen. De cijfers in tabel IX zijn hiervoor echter niet gecorrigeerd.

TABEL X.

ELECTROLYT	Conc. in m. Mol	Conc. in m. Aeq.	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
NULPROEF	0	0	1,677	100,0
KCl	0,50	0,50	1,615	90,8
	2,00	2,00	1,550	81,2
	4,00	4,00	1,523	77,3
KCNS	0,50	0,50	1,615	90,8
	2,00	2,00	1,547	80,8
	4,00	4,00	1,520	76,8
K ₂ SO ₄	0,25	0,50	1,614	90,7
	1,00	2,00	1,551	81,4
	2,00	4,00	1,525	77,5
K ₄ Fe(CN) ₆	0,125	0,50	1,613	90,5
	0,50	2,00	1,549	81,1
	1,00	4,00	1,519	76,7

De electrolyten KCl, KCNS, K₂SO₄ en K₄Fe(CN)₆ verminderen de viscositeit in gelijke molaire concentraties zeer verschillend, daarentegen in gelijke aequivalente concentraties vrijwel evenveel. In dit laatste geval is de concentratie van het K-ion praktisch gelijk. De vermindering van de viscositeit wordt dus beheerscht door het kation, terwijl de aard en de valentie van het anion er niet toe doen.

TABEL XI.

ELECTROLYT	Conc. in m. Aeq.	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
NULPROEF	0	1,630	100,0
KCl	2,00	1,513	81,4
	9,00	1,460	73,0
NaCl	2,00	1,513	81,4
	9,00	1,461	73,2
LiCl	2,00	1,515	81,7
	9,00	1,460	73,0
NH ₄ Cl	2,00	1,514	81,6
	9,00	1,462	73,3

Terwijl de chloriden KCl, BaCl₂ en Co(NH₃)₆Cl₃ zich zeer verschillend gedragen, ook wanneer de concentratie in milli-aequivalenten wordt uitgedrukt, oefenen daarentegen KCl, NaCl, LiCl en NH₄Cl denzelfden invloed uit. In dit laatste geval wisselt wel de aard, maar niet de valentie van het kation.

Uit de volgende serie (tabel XII, blz. 56) blijkt, dat BaCl₂, SrCl₂, MgSO₄ en CdSO₄ een vrijwel gelijke daling van de viscositeit veroorzaken. De aard van het kation, de valentie en de aard van het anion wisselden, alleen de valentie van het kation geeft dus den doorslag.

TABEL XII.

ELECTROLYT	Conc. in m. Aeq.	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
NULPROEF	0	1,574	100,0
Ba Cl ₂	1,00	1,449	78,2
	4,00	1,405	70,6
Sr Cl ₂	1,00	1,447	77,9
	4,00	1,407	70,9
Mg SO ₄	1,00	1,451	78,6
	4,00	1,411	71,6
Cd SO ₄	1,00	1,450	78,4
	4,00	1,411	71,6

Bij de zuivering van agar hebben wij om beschimmelen te voorkomen een hoeveelheid HgJ₂ gebruikt, die in alle electrolyt-agarmengsels, in dit hoofdstuk besproken, tot een concentratie van hoogstens 2 μ Mol aanwezig kan zijn.¹⁾

Wij hebben ons nu door een contrôleproef overtuigd, dat dit spoor HgJ₂ geen invloed op onze cijfers kon hebben:

TABEL XIII.

ELECTROLYT	Conc. in μ Mol	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$
NULPROEF	0	1,659
Hg J ₂	± 50	1,640

Bij een concentratie van 2 μ Mol zou de viscositeit dus nog geen eenheid van de derde decimaal gedaald zijn.

¹⁾ Zie blz. 8.

In een volgende serie onderzochten wij de werking van $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ en $\text{Pt}(\text{Aeïn})_3(\text{NO}_3)_4$. Het resultaat was juist zoals wij verwacht hadden:

TABEL XIV.

ELECTROLYT	Conc. in m. Aeq.	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
NULPROEF	0	1,667	100,0
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	0,50	1,512	76,8
	2,00	1,457	68,5
	4,00	1,445	66,7
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0,50	1,511	76,6
	2,00	1,454	68,1
	4,00	1,448	67,2
$\text{Pt}(\text{Aeïn})_3(\text{NO}_3)_4$ 1)	0,125	1,580	87,0
	0,25	1,528	79,2
	0,50	1,458	68,7
	1,00	1,427	64,0
	2,00	1,404	60,6
	4,00	1,400	60,0
	8,00	1,398	59,7

De viscositeit wordt door de beide electrolyten met een trivalent kation ongeveer evenveel verlaagd, terwijl het complexe Pt-zout met een tetravalent kation weer een sterkere werking uitoefent.

1) De agarmengsels met deze electrolyt opalesceerden. Bij voldoende verdunning in het ultramicroscop bekeken, bleek er een suspensoid ontstaan te zijn. De troebeling is echter van geheel anderen aard, dan die, welke we in het volgende hoofdstuk zullen ontmoeten. Deze troebeling wordt waarschijnlijk veroorzaakt door het ontstaan van een onoplosbare verbinding door de wisselwerking van het complexe Pt-zout en de aschbestanddeelen, want zij verdwijnt door toevoeging van een druppel HCl.

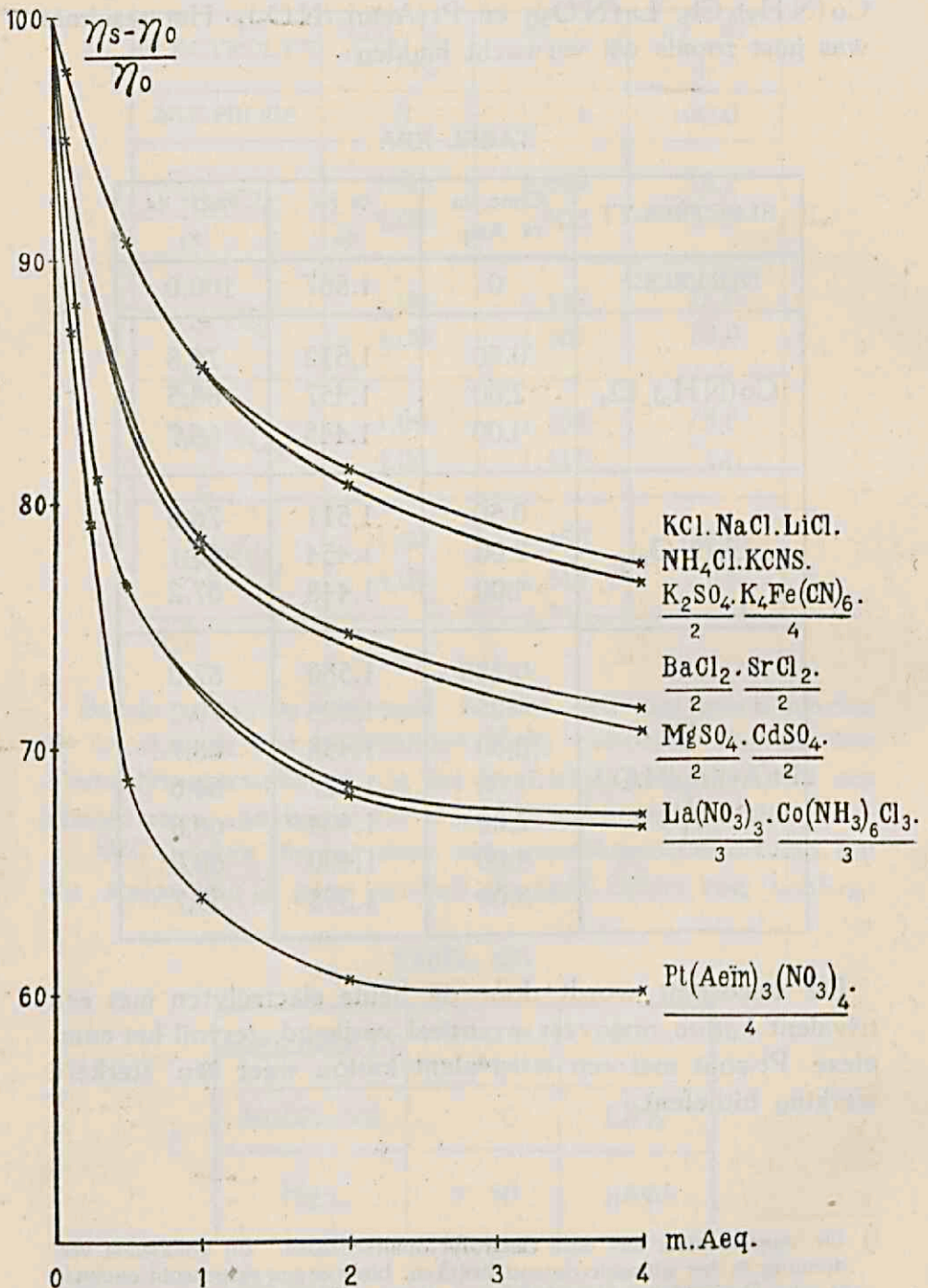


FIG. 6. Verandering van de relatieve viscositeit onder invloed van kleine elektrolyt-concentraties.
(Quasi-viskeus effect.)

SAMENVATTING DER PROEFSERIES.

Alle proefseries kunnen wij nu door omrekening vergelijken. In het vorige hoofdstuk hebben wij reeds gezien, dat de curve, die ontstaat door de waarden $\frac{\eta_s - \eta_w}{\eta_w}$ als ordinaten en de agar-concentraties als abscissen te nemen, tusschen de waarden $\frac{\eta_s - \eta_w}{\eta_w} = 0,7$ en $0,5$ practisch samenvalt met een rechte, die den oorsprong met $\frac{\eta_s - \eta_w}{\eta_w} = 0,7$ verbindt; wij hebben toen door lineaire interpolatie in dit gebied twee proefseries met verschillende begin-viscositeit op elkaar kunnen omrekenen.

De waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ bij de concentratie nul van elk der series, weergegeven in de tabellen VIII—XIV¹⁾, liggen nu tusschen 0,719 en 0,574, dus juist in het gebied waar deze omrekening geoorloofd is.

De waarden $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$, uitgedrukt in procenten van diezelfde waarden bij de nulproef, zijn dus bij deze series onderling vergelijkbaar en zijn in de laatste kolom van elke tabel vermeld. In teekening gebracht geven deze waarden vier bundels van curven. In figuur 6, blz. 58, worden de uiterste grenzen van deze bundels door telkens twee lijnen aangegeven.

BESPREKING VAN DE RESULTATEN.

De vermindering van de viscositeit door aequivalente hoeveelheden electrolyt neemt dus sterk toe, naarmate het kation één-, twee-, drie- of viermaal geladen is. Vervangt men in den vorigen volzin het woord viscositeit door potentiaalverschil in de dubbellaag, dan drukt deze volzin het algemeene resultaat uit, dat de studie der capillair-electrische verschijnselen heeft opgeleverd voor den invloed van electrolyten op negatief geladen grensvlakken.

¹⁾ Tabel XIII niet medegerekend.

Nu heeft von Smoluchowski ¹⁾ theoretisch afgeleid, dat de viscositeit van een geladen suspensoid grooter is dan die van een ontladen. Nemen wij aan, dat voor het laatste de formule van Einstein geldt:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \varphi$$

dan geldt voor een geladen suspensoid:

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \varphi \left[1 + \frac{\sigma}{\alpha^2 \eta} \left(\frac{k(\varphi_i - \varphi_a)^2}{2\pi} \right) \right]$$

waarin σ = specifieke weerstand

α = straal der deeltjes

$k(\varphi_i - \varphi_a)$ = potentiaalverschil van de dubbellaag

η = viscositeit van de vloeistof.

Deze formule kunnen wij nu niet quantitatief toepassen op ons geval, omdat wij hier geen suspensoid hebben en omdat de volume-concentratie φ der deeltjes zeker zóó groot is, dat de reeksontwikkeling naar φ eenige termen verder voortgezet moet worden (zie blz. 32). Daarentegen kan zij ons wel kwalitatief beschrijven, wat er bij toevoeging van electrolyten gebeurt. Het „quasi-viskeuze effect” (von Smoluchowski), n.l.

$$\frac{\sigma}{\alpha^2 \eta} \left(\frac{k(\varphi_i - \varphi_a)^2}{2\pi} \right)^2$$

kan alleen dan te voorschijn komen, wanneer σ voldoende groot is. Bij grootere electrolyt-concentraties moet het quasi-viskeuze effect dus verdwijnen, afgezien daarvan, of de deeltjes nog een lading dragen of niet.

Inderdaad daalt de viscositeit van een agarsol door toevoeging van alle electrolyten, terwijl bij niet-electrolyten, ureum, saccharose en isoamylalcohol de relatieve viscositeit tot aan 20 millimol practisch niet bleek te veranderen.

¹⁾ von Smoluchowski, Koll. Zeitschr. 18, 190 (1916).

Wij mogen verder bij deze kleine electrolyt-concentraties een lyotropen invloed op α (= straal der deeltjes) nog verwaarlozen.¹⁾

Bleef de lading der deeltjes echter onveranderd, dan zouden alle electrolyten, mits vergeleken in electro-aequivalente concentraties, een vrijwel gelijke daling van de viscositeit moeten veroorzaken, omdat bij eerste benadering σ dan evenredig aan de aequivalent-concentratie zal veranderen. Wij zouden in dat geval bij viscositeitsmetingen slechts één bundel vinden.

Bij onze metingen vonden wij echter niet één, maar vier bundels, ieder gekarakteriseerd door de electro-valentie van het kation (zie fig. 6, blz. 58).

Dan moet dus bij aequivalente electrolyt-concentraties de lading sprongsgewijze kleiner zijn, naarmate het kation een, twee, drie of viermaal geladen is.

De lading is dus voor aequivalente hoeveelheden van

$$K^{\bullet} > \frac{Ba^{**}}{2} > \frac{Co(NH_3)_6^{***}}{3} > \frac{Pt(Aeïn)_3^{****}}{4}$$

Deze volgorde wijst er reeds op, dat het agarsol negatief geladen is, wat inderdaad bij nader onderzoek bevestigd werd.

Kataphorese.

Wij bepaalden de lading van het agarsol bij 50° C. in een kathaphorese-buis volgens Burton en gebruikten daarbij gelijkstroom van 220 Volt spanning. In een donkere kamer stond deze kataphorese-buis in een thermostaat opgesteld. Een spiegeltje wierp een bundel booglicht van boven in één der beenen. Het grensvlak wordt op deze wijze goed zichtbaar door het Tyndall-licht, dat het sol zijwaarts uitstraalt.

Het sol bleek *negatief* geladen te zijn.

Wij hebben nu ook gevonden, dat inderdaad door toevoeging van electrolyten de lading afneemt.

Wij hebben hier een aantal moeilijkheden moeten overwinnen, die wij in het kort zullen bespreken. Ten eerste moet men zorgen dat het potentiaalverval door de geheele

¹⁾ In hoofdstuk VII zal besproken worden, dat er tot 9 milli-aequivalent, dus juist in het concentratiegebied, waar de sterke verlaging van de viscositeit plaats grijpt, nog geen lyotrope invloed op de gelatineering te bespeuren valt.

buis constant is. Als vloeistof, die de electroden omspoelt, moet men dus nemen een oplossing met hetzelfde electrolyt-gehalte als het sol. Dan wordt het geleidingsvermogen echter zóó groot, dat het grensvlak ten gevolge van convectiestroomen, veroorzaakt door de stroomwarmte en de gasvormige polarisatieproducten aan de Pt-electroden, snel verdwijnt. Wij gebruikten dus omkeerbare electroden (Cu-CuSO₄) en ten einde de stroomwarmte zoo klein mogelijk te houden een gering potentiaalverschil aan de electroden (14 Volt).¹⁾

Aan het oorspronkelijke toestel van Burton werden de volgende veranderingen aangebracht (zie fig. 7).

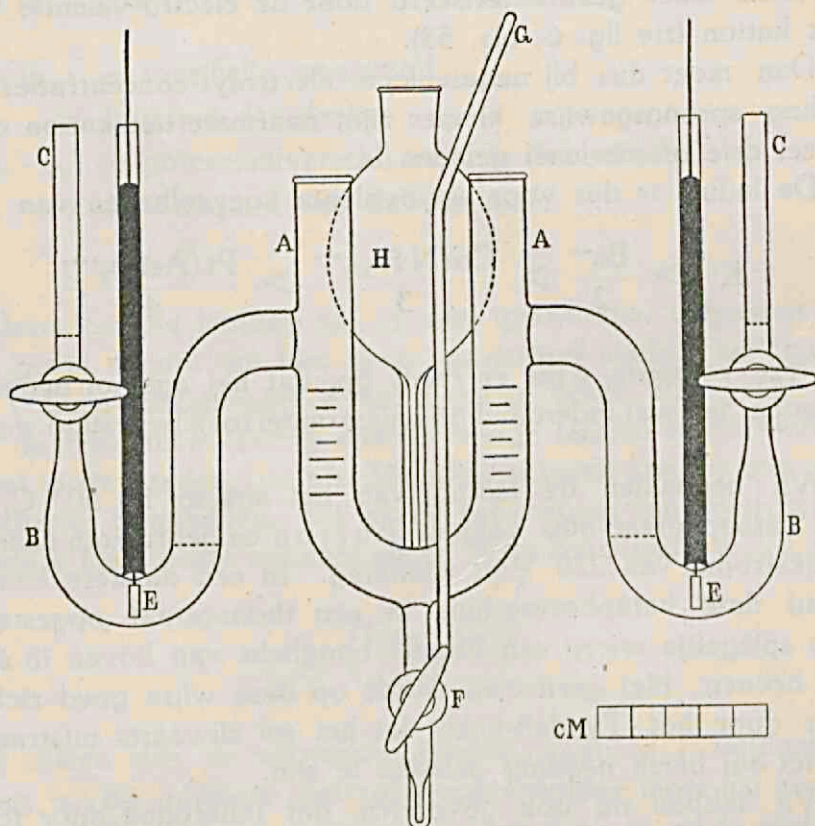


FIG. 7. Kataphorese-toestel.

¹⁾ Een bespreking met Dr. W. J. H. Moll heeft ons gebracht tot het gebruik van kleine potentiaalverschillen. De door den stroom ontwikkelde warmte bedraagt: $W = i^2 r t$. Neemt men E nu $n \times$ zoo klein, dan wordt de in het tijdsverloop t ontwikkelde warmte $n^2 \times$ zoo klein. Om een zelfde kataphoretische verschuiving waar te nemen, moet men echter de proef $n \times$ zoo lang laten duren. Dan wordt dus slechts een $n \times$ zoo kleine hoeveelheid warmte ontwikkeld, over een $n \times$ zoo grooten tijd verdeeld. Het grensvlak bleef nu zeer goed.

Aan ieder der beide beenen A is een even wijde glazen U-vormig gebogen buis B aangesmolten, die langzamerhand nauwer wordt.

Het onderste deel van elk dezer zijbuizen werd volgegoten met een 2 % agarsol, dat ongeveer 1 aequivalent CuSO_4 bevatte. Daarna werd de buis C met een stukje slang verbonden en de agar-oplossing tot boven de kraan D opgezogen, waarna wij deze sloten. Het kataphorese toestel werd nu uit de thermostaat gelicht tot de agar gegelatineerd was.

E is een koperelectrode, zoodat wij aan weerszijden een omkeerbare $\text{Cu}-\text{CuSO}_4$ electrode hebben. De kraan F kon met een langen glazen hefboom G langzaam geopend worden. De verbinding met het reservoir H werd door een wijde capillair tot stand gebracht.

De kataphoretische verschuiving namen wij dan over een tijdsverloop van 4 uren waar.

Zoo vonden we bij $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$:

TABEL XV.

Conc. in m. Aeq.	Verschuiving in m.M. na 4 uur.
0	7,5
1	6,0
4	3,5
10	2,0

Bij een concentratie van 10 m. Aeq. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ is dus de lading ongeveer 27 % van de oorspronkelijke. Daar het quasi-viskeuze effect evenredig is met het kwadraat van de lading, zou bij deze concentratie alleen reeds door de vermindering van de lading slechts 7 % van het oorspronkelijke effect overgebleven zijn.

De sterke daling van de viscositeit is dus inderdaad van de zelfde orde als die, welke men met behulp van de formule van von Smoluchowski voorspelt.

De formule van von Smoluchowski eischt verder, dat de relatieve viscositeit bij grotere electrolyt-concentraties door het wegnemen van het quasi-viskeuze effect onafhankelijk van de gebruikte electrolyt dezelfde eindwaarde zal bereiken. Dat dit echter bij het emulsoide agarsol het geval niet is, behoeft ons niet te verwonderen. Immers, bij de electrolyt-concentraties, waar men dit zou verwachten (0,1—0,2 aequivalent), bleek de lyotrope invloed op de gelatineering reeds zeer aanzienlijk¹⁾ te zijn, m. a. w. de hydratatie der deeltjes en daarmee het schijnbare volume φ is bij gelijke agar-concentratie niet meer even groot. Bovendien hebben wij bij die electrolyt-concentraties reeds met de moeilijkheid te maken, hoe groot de werkelijke concentratie in het vrije dispersiemiddel is.²⁾ Naarmate de electrolyt-concentraties kleiner zijn, naderen wij in alle opzichten steeds meer tot een toestand³⁾, waarop de formule van von Smoluchowski, zij het niet quantitatief, dan toch kwalitatief kan toegepast worden.

Uit de vorige proeven kunnen wij dus besluiten, dat de elektrische eigenschappen van het typisch emulsoide agarsol dezelfde zijn als die, welke men bij de typische suspensoiden aantreft.

De adsorptie-theorie van Freundlich, die een verklaring geeft van de toenemende ontlading door aequivalente electrolyt-concentraties naarmate het tegengesteld geladen ion een grotere lading draagt, gaat uit van het feit, dat alle anorganische electrolyten even sterk geadsorbeerd worden.

Sterker worden echter geadsorbeerd het H-ion, OH-ion, de ionen der zware metalen en de organische ionen.

Wij hebben in de volgende twee series nagegaan, of HCl, KOH, strychnine-nitrat en fuchsine de viscositeit van het agarsol sterker verlagen dan KCl.

1) Zie blz. 97.

2) Zie blz. 49.

3) Zie noot op blz. 61.

HCl en KOH. De agarmengsels met KOH bleken direct een eindwaarde te bereiken, met HCl daarentegen verminderde de viscositeit lineair met den tijd. De beginwaarden op het tijdstip van menging werden uit 3 metingen van elk mengsel geëxtrapoleerd.

TABEL XVI.

ELECTROLYT	Conc. in μ Aeq.	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
NULPROEF	0	1,699	100
HCl	53	1,691	98,9
	106	1,665	95,1
	318	1,610	87,3
KOH 1)	54	1,690	98,7
	107	1,676	96,7
	322	1,638	91,3

Vergelijkt men deze tabel met tabel VIII, dan blijken de curven voor HCl en KOH te vallen tusschen die voor KCl en BaCl₂.

Het feit, dat deze twee electrolyten niet in den eersten bundel vallen, behoeft nog niet op een sterkere ontlading te wijzen. Want reeds door de groote bewegelijkheid van het H- en het OH-ion moeten deze electrolyten bij gelijke concentraties het quasi-viskeuze effect sterker verminderen dan KCl.

De curve voor HCl schijnt in de richting van de concentratie-as over ongeveer 40 μ Aeq. in positieven zin verschoven te zijn. Het is waarschijnlijk, dat deze eerste hoeveelheden HCl in wisselwerking met de aschbestanddeelen van het agarsol treden, zoodat men niet te veel beteekenis aan deze verschuiving hechten mag.

1) KOH, alc. dep. (de Haen), gehalte aan carbonaat 1—2%.

Organische kationen. In een volgende serie vergeleken wij den invloed van KCl op de viscositeit met dien van strychnine-nittraat¹⁾ en fuchsine.²⁾

TABEL XVII.

ELECTROLYT	Conc. in m. Aeq.	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$
NULPROEF	0	1,649	100,0
KCl	1	1,557	85,8
	4	1,504	77,7
Strychnine- nittraat	$\frac{1}{2}$	1,589	90,8
	1	1,559	86,1
	4	1,508	78,3
Fuchsine ³⁾	$\frac{1}{2}$	1,550	84,7
	1	1,489	75,3
	2	1,408	62,9
	3	1,380	58,6
	4	1,368	56,7
	7	1,361	55,6

Het éénwaardige kleurstof-kation verlaagt de lading veel sterker dan het K-ion. De curve maakt zich los van den eersten bundel en doorsnijdt de overige drie bundels.

Tegen de algemeene ervaring op andere gebieden der kolloïdchemie in, bleek het strychnine-ion zich aan te sluiten bij de eenmaal geladen anorganische kationen.

1) Strychnine-nittraat, handelspraeparaat, waarvan door een acidimetrische titratie het gehalte was gecontroleerd.

2) Magentarot van Dr. G. Grübler & Co., Leipzig.

3) De geringe oplosbaarheid van fuchsine bij kamertemperatuur liet de op pag. 47 beschreven bereiding der mengsels voor concentraties grooter dan 2 m. Aeq. niet toe. De overige mengsels werden bereid door in den met de concentratie 2 m. Aeq. gevulden viscosimeter afgewogen hoeveelheden fuchsine te brengen. De concentraties 3, 4 en 7 m. Aeq. zijn dus niet zeer nauwkeurig.

ONDERZOEK VAN LEVITES.

Levites¹⁾ heeft den invloed van een aantal electrolyten op de viscositeit van een 0.2% agarsol nagegaan. De onderzochte electrolyt-concentraties waren groot (1 en 0,5 N). Hij heeft echter niet de relatieve viscositeit ten opzichte van de electrolyt-oplossing gemeten. Hij vond als algemeenen regel, dat de viscositeit van het sol door die electrolyten verhoogd wordt, welke de viscositeit van het water zelf verhoogden. De sterke verlaging door kleine electrolyt-concentraties, die wij in dit hoofdstuk hebben leeren kennen, heeft hij niet waargenomen, wat waarschijnlijk aan zijn zuiveringsmethode moet worden toegeschreven. In de eerste plaats zijn zijn viscositeitscijfers voor de 0,2% agarsolen zeer laag, wat dus al op een vernietiging van het emulsoid kan wijzen. Verder is het mogelijk, dat door zijn zuiveringsmethode (wasschen met zuren en basen, neerslaan met alcohol) de lading zoo goed als verdwenen was.

HET BUIGPUNT IN DE
VISCOSITEIT-AGAR-CONCENTRATIE-CURVE.

De ervaringen in dit hoofdstuk geven aanleiding tot een andere interpretatie van de viscositeit-agar-concentratie-curve (hoofdstuk IV).

Het is nl. mogelijk, dat σ bij verdunning met gedistilleerd water stijgt, daardoor zal vooral bij de sterkste verdunningen het quasi-viskeuze effect grooter worden. Dit kan dus mede verklaren, waarom deze curve in het begin haar holle zijde naar de concentratie-as keert.

SAMENVATTING.

Alle electrolyten verlagen in kleine concentraties de viscositeit van het agarsol zeer sterk. Niet-electrolyten oefenen deze werking niet uit.

KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl, KCNS, K₂SO₄ en K₄Fe(CN)₆ geven in aequivalente concentraties een vrijwel gelijke daling van de viscositeit.

¹⁾ Levites, Koll. Zeitschr. 2, 161, 208, 237 (1907-1908).

Een sterkere, maar onderling weer vrijwel gelijke verlaging wordt veroorzaakt door BaCl_2 , SrCl_2 , MgSO_4 en CdSO_4 .

Een derde groep vormen $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ en $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, terwijl de sterkste verlaging, steeds gerekend bij aequivalente concentraties, veroorzaakt wordt door $\text{Pt}(\text{Aëin})_3(\text{NO}_3)_4$.

Deze vier groepen zijn gekenmerkt door het bezit van een één-, twee-, drie- en viermaal geladen kation. Uit kataphoreseproeven bleek, dat het agarsol negatief geladen is en dat door toevoeging van $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ de lading afneemt.

von Smoluchowski heeft nu theoretisch afgeleid, dat de viscositeit van een geladen suspensoid grooter moet zijn dan die van een ontladen. Zijn formule is echter hier niet quantitatief toe te passen, maar kan kwalitatief de verschijnselen beschrijven. Tevens blijkt hieruit, dat de elektrische eigenschappen van het typisch emulsoide agarsol dezelfde zijn als die der suspensoiden, d.w.z. de elektrische lading is van capillair-electrischen aard.

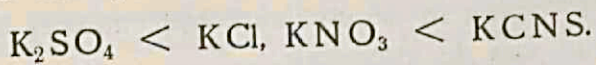
Na het wegnemen van de lading vlokt het agarsol niet uit en dankt dus zijn stabiliteit nog aan een anderen stabiliteitsfactor.

De verlaging van de viscositeit door HCl en KOH is sterker dan die door BaCl_2 . Dit is zonder hulp van nieuwe hypothesen reeds uit de formule van von Smoluchowski af te lezen.

Het fuchsine vertoont een veel sterkere verlaging van de viscositeit dan het KCl , wat in overeenstemming is met het feit, dat organische ionen in het algemeen sterker worden geadsorbeerd dan anorganische.

Tegen alle verwachting in gedroeg echter strychnine-nitrat zich evenals KCl .

Bij grotere electrolyt-concentraties, waar het quasi-viskeuze effect niet meer aanwezig is, blijft de uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ een maat voor de hydratatie. Deze neemt toe in de volgorde



HOOFDSTUK VI.

Hydratatie en Stabiliteit.

INLEIDING.

In het vorige hoofdstuk hebben wij gezien, dat de electriche eigenschappen van het agarsol dezelfde zijn als die, welke men algemeen bij suspensoiden aantreft. Bij deze laatste systemen is de electriche lading de eenige stabiliteitsfactor. Wordt de lading tot een zekere kritische waarde verlaagd, dan vlokken de suspensoiden snel uit. Bij agar en ook bij vele andere emulsoiden gebeurt dit na ontlading niet.

Men moet dus aannemen, dat emulsoiden behalve de electriche lading nog een anderen stabiliteitsfactor bezitten, die dikwijls groot genoeg is om de stabiliteit der ontladen deeltjes te handhaven. Uit dit hoofdstuk zal blijken, dat de hydratatie der deeltjes deze tweede stabiliteitsfactor is.

Oriënteerende proef.

Wanneer men bij 50° C. aan een agarsol van de concentratie $\frac{1}{7}$ ‰, dat reeds 9 milli-aequivalent KCl, BaCl₂ of Co(NH₃)₆Cl₃ bevat, een vijfvoudige hoeveelheid alcohol¹⁾ toevoegt, dan vlokt de agar zeer snel volledig uit.

Bevat het agarsol echter geen electrolyten, dan verkrijgt men een heldere blauw-opalesceerende vloeistof, die zich, zooals hieronder zal blijken, geheel als een typisch suspensoid gedraagt.

Neemt men aceton, inplaats van alcohol, dan is de uitslag dezer proeven dezelfde.

¹⁾ De alcohol, waarvan in dit hoofdstuk sprake is, was door distillatie gezuiverd.

EIGENSCHAPPEN DER BLAUW-OPALESCEERENDE SYSTEMEN
 AGAR-WATER-ALCOHOL EN AGAR-WATER-ACETON.¹⁾

Ultra-microscopie.

Verdunt men het systeem agarsol-alcohol (1 : 5) of agarsol-aceton (1 : 5) bij 50° C. zestig maal met een alcohol- of aceton-watermengsel van dezelfde concentratie, dan ziet men na afkoeling in het ultra-microscop (Zeiss' microscop met paraboloidcondensor, lichtbron: Weule-lamp van Zeiss) een groot aantal sterk lichtgevende deeltjes, die een levendige Brownsche beweging vertoonen.

Het oorspronkelijke agarsol, zestig maal verdund met gedistilleerd water, laat ons geen differentiatie van het ultrabeeld zien, zelfs niet in het spleet-ultramicroscop van Zeiss, waarmede men (afgezien van eenige duidelijk te herkennen optische verontreinigingen) slechts een Tyndall-kegel waarneemt.

Electrische lading.

Wij bepaalden het teeken van de electriche lading in een kataphoresebuis volgens Burton, waarbij weer booglicht van boven in een der beenen werd geworpen. Voor het agarsol-alcoholmengsel bedroeg bij een potentiaalverval van 10 Volt per c.M. de verschuiving van het grensvlak in de richting der anode gemiddeld 6 m.M. in 20 minuten.

Ook het agarsol-acetonmengsel bevat negatief geladen deeltjes.

Grenswaarden.

Een voorraad $\frac{2}{7}\%$ agarsol-alcoholmengsel (1 : 5) werd na bereiding in de thermostaat van 50° C. bewaard.

In een aantal uitgestoomde glazen buisjes (10 c.M.³ inhoud) met ingeslepen stop brachten wij met een pipet 3 c.M.³ van een alcohol-electrolyt-watermengsel, waarvan de verhouding alcohol : electrolyt-oplossing steeds was 5 : 1, terwijl de concentratie van de electrolyt-oplossing wisselde. Deze buisjes werden daarna in de thermostaat van 50° C. gehangen en aan elk 3 c.M.³ van het bovengenoemde agarsol-

¹⁾ Aceton uit den handel, overgedistilleerde fractie 56,2°—56,8° C.

alcoholmengsel toegevoegd en even doorgeschud. De samenstelling van het mengsel in elk buisje is dus:

$$\left[\begin{array}{l} 1 \text{ cc. Agarsol} + 5 \text{ cc. alcohol} \\ \text{bij } 50^{\circ} \text{ C.} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} 1 \text{ cc. electrolytopl.} + 5 \text{ cc. alcohol} \\ \text{bij kamertemperatuur} \end{array} \right]$$

Na 6 uur heeft er praktisch geen verandering in het uitvlokken meer plaats. In tabel XVIII vindt men bij iedere electrolyt twee cijfers. Het hoogste heeft betrekking op de concentratie, waarbij de agar juist nog volledig was uitgevlokt (bovenstaande vloeistof volkomen helder) en het laagste cijfer op de concentratie in het daarop volgende buisje, waarin de bovenstaande vloeistof nog een weinig troebel was.

Deze cijfers geven in millimolen de concentratie aan van de electrolyt-oplossing, waarvan een cm^3 . was gebruikt. Het zijn dus verhoudingsgetallen der werkelijke concentraties, welke laatste ongeveer $12 \times$ kleiner zijn.

In tabel XVIII vindt men bovendien de resultaten voor het $\frac{2}{7}\%$ agarsol-acetonmengsel (1 : 5), zoowel bij 50° C. als bij kamertemperatuur ($\pm 18^{\circ} \text{ C.}$)

Het uitvlokkingsmechanisme verloopt bij kamertemperatuur langzamer, zoodat de beoordeeling pas na 12 uur kon geschieden.

TABEL XVIII

SYSTEEM	CONCENTRATIE		
	K Cl	Ba Cl ₂	Co (NH ₃) ₆ Cl ₃
Agarsol-alcohol (1 : 5) 50° C.	14—16	0,53—0,61	0,33—0,37
Agarsol-aceton (1 : 5) 50° C.	8—10	0,26—0,28	0,17—0,19
Agarsol-aceton (1 : 5) $\pm 18^{\circ} \text{ C.}$	3,5—4	0,20—0,22	0,11—0,12

De grenswaarden (het gemiddelde van elk paar cijfers) liggen dus lager, naarmate het kation één-, twee- of drie-maal geladen is. De elektrische lading heeft dus na het toevoegen van alcohol of aceton hetzelfde teken behouden en is evenals bij het emulsoide agarsol van capillair-electrischen aard.

Zoowel het agarsol-alcohol- als het agarsol-acetonmengsel blijft bij afkoeling op kamertemperatuur stabiel, terwijl het emulsoide agarsol bij afkoeling gelatineert.

Vier dagen na de afkoeling op kamertemperatuur van het in tabel XVIII vermelde agarsol-acetonmengsel bepaalden wij opnieuw grenswaarden en wel voor KCl en voor KCNS. Wij vonden voor de beide electrolyten weer dezelfde grenzen (3,5—4) terug.

Niet-omkeerbaarheid der uitvlokking.

Schenkt men na het uitvlokken het bovenstaande alcohol-water- of aceton-watermengsel af en overgiet men de helder witte vlokken met gedistilleerd water, dan verdwijnen zij plotseling voor het oog. Wij hebben hier echter niet met een peptisatie te maken, want schudt men de buisjes, dan blijken de vlokken nog wel degelijk aanwezig te zijn. In den vorm van doorzichtige klompjes glijden zij dan langs den afdruijpenden glaswand. Reversibel blijkt dus niet de uitvlokking, maar slechts het gedrag in optische eigenschappen te zijn. Men kan deze optische eigenschappen in verband brengen met de reeds op blz. 42 besproken hydratatiemantels. Hierdoor wordt het optische contrast van de deeltjes met het dispersiemiddel bij het emulsoide agarsol sterk verminderd. (zwak Tyndall-verschijnsel, amicroscopisch sol).

Neemt men nu aan, dat in het alcohol-water- en in het aceton-watermilieu de deeltjes hun hydratatiemantels voor het grootste gedeelte verliezen, dan wordt begrijpelijk, dat de deeltjes nu een veel grooter optisch contrast met het dispersiemiddel vertoonen (sterk Tyndall-verschijnsel, ultramicronen). Deze onderstelling wordt gesteund door het feit, dat de hierboven besproken solen na ontlading hun stabiliteit verliezen.

Omkeerbaarheid der dehydratatie.

Bij 50° C. kan men uit het systeem agarsol-aceton (1:5) onder verminderden druk aceton uitkoken. Men houdt dan

agar-water over, dat zijn emulsoide eigenschappen geheel teruggekregen heeft, want het gelatineert bij afkoeling weer tot het typisch brokkelige agargel. Ook hieruit blijkt dus, dat de dehydratatie een omkeerbaar proces is (zie verder blz. 77).

Voegt men geleidelijk bij 50° C. aan een $\frac{2}{7}$ % agarsol alcohol of aceton toe, dan neemt men waar, dat de opalescentie vrij plotseling optreedt bij een gehalte van circa 50 gewichtsprocenten alcohol. Voegt men nu een weinig gedistilleerd water toe, dan verdwijnt de opalescentie, terwijl zij bij toevoeging van alcohol weer opnieuw te voorschijn komt.

Volgens onzen gedachtengang moet dus ook de dehydratatie der deeltjes door alcohol niet geleidelijk gaan, maar juist bij de mengverhouding 50 % zeer snel toenemen. Wij zullen zien, dat de viscositeitsmetingen hiermede in volkomen overeenstemming zijn.

VISCOSITEITSMETINGEN.

Het emulsoide agarsol verandert door toevoeging van alcohol of aceton in een typisch suspensoid. Wij hebben reeds ondersteld, dat de oorzaak hiervan in een dehydratatie der deeltjes gelegen is. Dit moet zich dus kenbaar maken in een belangrijke vermindering van de relatieve viscositeit ten opzichte van het dispersiemiddel.

Wij hebben bij 45° C. viscositeitsmetingen gedaan aan verschillende agar-alcohol-watermengsels, waarin de volumecentratie van de agar steeds constant was, maar waarin de alcohol-concentratie wisselde.

Daarnaast hebben wij de viscositeit van de overeenkomstige alcohol-watermengsels gemeten.

Om de alcohol-concentratie zoo goed mogelijk te kunnen reproduceeren, wat noodig is, omdat de viscositeit van het binaire stelsel alcohol-water door een vrij hoog maximum¹⁾ gaat, werden de mengsels niet meer in een maatkolf van 50 c.M.³ maar in een van 200 c.M.³ bereid. Eerst werden 80, 100 en 120 gr. alcohol ingewogen, daarna zóoveel uitgekookt gedistilleerd water toegevoegd, dat er nog vol-

¹⁾ Dunstan, Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 590 (1904).

doende ruimte is voor den inhoud van één pipet agarsol. Bij ijking van deze pipet, die overigens geheel was ingericht, zooals op blz. 34 beschreven is, bleek het gewicht van het bij 50° C. uitgestroomde water te bedragen 32,021 gr. De concentratie van het oorspronkelijke sol was 1,71 gr. luchtdroge agar per 310 gr. sol. Dit sol werd in de thermostaat bij 50° C. bewaard. Aan het op 45° C. gebrachte alcohol-watermengsel werd nu met behulp van deze pipet telkens een reproduceerbare hoeveelheid agarsol toegevoegd. De maatkolf werd nu langeren tijd in de thermostaat bij 45° C. gezet en de fijnere instelling op den deelstreep door toevoeging van water tot stand gebracht.

De overeenkomstige alcohol-watermengsels werden eveneens bij 45° C. bereid. Ter bepaling van de alcohol-concentratie bepaalden wij met behulp van een fleschjes-pycnometer van ongeveer 25 c.M.³ inhoud bij 15° C. de relatieve dichtheid dezer laatste mengsels ten opzichte van water van dezelfde temperatuur (zie kolom 1, tabel XIX). De concentratie in gewichtsprocenten, berekend met behulp van de alcoholtabellen, vermeld in het Chem. Jaarboekje¹⁾, vindt men in kolom 2.

De relatieve dichtheid en de relatieve viscositeit (dubbelbepaling) bij 45° C. ten opzichte van water van dezelfde temperatuur zijn vermeld in kolom 3 en 4.

TABEL XIX.

$\left(\frac{d_{w+a}}{d_w}\right)_{15}$	% ALCOHOL	$\left(\frac{d_{w+a}}{d_w}\right)_{45}$	$\left(\frac{\eta_{w+a}}{\eta_w}\right)_{45}$
1,0000	0	1,0000	1,000
0,9384	40,6	0,9235	2,105
0,9138	52,1	0,8967	2,130
0,8842	65,0	0,8659	2,019
0,8283	87,9	0,8088	1,567

Bij de berekening van de viscositeit der agar-alcohol-watermengsels hebben wij de dichtheden van deze systemen gelijk

¹⁾ Chem. Jaarboekje, II, Amsterdam 1920.

gesteld aan die der overeenkomstige alcohol-watermengsels. De viscositeit dezer agar-alcohol-watermengsels, relatief ten opzichte van water van 45° C., gemeten een half uur, resp. 24 uur na de menging, vindt men vermeld in tabel XX, kolom 2 en 3.

TABEL XX.

°/o ALCOHOL	$\left(\frac{\eta_s + a}{\eta_w}\right)_{45}$		$\left(\frac{\eta_s + a}{\eta_w + a}\right)_{45}$	
	I	II	I	II
0,0	1,309	1,306	1,309	1,306
40,6	2,677	2,671	1,272	1,269
52,1	2,447	2,441	1,149	1,146
65,0	2,055	2,053	1,018	1,017

De relatieve viscositeit der alcohol-watermengsels $\left(\frac{\eta_w + a}{\eta_w}\right)_{45}$ en der overeenkomstige agar-alcohol-watermengsels $\left(\frac{\eta_s + a}{\eta_w}\right)_{45}$ vindt men als functie van de alcohol-concentratie grafisch voorgesteld in fig. 8, blz. 76. Beide zijn daar dus uitgedrukt relatief ten opzichte van water van dezelfde temperatuur.

In tabel XX, kolom 4 en 5, vindt men de relatieve viscositeit ten opzichte van het dispersiemiddel $\left(\frac{\eta_s + a}{\eta_w + a}\right)_{45}$ berekend door de cijfers van kolom 2 en 3, tabel XX, te deelen door die van kolom 4, tabel XIX.

Volgens de theorie van Einstein-Smoluchowski is bij constante agar-concentratie de uitdrukking: $\left(\frac{\eta_s + a - \eta_w + a}{\eta_w + a}\right)_{45}$ een maatstaf voor de hydratatie der deeltjes (wij zien hierbij van een mogelijke verandering van het quasi-viskeuse effect af). Deze waarden, die verkregen worden door de cijfers van kolom 4 en 5, tabel XX, met de eenheid te verminderen, vindt men als functie van de alcohol-concentratie grafisch in fig. 9 (blz. 76) weergegeven.

Wij hebben voor deze figuur de relatieve viscositeit bij de alcohol-concentratie 100 % op 1,002 gesteld, welke waarde men volgens de formule van Einstein voor geheel gedehydrateerde deeltjes mag verwachten.

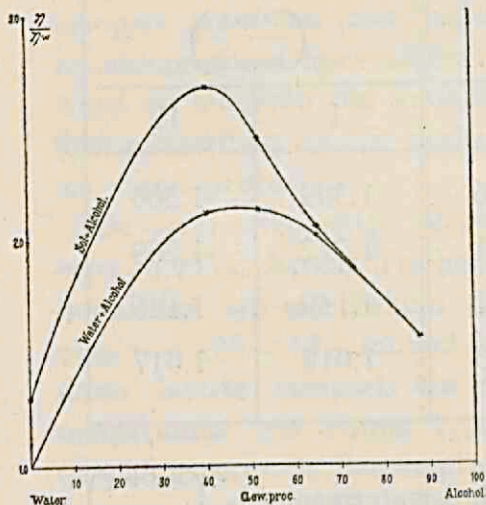


FIG. 8

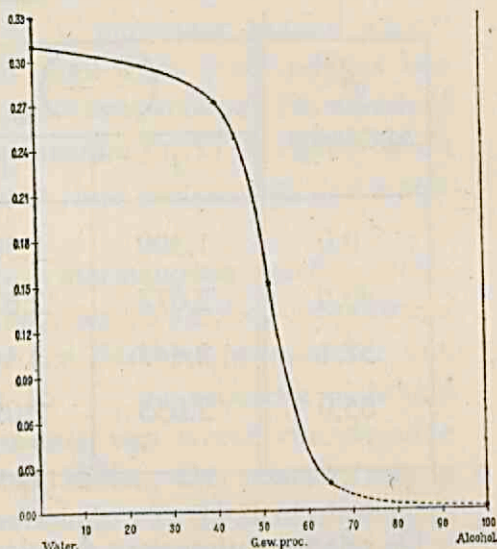


FIG. 9

Dehydratatie door alcohol.

Inderdaad blijkt dus, dat de hydratatie bij grootere alcohol-concentraties afneemt en dat deze dehydratatie juist in het middelste concentratiegebied, waar in het binaire stelsel alcohol-water het viscositeits-maximum ligt, zeer sterk is.

Langs een anderen weg controleerden wij de relatieve viscositeit ten opzichte van het dispersiemiddel voor het 65,0 % alcohol-solmengsel. Daartoe brachten wij, door verdampen van een oplossing, op den wand van een Jenakolfje 25μ Mol $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_6$. In het kolfje werd nu 50 c.M.³ van het 65,0 % alcohol-solmengsel gebracht (bij 45° C.), de agar vlokt nu dadelijk uit en wij bepaalden de viscositeit van het zoo afgezonderde dispersiemiddel. Hieruit berekenden wij voor het alcohol-solmengsel een relatieve viscositeit 1,015, wat dus in fraaie overeenstemming met het in tabel XX vermelde cijfer is.

Individualiteit der agar-deeltjes.

Reeds op blz. 72 hebben wij de omkeerbaarheid der dehydratatie besproken, maar ons nog geen rekenschap gegeven of, ten gevolge der dehydratatie, aggregatie der oorspronkelijke deeltjes plaats heeft. Men kan zich dus afvragen: neemt men in een agarsol-alcoholmengsel ultramicroscopisch dezelfde deeltjes waar, die reeds in het emulsoïde sol aanwezig zijn, of zijn de ultramicronen aggregaten van deze oorspronkelijke deeltjes?

Ten einde deze vragen te beantwoorden voerden wij de volgende proef uit, waarbij wij uitgingen van een agarsol, dat 2,5 gr. luchtdroge agar per 200 gr. sol bevatte. Bij de bereiding der hieronder beschreven mengsels maakten wij gebruik van twee pipetten A en B, ieder voorzien van een glazen mantel, waardoor water van 50° C. gepompt werd (zie blz. 34). Bij ijking dezer pipetten bleek het uitgestroomde water te wegen: A = 24,832 gr. en B = 32,021 gr. In drie uitgestoomde Jenakolfjes van 200 c.M.³ werd nauwkeurig 60 gr. alcohol afgewogen en daarna werden de goed afgesloten kolfjes in een thermostaat van 50° C. op temperatuur gebracht.

Bij 50° C. werden nu de volgende drie mengsels bereid en van ieder de doorlooptijd in denzelfden viscosimeter gemeten. De mengsels I en II, die dezelfde samenstelling bezitten, werden echter in een andere volgorde bereid, zooals hieronder aangegeven is:

- I. 60 gr. alcohol + A sol + B water + A water.
- II. 60 gr. alcohol + A water + B water + A sol.
- III. 60 gr. alcohol + A water + B water + A water.

Verwaarloozen wij de dichtheidsvermeerdering door de agar veroorzaakt en meten wij steeds met éézelfden viscosimeter, dan is de relatieve viscositeit der mengsels I en II ten opzichte van het dispersiemiddel III telkens gelijk aan het quotient der doorlooptijden I/III en II/III.

Terwijl het mengsel I bij de bereiding tijdelijk den suspensoiden toestand passeert en daarna door de toevoeging van

de 56,853 gr. water weer overgaat in den emulsoiden toestand, verkeert het mengsel II steeds in den laatsten toestand.

Wij vonden als relatieve viscositeit ten opzichte van het dispersiemiddel voor mengsel I de waarde 1,380 en voor mengsel II 1,382. Het verschil dezer waarden is van dezelfde orde als de proeffouten. Zes uur later herhaalden wij deze proeven in haar geheel en vonden $I = 1,376$ en $II = 1,377$.

Wij zijn dus langs twee verschillende wegen van denzelfden begintoestand in denzelfden eindtoestand gekomen. Indien er aggregatie der deeltjes bij de dehydratatie plaats had gegrepen, dan zouden de cijfers der mengsels I hooger moeten zijn dan die der mengsels II, aangezien aggregaties onomkeerbaar zijn (zie hoofdstuk VII).

Wij mogen dus uit deze metingen besluiten, mede in verband met wat op blz. 100 wordt vermeld, dat men de oorspronkelijke deeltjes door dehydratatie ultramicroscopisch zichtbaar maakt. De deeltjes in het emulsoide agarsol zijn dus niet door hun kleinheid, maar alleen door hun hydratatie ultramicroscopisch onzichtbaar.

Oorzaak der dehydratatie.

Vergelijkt men fig. 8 met fig. 9 (blz. 76), dan zien wij, dat juist in het gebied, waar in het binaire stelsel alcohol-water het viscositeitsmaximum ligt, de dehydratatie der agardeeltjes plotseling snel toeneemt.

Ook het binaire stelsel aceton-water¹⁾ vertoont een maximum in de viscositeit en het ligt voor de hand de oorzaak voor de dehydratatie der agardeeltjes hiermede in verband te brengen.

Een eenvoudige interpretatie²⁾ der viscositeitsmaxima wordt echter bemoeilijkt door het feit, dat zoowel water als alcohol tot de sterk geassocieerde vloeistoffen behooren.

Waarschijnlijk wijzen deze maxima op de aanwezigheid van sterk geconstitueerde hydraten, tengevolge waarvan de concentratie van het vrije water, dat voor de hydratatie der agardeeltjes dienen moet, juist bij de concentratie dezer maxima zeer gering wordt.

¹⁾ Jones en Mahin, Zeitschr. f. physik. Chemie 69, 389 (1909).

²⁾ Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, Stuttgart 1916.

AGARSOL + AZIJNZUUR.

Het binaire stelsel azijnzuur-water heeft evenals alcohol-water en aceton-water een maximum in de viscositeitscurve.¹⁾

Voegt men bij een agarsol van de concentratie $\frac{2}{7}$ % bij 50° C. een vijfvoudige hoeveelheid ijsazijn, dan vlokt de agar weldra uit. Het dehydratatiemiddel is hier tevens electrolyt, zoodat na dehydratatie geen beschermende lading meer overblijft.

HET UITZOUTEN.

Met een aantal electrolyten (NH_4F , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CdSO_4 , MgSO_4 , Na-citraat) kan men een agarsol uitzouten, terwijl dit met andere electrolyten (NH_4Cl , KCNS , KJ , MgCl_2) zelfs bij verzadiging nog niet gebeurt.

In verband met de boven besproken verschijnselen hadden wij het vermoeden, dat het uitzouten berust op een dehydratatie der reeds bij veel kleinere electrolyt-concentraties ontladen deeltjes. Inderdaad hebben de volgende viscositeitsmetingen de waarheid van dit vermoeden bevestigd.

Wij kozen als electrolyten MgCl_2 en MgSO_4 wegens hun neutrale reactie en groote oplosbaarheid. Beide waren praeparaten van Kahlbaum, het MgSO_4 werd nogmaals omgekristalliseerd.

Het onderzoek werd bij 50° C. uitgevoerd en de mengsels werden in een Jena-maatkolfje van 50 c.M.³ op dezelfde wijze bereid, als in hoofdstuk V beschreven is.

De concentratie der oorspronkelijke MgCl_2 -oplossing werd door titratie van het Cl -ion, volgens Volhard, die der MgSO_4 -oplossing gravimetrisch als BaSO_4 bepaald.

In kolom 2, tabel XXI, vindt men de concentratie in equivalenten, in kolom 3 de relatieve dichtheid der electrolytoplossingen ten opzichte van gedistilleerd water van 50° C., in kolom 4 de relatieve viscositeit dezer oplossingen ten opzichte van water van 50° C. (dubbelbepaling der doorlooptijden), terwijl in kolom 5 de relatieve viscositeit der overeenkomstige agarsol-electrolytmengsels gegeven zijn.

¹⁾ Dunstan, Zeitschr. f. physik. Chemie, 49, 590 (1904).

TABEL XXI.

ELECTROLYT	Conc. in Aequiv.	$\frac{d_e}{d_w}$	$\frac{\eta_e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e}$
NULPROEF	0	1,0000	1,000	1,663	1,663
MgCl ₂	0,1507	1,0071	1,038	1,509	1,454
	1,205	1,0501	1,295	1,904	1,470
	2,410	1,0963	1,666	2,482	1,490
	3,616	1,1416	2,170	3,257	1,501
MgSO ₄ 1)	0,0948	1,0060	1,033	1,493	1,445
	0,3790	1,0231	1,126	1,612	1,432
	0,7581	1,0449	1,262	1,796	1,423
	1,042	1,0612*	1,376*	1,933	1,405
	1,137	1,0666	1,416	1,940	1,370
	1,327	1,0772*	1,504*	1,820	1,210
	1,516	1,0878	1,597		

1) De met * aangegeven waarden zijn geïnterpoleerd.

Met het oog op de theorie van Einstein-Smoluchowski moeten wij echter de relatieve viscositeit ten opzichte van het *dispersiemiddel* nagaan.

Deze waarden $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_e}$, die men vindt in kolom 6, Tabel XXI, worden verkregen door de cijfers uit kolom 5 te deelen door de overeenkomstige uit kolom 4. Deze waarden worden als functie van de electrolyt-concentratie in fig. 10 grafisch voorgesteld.

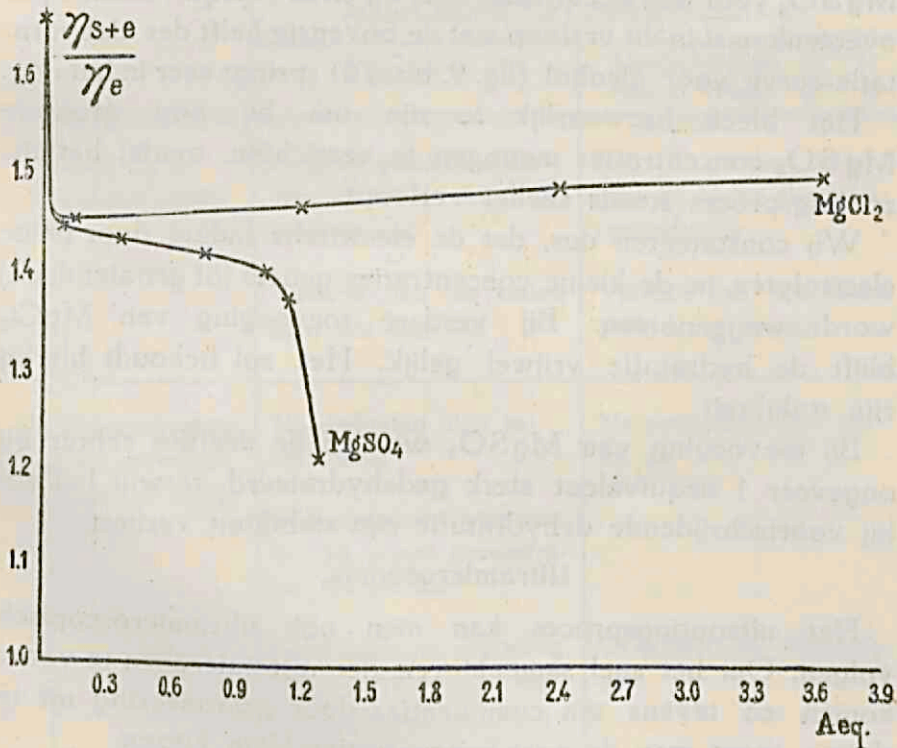


FIG. 10. Het uitzouten.

Invloed van Mg-zouten op de viscositeit van het agarsol, relatief ten opzichte van gelijk-geconcentreerde zoutoplossingen.

De curven voor MgCl₂ en MgSO₄ dalen binnen de eerste 100 milli-aequivalent zeer scherp, doordat in dit gebied het quasi-viskeuze effect wordt weggenomen (zie hoofdstuk V). Daarna verloopt de curve voor MgCl₂ tot 3,6 aequivalent vrij vlak, terwijl de mengsels volkomen helder blijven. Voor

MgSO_4 daalt de curve voor de tweede maal snel bij circa 1 equivalent, terwijl hier het uitzoutingsproces begint.

De laatste drie mengsels met MgSO_4 waren in toenemende mate troebel en vlokten op den duur gedeeltelijk uit.

De metingen werden dadelijk na de menging uitgevoerd, ook de doorlooptijden bleven tijdens de meting constant, zoodat werkelijk de viscositeit van deze mengsels met de gelijkmatig er in gesuspendeerde microscopische vlokjes bepaald werd. De gemeten viscositeit is door de aanwezigheid van deze vlokjes feitelijk te groot. Niettemin daalt de curve voor MgSO_4 voor de tweede maal snel bij circa 1 equivalent, en de overeenkomst in dit verloop met de bovenste helft der dehydratatie-curve voor alcohol (fig. 9, blz. 76) springt zeer in het oog.

Het bleek bezwaarlijk te zijn om bij nog grootere MgSO_4 -concentraties metingen te verrichten, omdat het uitzoutingsproces steeds sneller verloopt.

Wij constateeren dus, dat de elektrische lading door beide electrolyten in de kleine concentraties geheel (of grootendeels) wordt weggenomen. Bij verdere toevoeging van MgCl_2 blijft de hydratatie vrijwel gelijk. Het sol behoudt hierbij zijn stabiliteit.

Bij toevoeging van MgSO_4 worden de deeltjes echter bij ongeveer 1 equivalent sterk gedehydrateerd, terwijl het sol bij voortschrijdende dehydratatie zijn stabiliteit verliest.

Ultramicroscopie.

Het uitzoutingsproces kan men ook ultramicroscopisch volgen. Om het snel samenkleven der ultramicrotonen te voorkomen en tevens om complicaties door gelatineering uit te sluiten, moet men de agar-concentraties klein kiezen.

Zeër fraaie beelden verkrijgt men in het spleet-ultramicroscop van Zeiss, wanneer men 1 c.M.³ agar-oplossing van de concentratie $\frac{2}{70}$ % bij 50° C. mengt met 30 c.M.³ MgSO_4 -oplossing van de concentratie 2 equivalent per Liter, zoodat de agar-concentratie in het mengsel ongeveer 0,001 % bedraagt. Men ziet nu na afkoeling op kamertemperatuur helder glinsterende deeltjes, die een sterke Brownsche beweging vertoonen en zich op den duur tot meervoudige deeltjes vereenigen.

Contrôlemengsels met gedistilleerd water of met geconcen-

treerde $MgCl_2$ -oplossing, waarin de agar-concentratie ook 0,001 % was, vertoonden in het ultramicroscoop slechts een diffusen Tyndall-kegel.

STABILITEIT.

Wij willen nu eerst in de volgende tabel een overzicht geven van de eigenschappen van het emulsoide agarsol en de daarvan door toevoeging van alcohol of aceton afgeleide suspensoide solen.

TABEL XXII.

	AGAR-AGAR GEDISPERGEERD IN:	
	Water	Alcohol-Water (5 : 1) Aceton-Water (5 : 1)
Electrische eigenschappen	Negatief geladen, ontlading bij kleine electrolyt-concentraties Valentie van het kation geeft den doorslag	Negatief geladen, ontlading bij kleine electrolyt-concentraties Valentie van het kation geeft den doorslag
Eigenschappen, die samenhangen met de hydratatie	Na ontlading blijft het sol stabiel Sommige electrolyten zouten bij groote concentraties het sol uit Gelatineert bij afkoeling, waarbij electrolyten een lyotropen invloed uitoefenen Zwak Tyndall-licht, Amicroscopisch sol $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ groot	Na ontlading vlokt het sol uit Gelatineert bij afkoeling niet Sterk Tyndall-licht, Ultramicronen $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ klein
	Verkeert dus in den emulsoiden toestand	Verkeert in den suspensoiden toestand

De hydratatie wordt hoofdzakelijk bepaald door krachten, uitgaande van het gedispergeerde deeltje. Electrolyten oefenen middellijk een lyotropen invloed uit op deze hydratatie, omdat zij vermoedelijk den inwendigen toestand van het water veranderen.

Bij het wegnemen van de hydratatie gaan tevens alle emulsoide eigenschappen verloren en men houdt een typisch suspensoid over, waarvan de stabiliteit alleen nog door de lading der deeltjes wordt gehandhaafd. De elektrische eigenschappen zijn vóór en na de dehydratatie gelijk, de lading is van capillair-electrischen aard. Het emulsoide agarsol is dus te beschouwen als een suspensoid met gehydrateerde deeltjes.

De suspensioide solen worden evenals het emulsoide sol door kleine electrolyt-concentraties ontladen, de eerste verliezen daarbij hun stabiliteit, het tweede niet.

Het emulsoide agarsol bezit dus twee stabiliteitsfactoren: elektrische lading en hydratatie der deeltjes.

Elk dezer factoren is voldoende groot om, indien alleen aanwezig, de stabiliteit nog te handhaven.

Een effectieve botsing tengevolge van de Brownsche beweging kan in het eerste geval door elektrische oorzaken, in het tweede geval door de eigenschappen van de hydratiemantels niet plaats hebben.

Het emulsoide agarsol kan pas uitvlokken, als beide stabiliteitsfactoren zijn weggenomen.

Er zijn dus twee wegen mogelijk om het sol uit te vlokken, al naar gelang men de stabiliteitsfactoren in verschillende volgorde wegneemt:

- 1^o. ontlading door kleine hoeveelheden electrolyt en daarna dehydratatie met alcohol, aceton of grootere hoeveelheden $MgSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , enz.
- 2^o. eerst dehydratatie met alcohol of aceton en daarna ontlading door kleine hoeveelheden electrolyt.

Fig. 11 geeft een schematisch overzicht der verschillende toestandsveranderingen, die wij tot nu toe besproken hebben. In verticale richting zijn hier wijzigingen van capillair-electrischen aard, in horizontale richting wijzigingen in den hydratatie-toestand aangegeven.

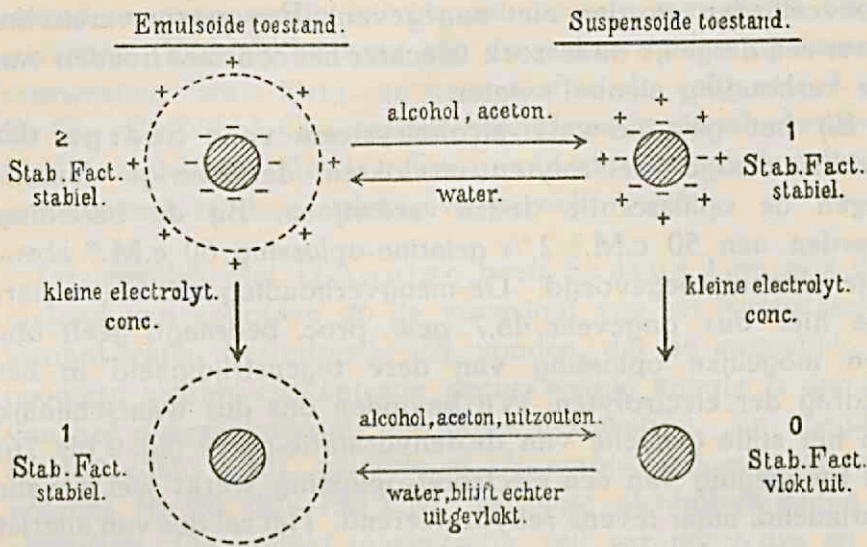


FIG. 11. Toestandsveranderingen van het agarsol.

ONDERZOEK VAN SCARPA.

De in dit hoofdstuk besproken verschijnselen schijnen niet specifiek voor agar te zijn, want Scarpa¹⁾ vond, dat oplossingen van arabische gom en van gelatine door toevoeging van alcohol reversibel in den suspensoiden toestand overgaan. Wij willen deze onderzoeken in het kort bespreken.

Hij kon in deze systemen ultramicronen waarnemen en vond uit kathaphorese-proeven, dat zij negatief geladen waren.

Zijn uitkomsten bij de uitvloking van deze systemen met electrolyten schijnen in tegenspraak te zijn met onze waarneming, dat alle electrolyten de suspensioide agar-systemen uitvloeken.

Het systeem met arabische gom werd bereid door bij 50 c.M.³ van een 1,5% oplossing 150 c.M.³ absolute alcohol te voegen. De deeltjes zijn dus vrij sterk gedehydrateerd. Alle onderzochte electrolyten vlokten dan ook uit, behalve HgCl₂, waarmede de opalescentie verdween. Uit een nader onderzoek bleek hem echter, dat vast HgCl₂ wel uitvlokte, maar het helder worden toe te schrijven is aan het water, waarin het HgCl₂ opgelost was. Hieruit leiden wij af, dat Scarpa electrolyt-oplossingen toevoegt (concentraties en

¹⁾ Scarpa, Koll. Zeitschr. 15, 8 (1914).

hoeveelheden worden niet opgegeven). Een eerste vereischte voor een dergelijk onderzoek is echter het constant houden van de verhouding alcohol : water.

Bij het gelatine-water-alcoholsysteem vond Scarpa, dat slechts eenige electrolyten uitvlokten, de overige daarentegen de opalescentie deden verdwijnen. Bij de bereiding werden aan 50 c.M.³ 2% gelatine-oplossing 60 c.M.³ absolute alcohol toegevoegd. De mengverhouding alcohol : water, die hier dus ongeveer 48,7 gew. proc. bedraagt, geeft ons een mogelijke oplossing van deze tegenstrijdigheid in het gedrag der electrolyten. Wij bevinden ons dus waarschijnlijk op het stijle gedeelte van de dehydratie-curve (fig. 9 blz. 76) en toevoeging van een electrolyt-oplossing werkt wel is waar ontladend, maar tevens rehydrateerend. Het zal dus van allerlei omstandigheden afhangen, of het sol uitvlokt, dan wel weer in den emulsoiden toestand terugkeert.

Scarpa vond echter, dat ook vast Na Cl de opalescentie doet verdwijnen. Wij vonden echter, dat, wanneer men dan opnieuw alcohol toevoegt, de troebeling weer terugkomt. Het gedrag van vast Na Cl moet dus waarschijnlijk toegeschreven worden aan een lyotrope verschuiving van het viscositeitsmaximum in het binaire stelsel alcohol-water.

Scarpa gaat uit van een 2% gelatine-oplossing bij kamertemperatuur. Gewoonlijk verkeert een systeem van die concentratie bij kamertemperatuur in den geltoestand. Hij heeft dus waarschijnlijk een slechte gelatinesoort gebruikt.

Verder vermeldt hij, dat bij toevoeging van meer alcohol de gelatine uitvlokt. Een groot aschgehalte van de gelatine kan de benodigde electrolyt-concentratie geleverd hebben. Bovendien is het twijfelachtig of het sol niet reeds gelatineeringsvlokken bevatte.

Wij hebben daarom met een zeer goede gelatinesoort¹⁾ boven de gelatineeringstemperatuur eenige voorloopige proeven uitgevoerd en vonden daarbij in groote trekken hetzelfde gedrag als bij agar.

Wij voegden bij 50° C. aan een $\frac{1}{3}$ % gelatinesol de vijfvoudige hoeveelheid alcohol of aceton. De systemen zijn volkomen

1) Gelatine F₀ extra, van de Lijm- en Gelatinefabriek „DELFT”.

stabiël en vertoonen in het ultramicroscop zeer fraaie ultramicronen. Evenals bij agar zijn de grenswaarden bij kamertemperatuur zeer klein en nemen af in de volgorde: KCl , BaCl_2 , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, terwijl ook kleine hoeveelheden vast NaCl uitvlokken. Het is zeker gewenscht, dat ook de gelatine systematisch in deze richting onderzocht wordt.

Gezamenlijk met D'Aquino heeft Scarpa¹⁾ nu ook den invloed van kolloïden op de viscositeit van het binaire stelsel alcohol-water bestudeerd. Zij vonden, dat de viscositeit bij grootere alcohol-concentratie slechts weinig hooger is dan die van het overeenkomstige alcohol-watarmengsel. Zij voegden bij 100 c.M.³ 1,5% gelatine, of 2% arabische gom achtereenvolgens 10, 20, 30—140 c.M.³ absolute alcohol en maten de viscositeit. De kolloïd-concentratie zelf verandert dus en de gemeten viscositeit heeft bij elk mengsel betrekking, zoowel op een andere alcohol-, als op een andere kolloïd-concentratie.

De berekening van een dehydratie-curve in den geest van fig. 9 (blz. 76), is dus uit deze proeven niet mogelijk.

ALGEMEENE STABILITEITSTHEORIE DER HYDROSOLEN.

De stabiliteitstheorie, die wij in dit hoofdstuk voor agar-solen ontwikkeld hebben, kunnen wij nu uitbreiden tot alle hydrosolen, wanneer wij aannemen, dat steeds de disperse phase omgeven is door een hydratatiemantel, welke laatste echter in zijn afmetingen zeer kan varieeren. In dit geval is het dan mogelijk de stabiliteit van suspensoiden, emulsoiden en de overganggevallen tusschen beide vanuit één gezichtspunt te overzien.

De typische suspensoiden zooals het goud-²⁾, Pt-³⁾ en het As_2S_3 -sol⁴⁾ bezitten niet- of slechts zeer weinig gehydrateerde deeltjes. Wordt de lading door toevoeging van electrolyten tot de kritische verlaagd, dan vlokken ze geheel uit. De valentie van het tegengesteld geladen ion bepaalt alleen de grenswaarde der electrolyten. Een lyotrope volgorde der grenswaarden is niet of nauwelijks aanwezig.

¹⁾ Scarpa en D'Aquino, Rendiconti Soc. Chim. Italiana [II] 5, 370 (1913).

²⁾ Morawitz, Kolloidchem. Beih. 1, 301 (1910); von Galecki, Zeitschr. f. Electrochemie 14, 767 (1908).

³⁾ Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 129 (1903).

⁴⁾ Freundlich, loc. cit.

Onder de kolloïde hydroxyden vormen het Vanadium- en het Molybdeen-pentoxydsol¹⁾ een overgang tot de emulsoiden. Hier overweegt gewoonlijk nog de elektrische lading als stabiliteitsfactor, zoodat de valentie van het tegengesteld geladen ion duidelijk in de grenswaarden te voorschijn komt. Naast de elektrische lading is echter een min of meer sterke hydratatie aanwezig, die gewoonlijk niet voldoende is om na ontlading de stabiliteit te handhaven. Toegevoegde electrolyten bewerken dus naast een ontlading ook een verandering in de hydratatie. De stabiliteit wordt gehandhaafd, zoolang een zekere functie van lading en hydratatie boven een bepaalde kritische waarde blijft. De grenswaarden hebben dus niet meer dezelfde beteekenis als bij de typische suspensoiden en vormen duidelijk lyotrope reeksen.

De typische emulsoiden hebben over het algemeen sterk gehydrateerde deeltjes. Na ontlading verliezen deze solen dikwijls hun stabiliteit nog niet. Uitvlokking heeft bij grootere electrolyt-concentraties dan pas plaats, wanneer de hydratatie tot de kritische verminderd wordt.

De concentraties, waarbij de verschillende electrolyten uitvlokken (= uitzouten), liggen dus geheel in lyotrope volgorde, terwijl de valentie van het tegengesteld geladen ion op den achtergrond raakt.

¹⁾ Freundlich en Leonhardt, Kolloidchem. Beih. 7, 172 (1915).

HOOFDSTUK VII.

Gelatineering.

INLEIDING.

In de vorige hoofdstukken hebben wij steeds evenwichtstoestanden bestudeerd. Beneden 40° C. is de viscositeit echter een functie van den tijd.

Ter kenschetsing van de algemeene gedaante van de viscositeit-tijd-curve bij constante temperatuur willen wij de gelatineering weergeven van een agarsol van de concentratie $\frac{1}{7}\%$ (tabel XXIII, blz. 91) en van een ander agarsol van dezelfde concentratie, waarin bovendien K_2SO_4 aanwezig is tot de concentratie 9 milli-aequivalent (tabel XXIV, blz. 91).

De metingen werden aan één vulling van den viscosimeter achtereenvolgens bij 50° , 40° en 35° C. uitgevoerd, bij welke laatste temperatuur de gelatineering nagegaan werd.

Ten aanzien van de metingen bij 35° C. werd de tijd, afgerond op geheele minuten, gerekend vanaf het tijdstip, dat de viscosimeter in de thermostaat van 35° C. werd overgebracht. Twee minuten daarna begonnen wij met de eerste meting. Het verkregen cijfer achtten wij te behooren bij het tijdstip, dat de viscosimeter voor de helft was leeggelopen. Binnen een minuut na het einde van de eerste meting begonnen wij reeds met een tweede meting aan dezelfde vulling en zoo voortgaande verkregen wij telkens een reeks waarden, die men vindt in de tabellen XXIII en XXIV (blz. 91) en die grafisch worden weergegeven door fig. 12 en fig. 13 (blz. 90).

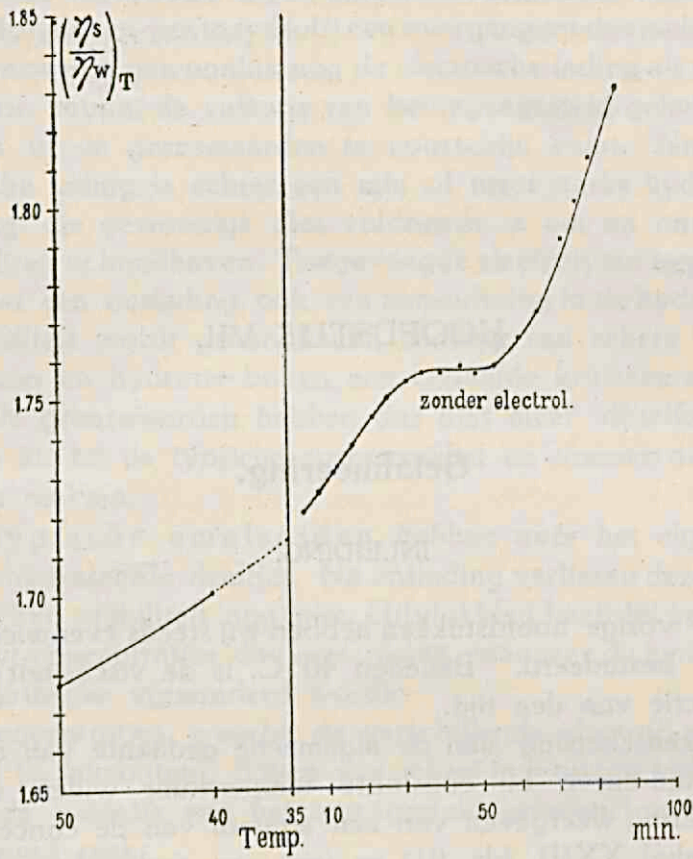
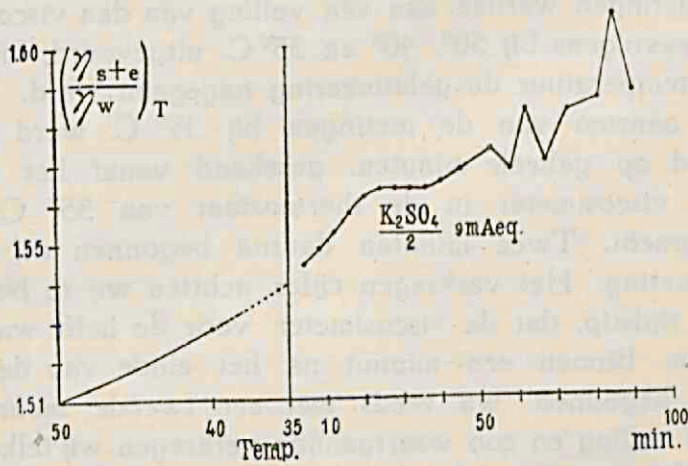


FIG. 12. Agarsol zonder electrolyt.

FIG. 13. Agarsol + 9 m. Aeq. K_2SO_4

Viscositeitsmetingen aan gelatineerende Agarsolen.

De waarden voor de relatieve viscositeit bij 35° C. op het tijdstip nul, vermeld in die tabellen, zijn door extrapolatie van de viscositeit-temperatuurcurve gevonden. Deze waarden sluiten vrij goed aan bij de gelatineeringscurven.

Kenmerkend voor alle gelatineeringscurven is de aanwezigheid van een „stationairen toestand”, waarin de viscositeit korteren of langeren tijd constant blijft (in tabel XXIII en XXIV de vetgedrukte cijfers).

Wij hebben nu vervolgens onderzocht, welken invloed een variatie van een der volgende factoren op de gelatineering

TABEL XXIII.

1/7 % agarsol	
Temp.	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_T$
50	1,678
40	1,701
gelatineering bij 35° C.	
Tijd in minuten	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_{35}$
0	(1,713)
4	1,721
8	1,726
12	1,731
17	1,738
22	1,745
26	1,750
31	1,754
35	1,756
40	1,756
45	1,758
49	1,756
54	1,758
60	1,765
65	1,772
71	1,791
75	1,801
79	1,812
84	1,833

TABEL XXIV.

1/7 % agarsol + 9 m. Aeq. K ₂ SO ₄	
Temp.	$\left(\frac{\eta_s + e}{\eta_w}\right)_T$
50	1,510
40	1,528
gelatineering bij 35° C.	
Tijd in minuten	$\left(\frac{\eta_s + e}{\eta_w}\right)_{35}$
0	(1,537)
4	1,544
8	1,548
12	1,552
16	1,556
20	1,561
24	1,563
28	1,563
32	1,563
36	1,563
40	1,565
45	1,568
53	1,573
58	1,568
62	1,583
67	1,570
73	1,583
81	1,586
85	1,607
90	1,588

uitoefent: 1^o. stroomsnelheid in de capillair tijdens de meting, 2^o. onderdruk, waarmede het reservoir vóór de meting wordt volgezogen, 3^o. agar-concentratie, 4^o. temperatuur, 5^o. electrolyt-concentratie.

GELDT DE WET VAN POISEUILLE ?

Aangezien Bachmann¹⁾ bij de gelatineering van gelatine- en agarsolen ultramicroscopisch de vorming van vlokjes kon aantoonen, komt de opvatting²⁾, dat een gel een sol met zeer groote viscositeit zou zijn, te vervallen.

De vraag, of de wet van Poiseuille voor deze gelatineerende solen nog geldt, dient wegens het optreden van deze vlokken eerst beantwoord te worden, alvorens verdere viscositeitsmetingen mogen verricht worden. Wij hebben daartoe twee series metingen uitgevoerd, bij welke de eerste resp. de tweede bovengenoemde factor gevarieerd werd.

Ter verkrijging van een constanten onderdruk, maakten wij bij deze proeven gebruik van een 2 L.-flesch, waarin de lucht met een waterstraal-luchtpomp op den gewenschten onderdruk, afgelezen op een kwikmanometer, kon gebracht worden. Een glazen buis liep nu van deze flesch naar den thermostaat en kon door een slang met het nauwe been van den viscosimeter verbonden worden.

Is het bovenste reservoir gevuld, dan wordt de verbinding met de flesch verbroken.

Bij een variatie van 4—40 c.M. Hg vonden wij de eerste gelatineeringsphase tot en met den stationairen toestand reproduceerbaar tot op 4 eenheden van de 3^e decimaal, zonder dat in deze afwijkingen een bepaalde volgorde te vinden was. Het verdere verloop der gelatineeringscurve bleek echter in het geheel niet reproduceerbaar te zijn.

Daarna brachten wij een variatie aan in de stroomsnelheid tijdens de meting (met viscosimeter B, fig. 2, blz. 13). Ook nu bleek eveneens de eerste gelatineeringsphase tot op 4 eenheden van de 3^e decimaal reproduceerbaar, het verdere verloop daarentegen onregelmatig en zonder een bepaalde volgorde. Uit deze proeven volgt dus, dat de wet van Poiseuille nog wel geldt voor het eerste stuk van de

¹⁾ Bachmann, Zeitschr. f. anorg. Chemie 73, 125 (1912).

²⁾ Arisz, Diss. Utrecht 1914; Kolloidchem. Beih. 7, 1 (1915).

gelatineeringscurve, in zooverre de stroomsnelheid varieert tusschen de door viscosimeter B gestelde grenzen. Voorbij den stationairen toestand is het begrip viscositeit op onze uitkomsten echter niet meer van toepassing.

Voor de zekerheid hebben wij nu alle overige metingen uitgevoerd met viscosimeter B, vulling 10 c.M.³, zoodat de stroomsnelheid tijdens de gelatineering steeds binnen de hierboven onderzochte grenzen wisselde. Bij het vullen van het bovenste reservoir hebben wij steeds een constanten onderdruk van 40 c.M. Hg gebruikt.

De viscositeitsvermeerdering tot aan den stationairen toestand bedraagt bij de solen, vermeld in tabel XXIII en XXIV, 44 resp. 26 eenheden van de derde decimaal, of wel in procenten van de relatieve viscositeit 2,6 0/0, resp. 1,7 0/0. Het deel der gelatineeringscurven, dat voor viscosimetrisch onderzoek toegankelijk is, blijkt zeer klein te zijn. Wanneer nu de viscositeitsmetingen maar tot op één procent nauwkeurig waren (wat bij vroegere onderzoekers gewoonlijk het geval was), dan zou ons de meest karakteristieke trek der gelatineeringscurven, de „stationaire toestand”, geheel ontgaan zijn.

Bij de oudere onderzoekingen is het zeer wel mogelijk, dat de metingen in het niet-reproduceerbare gedeelte zijn uitgevoerd.

BETEKENIS VAN DE EERSTE GELATINEERINGSFASE.

De viscositeitsvermeerdering tot aan den stationairen toestand kan men nu toeschrijven aan twee verschillende oorzaken:

- 1°. de instelling van een nieuw hydratatie-evenwicht, waarna in de tweede fase de deeltjes pas aggregaten zouden kunnen vormen,
- 2°. een primaire aggregatie, die volledig afloopt, vóór een secundaire aggregatie intreedt.

Wij zullen zien, dat al onze verdere proeven deze tweede onderstelling steunen.

INVLOED VAN DE AGAR-CONCENTRATIE.

Wij onderzochten bij 35° C. de gelatineering van 5 agar-solen, waarbij de begin-relatieve viscositeit bij 40° C. wisselde tusschen 1,859 en 1,573. Wij vonden, dat de viscositeits-

vermeerdering tot den stationairen toestand bij eerste benadering evenredig is met de relatieve viscositeit verminderd met de eenheid; de tijd echter, waarna de stationairen toestand bereikt wordt, is ongeveer omgekeerd evenredig met de derde macht van die uitdrukking.

De gelatineeringssnelheid hangt dus, hoewel naar verhouding dezelfde eindtoestand bereikt wordt, in hooge mate van de concentratie af. Dit ligt in de lijn van de tweede interpretatie vermeld op blz. 93.

Deze primaire aggregaten zijn blijkbaar klein ten opzichte van den diameter van de capillair en worden door de streaming niet merkbaar uiteengeslagen. Dit verklaart dan de geldigheid van de wet van Poiseuille voor de eerste gelatineeringsphase.

Tijdens de tweede gelatineeringsphase kleven dan blijkbaar de primaire aggregaten tot grootere secundaire vlokjes samen, die dikwijls door de streaming weer uitgeslagen kunnen worden en ook de capillair zoo nu en dan mechanisch kunnen verstoppen. Hiermede is dan het zeer onregelmatige verloop van dit tweede deel der gelatineeringscurven verklaard.

Gann¹⁾ heeft viscosimetrisch de coagulatie van het aluminium-hydroxydsol gevolgd en vond, dat daarbij de viscositeit een zekere eindwaarde bereikt, dikwijls echter begon de viscositeit daarna weer opnieuw te stijgen, maar nu zeer onregelmatig.

De overeenkomstige gedaante van gelatineeringscurven en coagulatiecurven versterkt het vermoeden, dat de eerste gelatineeringsphase een primaire aggregatie der deeltjes voorstelt.

GELATINEERING BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

In tabel XXV (blz. 96) vindt men de resultaten van een serie metingen aan een agarsol van de concentratie $\frac{1}{7}$ %.

De beginwaarden bij 40° C. (kolom 2) liggen vrij ver uiteen door de irreversibele reactie, die zich tijdens de 130 uur, binnen welke deze geheele serie werd uitgevoerd, afspeelde. In kolom 3 vindt men de viscositeit, relatief ten opzichte van water van dezelfde temperatuur, tijdens den stationairen toestand; in kolom 4

¹⁾ Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63 (1916).

Zie ook von Smoluchowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 112, 129 (1917).

den tijd in minuten, waarna deze stationaire toestand begint. Ter vergelijking werden alle waarnemingen omgerekend (kolom 5) op een begin-relatieve viscositeit 1,650 bij 40° C. Als voorbeeld willen wij deze omrekening aangeven voor den stationairen toestand bij 35° C.:

$$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_{35}^{\text{stat.}} = 1 + \frac{650}{672} \times 0,731 = 1,707.$$

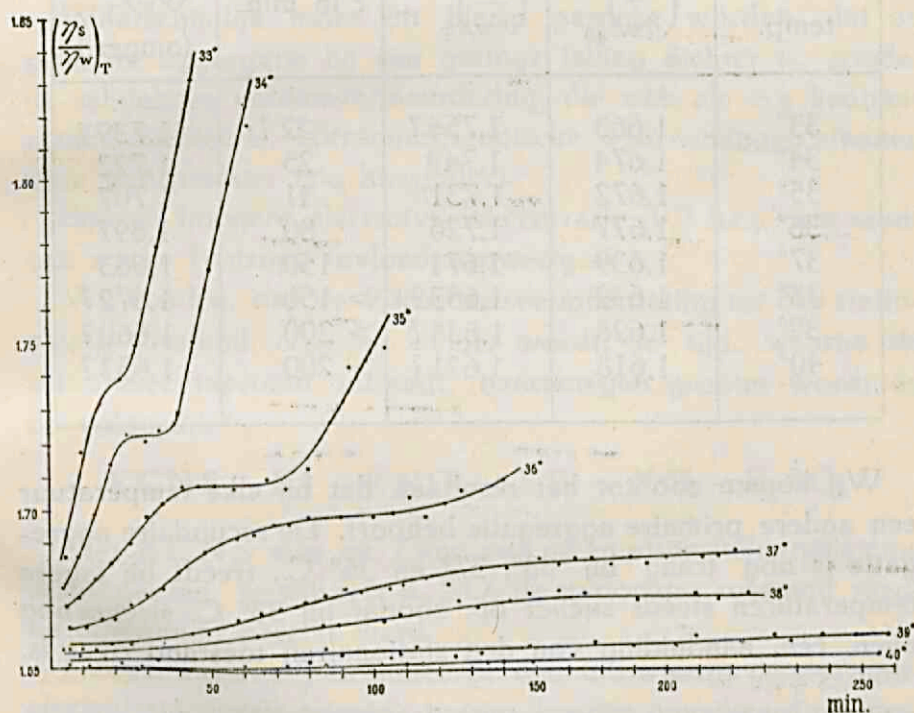


FIG. 14. Gelatineering bij verschillende temperaturen.

De omgerekende gelatineeringscurven worden weergegeven door fig. 14. Bij 33° C. heeft de gelatineering zeer snel plaats, de aanwezigheid van een stationairen toestand is door de gedrongen ligging der viscositeitswaarden, behorende bij $t = 16, 22$ en 27 minuten, nog even aangeduid.

De tweede gelatineeringsphase treedt bij hoogere temperatuur steeds na langeren tijd op, de stationaire toestand duurt dus langer, tevens is de viscositeitsvermeerdering tot aan dien toestand steeds kleiner. Bij 38° en 39° C. is niet uit te maken

of de stationaire toestand na 150 min. reeds bereikt is, terwijl de stijging bij 40° C. zoo gering is, dat zij van dezelfde orde als de proeffouten wordt. Bij dergelijke langdurige gelatineeringsproeven (4 uur) kan de verdamping en daardoor schijnbare viscositeitsvermeerdering de onzekerheid nog vergrooten.

TABEL XXV.

Gelatin. temp.	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_{40}$	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_{\text{stat.}}^{\text{T}}$	t in min.	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_{\text{T}}^{\text{stat.}}$ (omger.)
33°	1,663	1,754?	22?	1,739?
34°	1,674	1,749	25	1,722
35°	1,672	1,731	41	1,707
36°	1,677	1,726	80	1,697
37°	1,639	1,671	150	1,683
38°	1,632	1,653?	> 150	1,672?
39°	1,628	1,638?	> 200	1,660?
40°	1,618	1,621?	> 200	1,653?

Wij komen zoo tot het resultaat, dat bij elke temperatuur een andere primaire aggregatie behoort. De secundaire aggregatie is nog traag bij 38°, 37° en 36° C., treedt bij lagere temperaturen steeds sneller op, zoodat bij 33° C. slechts nog even een aanduiding van den stationairen toestand over is.

INVLOED VAN ELECTROLYTEN OP DE GELATINEERING.

Wij hebben in drie series den invloed op de gelatineering van een $\frac{1}{7}$ % sol bij 35° C. onderzocht van die electrolyt-concentraties, welke bij 50° C. een vrijwel gelijke vermindering van het quasi-viskeuze effect veroorzaken:

1e serie: KCl 9 m. Aeq.; BaCl₂ 2.72 m. Aeq.;

Co(NH₃)₆Cl₃ 0.75 m. Aeq.

2e serie: KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl, alle 9 m. Aeq.

3e serie: KCl, KCNS, K₂SO₄, K₄Fe(CN)₆, alle 9 m. Aeq.

De eerste gelatineeringsphase tot en met den stationairen toestand bleek bij al deze electrolyten gelijk te zijn.

Er is dus in het concentratiegebied, waarin deze electrolyten bij 50° C. het quasi-viskeuze effect wegnemen, nog niets van een lyotropen invloed te bespeuren. Daar er bij 50° C. bij deze concentraties van de oorspronkelijke relatieve viscositeit verminderd met de eenheid ongeveer 73% overblijft, (zie blz. 55), zou men verwachten, dat $\Delta \eta_{s+e}$, de viscositeitstoename tot aan den stationairen toestand gelijk is aan 0,7 van $\Delta \eta_s$, de toename van het oorspronkelijke sol.

Met al deze electrolyten vonden wij echter $\Delta \eta_{s+e} = \pm 0,5 \Delta \eta_s$

Waarschijnlijk moet dit hierin gezocht worden, dat de primaire aggregatie bij een geringe lading dichter is, zoodat de schijnbare volumevermeerdering, die zich als $\Delta \eta$ kenbaar maakt, kleiner is. Ultramicroscopische waarnemingen steunen deze interpretatie (zie hieronder).

Bij een hoogere electrolyt-concentratie (0,2 Aeq.) was reeds een sterke lyotrope invloed aanwezig.

Wij vonden, dat de viscositeitsvermeerdering tot den stationairen toestand, $\Delta \eta_{s+e}$, kleiner wordt, de tijd, waarna de stationaire toestand intreedt, daarentegen grooter wordt, in de volgorde:



Met KCNS was na 2 uur nog geen viscositeitstoename te bespeuren, terwijl met K_2SO_4 de stationaire toestand reeds na 5 minuten bereikt werd.

Keizo Iwase¹⁾ bestudeerde den tijd waarna de met agar-electrolytmengsels gevulde buisjes konden omgekeerd worden, zonder dat deze mengsels uitvloeiden.

In de door hem opgestelde reeks liggen de overeenkomstige electrolyten in dezelfde volgorde, als wij hierboven gevonden hebben.

ULTRAMICROSCOPIE.

Koelt men een $1/10$ % agar-oplossing snel af en beziet men haar in het spleet-ultramicroscop, dan neemt men eerst een sterken Tyndall-kegel waar, weldra treedt er differentiatie op en na korten

¹⁾ Keizo Iwase, J. Tokyo Chem. Soc. 41, 468 (1920), geciteerd naar Chem. Abstracts, 14, 2739 (1920).

tijd ziet men een samenhangend netwerk van witte vlokjes. Laat men nu het sol even doorstromen, dan ziet men daarna grootere vlokken op een zwarten achtergrond.

Voegt men nu een weinig electrolyt toe, dan worden de vlokken veel meer lichtgevend. Het schijnt dus, dat door ontlading de vlokken zich samentrekken.

Neemt men een $\frac{1}{25}$ % agarsol, dan ziet men pas na 20 minuten wolkjes en na $\frac{1}{2}$ uur vlokken. Ook hier hebben electrolyten denzelfden invloed.

Bevat het sol reeds electrolyten, dan treedt de differentiatie van het beeld zeer snel op.

Wordt $\frac{1}{50}$ % sol onderzocht, dan ziet men zelfs na een dag nog geen differentiatie optreden. Electrolyten bewerken echter weer de vorming van vlokken.

Bij sterker verdunde agarsolen houdt echter ten slotte de versnellende werking van electrolyten geheel op. Daarom kozen wij in hoofdstuk VI ter bestudeering van het uitzouten als agar-concentratie 0,001 %. Hier treedt geen gelatineering meer op en de electrolyten oefenen geen invloed meer uit. Alleen de electrolyten, die kunnen uitzouten, laten ons dan bij voldoende concentratie de enkele gedehydrateerde deeltjes zien.

GELATINEERING EN HYDRATATIE.

Wij hebben vroeger (blz. 94) den indruk gekregen, dat de gelatineering reeds dadelijk begint met een aggregatie der deeltjes, waardoor de viscositeit tengevolge van het schijnbaar grootere volume stijgt¹⁾. De onderstelling, dat het werkelijke volume der deeltjes niet belangrijk verandert, wordt door de volgende proef gesteund (tabel XXVI, blz. 100 en fig. 15, blz. 99).

De viscositeit van een $\frac{1}{7}$ % agarsol werd achtereenvolgens gemeten bij 50°, 45°, 40°, 45°, 50° en 40° C. (kolom 1 en 2). De relatieve viscositeit ondergaat hierbij een reversibele verandering, hetgeen wij reeds vroeger als een reversibele verandering van de hydratatie geïnterpreteerd hebben (zie blz. 46 en 30). Nu werd de viscosimeter overgebracht in de thermostaat van 35° C. en de gelatineering gemeten tot aan den stationairen toestand (kolom 3 en 4).

De waarde voor 35° C., geëxtrapoleerd uit de waarden

¹⁾ Zie von Smoluchowski, Koll. Zeitschr. 18, 190 (1916).

voor 50°, 45° en 40° C., sluit weer geheel bij de gelatineeringscurve aan, hetgeen er dus op wijst, dat bij snelle afkoeling op 35° C. het bij die temperatuur behorende hydratatie-evenwicht zich oogenblikkelijk instelt, voordat de eerste gelatineeringsphase begint (vergelijk ook fig. 12 en 13 op blz. 90).

Nadat het sol in den stationairen toestand was gekomen, werd de viscosimeter snel overgebracht in de thermostaat van 40° C. Nu werd weer achtereenvolgens de relatieve viscositeit van dit gedeeltelijk gegelatineerde sol bij 40°, 45°, 50°, 45° en 40° C. gemeten en daarna de viscosimeter weer overgebracht in de thermostaat van 35° C. (kolom 5 en 6).

De relatieve viscositeit van het gedeeltelijk gegelatineerde sol bleek bij deze proef reversibel te veranderen, geheel overeenkomstig het gedrag van de viscositeit van het niet gegelatineerde sol. De viscositeit-temperatuurcurve is alleen verschoven (fig. 15).

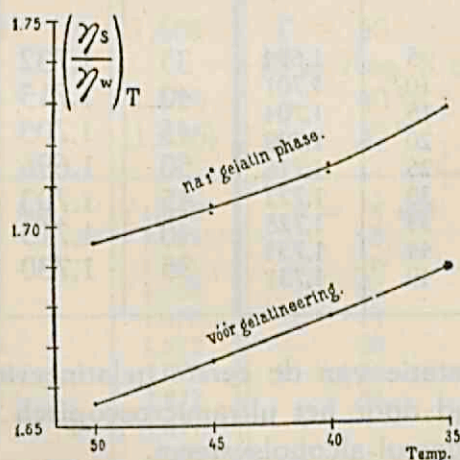


FIG. 15. Viscositeit-temperatuurcurven vóór en na gedeeltelijke gelatineering.

De viscositeitsvermeerdering verdwijnt dus niet bij verwarming boven 40° C., maar gedraagt zich geheel als constante factor, wat dus in overeenstemming is met de bovengenoemde tweede onderstelling (zie blz. 93).

Hieruit kan men besluiten, dat het karakter der deeltjes in wezen gelijk is gebleven, want de afhankelijkheid der viscositeit (en dus ook der hydratatie) van de temperatuur is

dezelfde gebleven, maar door hun aggregatie is het werkzame volume der deeltjes grooter. Alle φ -waarden zijn dus met een constanten factor vermenigvuldigd.

Het gedeeltelijk gegelatineerde sol blijft bij 35° C. nog 15 min. in den stationairen toestand en gaat daarna over in de tweede onregelmatige gelatineeringsphase (kolom 7 en 8).

De eerste gelatineeringsphase moet dus niet opgevat worden als een verandering van de hydratatie (want hydratatie-evenwichten zijn reversibel) maar als een aggregatie der oorspronkelijke soldeeltjes, met behoud hunner hydratatie.

TABEL XXVI.

TEMP.	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_T$	Gelatin. bij 35° C.		TEMP.	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_T$	Gelatin. bij 35° C.	
		Tijd	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_{35}$			Tijd	$\left(\frac{\eta_s}{\eta_w}\right)_{35}$
50	1,656	5	1,694	35	1,732	5	1,730
45	1,666	10	1,701	40	1,715	9	1,728
40	1,676	15	1,704	45	1,705	15	1,728
45	1,665	20	1,709	50	1,696	19	1,734
50	1,656	25	1,716	45	1,703	25	1,736
40	1,677	30	1,722	40	1,713	30	1,754
(35)	(1,689)	34	1,728	35	1,730	35	1,776
		44	1,733			40	1,785
		49	1,731				

Deze interpretatie van de eerste gelatineeringsphase wordt verder bevestigd door het ultramicroscopisch onderzoek van het volgende agarsol-alcoholsysteem.

DEHYDRATIE VAN EEN GEDEELTELIJK GEGELATINEERD AGARSOL.

Wij lieten eerst een agarsol van de concentratie $\frac{1}{7}$ % 40 minuten in de thermostaat van 35° C. staan, zoodat de stationaire toestand ingetreden was, daarna verwarmden wij het weer op 40° C. en dehydrateerden het bij dezelfde temperatuur met het vijfvoudige volume alcohol. Na 60-voudige verdunning met een alcohol-watmengsel (5 : 1) en afkoeling op kamertemperatuur, zagen wij in het ultramicroscop tal van meervoudige deeltjes en kleine vlokjes.

GELATINEERING EN ELECTRISCHE LADING.

Uit de bovenstaande proef bleek dus, dat de gelatineering in wezen een aggregatie van gehydrateerde deeltjes is. Deze aggregatie kan dus plaats grijpen, niettegenstaande de hydratatie hierbij niet verdwijnt, welke evenwel voor den soltoestand boven 40° C. stabiliteitsfactor is (zie hoofdst. VI). De volgende proeven werden nu verricht, om na te gaan of bij de gelatineering ook de andere stabiliteitsfactor, elektrische lading, nog aanwezig blijft (tabel XXVII, blz. 101). Dit bleek inderdaad het geval te zijn.

TABEL XXVII.

I. Ontlading na gelatineering		II. Ontlading vóór gelatineering	
T = 50°	1,606	T = 50°	1,606
40 $^{\circ}$	1,626	10 m. Aeq. K Cl	1,433
35 $^{\circ}$	(1,636)	40 $^{\circ}$	1,450
		35 $^{\circ}$	(1,458)
t = 6 min.	1,645	t = 4 min.	1,460
14	1,653	8	1,464
23	1,661	16	1,472
31	1,668	20	1,475
35	1,670	24	1,477
39	1,672	28	1,481
44	1,676	36	1,482
48	1,677	42	1,482
52	1,677		
T = 40°	1,669	T = 40°	1,473
50 $^{\circ}$	1,650	50 $^{\circ}$	1,458
10 m. Aeq. K Cl	1,464		

Wij gingen uit van een $\pm 1/7^{\circ}/_{0}$ agarsol bij 50° C. Hiervan werd ± 100 c.M.³ in een Jena-kolfje gebracht en dit kolfje zoolang in den thermostaat van 35° C. gezet, tot het sol in den stationairen toestand gekomen was. Dit controleerden wij door gelijktijdig in een viscosimeter de gelatineering te volgen (fig. 16, I, vak B en C). Nadat de stationaire toestand bereikt

was, werd het kolfje (waarin reeds zeer kleine vlokjes zichtbaar waren) op 50° C. gebracht (vak D), en hieraan met een pipet (op dezelfde wijze gebouwd als men beschreven vindt op pag. 34) 88,142 c.M.³ sol ontnomen. Dit lieten wij uitstroomen in een op 50° C. verwarmd Jena-kolfje, waarin 0,0657 gr. KCl was afgewogen, zoodat na het oplossen van het KCl de concentratie juist 10 m. Aeq. bedroeg.

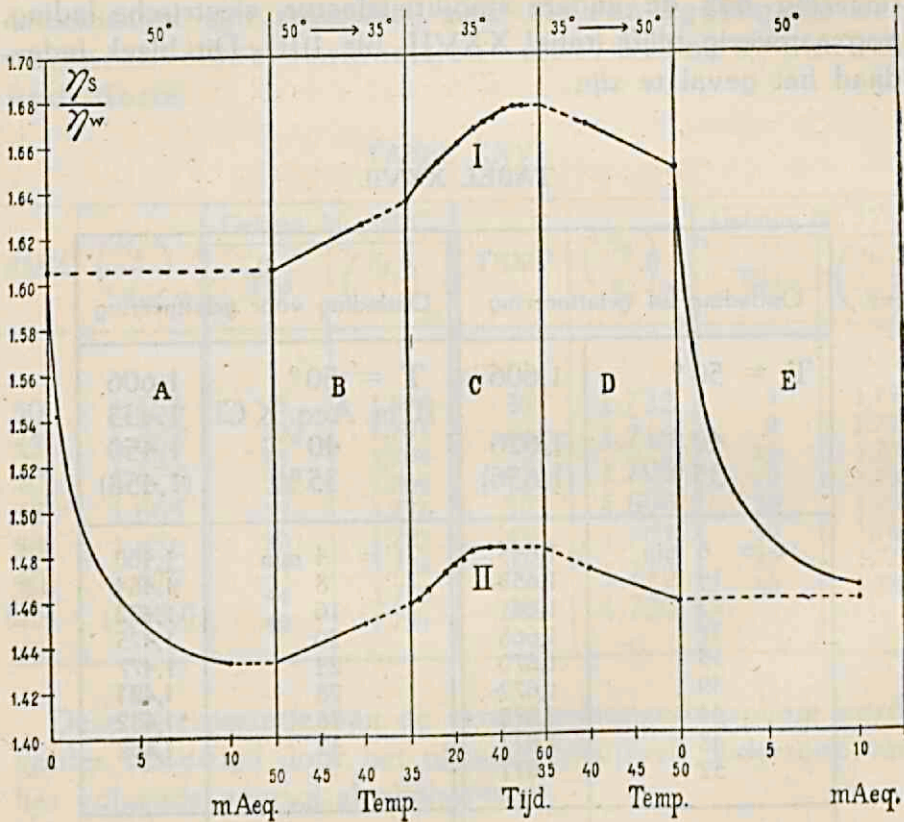


FIG. 16. Ontlading na, resp. vóór de gelatineering.

Daarna maten wij de viscositeit bij 50° C. (fig. 16, vak E). Ook bij dit gedeeltelijk gegelatineerde sol bleek de viscositeit zeer aanzienlijk te dalen. Met andere woorden, ook hier is nog steeds het quasi-viskeuze effect aanwezig en de gelatineering heeft plaats, niettegenstaande beide factoren, die de stabiliteit boven 40° C. verzekeren, aanwezig zijn.

In onmiddellijke aansluiting hieraan voerden wij één tweede

proefserie uit (II, fig. 16) om tot een ontladen, gedeeltelijk gelatineerd sol te komen: Wij losten nu in 88,142 c.M.³ van het oorspronkelijke sol 0,0657 gr. KCl op en maten de relatieve viscositeit van dit mengsel achtereenvolgens bij 50° (vak A), 40° (vak B), 35° tot aan den stationairen toestand (vak C), 40° en 50° C. (vak D).

Langs dezen laatsten weg (II) hebben wij dus de ontlading vóór de gedeeltelijke gelatineering tot stand gebracht, terwijl wij zoeven (I) de ontlading op de gedeeltelijke gelatineering lieten volgen. De relatieve viscositeit aan het einde van beide wegen verschilde 6 eenheden van de derde decimaal. In hoofdtrekken is het quasi-viskeuze effect dus na de gedeeltelijke gelatineering even groot gebleven als er voor.

Een tweede serie, op geheel dezelfde wijze uitgevoerd, maar met een ander sol, leverde dezelfde resultaten op. Het verschil aan het einde van beide wegen bedroeg hier 9 eenheden van de derde decimaal.

GELATINEERING EN STABILITEIT.

Bij temperaturen beneden 40° C. is het emulsoide agarsol niet langer stabiel. De toestandsverandering, die bij meer geconcentreerde solen en bij lagere temperaturen tot een geheel verstijven van het sol voeren, is dus gebleken reeds in zijn eerste phase een aggregatie van deeltjes te zijn.

Een opheffing der beide stabiliteitsfactoren voor den soltoestand boven 40° C., is hierbij niet betrokken. Zoowel de elektrische lading als de hydratatie blijft behouden. Er is dus nog een andere onbekende oorzaak, die beneden 40° C. de stabiliteit opheft, ondanks elektrische lading en hydratatie.

Deze onbekende oorzaak hangt samen met den emulsoiden toestand, want eenerzijds oefenen electrolyten op de gelatineering van het emulsoide agarsol een lyotropen invloed uit, anderzijds behouden de suspensioide agarsolen, beschreven in hoofdstuk VI, bij afkoeling hun stabiliteit.

SAMENVATTING.

Bij 40° C. neemt de viscositeit van $\frac{1}{7}$ % agarsol met den tijd toe. De gelatineeringscurven bij constante temperatuur

vertoonen alle een eigenaardigen vorm; na een viscositeitsvermeerdering, die maximaal eenige procenten van de relatieve viscositeit bedraagt, treedt een stationaire toestand op, waarbij de viscositeit eenigen tijd constant blijft, om daarna voor de tweede maal te stijgen. Slechts de eerste gelatineeringsphase (tot en met den stationairen toestand) is vrij goed reproduceerbaar en is onafhankelijk van de stroomsnelheid van het sol in de capillair. De tweede gelatineeringsphase is niet te reproduceeren en verloopt zeer onregelmatig. Het begrip viscositeit verliest voor de tweede gelatineeringsphase zijn beteekenis.

Noemt men $\Delta \eta$ de toeneming van de relatieve viscositeit tot aan den stationairen toestand en t den tijd, waarna deze intreedt, dan vonden wij de volgende regelmatigheden.

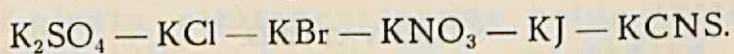
Bij variatie van de agar-concentratie is bij constante temperatuur $\Delta \eta$ ongeveer evenredig aan $\frac{\eta_s - \eta_w}{\eta_w}$, daarentegen is t

omgekeerd evenredig met de derde macht van die uitdrukking. Dit wijst er dus op, dat de eerste gelatineeringsphase gevolg is van een aggregatie der deeltjes, die echter nog zóó klein is, dat de gevormde vlokjes de strooming niet mechanisch storen. Tijdens de tweede gelatineeringsphase vormen zich blijkbaar uit aggregaten grootere vlokken, die niet meer klein zijn ten opzichte van den diameter van de capillair.

Bij verlaging van de gelatineeringstemperatuur neemt t zeer sterk af, $\Delta \eta$ ongeveer lineair toe.

Alle onderzochte electrolyten [KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl, KCNS, K₂SO₄, K₄Fe(CN)₆, BaCl₂, Co(NH₃)₆Cl₃] oefenen in die kleine concentraties, waarbij het quasi-viskeuze effect grootendeels verdwijnt, alle eenzelfde invloed uit op de gelatineering. Deze invloed is als een contractie van de aggregaten op te vatten. Dit werd bevestigd door ultramicroscopische waarnemingen. Bij deze kleine concentraties is een lyotrope invloed der electrolyten nog niet te bespeuren.

Bij een electrolyt-concentratie van 0,2 aequivalent, wordt echter $\Delta \eta$ kleiner en t grooter volgens de reeks:



Bij deze concentraties oefenen electrolyten dus reeds een sterken lyotropen invloed uit.

De gelatineering kan bij den stationairen toestand onderbroken worden. De viscositeit-temperatuurcurve van het gedeeltelijk gegelatineerde sol loopt evenwijdig met die van het oorspronkelijke sol. $\Delta \eta$ wordt dus niet door toeneming van de hydratatie van elk deeltje veroorzaakt, want dan zou $\Delta \eta$ omkeerbaar moeten zijn.

De eerste gelatineeringsphase berust dus op een bij deze temperaturen irreversibele aggregatie der gehydrateerde deeltjes. Ultramicroscopische waarnemingen bevestigen deze interpretatie. De viscositeit van een half gegelatineerd sol wordt door electrolyten ook zeer sterk verlaagd. Het quasi-viskeuze effect is ongeveer even groot als bij het oorspronkelijke sol.

De gelatineering is dus een aggregatie der deeltjes, niet-tegenstaande de beide factoren behouden blijven, die bij hogere temperaturen de stabiliteit van het sol verzekeren.

ERRATA

Blz. 8, *regel 6 van boven staat: $1,10^{-6}$, moet zijn: $1 \cdot 10^{-6}$*

Blz. 21, *regel 1 van onderen staat: van 0.1 %, moet zijn: van ten naaste bij 0.1 %.*

Blz. 45, *noot staat: zie blz. 76, moet zijn: zie blz. 67.*

Blz. 48, *regel 10 van onderen staat: Tri-aethyleen-diamminplatechloride, moet zijn: Tri-aethyleendiamine-plate-nitraat.*

STELLINGEN

I

Emulsoiden zijn in het eenvoudigste geval gesolvateerde suspensoiden.

II

De opvatting van A. M. Williams, dat de elektrische lading aan grensvlakken aan een diffusiepotentiaal moet worden toegeschreven, is in strijd met de feiten.

Proc. Roy. Soc. A 98, 233 (1920).

III

Bij de katalytische hydreeringen met fijn verdeeld Pt, is niet een platinahydruur maar een peroxyde de eigenlijke katalysator.

Willstätter Ber. 54, 113 (1921).

IV

De cijfers van Beans en Oakes voor den dissociatiegraad van zuiver water, verdienen in het geheel geen vertrouwen.

Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2116 (1920).

V

De samenstelling der onlangs door Böeseken afgezonderde zouten veroordeelt het gebruik van boorzuur bij de configuratiebepaling van organische poly-hydroxylverbindingen.

Rec. trav. chim. 37, 184 (1917).

VI

Het gebruik van buffermengsels bij de bestudeering van de electriche eigenschappen der emulsoiden is aan bedenkingen onderhevig.

VII

De conclusie, die Hill uit zijn onderzoek trekt, dat zilverperchloraat in waterige oplossing geheel in ionen gesplitst zou zijn, is onjuist.

Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 254 (1921).

VIII

Hantzsch heeft niet aangetoond, dat er twee isomeren van de organische „Oniumjodiden” bestaan.

Ber. 52, 1544 (1919).

IX

De meting der viscositeit volgens de methodiek, welke men in Ostwald-Luther-Drucker: Physiko-Chemische Messungen beschreven vindt, kan geen aanspraak maken op nauwkeurigheid.

X

De structuur, die Kurt Hess aan het cellulose-molecuul toekent, is niet juist.

Zeitschr. f. Electrochemie 26, 232 (1920).

XI

De opvatting van Hocheder, dat molecuulverbindingen tot stand komen door een aantrekking der componenten tengevolge van synchrone trillingen der electronen, is onwaarschijnlijk.

Zeitschr. f. physik. Chemie 94, 129 (1920).

XII

Het is wenschelijk nader te onderzoeken, of de door Bottomley geconstateerde gunstige invloed van sommige extracten op den groei van Lemna-soorten te wijten is aan de chemische werking dan wel aan den kolloiden toestand van bestanddeelen dezer extracten.

Proc. Roy. Soc. B. 89, 481 (1917);

90, 39, (1918); 91, 83 (1919).

Annals of Botany 34, 345, 353 (1920).

XIII

De bewering van Stoklasa, dat de radioactiviteit van het kalium een groote rol speelt bij de koolzuurassimilatie, mist den noodigen grond.

Bioch Zeitschr. 108, 173 (1920).

XIV

Nadere kennis van de kolloidchemie is voor den bioloog van zeer veel belang voor het juiste begrip van vele physiologische processen.

Het is waarschijnlijk dat de onderzoekers van de door hen
gevoerde experimenten een aantal belangrijke ontdekkingen
in het gebied van de fysica hebben gedaan. Het is
aan hen te danken dat we nu weten dat de
aarde een bol is en dat de zwaartekracht
aan de oppervlakte van de aarde werkt.

De ontdekkingen van deze onderzoekers
hebben ons in staat gesteld om de natuur
van de zwaartekracht te begrijpen en
om de werking van de zwaartekracht
te berekenen. Dit heeft ons in staat
gesteld om de werking van de zwaartekracht
te begrijpen en om de werking van de
zwaartekracht te berekenen.

De ontdekkingen van deze onderzoekers
hebben ons in staat gesteld om de natuur
van de zwaartekracht te begrijpen en
om de werking van de zwaartekracht
te berekenen. Dit heeft ons in staat
gesteld om de werking van de zwaartekracht
te begrijpen en om de werking van de
zwaartekracht te berekenen.

De ontdekkingen van deze onderzoekers
hebben ons in staat gesteld om de natuur
van de zwaartekracht te begrijpen en
om de werking van de zwaartekracht
te berekenen. Dit heeft ons in staat
gesteld om de werking van de zwaartekracht
te begrijpen en om de werking van de
zwaartekracht te berekenen.

De ontdekkingen van deze onderzoekers
hebben ons in staat gesteld om de natuur
van de zwaartekracht te begrijpen en
om de werking van de zwaartekracht
te berekenen. Dit heeft ons in staat
gesteld om de werking van de zwaartekracht
te begrijpen en om de werking van de
zwaartekracht te berekenen.

De ontdekkingen van deze onderzoekers
hebben ons in staat gesteld om de natuur
van de zwaartekracht te begrijpen en
om de werking van de zwaartekracht
te berekenen. Dit heeft ons in staat
gesteld om de werking van de zwaartekracht
te begrijpen en om de werking van de
zwaartekracht te berekenen.

De ontdekkingen van deze onderzoekers
hebben ons in staat gesteld om de natuur
van de zwaartekracht te begrijpen en
om de werking van de zwaartekracht
te berekenen. Dit heeft ons in staat
gesteld om de werking van de zwaartekracht
te begrijpen en om de werking van de
zwaartekracht te berekenen.



28 SEP. 1932

SAXKERS

