Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Het caseïnesol

https://hdl.handle.net/1874/281703

1924

HET CASEÏNESOL

door

H. LIER

A. qu.
192

HET CASEÏNESOL

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2378 595 3

A. qu. 192, 1924

HET CASEÏNESOL

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr H. F. NIERSTRASZ, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 8 DECEMBER 1924, DES NAMIDDAGS 4 UUR, DOOR

HEIN LIER

GEBOREN TE MEPPEL

H. J. PARIS

AMSTERDAM - MCMXXIV



AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJNE MOEDER
AAN MIJNE VROUW

Nu, na het voltooien van mijn proefschrift, is het mij een welkome gelegenheid, U, Oud Hoogleeraren, Hoogleeraren en Lectoren in de faculteit van de Wis- en Natuurkunde te danken, voor het onderricht en de vorming, die ik van U heb mogen ontvangen.

Een bijzonder woord van dank richt ik tot U Hooggeleerde ORNSTEIN voor Uw leerrijke colleges en de vriendelijke en tegemoetkomende houding ten opzichte van Uw studenten en ook ten opzichte van mij steeds ingenomen.

U Hooggeleerde VAN ROMBURGH en Hooggeleerde COHEN dank ik voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren en voor de voorlichting, die ik bij het betreden van den weg der wetenschap van U heb mogen ontvangen.

U Hooggeleerde SCHOORL en Hooggeleerde DE GRAAFF ben ik zeer dankbaar voor de groote gastvrijheid, die mij, studeerend in chemie, in het pharmaceutisch laboratorium bij cursussen, colleges, praktica en excursies, bewezen werd.

Hooggeleerde KRUYT, U als Hooggeachte Promotor te mogen aanspreken was reeds mijn wensch vanaf den tijd, waarin gij mij door Uw boeiende colleges in de Kolloidchemie inleidde, vanaf den tijd, dat ik Uw vriendelijken en leerrijken omgang in de praktikumzaal mocht ervaren en dat ik Uw hulp en voorlichting mocht ontvangen voor het houden van referaat of lezing.

Uw steun en leiding bij het bewerken van dit proefschrift in ieder opzicht ondervonden, Uw vriendelijke omgang zal mij steeds in dankbare herinnering blijven.

INHOUD

Blz.

INLEIDING.

Probleemstelling 1
Over de gebruikte stofsoort 3
Opvattingen 4
Bereiding van de caseïne 20
Eigenschappen en eiwitreacties van de caseïne . . . 23

HET BASISCHE SOL.

Uitvlokkingen 26
Methodiek van de viscositeitsmetingen 39
Invloed van het CO_2 46
Wet van Poiseuille 49
De viscositeitsverhooging door oplading 52
Verband met p_H 58
Toevoeging van zout 62
Toevoeging van niet-electrolyt. Dehydratatie door alcohol 67

HET ZURE SOL.

Uitvlokkingen 73
Geen invloed van het CO_2 97
Wet van Poiseuille 100
De viscositeitsverhooging door oplading 100
Verband met p_H 102
Toevoeging van zout 104
Toevoeging van niet-electrolyt. Dehydratatie door alcohol 107

WEDERZIJDSCH GEDRAG VAN BASISCH EN ZUUR SOL 111
PEPTISATIE 115

INLEIDING.

Probleemstelling.

Elke stof kan voorkomen in ware oplossing en in kolloide oplossing. In ware oplossing is de gedispergeerde stof verdeeld in moleculen (eventueel dimoleculen, trimoleculen), die dan weer kunnen gesplitst zijn in ionen; de opgeloste stof is dus gesplitst in de kleinste deeltjesgrootten, die we van de betrokken stofsoort kennen.

In de kolloide oplossing is de gedispergeerde stof verdeeld in micronen (eventueel submicronen, amicronen) in deeltjes, die meestal onder het ultramicroscoop kunnen gezien worden, dus in deeltjesgrootten, die veelal in volume eenige duizendenmalen de moleculen in grootte overtreffen.

Wanneer we eerst het deeltje als kinetische eenheid beschouwen, is het direct duidelijk, dat de beide catagorieën van oplossingen zeer veel in eigenschappen als osmotischen druk, diffusiesnelheid, vriespuntsverlaging, enz. zullen verschillen, wanneer tenminste de stoffen in ware oplossing een klein moleculair gewicht hebben.

Anders wordt het nu bij de stoffen, die een hoog moleculair gewicht hebben. Wanneer hier eenerzijds door het hooge moleculair gewicht, anderzijds door een doorgevoerde dispersie de deeltjesgrootten elkaar nabij komen, zal het verschil in voorgenoemde eigenschappen wegvallen.

Maar ook wat het wezen van de deeltjes betreft, zijn de ware en kolloide oplossing zeer verschillend. In de ware oplossing zijn de deeltjes in wisselwerking met het oplosmiddel; vooral de ionen zijn vaak omgeven door een mantel van moleculen oplosmiddel, de ionen zijn meest gehydrateerd.

In de kolloide oplossing zijn de verhoudingen anders. In de kolloide oplossing kunnen we twee gevallen onderscheiden.

De *lyophobe* kolloiden staan niet in wisselwerking met het dispersiemiddel, de *lyophile* kolloiden daarentegen staan wel in wisselwerking met het dispersiemiddel. De lyophile kolloiden naderen dus in eigenschappen de ware oplossing en de lyophobe kolloiden.

In de kolloide oplossing wordt de stabiliteit beheerscht door twee factoren. Wij onderscheiden weer twee gevallen. Bij de lyophobe kolloiden, die niet in wisselwerking met het dispersiemiddel zijn, wordt de stabiliteit beheerscht door de electrische lading van het deeltje, bij de lyophile kolloiden, die wel in wisselwerking met het het dispersiemiddel staan, wordt de stabiliteit beheerscht door de electrische lading van het oppervlak en door den, het deeltje omgevenden, mantel van dispersiemiddel, terwijl volgens de onderzoekingen van DE JONG het deeltje ook bij verlies van zijn lading door zijn solvatatie stabiel is.

De kolloide deeltjes hebben hun lading te danken aan de electrolyten, die aan het oppervlak geadsorbeerd zijn, waarbij sommige ionen preferent geadsorbeerd worden:

in 't geval van het zilversol de OH'-ionen

in 't geval van het As_2S_3 sol de S''-ionen.

Bezit nu echter de te dispergeeren stof, zooals de eiwitten, zelf reaktieve groepen aan de peripherie en is het dispersiemiddel een base- of zuuroplossing, waarvan de OH' en H'-ionen preferent worden aangetrokken door deze uitstekende reactieve groepen, dan zien wij, dat ook in dit gedrag de grenzen tusschen adsorptie en zoutvorming wegvallen en dus tusschen kolloide oplossing en ware oplossing.

Deze overgangsverschijnselen maken het alleszins verklaarbaar, dat het geheel der waargenomen verschijnselen door verschillende onderzoekers zeer verschillend geïnterpreteerd wordt.

Over de gebruikte stofsoort.

De caseïne is het hoofdbestanddeel van de eiwitten, die uit melk verkregen kunnen worden; dus bestaat kaas voor het grootste gedeelte uit caseïne.

Verschillende pogingen zijn gedaan, vooral langs den weg van afbraak om te komen tot een scheikundige formule voor de caseïne.

PROUST (Sur le principe qui assaisonne les fromages [1]) zegt reeds, dat er bij rotting van caseïne dezelfde producten ontstaan als die verkregen worden uit gluten d.w.z. koolzuur, azijnzuur en ammoniak.

Hierin zien wij een eerste poging om door afbraak van de samengestelde stof in eenvoudiger splitsingsproducten, te komen tot een formule voor de samengestelde stof, waarna men later tracht de enkelvoudige producten weer aaneen te koppelen. Deze methode heeft vooral in de organische scheikunde schitterende resultaten geleverd; maar gedeeltelijk ook door deze methode heeft men getracht stoffen op te bouwen, die misschien niet enkelvoudig zijn.

Het geheel van stof, dat wij b.v. krijgen bij het neerslaan van melk bij een bepaalden zuurgraad met een mengsel van zoutzuur en azijnzuur, wordt caseïne genoemd, terwijl het heel wel mogelijk is, dat we hier te doen hebben met een mengsel van gelijksoortige verbindingen, zoodat b.v. B. BLEYER en R. SEIDEL [2]) schrijven, dat verschillende koemelk-caseïnesoorten kunnen voorkomen afhankelijk van ras, individu, verzorging, voeding, klimaatinvloeden, ziekten, enzymwerkingen, enz.

Uit het werk van verschillende onderzoekers blijkt dan ook een groote schommeling in het stikstofgehalte, phosphorgehalte en aequivalentgewicht.

---

[1]) Annales de Chim. et de Phys. 10—bl. 29—1819.

[2]) Biochem. Zeitschr. 128—bl. 48—1922.

Opvattingen.

Wat het physisch en chemisch gedrag van de eiwitten aangaat, treffen we zeer verschillende opvattingen aan. Echter komen duidelijk drie hoofdrichtingen naar voren, die we het best kunnen karakteriseeren als

1e. De opvatting van PAULI, BRAILSFORD ROBERTSON, BUGARSKY en LIEBERMANN e.a., de streng chemische opvatting: de eiwitten zijn in oplossing gesplitst in ionen, soms met intermoleculaire atoomverschuiving (ROBERTSON). De stabiliteit wordt grootendeels beheerscht door de hydratatie van de ionen.

2e. De opvatting van LOEB, die begonnen is met de caseïne-oplossingen eerst te beschouwen als analogon van een suspensie van gelatineklompjes, daarna alles heeft verklaard uit het beginsel van het DONNAN-evenwicht, maar zijn opvatting steeds meer wijzigde in kolloidchemischen zin.

LOEB beschouwt wel de eiwitmoleculen als te zijn in ware oplossing, maar een gedeelte vormt een membraan; dus ontstaat op deze wijze een afgesloten klompje, waarbinnen en waarbuiten zich de ionen in evenwicht stellen.

In de 3e plaats de kolloidchemische opvatting, een opvatting, waarbij de verschijnselen volgens de kapillair-electrische theorie van FREUNDLICH worden verklaard, welke opvatting later is uitgewerkt in het laboratorium van Prof. KRUYT, waarvan we als voornaamste onderzoekingen noemen die van KRUYT en BUNGENBERG DE JONG over het agarsol.

Met het voorbeeld van de door ons onderzochte caseïne zullen we dit nader illustreeren.

Van de eerste opvatting zijn uitgegaan LAQUEUR en SACKUR [1]). LAQUEUR en SACKUR vinden, dat 1 gr. luchtdroge caseïne bij titratie gemiddeld verbruikt 7,82 cc. 0,1 n. loog (natronloog, bariet- of kalkwater) bij gebruik van phenolphtaleïne als indicator.

SÖLDNER [2]) vond, dat 1 gram caseïne bij gebruik van phenolphtaleïne als indicator voor neutralisatie verbruikt 8,3 cc. 0,1 n.

[1]) Beitr. z. Chem. Phys. und Path. 3—blz. 193—1903.

[2]) Dissertatie Erlangen 1888.

loog(natronloog of kalkwater), bij gebruik van lakmoes 5,6 cc. COURANT [1]) had gevonden resp. 9,5 en 3,5 cc. en SPIRO en PEMSEL [2]) vonden bij gebruik van lakmoes bij overmaat loog een maximum waarde van 8,57 cc.

De slechte overeenstemming wordt geweten aan het wisselende vochtgehalte van luchtdroge caseïne.

LAQUEUR en SACKUR berekenden een aequivalentgewicht van 1135 n.l. 1 gr. caseïne verbindt zich met 0,881 m. mol. NaOH en uit het electrisch geleidingsvermogen van caseïne-oplossingen berekenden ze, dat het caseïne minstens een vierbasisch, mogelijk een vijf- of zesbasisch zuur was.

Uit de waarnemingen van LAQUEUR en SACKUR volgt voor de ionen-beweeglijkheid van het caseïnaation $V_{cas} = 30{,}1 \times 10^{-5}$ c.M. per sec. bij 25° C.

Uit het feit dat caseïne in minder NaOH oplost dan voor neutralisatie noodig is volgt, dat er ook zure zouten kunnen gevormd worden en wegens de groote hydrolytische splitsing is het neutralisatiepunt ook afhankelijk van de concentratie. Het meerdere opklaren van een opaliscente oplossing door toevoeging van natronloog wordt ook verklaard door het feit, dat de hoeveelheid hydrolytisch afgesplitst vrij zuur verminderd wordt.

Tengevolge van het hooge moleculair gewicht, het geringe aequivalent geleidingsvermogen, is de „Wanderungsgeschwindigkeit" gering en ook is de diffusie niet meetbaar wegens de groote doorsnede van het molecuul. LAQUEUR en SACKUR vinden ook, dat natriumcaseïnaat een electrolyt is, die niet door perkament kan diffundeeren. Ook is de viscositeit tengevolge van het groote molecuul groot en ook weer afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid loog d.w.z. afhankelijk van de hoeveelheid caseïne, die als vrij ion voorkomt, als electrisch neutraal ongedissocieerd natrium-caseïnaat en als afgesplitst vrij zuur.

De viscositeit stijgt niet voortdurend met meerdere toevoeging van NaOH, maar vertoont een maximum. Door toe-

[1]) Pflügers Archiv. **50**—bl. 109—1891.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **25**—blz. 235—1898.

voeging van NaOH wordt namelijk niet alleen de hydrolytische splitsing van het caseïnezout in vrije base en zuur, maar ook de electrolytische dissociatie van het electrolyt natriumcaseïnaat in zijn vrije ionen teruggedrongen, door de vermeerdering van de natriumionen en beide hebben een tegengestelden invloed op de inwendige wrijving. Bij een kleine hoeveelheid NaOH overweegt de eerste; maar is de hydrolytische splitsing teruggedrongen, dan overweegt de tweede invloed.

PAULI vond [1]), dat oplossingen van neutrale alkalicaseïnaten ook bij groote verdunning geen hydrolytische dissociatie vertoonden, die het geleidingsvermogen stoorden.

Uitgaande van een 0,009 n. NaOH oplossing met caseïne verzadigd, vond hij

Verdunning	
oorspr. opl.	p_H 6,164
1 : 1	„ 6,212
1 : 9	„ 6,575

Dus verhouden zich de alkalicaseïnaten analoog aan de neutrale zouten van tamelijk sterke zuren, die zich in positieve metaalionen en negatieve meerwaardige proteïneionen dissocieeren. Dus kan uit λ_v met verder gaande verdunning $\lambda \infty$ worden berekend:

Natriumcaseïnaat 25° C.

Caseïne %	K	V	λ_v	α
2,84	$11,6 \times 10^{-4}$	40	46,5	0,575
1,42	$6,41 \times 10^{-4}$	80	51,3	0,637
0,71	$3,51 \times 10^{-4}$	160	56,2	0,700
0,355	$1,97 \times 10^{-4}$	320	63,0	0,787
0,1775	$1,09 \times 10^{-4}$	640	69,5	0,862

$\lambda \infty = 81$

V is het volumen in Liters, waarin zich één mgr. aeq. Na bevindt.

Hieruit vindt PAULI voor de ionenbewegelijkheid van het caseïnaat-ion $Vcas = 30,1 \times 10^{-5}$ c.M. per sec.

[1]) PAULI & MATULA, Biochem. Zeitschr, 99—blz. 219—1919.

Deze waarde komt zeer dicht bij de beweeglijkheid van talrijke organische ionen.

PAULI noemt het aequivalentgewicht 1135 van LAQUEUR en SACKUR te hoog.

Uit den regel: $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = n \times 10$, waarin n de basiciteit
$75 - 45 = 3 \times 10$ van het zuur voorstelt
blijkt, dat het caseïnaation driebasisch is.

Ook uit een minder algemeen geldenden regel van BODLÄNDER en STORBECK n.l. de dissociatiegraad van een (n + 1) ionig zout is de n^{de} macht van een (1 + 1) ionig zout (zouten van dezelfde base) in overeenkomstige aequivalentconcentratie's, volgt een basiciteit van het caseïnaation = 3. Het bepalen van de valentie door middel van den osmotischen druk stootte af op groote moeilijkheden.

Caseïne kan echter veel meer alkali binden, zoodat het maximaal met loog verzadigde caseïnaation 30-waardig zou zijn. PAULI concludeert daaruit dat alle caseïnaten tusschen 1 gram en 2 gram caseïne op 1 m. mol. loog zich als neutrale zouten verhouden en dat het caseïnaat van LAQUEUR en SACKUR een willekeurig lid uit deze reeks is en wel één die het dichtst bij het proteïnarmste eindlid ligt.

Voegt men bij een maximaal met caseïne verzadigde caseïnaatoplossing een steeds grooter volume van dezelfde loog, dan wordt eerst tot verdunning van de caseïne op de helft een matige, daarboven, tengevolge van de stijgende valentie, en in verband hiermee van de ionenbeweeglijkheid, een steile aangroei van het aequivalent-geleidingsvermogen verkregen. Deze bevindingen brengen PAULI tot de onderstelling, dat er een neutraal caseïnaat is, waarvan de ionen driewaardig zijn, Na_3 (caseïnaat)''' dat door aankoppeling van een neutraal caseïne molecuul een complex zout Na_3 caseïnaat caseïne vormt zonder verandering van valentie.

Bij stijgende loogconcentratie wordt eerst dit laatste in het eerste omgezet, waarbij het geleidingsvermogen slechts weinig toeneemt en uit de tabellen van de proeven van ROBERTSON vindt hij een volkomen bevestiging van zijn theorie.

50×10^{-5} aequivalent KOH per gram caseïne.

% caseïne	Stroom in Ampères	Tijd van doorgang	Verlies van de oplossing aan grammen caseïne	Electro-chemisch aequivalent in m.gr. per coulomb
6	$11{,}51 \times 10^{-4}$	2 u. 15 min.	$0{,}2155 \pm 0{,}0175$	$23{,}1 \pm 1{,}9$
4	$9{,}47 \times 10^{-4}$	2 „ 0 „	$0{,}1645 \pm 0{,}0175$	$24{,}1 \pm 2{,}6$
4	$18{,}05 \times 10^{-4}$	2 „ 15 „	$0{,}3815 \pm 0{,}0175$	$26{,}1 \pm 1{,}2$
3	$10{,}54 \times 10^{-4}$	2 „ 0 „	$0{,}1810 \pm 0{,}0175$	$23{,}8 \pm 2{,}3$
3	$17{,}36 \times 10^{-4}$	2 „ 0 „	$0{,}3125 \pm 0{,}0175$	$25{,}0 \pm 1{,}4$
2	$11{,}22 \times 10^{-4}$	2 „ 0 „	$0{,}1810 \pm 0{,}0175$	$22{,}4 \pm 2{,}2$
2	$15{,}84 \times 10^{-4}$	1 „ 25 „	$0{,}1678 \pm 0{,}0175$	$20{,}8 \pm 2{,}2$
			Gemiddeld	$23{,}6 \pm 2{,}7$

100×10^{-5} aequivalent KOH per gram caseïne.

% caseïne	Stroom in Ampères	Tijd van doorgang	Verlies van de oplossing aan grammen caseïne	Electro-chemisch aequivalent in m.gr. per coulomb
3	$12{,}03 \times 10^{-4}$	2 u.	$0{,}0988 \pm 0{,}0175$	$11{,}4 \pm 2$
2	$12{,}56 \times 10^{-4}$	1 u.	$0{,}0493 \pm 0{,}0175$	$10{,}9 \pm 3{,}9$
			Gemiddeld	$11{,}15 \pm 3$

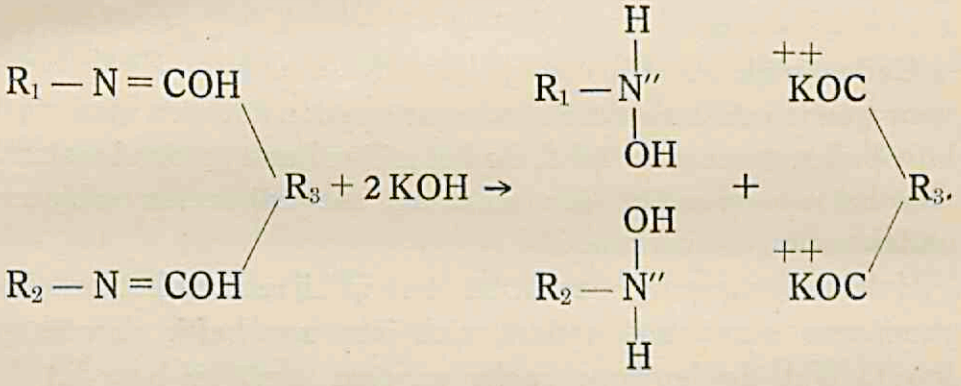
Immers het electrochemisch aequivalent is voor het complexe ion (caseïne-caseïnaat)‴ gemiddeld 23,6 m.gr. per coulomb en voor het enkelvoudige (caseïnaat)‴ ion 11,15 m.gr. per coulomb. Vermenigvuldigd met 96540 geeft dit voor het aequivalent gewicht van caseïne 1076; dus ruim 1000.

ROBERTSON [1]) zelf interpreteert z'n proeven anders. Hij had een U-buis, waarin een paar platinadraden waren bevestigd en waarvan de beide beenen door een drieweg-kraan verbonden konden worden of waarvan de anode afzonderlijk kon worden afgetapt.

Het caseïne-gehalte van de vloeistof werd refractometrisch

[1]) Die Physikalische Chemie der Proteïne pag. 151.

bepaald. In denzelfden stroomkring was een zilvervoltameter geschakeld. De anode vloeistof werd telkens caseïne-armer, bij onveranderde reactie, en de kathode vloeistof caseïne-armer en sterk alkalisch gevonden. ROBERTSON neemt aan, dat aan de kathode tengevolge van het hooge alkaligehalte de uitgevlokte caseïne weer oplost en hij neemt de volgende splitsing van het caseïnemolecuul aan :



Het standpunt van Loeb verschilt vooral hierin van het standpunt van de hiervoor genoemde onderzoekers, dat hij aanneemt, dat een gedeelte van het eiwit in ware moleculaire oplossing is, terwijl een ander gedeelte (grooter of kleiner, al naar gelang de oplossing een meer of minder „kolloid" karakter heeft) een half doorlaatbaren wand vormt, dus aanleiding geeft tot de vorming van een gesuspendeerd klompje, waarbij zich een DONNAN-evenwicht instelt.

LOEB legt vooral op twee zaken den nadruk. Het stoechiometrisch karakter van de zoutvorming dwingt hem om te besluiten tot ware oplossingen en zuiver chemische reacties.

In de tweede plaats hecht hij groote waarde aan p_H metingen, zoo zelfs, dat het volgens hem slechts een ongelukkig historisch toeval was, dat het kolloid gedrag van proteïnen werd onderzocht, voordat er gemakkelijke methoden waren gevonden om de waterstofionenconcentratie te meten. Anders zouden wij waarschijnlijk nooit hebben gehoord van de gedachte, dat de chemie van kolloiden verschilt van de chemie van de kristalloiden, tenminste wat proteïnen betreft.

Aannemende dat de kleinste deeltjes van een proteïne-

oplossing in den regel afzonderlijke proteïne-moleculen of -ionen zijn, die stoechiometrisch met zuren en basen reageeren, waarbij ze metaalproteïnaten of proteïnezuur-zouten vormen, die beide gemakkelijk dissocieeren, definieert LOEB het isoelectrische punt van een eiwit als die waterstofionenconcentratie, waarbij het eiwit practisch niet geïoniseerd is en niet in staat om hetzij metaalproteïnaten, hetzij proteïnezuurzouten te vormen.

Gedeeltelijk staat LOEB op hetzelfde standpunt als de hiervoor genoemde onderzoekers, maar aan den anderen kant wijst hij op den grooten invloed, die het milieu heeft op den toestand van het eiwitdeeltje; een meening, die wij deelen en hierna nader zullen uitwerken.

Het is eigenaardig, dat LOEB, terwijl hij telkens het kolloidchemische standpunt nadert, zich juist zoo heftig daartegen keert. Wat de lyotrope reeks aangaat, zegt hij b.v. dat de regel van HOFMEISTER moet vervangen worden door een eenvoudige valentieregel, zoodat slechts de valentie en het teeken van de lading van een ion het kolloide gedrag van een eiwit beïnvloeden. Maar toch zegt hij, dat de hypothese volgens welke de electrische ladingen van eiwitdeeltjes verminderd of geneutraliseerd worden door de adsorptie van de ionen van een zout niet op metingen berust en altijd gebleven is een vage qualitatieve speculatie.

DONNAN heeft aangetoond, dat, wanneer twee oplossingen van electrolyten door een membraan gescheiden zijn, er een ongelijke verdeeling van de ionen, die vrij kunnen diffundeeren, aan weerszijden van het membraan zal plaats hebben, indien de eene oplossing een ion bevat, dat niet door het membraan kan diffundeeren, terwijl de andere ionen geen belemmering ondervinden.

In het evenwicht zijn de producten van de concentraties van ieder paar tegengesteld geladen ionen, die vrij kunnen diffundeeren, aan beide kanten van het membraan even groot. De ongelijke verdeeling, die daaruit volgt, geeft aanleiding tot potentiaal-verschillen en osmotische drukkingen.

LOEB heeft deze theorie van DONNAN toegepast op oplossingen van proteïnezouten, die door een collodionmembraan van water gescheiden zijn, met het resultaat, dat hij een volkomen bevestiging van deze theorie vond. Hij beschouwt een proteïneoplossing binnen in een collodionzak en omgeven door een waterige oplossing als model van een proteïnedeeltje gesuspendeerd in een waterige oplossing. Wanneer hij met een oplossing van gelatinezuur-zout b.v. gelatine-chloride een collodion-zak vulde en deze in zuiver water dompelde, waren zoowel de waterstofionenconcentratie als de concentratie van het anion aan weerszijden van het membraan verschillend, wanneer zich osmotisch evenwicht had ingesteld. Hij toonde aan, dat de potentiaalverschillen, afgeleid uit dit verschil in ionenconcentratie, volgens de formule van NERNST overeenkwam met het waargenomen potentiaalverschil en ook was het potentiaalverschil gelijk, wanneer het was afgeleid van de meting van het verschil in concentratie van de waterstofionen of van het verschil in concentratie van de chlorideionen aan weerszijden van het membraan.

Hij besluit, dat de stoechiometrische wet en de theorie van DONNAN quantitatief het kolloide gedrag verklaren.

Wat nu de voorstelling van de eiwitmoleculen betreft, zet LOEB, uitgaande van het zuiver chemisch gedrag van de eiwitten, dat deel van het eiwitmolecule, dat niet kan reageeren, tusschen haken, terwijl het deel van het molecule, dat wel reageert met andere electrolyten, buiten de haken wordt gehouden.

Aan een iso-electrisch eitwit, dat zich noch met anionen noch met kathionen verbindt, geeft hij het volgende symbool

$$\left[R \begin{matrix} -NH_2 \\ -COOH \end{matrix} \right]$$

Aan de alkalische zijde van het iso-electrische punt kunnen practisch slechts de COOH-groepen zich met andere ionen verbinden, zoodat het proteïne-molecule aan die zijde den volgenden vorm krijgt

$$\left[R\begin{matrix}-\overline{NH_2}\\-COOH\end{matrix}\right.$$

Zulke eiwitten gedragen zich alsof het eenvoudige (waarschijnlijk meerbasische) vetzuren waren. De rest van het molecule neemt niet aan de reactie deel. In tegenwoodigheid van een base b.v. NaOH vormt zich een proteïnaat

$$\left[R\begin{matrix}-\overline{NH_2}\\-COOH\end{matrix}\right. + NaOH = \left[R\begin{matrix}-\overline{NH_2}\\-COONa\end{matrix}\right. + H_2O$$

dat electrolytisch gedissocieerd kan zijn in een $\overset{+}{Na}$-ion en een proteïne-anion.

$$\left[R\begin{matrix}-\overline{NH_2}\\-COONa\end{matrix}\right. \rightleftharpoons \left[R\begin{matrix}-\overline{NH_2}\\-COO\end{matrix}\right.^{-} + \overset{+}{Na}$$

Wanneer andere electrolyten aanwezig zijn kunnen ze het kathion tegen het natriumion van het proteïnezout uitwisselen. Het is waarschijnlijk, dat in den regel meer dan één COOH groep van een proteïne-molecuul met alkali reageert.

Aan de zure kant van het iso-electrische punt reageeren de NH_2 groepen, zoodat het proteïne-molecuul daar wordt voorgesteld door

$$\left[R\begin{matrix}-NH_2\\-\underline{COOH}\end{matrix}\right.$$

Het eiwit reageert met zuur als volgt:

$$\left[R\begin{matrix}-NH_2\\-\underline{COOH}\end{matrix}\right. + HCl = \left[R\begin{matrix}-NH_2HCl\\-\underline{COOH}\end{matrix}\right.$$

en splitst zich op deze manier

$$\left[R\begin{matrix}-NH_3Cl\\-\underline{COOH}\end{matrix}\right. \rightleftharpoons \left[R\begin{matrix}-NH_3^{+}\\-\underline{COOH}\end{matrix}\right. + Cl^{-}$$

Ook zegt hij, dat het mogelijk, ofschoon niet bewezen is, dat het verschil in het gedrag van de eiwitten aan beide

zijden van het iso-electrische punt gepaard gaat met een intermoleculaire atoomverschuiving in het eiwitmolecuul en dat het proteïne anion in een metaalproteïnaat beschouwd kan worden als een isomeer van het proteïne kathion in een proteïnezuur-zout.

Wat nu de viscositeit betreft, beschouwt LOEB, zooals gezegd, een proteïneoplossing in een collodionzak als het voorbeeld van een proteïnedeeltje. Een eiwitoplossing bevat een grooter of kleiner deel van het eiwit als gesuspendeerde deeltjes. Hij vindt, dat de viscositeit van eiwitoplossingen op dezelfde manier door electrolyten wordt beinvloed als de osmotische druk, wanneer tenminste voldoende deeltjes aanwezig zijn. Zijn er geen deeltjes of weinige, dan beinvloeden electrolyten de viscositeit van eiwitoplossingen niet.

Het relatieve volume, door het eiwit in de oplossing ingenomen, kan slechts onder den invloed van electrolyten veranderen, wanneer water van het oplosmiddel overgaat naar de opgeloste stof, en dit heeft plaats, doordat zich een DONNAN-evenwicht instelt.

Eenvoudige aminozuren als glycocol en alanine en een eiwit als gekristalliseerd albumine-chloride ondervinden geen invloed van electrolyten en ook de waterstofionenconcentratie heeft op de viscositeit van deze geen invloed. De orde van grootte der viscositeit is veel lager dan b.v. bij gelatine en caseïne. Een ander belangrijk verschil is dit, dat de eiwitten met betrekkelijk hooge viscositeit gewoonlijk ook in staat zijn een gel te vormen, terwijl de eiwitten met betrekkelijk lage viscositeit deze eigenschap missen. Een gel zal zich dus volgens LOEB alleen kunnen vormen, wanneer reeds gesuspendeerde deeltjes aanwezig zijn.

LOEB komt tenslotte tot de conclusie, dat de invloed van electrolyten op de viscositeit in werkelijkheid een invloed is van electrolyten op de zwelling van de amicroscopische proteïnedeeltjes, die in de oplossing aanwezig zijn.

Wat speciaal de caseïne betreft, gebruikte LOEB bij zijn proeven caseïne, bereid volgens de methode van VAN SLYKE

en BAKER en tegelijk een „zuivere caseïne" uit den handel Beide praeparaten gaven practisch hetzelfde resultaat. Om sporen vet uit de caseïne te verwijderen werd deze in aceton gewasschen. Het gelukte ons niet zuivere caseïne te koopen, noch de handelscaseïne te zuiveren terwijl slechts door dagenlange extractie het vet verwijderd kon worden.

De p_H beinvloedt de viscositeit van caseïnechloride-oplossingen op dezelfde wijze als gelatinechloride-oplossingen.

Het verlagende effect van neutrale zouten op de viscositeit van caseïnechloride-oplossingen is gelijk aan het effect dat de toevoeging van zouten heeft op den osmotischen druk van gelatine-chloride. Caseïnechloride-oplossingen hebben wel geen neiging om een gel te vormen, maar toch (ook omdat caseïnechloride-oplossingen een betrekkelijk hooge viscositeit hebben) besluit LOEB tot het bestaan van caseïnedeeltjes, die in staat zijn water op te nemen op een wijze, die geregeld wordt door het DONNAN-evenwicht, terwijl de mindere doorzichtigheid van de oplossing een aanwijzing voor het bestaan van deze deeltjes zou zijn.

Tegenover deze meeningen staat de zuiver *kolloid-chemische opvatting*, die door proeven in het laboratorium van Prof. KRUYT uitgevoerd, steeds meer bevestigd wordt. Volgens deze opvatting wordt het geheel van verschijnselen hoofdzakelijk beheerscht door dezelfde wetten en regels, die gelden voor alle andere verschijnselen aan de adsorptie-dubbellaag.

Het eiwitdeeltje van een meer samengesteld eiwit is dus een polymoleculair deeltje en geen molecuul. Door steeds eenzelfde bereidingsmethode te volgen kan wel bereikt worden, dat de deeltjes ongeveer van gelijke grootte zullen zijn. De eiwitten kunnen dus als polymoleculaire deeltjes uit zichzelf niet in oplossing gaan, maar moeten gepeptiseerd worden. Hiervoor is noodig peptiseerend electrolyt of een stof, die het deeltje een solvatatie geeft. Nu kan de peptiseerende electrolyt een geadsorbeerd, en dus een aan het eiwit gehecht blijvend, electrolyt zijn. In dit geval is zeer weinig electrolyt noodig.

Wanneer het eiwitdeeltje z'n basische of zure groepen

aan de peripherie heeft, zal het gepeptiseerd worden door een zuur of base. Dit vertoont natuurlijk zeer veel overeenkomst met de neutralisatie van een organisch zuur of organische base door alkali of zuur.

De solvatatie kan samenhangen met de lading of beide kunnen van elkaar onafhankelijk zijn; ook kan er gedeeltelijke samenhang zijn. Zijn beide van elkaar onafhankelijk, dan zal er bij toevoeging van òf een electrolyt òf een dehydratatiemiddel oogenschijnlijk niets gebeuren, maar worden beide aan het sol toegevoegd, dan verliest het deeltje zijn stabiliteit. Hangen beide stabiliteitsfactoren gedeeltelijk samen, dan kan toevoeging van een van beide een opaliscentie teweeg brengen, die bij toevoeging van den anderen toeneemt, totdat er uitvlokking plaats vindt.

Wij verduidelijken hieronder de drie opvattingen met eenige woordelijke aanhalingen en uitgevoerde proeven.

BRAILSFORD ROBERTSON zegt [1]: Eine Casein-suspension, gründlich in destilliertem Wasser geschüttelt, rötet Lackmuspapier, sobald die suspendierenden Partikeln es berühren; wenn aber diese Suspension filtriert wird, enthalt das Filtrat kein bemerkbares Casein und ist gegen Lackmus neutral. Casein ist deshalb wahrscheinlich in sehr geringem Masze in destilliertem Wasser löslich, aber diese kleine menge ist praktisch gänzlich auf der Oberfläche des Wassers konzentriert, welche mit den festen Partikeln in unmittelbarer Berührung ist infolge der Verminderung an Oberflächen-energie, so dasz der Lackmus nur da gerötet wird, wo er diese Oberfläche berührt.

Hetzelfde verschijnsel vonden wij ook; maar wij zeggen, dat in het evenwicht zoo weinig van het geadsorbeerde zuur in de vloeistof is, dat het lakmoes zich niet kleurt en dat aan de peripherie van de deeltjes de zure groepen naar buiten steken. We voerden de volgende proef uit: een hoeveelheid caseïne werd in een bekerglas gebracht, gedestilleerd water toegevoegd en enkele druppels indicator. Daarna werd flink geroerd en de massa aan zichzelf overgelaten, zoodat de

[1] Die Physikalische Chemie der Proteine 1912, pag. 67.

caseïne bezonk. Nu werd voorzichtig zeer weinig loog toegevoegd, zóó, dat de bovenstaande vloeistof basisch reageerde ten opzichte van neutraal-rood, maar het caseïne zelf nog zuur bleef. Aan deze oplossing werd toegevoegd een verzadigde NaCl oplossing, die door toevoeging van een spoor base basisch reageerde. Na menging en doorschudden bleek, dat de bovenstaande vloeistof zuur reageerde. Wij hebben hier dus te doen met een eenvoudige adsorptieverdringing van het zuur door het in overmaat aanwezige keukenzout.

BRAILSFORD ROBERTSON zegt[1]: Ein Experiment, das in schlagender Weise die Tatsache demonstriert, dasz Proteinsalze in Lösung in Wasser keinem schätzbaren Grade von hydrolytischer Dissoziation unterworfen sind, noch das anorganische Radikal als ein Ion abspalten, ist das folgende: Man wird sich erinnern, dasz seiner verbundenen Base oder Säure beraubtes Casein unlöslich ist, und dasz das freie Casein gänzlich gefällt wird, wenn man zu einer Lösung eines Caseinats einer Base genau genügend freie Säure zusetzt (z. B. HCl), um die verbundene Base vollständig zu neutralisieren. Nun verbindet sich 1 gr. Ovomucoid mit 45×10^{-5} Äquivalenten HCl zur Bildung einer solchen Vereinigung, dasz weniger als 1 % der Säure unverbunden bleibt (bestimmt durch Gaskettenmessungen) 1 gr. Casein verbindet sich mit 90×10^{-5} Äquivalenten KOH zur Bildung einer solchen Vereinigung, dasz weniger als $^1/_2$ % des KOH unverbunden bleibt. Wenn nun diese Salze merklicher hydrolytischer Dissoziation unterworfen wären, oder wenn sie Cl^- resp. K^+ Ionen ergäben, dann würde bei Mischung zweier Volumina einer Lösung des Ovomucoidsalzes mit einem Volumen einer Lösung des Caseinsalzes (jedes von demselben Konzentrationsprozentsatz), das von dem Caseinat gelieferte K^+ durch das von den Ovomucoidsalz gelieferte Cl^- genau neutralisiert werden, und man könnte annehmen, dasz freies unverbundenes Casein gefällt werden würde. Nichts der gleichen ereignet sich jedoch. Wenn man zu 25 ccm. einer 2 % igen Lösung des Caseinsalzes 50 ccm. einer 2 % igen

[1] Die Physikalische Chemie der Proteine, pag. 179.

Lösung des Ovomucoidsalzes zusetzte, so ist die Mischung nicht opalisierender, als ihre wesentlichen Bestandteile, und das Leitungsvermögen der Mischung ist die Summe der getrennten Leitungsvermögen der beiden Proteinsalze. Wenn man die Mischung in Gegenwart von Toluol bei 36° eine beträchtliche Zeit lang stehen läszt, so kann man jedoch nach 24 bis 48 Stunden eine auffallende Vermehrung ihrer Opaleszenz beobachten; nach zwei oder drei Tagen beginnen sich Spuren von Casein niederzuschlagen, und nach drei bis vier Tagen findet man, dasz alles Casein gefällt worden ist. Die Fällung des Caseins wird durch einen auffallenden Zuwachs an dem Leitungsvermögen der Mischung begleitet, der der Freisetzung von KCl zuzuschreiben ist. Es ist daher klar, das die Mischung zu Anfang nur minimale Spuren von K^+- und Cl^--Ionen enthält, und dasz die Proteinsalze diese Ionen nur mit auszerordentlicher Langsamkeit abspalten.

Wij zouden de verklaring hierin willen zoeken, dat we hier op de grens van de stabiliteit zijn ten opzichte van de H-ionenconcentratie, terwijl slechts betrekkelijk weinig uitvlokkend electrolyt is gevormd, zoodat dus eerst opaliscentie optreedt, die overgaat in troebeling en bij langer staan in uitvlokking.

Wij deden dezelfde proeven, maar iets eenvoudiger (zie pag. 111). Een hoeveelheid caseïne werd steeds tot hetzelfde eindvolume en eindconcentratie aan electrolyt gebracht; maar de verhouding base tot zuur werd wisselend genomen. Dit werd onderzocht voor verschillende caseïne-concentraties. We zagen dan ook, dat bij een bepaalde H-ionen concentratie een minimum-stabiliteit zich voordeed, vanwaar de stabiliteit naar beide kanten stijgt. Voegden we een dehydratiemiddel b.v. alcohol of aceton toe, dan zagen we dat het instabiliteitsgebied aan den basischen kant sterk werd uitgebreid. Dus een oplossing, die eerst opaliseerde, werd opaliscenter en vlokte na een dag staan uit.

BRAILSFORD ROBERTSON zegt [1]:

Ich habe die Tatsache erwähnt, dasz die begrenzende Konzen-

[1] Die Physikalische Chemie der Proteine, pag. 228.

tration von Alkohol, bei welcher Strontiumcaseinat gefällt wird, beträchtlich höher ist als diejenige, bei welcher Calcium- und Bariumcaseinate gefällt werden. Dies ist merkwürdig, da wir zu finden erwarten sollten, dasz das Strontiumsalz Eigenschaften besitzt, die zwischen denen des Calciums und Bariums liegen. Es ist deshalb um so interessanter zu beobachten, dasz die Strontiumcaseinate nicht nur in dieser Hinsicht ein Verhalten zeigen, das von dem der Calcium- und Bariumcaseinate verschieden ist, und sich dem Verhalten der Caseinate der alkalien nähert: denn Casein löst sich in Lösungen von Strontiumhydroxyd viel schneller auf, als in konzentrierten Lösungen von Calcium- und Bariumhydroxyd; die Lösungen von Strontiumcaseinat sind weniger opalisierend als gleich konzentrierte Lösungen von Calcium- oder Bariumcaseinat.

Wij verklaren dit uit den verschillenden lyotropen invloed (zie pag. 39 en 92), want wij vonden een gelijk gedrag van deze 2-waardige ionen, wanneer een dehydratatiemiddel aanwezig is.

BRAILSFORD ROBERTSON zegt [1]).

Mit anwachsendem Gehalt an verbundener Base ergibt das Caseinat auszer leichter Modifizierung seines Dissoziations grades ein entsprechendes Verhältnis von Ionen. Die Tatsache, dasz die Viskosität von Caseinatlösungen mit der alkalinität auffallend zunimmt, ist daher eine starke Unterstützung von O. SACKURS These, dasz die Viskosität dieser Lösungen in erster Linie Proteinionen zuzuschreiben ist, wenn auch nicht aus den Ursachen, die er vorbrachte. Die Tatsache, dasz die Zunahme an Viskosität mit vermehter Alkalinität zu ungefähr gerade derselben Zeit ein Maximum erreicht, in welcher die Verbindungskapazität des Caseins ein solches erlangt, verleiht dieser Hypothese sehr starke Unterstützung.

Wij verklaren dit als een opladingsverschijnsel, immers het viscositeitsmaximum, dat zure en dat hetwelk basische solen vertoonen, liggen beide bij één bepaalde p_H onafhankelijk van de caseïne-concentratie.

Wanneer we nu eenige kenmerkende uitspraken van LOEB

[1]) Die Physikalische Chemie der Proteïne, pag. 281.

beschouwen, dan zouden we deze haast woordelijk kunnen overnemen, terwijl wij inderdaad toch heel iets anders bedoelen, doordat wij van den bouw van het deeltje een geheel verschillende voorstelling hebben.

LOEB zegt [1]: „The addition of acid to a protein has therefore two opposite effects on the osmotic pressure, viscosity, and swelling of protein, namely, first, an augmenting effect due to increasing protein-salt formation with increasing hydrogenion-concentration, and second, a depressing effect due to the anion in our example Cl. At first, the augmenting effect increases more rapidly than the depressing effect. When, however, the p_H of the protein solution approaches the value 3.0 the augmenting influence due to the formation of new gelatin chloride grows less rapidly with a further decrease in p_H than does the depressing effect of the anion, and hence, when the amount of acid added increases still further, the depressing effect of the Cl ion prevails over the augmenting effect of the H-ion.

Wij schrijven de stijging van deze eigenschappen toe aan een hoogere oplading, veroorzaakt door de grootere waterstofionenconcentratie, die haar invloed doet gelden op de peripherie van de deeltjes, terwijl voorbij het maximum het zuur werkt als ieder ander chloride, dus evenals een neutrale electrolyt, zoodat we een verlagende werking krijgen veroorzaakt door het chloorion.

Wanneer LOEB dan ook aan het eind van zijn boek (bladz. 276) tot de volgende algemeene conclusies komt:

1. Low concentration of neutral salts depress the osmotic pressure, P. D., viscosity and stability of colloidal solution.

2. This depressing effect of the salt is always due to that ion which has the opposite sign of charge to that of the colloidal particle.

3. The depressing effect incraeses with the valency of the effective ion.

4. When the colloidal substance used is an amphoteric

[1] Proteins and the Theory of Colloidal Bahavior, pag. 89.

electrolyte, the addition of little acid or alkali to the isoelectric substance increases the osmotic pressure, P. D., viscosity, stability of the solution until a point is reached where the further addition of acid or alkali will have the opposite effect.

5. The depressing effect of an excess of acid or alkali is also due to the ion which has the opposite sign of charge to that of the colloidal particle, and the efficiency of that ion also increases with its valency.

kunnen wij deze conclusies woordelijk overnemen. Wij verstaan onder P. D. echter een ander potentiaalverschil en schrijven de viscositeit en stabiliteit aan andere oorzaken toe.

Bereiding van de caseïne.

De caseïne werd bereid volgens de methode van VAN SLYKE (LUCIUS VAN SLYKE en JOHN C. BAKER) [1].

Een groot vat werd met afgeroomde melk gevuld, die van te voren door een wattenprop gefiltreerd was. Boven het vat was een buret geplaatst. De afvoerbuis van de buretkraan was door middel van een caoutchouc slangetje verbonden met een glazen buis, waarvan het uiteinde was omgebogen en tegelijk sleufvormig verwijd om verstopping te voorkomen. Vlak boven de sleufvormige opening van de toevoerbuis uit de buret is een roerder aangebracht, die met 2 à 300 omwentelingen per minuut ronddraait. De bereiding wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur. De buret wordt gevuld met een mengsel van 1 volumedeel 1n HCl en 2 volumedeelen 1n azijnzuur,

Het zuur wordt nu langzaam en onder zeer snel roeren toegevoegd.

Bij de bereiding van de caseïne, waarmede de hier beschreven waarnemingen zijn uitgevoerd, werd bij 22 L. melk gedurende de eerste 2 uren 400 cc. zuur toegevoegd. Telkens werd een kleine hoeveelheid van de melk gecontroleerd of er wellicht bij centrifugeeren een neerslag mocht ontstaan.

Nadat eenige uren zuur was toegevoegd, werd het tempo

[1] Journal of Biological Chem. 35—b z. 127—1918.

van toevoegen iets verlangzaamd en er werd zoolang zuur toegevoegd, tot de vloeistof ongeveer op het coagulatiepunt was.

Dat punt werd gevonden door een klein gedeelte van de melk met een gelijk volume water te verdunnen en te zien of de caseïne zich volkomen afscheidt na een half uur staan of na centrifugeeren. De achtereenvolgens genomen hoeveelheden melk lieten we ter contrôle op een rij staan.

Na in den loop van 6 uur 1115 cc. zuurmengsel te hebben toegevoegd was het bedoelde punt bereikt. De vloeistof werd daarna eenige uren aan zichzelf overgelaten, waarbij het tempo van roeren iets verlangzaamd werd.

Negen uur na het begin van de bereiding werd met verdere toevoeging van zuur doorgegaan onder snel roeren. Om groote schuimvorming tegen te gaan, moet het vat minstens het dubbele volume hebben van de toe te voegen hoeveelheid en moet de roerder zooveel mogelijk trilvrij staan. Vooral door trilling kan hinderlijke schuimvorming optreden. Verder was het geheel afgedekt, zoodat geen verontreinigingen in de melk konden vallen.

In gelijk tempo werd nu weer zuur toegevoegd, zoodat b.v. 11 uur na het begin wederom bijna 400 c.c. waren toegevoegd en er werd zoolang zuur toegevoegd, tot de caseïne zich duidelijk afscheidde. Dit was 12 uur na het begin het geval, na toevoeging van 550 c.c. In het geheel was dus 1665 cc. toegevoegd. Hierna werd weer eenige uren geroerd, terwijl om schuimvorming en tegelijk bacteriënwerking tegen te gaan, een weinig aether was toegevoegd.

Toen de oplossing eenige uren zoo had gestaan, werd, nog steeds onder roeren, een gelijk volume gedestilleerd water toegevoegd. Hierna werd de roerder uit het vat genomen en lieten wij de caseïne bezinken.

Na eenige uren was de massa voor de helft bezonken. De bovenstaande gele vloeistof werd afgeheveld en opnieuw werd het vat met gedestilleerd water tot boven aangevuld en omgeroerd.

Deze bewerking werd telkens na eenige uren ongeveer

3 à 4 maal per dag herhaald. Nadat eenige keeren, in ons geval 5 maal het water ververscht was, werd de oplossing, na bezinken, kleurloos.

12 malen werd op deze manier het water ververscht en ook telkens de titer van het waschwater bepaald en gecontroleerd. Er werd zoolang doorgegaan met ververschen tot de titer niet meer veranderde. Deze was, na nog 6 maal decanteeren, 0,00020 n.

De vloeistof wordt door een zeef, waarin zich een stuk neteldoek bevindt, dat van te voren eenige keeren met gedestilleerd water is doorgespoeld, gegoten, en men laat de vloeistof uitlekken. Als alles goed uitgelekt is wordt de caseïne in een flesch gedaan, die met alcohol wordt aangevuld.

Eenige malen, in ons geval 3 maal, wordt het decanteeren met alcohol voortgezet en daarna laten we de caseïne, nu met aether aangevuld, bezinken.

De caseïne wordt nu in een groot Soxhlet extractie-apparaat van ruim 1 L. inhoud gebracht en met aether geëxtraheerd. De aether gaat steeds meer alcohol, vet en water bevatten en wordt af en toe ververscht. Wanneer eenige uren (6 uren) met aether is geëxtraheerd, wordt het extratieapparaat met aceton gevuld en nu een aantal uren (4 uur) met aceton geëxtraheerd. Ook na voortdurende extractie met aether alleen is het praeparaat niet vetvrij te krijgen. De laatste kleine hoeveelheden vet verwijdert men het best door beurtelings met aether en aceton te extraheeren. Den nacht over werd de caseïne onder aceton bewaard.

Daarna laten we de caseïne weer goed uitlekken en wordt de uitgelekte caseïne goed gewikkeld in neteldoek en filtreerpapier en onder druk uitgeperst. Er werd $\pm 1^1/_2$ L. vloeistof uitgeperst. De caseïne voelt niet meer nat en vettig aan; maar is zacht geworden en wordt bij lang staan, na verdamping van alle aether, hard. De caseïne wordt in een mortier tot poeder gestampt en in een flesch onder aether bewaard.

Hierna wordt de caseïne weer met aether geëxtraheerd, na eenige dagen extractie wordt de caseïne opnieuw uitgeperst en

nu in een mortier zoo fijn gewreven, dat alle caseïne door een fijne zeef kan gezeefd worden.

Daarna wordt zij nog eens in het extratieapparaat gebracht en opnieuw geëxtraheerd met aether. Na weer eenige dagen extractie, wordt de caseïne uit het toestel geschept. De caseïne wordt nu zoodra de aether verdampt is, hard. De caseïne wordt tenslotte in een mortier fijn gestampt en gezeefd.

Deze caseïne die nog vrij veel aether bevat, wordt eenige dagen bewaard onder een klok, waaruit de lucht gedeeltelijk is weggezogen en naast sterk H_2SO_4 als droogmiddel.

De droge caseïne wordt, na nog een dag op een glazen plaat in de zon gedroogd te zijn, in een gesloten voorraadflesch bewaard, waaruit telkens kleine hoeveelheden in een kleiner voorraadfleschje werden overgebracht.

Caseïne, verkregen volgens de bereidingsmethode VAN SLYKE, bleek verre te verkiezen boven de ruwe handelscaseïne. De handelscaseïne heeft een gele kleur en een aschgehalte van 5 %. Door herhaaldelijk wasschen met gedestilleerd water of 0.1 n. HCl kan het aschgehalte belangrijk lager worden.

Na 1 dag aanwrijven en wasschen is het met gedestilleerd water tot 1,4 % en met verdund HCl tot 0,8 % gedaald. Met verdund HCl kan na langduriger behandeling het aschgehalte nog meer verlaagd worden, maar er bleef op deze wijze bij een behandeling van ruim 1 dag van 25 gr. slechts 5 gr. over. Bovendien weet men niet welk gedeelte van het eiwit verdwenen is en of niet het andere eiwit op den duur op deze wijze verandering heeft ondergaan.

Eigenschappen en eiwitreacties van de caseïne.

De volgens VAN SLYKE bereide caseïne is een mooi, wit, bros poeder, lost in water niet op, maar gaat met alkali of zuur gemakkelijk in oplossing. In alkali van 10 n tot 0,1 n sterkte is caseïne oplosbaar. In geconcentreerde oplossingen van minerale zuren lost caseïne op, dan komt er een concentratie waarbij het niet oplost en in verdunde zuren gaat het weer in oplossing (zie pag. 74, 75 en 90).

De oplossing in sterk HCl kleurt zich na eenig staan violet.

Bij gloeiïng met een Bunsen-brander bedraagt het aschgehalte 0,6 %.

De caseïne vertoont de volgende eiwitreacties:

I. *De Xanthoproteïnereactie.* Voegt men aan een waterige oplossing van caseïne sterk salpeterzuur toe, dan treedt reeds in het koude mengsel, in den regel echter eerst bij verwarming een diep donkere geelkleuring op, die bij toevoeging van natronloog roodbruin, met ammoniak oranje wordt.

II. *De Millonsche reactie.* Kookt men caseïne, in water gesuspendeerd, met het zoogenaamde Millons reagens, een oplossing van salpeterzuur-kwik, dat iets salpeterigzuur bevat, dan kleurt zich de vloeistof evenals het ontstane neerslag rose tot zwart-rood.

III. *De Paulische diazoreactie.* Ontleedt men een caseïneoplossing met soda en voegt men er 3 tot 5 cc. van een sodaoplossing aan toe, die eenige centigrammen diazobenzolsulfozuur bevat, (welke het beste versch uit sulfanilzuur bereid wordt), dan treedt een kersroode kleur op, die bij verdunning met water blijvend is.

IV. *De zwavelloodreactie.* Wanneer men eene caseïneoplossing met kaliloog en een loodzout kookt, dan vormt zich een zwart neerslag of tenminste een bruine verkleuring.

V. *De reactie van Adamkiewicz-Hopkins.* Voegt men aan eene waterige oplossing van caseïne glyoxylzuur toe en laat men daaronder geconcentreerd zwavelzuur vloeien, dan ontstaat aan de scheidingsvlakte een blauw-violette ring. Deze reactie treedt eveneens op, wanneer men de caseïne in azijnzuur oplost. Na het toevoegen van het halve volume geconcentreerd zwavelzuur kleurt zich de oplossing direct of na verwarming violet.

VI. *De reactie van Mollisch.* Voegt men aan een caseïne-

oplossing eenige druppels van een alcoholische αnaphtoloplossing toe, en ontleedt men het mengsel met geconcentreerd zwavelzuur, dan ontstaat een violette kleur, die door toevoeging van alcohol, aether of kaliloog geel wordt. Gebruikt men thymol in plaats van αnaphtol, dan ontstaat er een karmijnroode kleur, die bij verdunning der oplossing groen wordt.

VII. *De reactie van Liebermann.* Kookt men droog, met alcohol en aether zooveel mogelijk ontvet caseïne met zoo hoog mogelijk geconcentreerd zoutzuur, dan treedt violetkleuring der oplossing op.

VIII. *De reactie van Reichl.* Caseïne geeft met 2 of 3 druppels verdunde alcoholische oplossing van benzaldehyde, tamelijk veel zwavelzuur (1 : 1) of geconcentreerd zoutzuur en een druppel ferrisulfaat of ferrichloride een donkerblauwe kleur.

IX. *De Biureetreactie.* Voegt men aan een waterige caseïneoplossing een rijkelijke hoeveelheid natron of kaliloog en eenige druppels van een verdunde 2 % kopersulfaatoplossing toe, dan ontstaat er een blauw-violette kleur.

Ter verkrijging van een goed overzicht zullen we het basische en zure sol afzonderlijk beschrijven.

HET BASISCH SOL.

Uitvlokkingen.

Zooals in de inleiding reeds is meegedeeld wordt de caseïne zeer gemakkelijk door loog gepeptiseerd, „opgelost." Hebben we hier met een sol te doen, dan moet de stabiliteit beheerscht worden door de beide factoren lading en hydratatie. Nemen we de hydratatie weg door toevoeging van een dehydratatie-middel, dan blijft dus over de lading en wel een negatieve lading.

Bij toevoeging van electrolyten zal dan de stabiliteit afhankelijk zijn van de concentratie van de + ionen en van de valentie van de + ionen.

Teneinde een en ander te onderzoeken werd een uitgebreide reeks waarnemingen gedaan.

In uitvlokglaasjes van ± 30 cc. inhoud, goed afgesloten door een kurk, werd telkens 5 cc. electrolytoplossing of electrolytmengsel gebracht, waaraan dan werd toegevoegd 1 cc. van een 0,2% sol. Het sol was bereid door 2 gr. caseïne op te lossen tot 1 L., terwijl 40 cc. 0,1 n NaOH waren ingebracht, op een methode, zooals in het volgend hoofdstuk nader wordt beschreven.

De opeenvolgende verdunningen werden verkregen door telkens met gelijk volume gedestilleerd water te verdunnen.

Als zouten werden gebruikt, zoonoodig meermalen, omgekristalliseerde KAHLBAUM-praeparaten.

Als dehydratatiemiddel bleken bij verschillende proeven alcohol en aceton een gelijke werking te hebben. Voor de ingezette reeksen hebben wij aceton genomen in een verhouding van 1 volumedeel electrolyt en 3 volumedeelen

aceton. Bij 5 cc. van dit mengsel werd dan 1 cc. sol gevoegd.

Achtereenvolgens werd dus bij 5 cc. 4 n, 2 n, 1 n, $^1/_2$ n, enz. (zoodat de concentratie altijd een macht van 2 is) electrolytmengsel 1 cc. sol gevoegd.

Na een uur werd dan de verandering waargenomen.

Hierbij wordt dus de electrolyt door menging van sol en electrolyt telkens in gelijke verhouding (6 : 5) in concentratie veranderd. Hiervan gebruik makende konden wij soms een hooge concentratie electrolyt bereiken. De proeven werden alle uitgevoerd bij kamertemperatuur.

Ter verkrijging van een gemakkelijk overzicht en ter vergelijking met andere reeksen, plaatsten wij de buisjes telkens in groepen van vijf. Ook in de tabellen hebben wij telkens na V, X, XV een afscheiding met vette streep genomen.

Beginnen wij met NaOH zelf. (Fig. 14).

Hierbij kunnen we natuurlijk een zeer groote concentratie bereiken. (Wij hebben voor de groote concentraties niet meer een geheele macht van twee genomen.)

Reeks met NaOH.

12 n	11 n	10 n	8 n	6 n	4 n I	2 n II	n III	$^1/_2$ n IV	enz. V	VI	VII	VIII	
5 cc. loog + 1 cc. caseïneoplossing.													
De opl. is iets opali-seerend	iets opal.	helder	helder	enz.									
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton.													
										slaat neer	helder	helder	enz.
5 cc. van het mengsel 1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton + 1 cc. caseïne opl.													
										helder	helder	helder	enz.

De eerste regel geeft aan de sterkte in normaliteiten van het electrolyt. Op de tweede regel worden de opeenvolgende sterkten met een Romeinsch cijfer aangegeven 4n = I. We nemen telkens, zooals op den derden regel staat, 5 cc. electrolyt waarbij wordt gevoegd 1 cc. caseïne oplossing. Op de vierde regel wordt de hoedanigheid van het sol beschreven.

Wat nu volgt zouden we kunnen noemen een blanco proef. Het geeft aan hoe een electrolyt zich gedraagt bij verdunning met aceton.

Daarop volgt de hoedanigheid van het sol in acetonmilieu.

Bij de uitvlokkingen met NaOH valt niets bijzonders op te merken. De zeer lichte opaliscentie in de zeer hooge concentraties kan verschillende oorzaken hebben, waarover moeilijk te discussieeren valt.

Beschouwen we nu eenzelfde reeks met $Ba(OH)_2$. (Fig. 16).

Reeks met $Ba(OH)_2$.

$^1/_4$n V	$^1/_8$ n VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
5 cc. bariet + 1 cc. basisch sol.									
helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton									
							slaat neer	helder	helder
5 cc. van het mengsel 1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton + 1cc. caseïneoplossing									
							Opa-lisee-rend	helder	helder

Door de geringe oplosbaarheid van bariet zoowel in water als in acetonoplossing, kunnen we geen concentratie bereiken, waarbij iets te constateeren valt. De opaliscentie bij

Reeks met KCl.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.								
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
			helder	iets opal.	opal.	opal.	iets opal.	helder	helder	enz.					

Reeks met KBr.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	helder	helder	enz.										
5 cc. aceton mengsel + 1 cc. basisch sol															
		helder	helder	iets opal.	weinig opal.	weinig opal.	helder	helder	enz.						

Reeks met K I.

5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		helder	helder	enz.											
5 cc. aceton mengsel + 1 cc. basisch sol															
		helder	iets opal.	opal.	opal.	opal.	opal.	iets opal.	helder	helder	enz.				

Reeks met $BaCl_2$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol																	
	zeer troebel	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	troebel	opal.	licht opal.	helder	helder	enz.					
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton																	
			slaat neer	slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. aceton mengsel + 1 cc. basisch sol																	
					uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	troebel	licht opal.	helder	helder	enz.

Reeks met $Co(NH_3)_6\ Cl_3$.

5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol																	
		helder	helder	licht troebel	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	tr.	licht tr.	opal.	licht opal.	helder	helder	enz.
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aeeton																	
					slaat neer	slaat neer	slaat neer	slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.					
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol																	
							uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	helder	helder	enz.

het buisje XII is misschien een aanwijzing, dat er een instabiliteitsgebied zou komen.

We nemen nu KCl, KBr en KI. (Bl. 91).

We zien hieruit dat het K-ion zelf in het sol tot in een concentratie van 4 normaal geen uitvlokking bewerkt. Wordt echter het sol met aceton gedehydrateerd dan wordt het dus van een van zijn stabiliteitsfactoren beroofd en bewerkt het K-ion een troebeling, geen uitvlokking.

Vergelijken we nu KCl met $BaCl_2$ en $Co(NH_3)_6\,Cl_3$. (Fig. 17, 29 en 30.)

We zien hier duidelijk, dat K^+, Ba^{++} en $Co(NH_3)_6^{+++}$ een reeks vormen. Het eenwaardige K-ion is niet in staat een sol, zooals gebruikt, uit te vlokken of zelfs te doen opaliseeren. Het Ba-ion geeft in een concentratie van 2^{-7} opaliscentie en bewerkt in een concentratie 2^{-4} een uitvlokking. $Co(NH_3)_6$-ion echter bewerkt bij 2^{-12} reeds een opaliscentie en vlokt al uit bij 2^{-8}.

Bij beide electrolyten is de grens van opaliscentie en uitvlokking verschoven naar den kant van de kleine concentraties, wanneer door het aceton de hydratatie is weggenomen.

Waar we hier in het gebied van zeer kleine concentraties komen is er weinig verschil in de grens tusschen het Ba-ion en het $Co(NH_3)_6$-ion. Toch ligt de uitvlokking van het Ba-ion bij 2^{-10} en bij $Co(NH_3)_6$ bij 2^{-11}.

Terwijl het Ba-ion niet in staat is het sol in groote concentratie om te laden, bewerkt $Co(NH_3)_6$ dit wel. Hier is de oplossing van $^1/_2$ n. en 1 n. (beginnen met een warme oplossing) weer volkomen helder.

Deze opeenvolging van feiten is met andere theorieën niet bevredigend te verklaren.

Bezien we nu naast elkaar KCl, KBr, KI, KNO_3, KCNS, K_2SO_4, $K_3Fe(CN)_6$ en $K_4Fe(CN)_6$; (Bl. 91, Fig. 35, 37, 33, 31 en 32).

Reeks met KNO_3.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol														
	helder	helder	enz.											
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeel aceton														
			slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.							
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol														
				opal.	opal.	licht opal.	helder	enz.						

Reeks met KCNS.

5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol														
helder	helder	enz.												
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton														
		helder	helder	enz.										
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol														
		zeer licht opal.	opal.	troebel	troebel	troebel	opal.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.			

Reeks met K_2SO_4.

5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol														
	helder	helder	enz.											
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton														
									slaat neer	slaat neer	opal.	helder	enz.	
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol														
									helder	helder	enz.			

Reeks met $K_3Fe(CN)_6$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol.																			
	helder	helder	enz.																
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton																			
				slaat neer	slaat neer	iets opal.	helder	helder	enz.										
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol																			
					iets opal.	iets opal.	helder	helder	enz.										

Reeks met K_4 Fe $(CN)_6$.

5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol																			
	helder	helder	enz.																
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton																			
									slaat neer	slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.					
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol																			
										helder	helder	enz.							

We zien hier, dat het K-ion zich altijd gelijk gedraagt ten opzichte van het sol en dat het — ion slechts een geringe invloed heeft.

Vergelijken we naast elkaar KCl, KNO_3 en K_2SO_4 met NaCl, NH_4Cl, $NaNO_3$ en Na_2SO_4. (Fig. 17, Bl. 95, Fig. 20 en 28).

Reeks met NaCl.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
			helder	troebel	tr.	tr.	tr.	opal.	helder	helder	enz.				

Reeks met NH_4Cl.

5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	helder	helder	enz.										
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
		helder	zeer licht opal.	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	helder	helder	enz.				

Reeks met $NaNO_3$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		helder	helder	enz.											
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
		helder	licht opal.	opal.	opal.	opal.	licht opal.	helder	helder	enz.					

Reeks met Na_2SO_4.

5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
	helder	helder	enz.												
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
								slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.			
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
								helder	helder	enz.					

Hieruit blijkt, dat het K-ion zich gedraagt als een éénwaardig ion in het algemeen. NH_4Cl maakt gedeeltelijk een uitzondering, want met kleurindicatoren onderzocht blijkt het, dat terwijl de hooge concentraties rood gekleurd zijn, zijn de

lagere geel gekleurd met neutraalrood. Bij de waterige oplossing is n⁰. VII met neutraalrood rood; n⁰. VIII rose; n⁰. IX meest geel en bij het acetonmengsel is n⁰. VI rood; n⁰ VII rose; n⁰. VIII geel.

Reeks met $MgCl_2$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
		helder	zeer licht opal.	weinig uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	licht opal.	helder enz.

Reeks met $SrCl_2$.

5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
zeer troebel	troebel	troebel	troebel	troebel	troebel	licht troebel	licht opal.	helder	helder	enz.					
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
			uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	licht opal.	helder enz.

Ook alle overige reeksen zijn met de indicatoren methylrood en phenolphtaleine onderzocht. In de zure solen kleurden zich methylrood en neutraalrood rood, terwijl in de basische

Reeks met $CaCl_2$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5cc . electrolyt + 1 cc. basisch sol															
zeer troe-bel	zeer troe-bel	zeer troe-bel	zeer troe-bel	zeer troe-bel	zeer troe-bel	zeer troe-bel	zeer troe-bel	opal.	helder	helder	enz.				helder enz.
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
			helder	weinig uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	licht troe-bel	helder enz.

solen phenolphtaleine rose tot kleurloos en neutraalrood geel werd. Wanneer, wat de kleuring van de indicatoren betreft, niets afwijkends viel op te merken wordt hieronder niets dienaangaande vermeld.

Vergelijken we tenslotte met elkaar $BaCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$ en $CaCl_2$. (Fig. 29 en Bl. 92).

Hier treedt zeer sterk het lyotrope gedrag in de waterige oplossingen op den voorgrond. Het Mg-ion bewerkt zelfs geen opaliscentie.

Ba en Ca gedragen zich ongeveer gelijk in waterige oplossing.

Sr begint pas bij hoogere concentratie te opaliseeren en de troebeling is ook minder.

Gaan we echter met aceton dehydrateeren, dan gedragen zich Mg, Sr, Ca en Ba frappant als tweewaardige ionen, vlokken uit bij 2^{-10} of 2^{-11} n en vertoonen in een concentratie van $^1/_2$ à 1 n weer neiging om omgeladen te worden.

(Vergelijk hiermee blz. 17 en 18).

Methodiek van de viscositeitsmetingen.

Aangezien het meten van absolute viscositeiten zeer vele bezwaren heeft, werden in dit onderzoek slechts relatieve viscositeiten gemeten, dat wil dus zeggen, de viscositeit t.o. van een ijkvloeistof, waarbij dan de viscositeit van de ijkvloeistof als eenheid werd genomen.

Geldt voor beide vloeistoffen de wet van Poisseuille, dan is de relatieve viscositeit t.o. van de ijkvloeistof $\frac{\eta}{\eta_o}$, wanneer we de viscositeit van de onderzochte vloeistof η noemen en de viscositeit van de ijkvloeistof η_o. Zij is te berekenen uit:

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \times \frac{s}{s_o}$$

waarbij t de doorlooptijd is

t_o doorlooptijd van de ijkvloeistof

s de dichtheid van de vloeistof

s_o de dichtheid van de ijkvloeistof.

Als viscosimeter werd gebruik gemaakt van den viscosimeter volgens OSTWALD.

Als foutenbronnen hadden we behalve de gewone, nog eenige, die in den aard van den vloeistof lagen. We zullen deze achtereenvolgens bespreken, n.l. de systematische fout, de mogelijke fout in de opstelling, temperatuurschommeling, ongelijke vulling, onnauwkeurigheid van de tijdmeting, schuimvorming van het eiwit en invloed van het koolzuur.

Systematische fout.

Dr. H. G. BUNGENBERG DE JONG heeft uit de cijfers uit een onderzoek van GRÜNEISEN berekend, hoe groot de doorstroomingssnelheid hoogstens mag zijn, om een afwijking van de wet van Poisseuille beneden de 0,1 % te houden.

GRÜNEISEN, die ook met viscosimeters van OSTWALD werkte, heeft uit waarnemingen nagegaan, hoe groot de gemiddelde stroomsterkte mag wezen om de afwijkingen binnen zekere grenzen te doen blijven en heeft gevonden

$$\omega_{0,001} = 6{,}6 \times 10^{-6} \frac{(\eta)_t\,(S_w)_{10}}{d\,(\eta_w)_{10}\,(S)_t} \left(\frac{l}{d} - 4{,}5\right)^{2{,}08}$$

waarin $\omega_{0,001}$ beteekent de gemiddelde stroomsnelheid, waarbij de afwijking 0,1 % bedraagt,

d = diameter van de capillair,
l = lengte van de capillair,
$(\eta)_t$ = absol. viscositeit bij t°,
$(S)_t$ = dichtheid van de vloeistof bij t°,
$(\eta_w)_{10}$ = absol. viscositeit van water bij 10°,
$(S_w)_{10}$ = dichtheid van water bij 10°.

Uit deze cijfers berekende BUNGENBERG DE JONG een $\omega_{0.001}$ van 15,71 c.M. terwijl hij als stroomsnelheid voor zijn viscosimeters (zie afbeelding blz. 50), die ook door ons in dit onderzoek gebruikt werden, gemiddeld 11,15 c.M. vindt bij water van 50°

lengte capillair $l = 18$ c.M.
$d = 2\,r = 0{,}045$ c.M.

Waar wij ons onderzoek grootendeels verrichtten bij 40° bij

welke temperatuur de stroomingssnelheid kleiner is, zal dus de fout zekerder binnen de grens van 0,1 % beperkt blijven. Het optreden van wervelingen wordt tegengegaan door de capillair aan beide uiteinden geleidelijk te verwijden.

Opstelling.

Om den viscosimeter in de thermostaat steeds nauwkeurig denzelfden stand te kunnen geven werd hij in een voor dit doel geconstrueerd toestel [1]) ingeklemd.

Het toestel was zoo ingericht, dat de middelpunten der beide bollen loodrecht boven elkaar lagen. Immers in dien stand is de fout veroorzaakt door een afwijking uit den gewonen stand het geringst [2]).

Om trillingen te voorkomen waren het statief, waarin de viscosimeter geklemd werd, en de thermostaten op een andere tafel opgesteld dan de motor, roerders en de statieven, waarin deze waren vastgeklemd.

Temperatuur.

Door gebruik van groote toluolregulatoren en sterke roering werd de temperatuur tot op 0,01° C. constant gehouden. Dit geeft dus een mogelijke fout van 0,02 % in de viscositeit.

Als thermometers werden groote, in honderdste graden verdeelde, thermometers volgens BECKMANN gebruikt, die vergeleken werden met normaalthermometers, geijkt door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg.

Vulling.

Pipetten en viscosimeters werden telkens met gedestilleerd water, alcohol en aether goed gereinigd en droog gemaakt, terwijl, wanneer de viscosimeter niet gebruikt werd, deze met chroomzuur gevuld werd evenals de pipetten, die in een cylinder met chroomzuur werden bewaard. Op geregelde tijden

[1]) Zie Dr. H. R. BRUINS Diffusiesnelheid en Viscositeit, Academisch Proefschrift. Utrecht 1922, bladz. 142.

[2]) Zie BUNGENBERG DE JONG Rec. des Trav. Chim. Pays-Bas, 42—bl. 1—1923.

werden de toestellen met warm koningswater schoon gemaakt.

Daar de vulling zoo is gekozen, dat de groote bol ongeveer halverwege gevuld wordt, zal dus op deze wijze slechts een zeer geringe wijziging in het hoogteverschil gedurende de proef kunnen optreden.

Tijdmeting.

De tijd werd gemeten met een chronometer met schaalverdeeling in 0,2 sec. Wanneer de wijzer eenige malen stilhield juist tusschen twee schaalverdeelingen in, werd de tijd in oneven tiende deelen van een sec. genoteerd. Het gemiddelde van drie tijdmetingen werd genomen en wanneer de eerste tijdmeting hiermee verschilde, werd deze verwaarloosd.

De doorlooptijd voor water was ruim 200 sec., zoodat dus een fout van 0,1 % in de tijdmeting bij het ijken kon optreden. De ijking met water werd gedurende het onderzoek eenige malen herhaald.

Schuimvorming.

Een groote moeilijkheid, die zich vooral bij het pipetteeren doet gelden, is de eigenschap van deze eiwitsolen om gemakkelijk schuimvorming te geven.

Om dit te voorkomen werd aan de afmeetpipet een bijzondere inrichting hiervoor gemaakt. De pipet werd volgezogen tot deze overliep en dan lieten wij langzaam het niveau weer dalen tot de streep (zie hiervoor ook de maatregelen tegen den invloed van het koolzuur). De overmaat eiwitsol werd opgevangen en kon gemakkelijk worden afgetapt. (Zie fig. 3).

Buitensluiting van het koolzuur.

Het koolzuur van de lucht had een belangrijken invloed zoowel op de viscositeit, als op de stabiliteit van het sol (zie blz. 46 e.v.). Dit maakte het noodig, dat gedurende alle manipulaties het sol niet in aanraking met de buitenlucht kwam. Op de groote voorraadkolf (zie fig. 2) was een buis, gevuld met natronkalk, geplaatst en ook de kleine meng-

en voorraadkolfjes waren alle van een natronkalkbuisje voorzien.

Aan de overschuiminrichting, die op de pipet bevestigd was, werd tusschen een paar caoutchoucslangen ook een natronkalkbuisje geplaatst, zoodat bij het pipetteeren, bij het dalen van het vloeistofniveau weer koolzuurvrije lucht toestroomde. Op dezelfde manier, waren ook de andere pipetten van een natronkalkbuisje voor afsluiting van koolzuur voorzien.

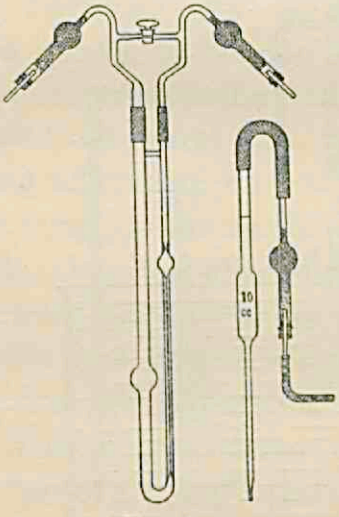


Fig. 1.

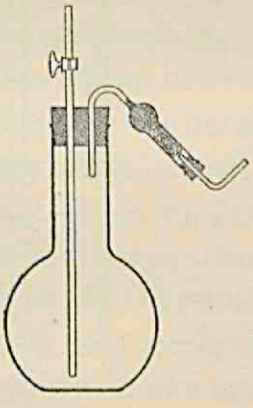


Fig. 2.

Gaan wij nu den geheelen gang van de uitvoering nog eens na. Uit de kleine voorraadflesch wordt een hoeveelheid caseïne afgewogen en gebracht in een maatkolf van Jena-glas. Uit de buret laten we in deze maatkolf toevloeien de berekende hoeveelheid base of zuur van bekende sterkte en verder wordt de kolf met gedestilleerd water van ± 50° C. gedeeltelijk aangevuld.

De kolf wordt nu eenige uren in de schudmachine geplaatst tot de massa gepeptiseerd is en dan gedurende een nacht in de thermostaat gezet. Meestal werd den avond te voren geschud en den volgenden dag het sol verder bereid.

Het sol, waarin gedurende den nacht de onzuiverheden zooals papiervezeltjes zijn bezonken, wordt nu gefiltreerd door asch-

vrij filtreerpapier, dat eerst met heet water eenige malen is uitgewasschen.

De eerst doorgestroomde hoeveelheid wordt verworpen en het gefiltreerde sol wordt gecentrifugeerd.

Daar we over geen grootere centrifuge beschikken konden,

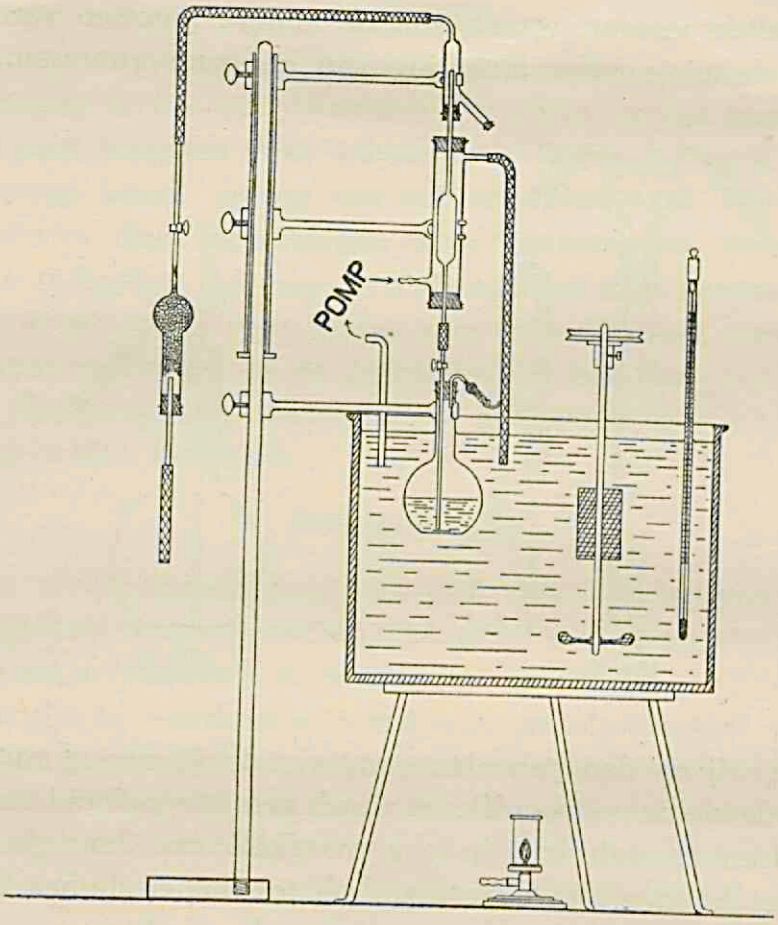


Fig. 3.

werd in 4 buisjes van uitgestoomd Jena-glas telkens in elk 25 cc. sol gedurende 15 minuten gecentrifugeerd.

Het gecentrifugeerde sol werd afgepipetteerd en weer door aschvrij filtreerpapier op dezelfde manier, als hiervoor beschreven, gefiltreerd in de groote voorraadkolf, die met een natronkalkbuis voorzien in de thermostaat werd geplaatst. Hoewel de evenwichten zich binnen een uur hebben ingesteld

werd meestal pas den volgenden dag met de waarnemingen begonnen.

Wij maakten gebruik van twee thermostaten. In de eene thermostaat werd de voorraadkolf geplaatst en werden de mengsels gemaakt. Er bevonden zich daarin ook de kolfjes, die moesten worden voorgewarmd.

In de andere thermostaat werd met den viscosimeter de viscositeit bepaald en bevond zich het voorraadkolfje, waaruit het eerst weer een nieuwe vulling zou worden genomen. Ook werden hierin de afgewerkte kolfjes geborgen om een bepaling zoo noodig te kunnen herhalen.

In een voorraadkolfje van model, zooals figuur 2 aangeeft, werd met de buret een constante hoeveelheid electrolytoplossing afgemeten en wel door af te meten de hoeveelheid loog of zuur, de hoeveelheid zoutoplossing en de berekende hoeveelheid water, alles door buretteeren. Hierbij wordt onder omschudden van het kolfje een pipet met 25 cc. sol gevoegd. Het kolfje was van te voren op thermostaattemperatuur gebracht door het gedurende eenigen tijd in de thermostaat te zetten. Voor de meeste proeven moesten wij deze methode verkiezen boven de methode van het aanvullen in een maatkolf tot een bepaald volume.

De voorraadkolf, die, wanneer hieruit een gedeelte van het sol werd gebruikt, steeds eerst werd omgeschud, was met een dubbeldoorboorde caoutchouc-kurk gesloten. Door de eene doorboring kon door een natronkalkbuisje slechts koolzuurvrije lucht toestroomen, door de andere doorboring stak een glasbuisje met kraan.

De pipet was ingebouwd in een mantel, door welke voortdurend thermostaatwater werd gepompt met een zuigperspompje. Deze watercirculatie veroorzaakte tevens nog een extra roering in de thermostaat.

De streep op de pipet was aangebracht tusschen de kurk van den mantel en de kurk van de overschuim-inrichting in, zoodat deze ter hoogte van het oog kwam en dus gemakkelijk was af te lezen.

Aan de overschuiminrichting was een caoutchoucslang met klemkraan bevestigd, aan deze weer een natronkalkbuis en hieraan de slang, waaraan kon worden gezogen.

De pipet werd nu tot overloopens volgezogen en de klemkraan en de kraan in de toevoerbuis van de voorraadkolf gesloten. De klemkraan werd geopend om lucht te laten toevloeien, daar anders bij verbreken van de verbinding van pipet en toevoerbuis lucht wordt opgezogen en de verbinding met de toevoerbuis verbroken.

Door knijpen in de slang werd het niveau ter hoogte van de streep gebracht en door openen van de klemkraan kon het afgemeten volume worden opgevangen.

De geheele inrichting van mantelpipet en overschuiminrichting was aan een huls bevestigd, die draaibaar was om de vaste staaf van een statief, zoodat we heel gemakkelijk op een willekeurige andere plaats in de thermostaat de pipet konden laten uitvloeien. Onder omschudden van het kolfje lieten we nu hierin de pipet uitvloeien.

De pipet werd dadelijk weer op de voorraadkolf gebracht. Bij niet gebruik werd ook hierop een natronkalkbuisje geplaatst, de vloeistofzuil uit de toevoerbuis in de kolf gelaten, en de kraan gesloten.

De overschuiminrichting werd telkens geledigd en iederen dag tenminste eenmaal schoongespoeld. De pipet werd, wanneer deze niet gebruikt werd, met gedestilleerd water gevuld en altijd vooraf met alcohol en aether drooggezogen. Op geregelde tijden werd de pipet met warm koningswater schoongemaakt.

Invloed van het CO_2.

Koolzuur, dus ook het CO_2 van de lucht, heeft een grooten invloed op de stabiliteit en de viscositeit van het sol.

Laten we, voordat we den invloed van het CO_2 op de viscositeit nagaan, weer de algemeene methodiek vooropstellen.

Uit een voorraadkolfje (zie fig. 2) wordt met de pipet (zie fig. 1) die ook van een natronkalkbuisje voorzien is, een hoeveelheid caseïnesol door het glazen buisje opgezogen. De kraan wordt vervolgens gesloten en het caoutchoucslangetje gebogen en op de pipet gedrukt.

Door den viscosimeter kan nu eerst CO_2-vrije lucht gezogen worden.

We laten den meniscus in de pipet zakken, terwijl CO_2-vrije lucht van boven toestroomt, tot de deelstreep, laten den inhoud daarna uitvloeien in den viscosimeter en plaatsen onmiddelijk het CO_2-apparaatje (zie fig. 1) op den viscosimeter.

De opzet bestond uit twee natronkalkbuisjes op elk van de open beenen van den viscosimeter geplaatst, die beide door een buis, welke door een kraan gesloten kon worden, waren verbonden.

Sluiten wij de kraan van de verbindingsbuis en zuigen wij de lucht uit een der beenen weg, dan komt door het andere CO_2-vrije lucht binnen. Openen we daarna de verbindingskraan, dan communiceert dus de lucht in beide beenen van den viscosimeter en is tegelijk in gemeenschap met de buitenlucht.

Het opzuigen der vloeistof in den viscosimeter werd, om zooveel mogelijk bij constant drukverschil op te zuigen en CO_2 buiten te sluiten, gedaan door middel van een vacuumflesch, die van een manometer was voorzien.

Om een en ander in z'n verband en naar hoedanigheid te onderzoeken, gingen we na hoe de viscositeit veranderde, wanneer alle CO_2 van de lucht was buitengesloten; dus wanneer de viscosimeter was voorzien van de opzet, tevens hoe de viscositeit veranderde zonder de CO_2-voorzorgen, daarna op welke wijze, wanneer eenige lucht werd doorgeblazen en eindelijk hoe, wanneer eenig zuiver CO_2 werd doorgeleid.

Hieronder volgen de uitkomsten.

Viscositeit van 10 cc. NaOH sol.

4 gr. caseïne in 250 cc., waarin 30 m. aeq. NaOH per L.

1e 5 min. 43,4 sec.
2e 5 „ 43,5 „
3e 5 „ 43,4 „
4e 5 „ 43,3 „
5e 5 „ 43,3 „
6e 5 „ 43,5 „
7e 5 „ 43,5 „
8e 5 „ 43,3 „
9e 5 „ 43,3 „

Natronkalkopzet weggenomen.

10e 5 min. 43,3 sec.
11e 5 „ 42,9 „
12e 5 „ 42,9 „
13e 5 „ 42,6 „
14e 5 „ 42,9 „
15e 5 „ 42,5 „
16e 5 „ 42,5 „
17e 5 „ 42,7 „
18e 5 „ 42,5 „
19e 5 „ 42,3 „
20e 5 „ 42,2 „

Een weinig lucht doorgezogen (10 gasbellen). (Lucht en CO_2 werden, door ze door een kolfje met water te leiden, eerst met waterdamp verzadigd om niet het sol door verdamping te concentreeren)

21e 5 min. 41,6 sec.

Weer evenveel lucht doorgezogen

22e 5 min. 41,3 sec.
23e 5 „ 41,0 „

Nogmaals lucht doorgezogen

24e 5 min. 41,2 sec.
25e 5 „ 41,0 „

Nog eens lucht doorgezogen

26e 5 min. 40,7 sec.
27e 5 „ 40,7 „

Natronkalktoestel weer opgezet

28e 5 min. 41,1 sec.

Twee uren laten staan

29e 5 min. 39,9 sec.
30e 5 „ 40,1 „
31e 5 „ 40,1 „
32e 5 „ 40,1 „

CO_2 vrije lucht doorgezogen, d.w.z. lucht doorgezogen terwijl het natronkalkapparaatje op de viscosimeter geplaatst is.

Deze bepaling is door een vergissing mislukt.

Weer CO_2 vrije lucht doorgezogen (10 gasbellen)

5 min. 40,3 sec.
5 „ 40,5 „

Opnieuw CO_2 vrije lucht doorgezogen

5 min. 40,5 sec.
5 „ 40,3 „

Nogeens CO_2 vrije lucht doorgezogen

5 min. 40,3 sec.
5 „ 40,3 „

Natronkalkopzet weggenomen en 10 zuivere CO_2 gasbellen doorgeleid.

5 min. 39.3 sec.

Weer CO_2 doorgeleid

5 min. 31,3 sec.
5 „ 24,9 „

Nogeens CO_2 doorgeleid

5 min. 23,4 sec.

Wij zien hieruit dus den grooten invloed van het CO_2.

Wet van Poiseuille.

Voordat we tot de bespreking der viscositeitsmetingen overgaan dient, teneinde aan de verkregen uitkomsten conclusies te kunnen verbinden, eerst nagegaan te worden of voor deze solen de Wet van POISEUILLE geldt.

Door H. G. BUNGENBERG DE JONG werden viscosimeters

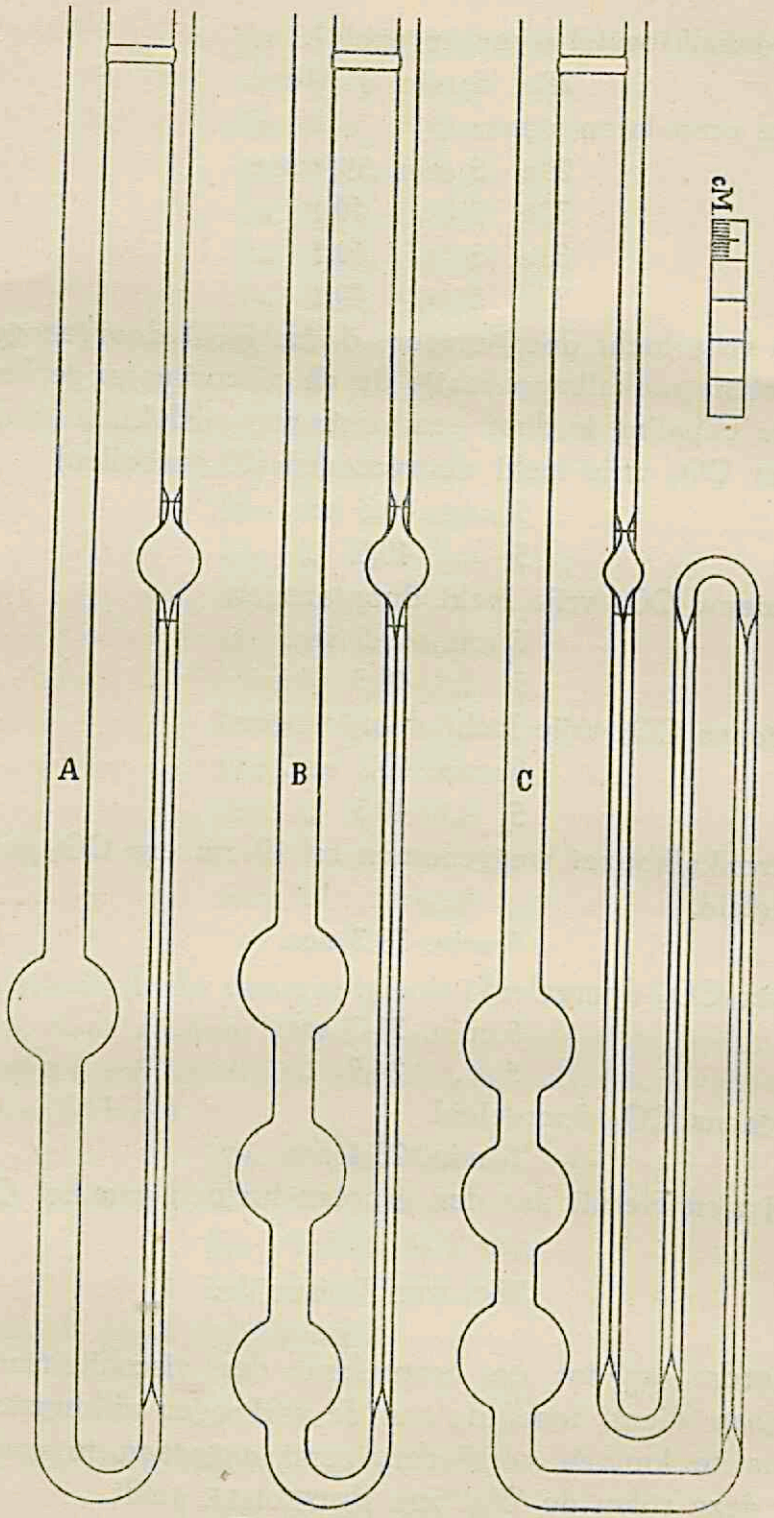


Fig. 4. Viscosimeters

geconstrueerd uitsluitend geschikt voor het toetsen van de wet van POISSEUILLE. Deze werden ook voor dit onderzoek gebruikt. Om een juiste opstelling te krijgen werden ook deze viscosimeters in een speciaal hiervoor geconstrueerd raam ingeklemd.

De viscosimeters B en C kunnen met 10, 20, of 30 cc. sol tot verschllllende hoogte gevuld worden, zoodat hiermee de gemiddelde stroomsnelheid, die immers evenredig is met $\frac{hg}{l}$

h = niveauverschil vloeistoffen
l = lengte capillair

gevarieerd kan worden.

Het bleek beter te gaan de relatieve viscositeit te nemen t.o. van water dan t. o. van een glycerine-watermengsel, aangezien men bij een glycerine-watermengsel deze moelijkheid heeft ten aanzien van het volumen, dat deze vloeistof op andere wijze aan den wand der pipet blijft hangen dan water.

Aan het eind van de serie werd de eerste waarneming herhaald om de resultaten zoo noodig te corrigeeren voor een irreversibele reactie, die in het sol plaats vond. In ons geval was dit niet noodig; immers we vonden b.v. voor de eerste waarneming:

11^{10}	uur	doorlooptijd	1e	2	min.	35,9 sec.
			2e	2	„	35,9 „
			3e	2	„	36,0 „
11^{35}	„	„	1e	2	„	35,9 „
			2e	———		
			3e	2	min.	36,0 sec.
3^{30}	„	„	1e	2	„	35,9 „
			2e	2	„	35,9 „

Wij vonden de volgende uitkomsten:

1 % ige caseïneopl. (5 gr. caseïne in 500 cc. 4,5 m.gr. aeq. loog).

Vulling	Doorlooptijd 40°	Doorlooptijd 0°	Relatieve viscositeit
B 10 cc.	156,0	121,1	1,288
20 cc.	202,6	157,3	1,288
30 cc.	291,5	226,7	1,286
C 10 cc.	163,3	126,5	1,291
20 cc.	196,0	152,0	1,290
30 cc.	251,1	194,5	1,291

De gemiddelde stroomsnelheid, die evenredig is aan $\frac{h}{l}$ varieerde hier in reden van 1 : 4,5 en wij zien dus, dat voor dit sol de relatieve viscositeit onafhankelijk is van de gemiddelde stroomingssnelheid; dus geldt de Wet van POISSEUILLE.

De viscositeitsverhooging door oplading.

Voor het verband tusschen de relatieve viscositeit van een sol en het volume der deeltjes geldt de formule van EINSTEIN [1]) n.l.

$$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} = 1 + \frac{5}{2}\varphi.$$

η_s = viscositeit van het sol

η_o = viscositeit van het dispersiemiddel

φ = gezamelijk volume van de deeltjes als fractie van het totaalvolume.

Hierbij is verondersteld, dat de deeltjes bolvormig en onsamendrukbaar zijn en dat zij groot zijn in verhouding tot de moleculen van het dispersiemiddel, doch klein in verhouding tot den diameter van de capillair.

VON SMOLUCHOWSKI [2]) heeft deze formule uitgebreid voor

---

[1]) Ann. der Phys. 19—bl. 282—1906; 34—bl. 591—1911.

[2]) Koll. Zeitschr. 18—bl. 190—1916.

algemeener waarden en berekend voor de viscositeit van een sol met geladen deeltjes.

$$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} = \frac{5}{2}\varphi\left[1 + \frac{1}{\varkappa r^2 \eta} \times \left(\frac{D\,\zeta}{2\,\pi}\right)^2\right]$$

$\varkappa$ = specifiek geleidingsvermogen
r = straal van de deeltjes
ζ = potentiaal verschil van de dubbellaag
η = viscositeit van de vloeistof
D = diëlectriciteitsconstante.

Wij zien dus, dat de viscositeit zoowel afhankelijk is van het volume van de deeltjes als van de lading.

Wanneer we nu waarnemen, dat caseïne door de behandeling met loog tot een sol gepeptiseerd wordt met grooter viscositeit dan de formule van EINSTEIN zou doen vermoeden, dan leidt dat tot de onderstelling van een solvatatie èn een lading. Deze lading zal toenemen, wanneer meer loog toegevoegd wordt, totdat bij een bepaalde concentratie de overmaat loog als uitvlokkend electrolyt gaat werken.

Wij onderzochten daarom de afhankelijkheid der viscositeit van een sol van de toegevoegde hoeveelheid loog.

Hiertoe werd uitgegaan van een standaard sol met 2 % caseïne, dus 20 gr. caseïne per L. en met 18 m.gr. aequivalent loog en dit werd telkens verdund met eenzelfde volume electrolytoplossing van opklimmend electrolytgehalte (in dit geval loog) vanaf 0 % (d.i. gedestilleerd water). Het eerste mengsel van het $1^1/_2$ % ige sol bevat dus $13^1/_2$ m. mol. loog per L. n.l. verdund met water, het eerste mengsel van het 1 %-ige sol 9 m. mol. loog per L., enz.

Elk sol ondergaat met den tijd een regelmatige kleine vermindering in viscositeit. Deze vermindering werd telkens in rekening gebracht door alle waarden te herleiden op eenzelfde tijdstip, waarbij aangenomen wordt, dat de viscositeit recht evenredig met den tijd verandert en bovendien dat de procentsgewijze verandering onafhankelijk is van de absolute grootte der beginviscositeit.

Wij vonden:

			doorlooptijd water									227,0	sec.
's morgens	10^{00}	door-looptijd	$2^0/_0$	sol	18	m.	aeq.	loog	per	L.	324,0	„	
's middags	3^{08}	„	„	„	„	„	„	„	„		323,1	„	
's avonds	10^{35}	„	„	„	„	„	„	„	„		321,8	„	

I.	2^{00} uur	10^{40}	door-looptijd	$1^1/_2$	$^0/_0$	sol	$13^1/_2$	m.	aeq.	loog	per	L.	295,2	294,7 sec.
		5^{07}	„	„	„		$13^1/_2$	„	„	„	„		294,2	
II.	2^{20} „	11^{08}	„	„	„		16	„	„	„	„		297,0	296,5 „
		5^{33}	„	„	„		16	„	„	„	„		296,0	
III.		11^{35}	„	„	„		19	„	„	„	„		302,9	sec.
IV.	3^{16} „	12^{10}	„	„	„		21	„	„	„	„		310,6	310,0 „
		6^{22}	„	„	„		21	„	„	„	„		309,4	
V.		6^{00}	„	„	„		24	„	„	„	„		321,8	sec.
VI.		6^{44}	„	„	„		27	„	„	„	„		332,0	„
VII.		1^{20}	„	„	„		$28^1/_2$	„	„	„	„		334.6	„
VIII.		1^{42}	„	„	„		30	„	„	„	„		335,0	„
IX.		3^{30}	„	„	„		$31^1/_2$	„	„	„	„		334.2	„
X.		4^{00}	„	„	„		33	„	„	„	„		333,5	„
XI.		4^{33}	„	„	„		36	„	„	„	„		331,0	„

Wij kunnen nu alle viscositeiten berekenen alsof alle waarnemingen tegelijk om 10 uur waren verricht en vinden dus:

Visc. 1e mengsel $\frac{324,0}{323,3} \times \frac{294,6}{227,0} = 1,301$

„ 2e „ $\frac{324,0}{323,2} \times \frac{296,5}{227,0} = 1,310$

„ 3e „ $\frac{324,0}{323,8} \times \frac{302,9}{227,0} = 1,335$

„ 4e „ $\frac{324,0}{323,0} \times \frac{310,0}{227,0} = 1,370$

„ 5e „ $\frac{324,0}{322,5} \times \frac{321,8}{227,0} = 1,424$

„ 6e „ $\frac{324,0}{322,4} \times \frac{332,0}{227,0} = 1,469$

„ 7e „ $\frac{324,0}{323,4} \times \frac{334,6}{227,0} = 1,478$

Visc. 8e mengsel $\frac{324,0}{323,3} \times \frac{335,0}{227,0} = 1,480$

„ 9e „ $\frac{324,0}{322,9} \times \frac{334,2}{227,0} = 1,477$

„ 10e „ $\frac{324,0}{322,9} \times \frac{333,5}{227,0} = 1,474$

„ 11e „ $\frac{324,0}{322,8} \times \frac{331,0}{227,0} = 1,464$

Bij de volgende serie van verdunningen vonden we de volgende waarden,

	8^{45}	uur doorlooptijd	$1^1/_2$ %	sol	$13^1/_2$	m. aeq. loog per L.	291,2 sec.
	12^{00}	„ „					290,8 „
I.	9^{15}	„ „	1 %	sol	9	m. aeq. loog per L.	267,0 „
II.	9^{40}	„ „	„	„	12	„ „ „ „ „	269,3 „
III.	10^{05}	„ „	„	„	15	„ „ „ „ „	276.1 „
IV.	10^{25}	„ „	„	„	18	„ „ „ „ „	288,2 „
V.	10^{55}	„ „	„	„	20	„ „ „ „ „	293,5 „
	tusschenmengsel		„	„	21	„ „ „ „ „	295,0 „
VI.	11^{11}	uur doorlooptijd	„	„	23	„ „ „ „ „	296,9 „
VII.	11^{38}	„ „	„	„	26	„ „ „ „ „	296,7 „

We rekenen deze allemaal uit op een begintijdstip 8^{45} uur en dan nog weer wordt een kleine correctie aangebracht voor de vroeger gevonden waarde van de eerste waarneming. Dus we vinden:

Visc. 1e mengsel $\frac{291,2}{291,1} \times \frac{267,0}{227,0} \times \frac{324,0}{323,3} \times \frac{294,6}{291,2} = 1,194$

„ 2e „ $\frac{291,2}{291,1} \times \frac{269,3}{227,0} \times$ „ $\times$ „ $= 1,204$

„ 3e „ $\frac{291,2}{291,0} \times \frac{276,1}{227,0} \times$ „ $\times$ „ $= 1,235$

„ 4e „ $\frac{291,2}{291,0} \times \frac{288,2}{227,0} \times$ „ $\times$ „ $= 1,289$

„ 5e „ $\frac{291,2}{290,8} \times \frac{293,5}{227,0} \times$ „ $\times$ „ $= 1,314$

„ tusschenmengsel $\frac{291,2}{290,8} \times \frac{295,0}{227,0} \times$ „ $\times$ „ $= 1,320$

Visc. 6e mengsel $\frac{291,2}{290,8} \times \frac{296,9}{227,0} \times \frac{324,0}{323,3} \times \frac{294,6}{291,2} = 1,329$

„ 7e „ $\frac{291,2}{290,8} \times \frac{296,7}{227,0} \times$ „ $\times$ „ $= 1,328$

Op dezelfde manier vinden we voor het 1e mengsel van het $^3/_4$ % ige sol:

Visc. 1e mengsel $\frac{265,1}{265,0} \times \frac{254,5}{227,0} \times \frac{291,2}{291,1} \times \frac{267,0}{265,1} \times \frac{324,0}{323,3} \times \frac{294,6}{291,2} = 1,146$

Hieronder volgt van de 3e en 4e serie alleen doorlooptijd en viscositeit.

2^{50}	uur doorlooptijd	1	% ig sol	$13^1/_2$	m. aeq. loog per L.				265,1	sec.
6^{20}	„	„	„	$13^1/_2$	„	„	„	„	264,4	„
3^{15}	„	$^3/_4$	„	$6^3/_4$	„	„	„	„	254,5	„ visc. 1,146
3^{35}	„	„	„	9	„	„	„	„	255,5	„ „ 1,151
3^{55}	„	„	„	12	„	„	„	„	260,1	„ „ 1,172
4^{20}	„	„	„	15	„	„	„	„	268,9	„ „ 1,212
4^{45}	„	„	„	17	„	„	„	„	273,9	„ „ 1,235
5^{05}	„	„	„	20	„	„	„	„	277,9	„ „ 1,254
5^{30}	„	„	„	23	„	„	„	„	277,6	„ „ 1,253
5^{55}	„	„	„	26	„	„	„	„	276,7	„ „ 1,249
9^{30}	„	„	„	$6^3/_4$	„	„	„	„	253,2	„
12^{45}	„	„	„	$6^3/_4$	„	„	„	„	252,3	„
9^{50}	„	$^1/_2$	„	$4^1/_2$	„	„	„	„	243,2	„ visc. 1,102
10^{15}	„	„	„	7	„	„	„	„	246,0	„ „ 1,115
10^{37}	„	„	„	9	„	„	„	„	249,7	„ „ 1,132
11^{00}	„	„	„	11	„	„	„	„	255,5	„ „ 1,159
11^{25}	„	„	„	14	„	„	„	„	260,4	„ „ 1,182
11^{43}	„	„	„	17	„	„	„	„	261,1	„ „ 1,185
12^{05}	„	„	„	21,5	„	„	„	„	260,4	„ „ 1,183
12^{25}	„	„	„	29	„	„	„	„	257,4	„ „ 1,170

Alle mengsels werden, nadat ze op de op vorige pagina's beschreven manier gemaakt waren, een uur na de bereiding gemeten. Meer overzichtelijk worden deze uitkomsten, wanneer we ze in een figuur voorstellen. We zien dan een toename

van de viscositeit met de loogconcentratie, totdat de viscositeit een maximum vertoont, dat is dus maximum van hydratatie en lading en daarna een langzame daling.

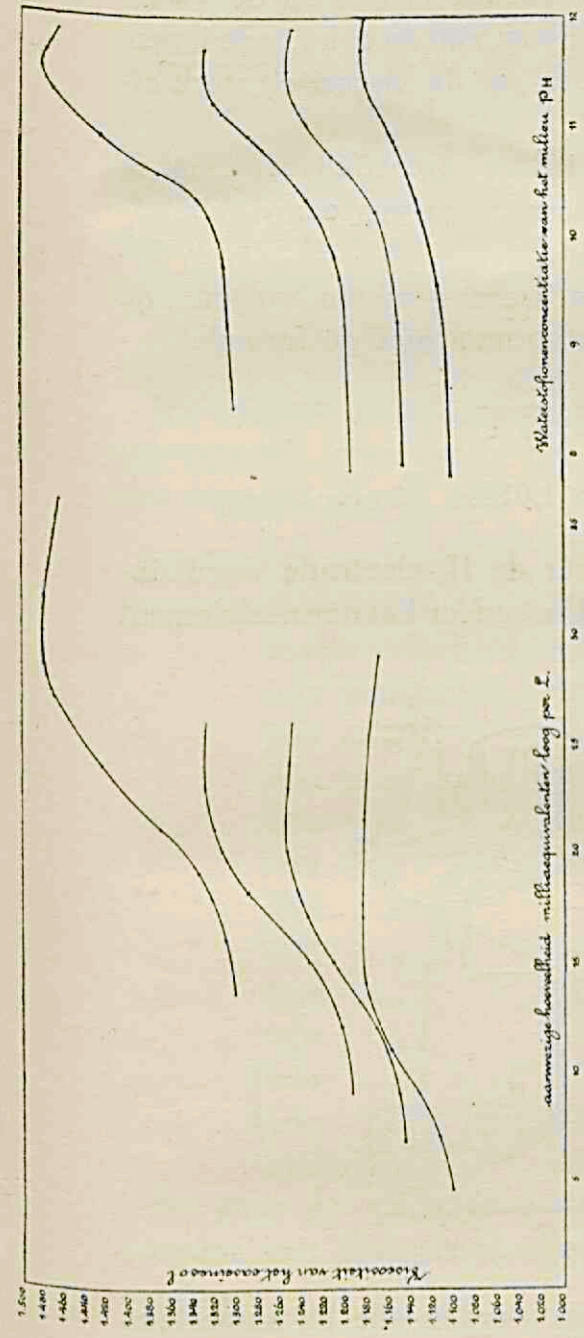


Fig. 5a.

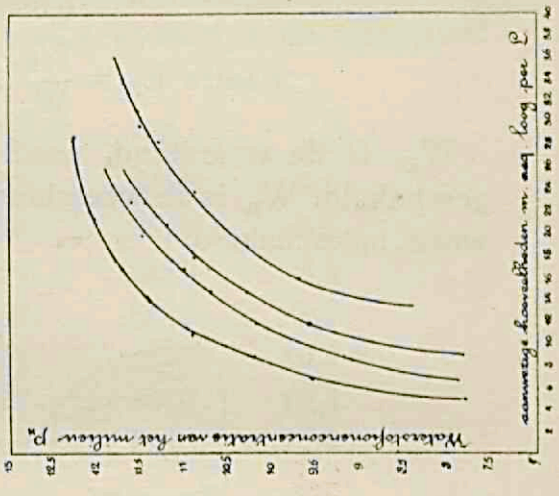


Fig. 5b.

Fig. 5c.

Verband met p_H.

Al dadelijk vermoedden wij, dat er een nauw verband zou bestaan tusschen de waterstofionenconcentratie en de viscositeit [1] [2]. Immers de OH- en H-ionen zijn de opladende ionen, dus van de concentratie van deze zal de viscositeit sterk afhankelijk wezen.

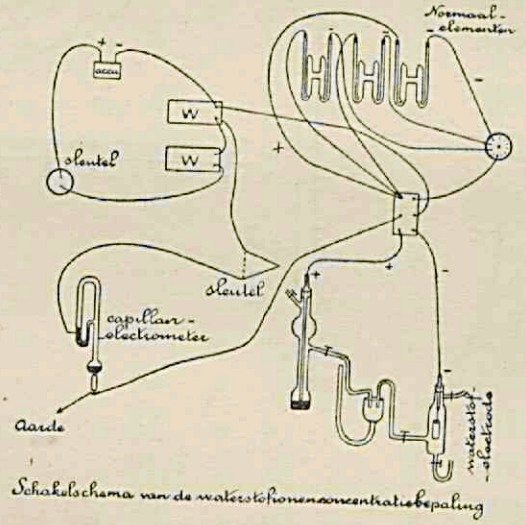
Om dat na te gaan werd bij iedere viscositeitsbepaling, in het voorgaande hoofdstuk beschreven, tevens een waterstofionenconcentratiebepaling gedaan.

De waterstofionenconcentratie werd gemeten volgens de compensatiemethode van POGGENDORFF met de formule

$$p_H = \frac{E_{H_2} - E_{cal.}}{0{,}0001983\ T}$$

$$\text{waarin } E_{H_2} = \frac{W_{H_2}}{W_n} \times 1{,}0183$$

W_{H_2} is de weerstand, wanneer de H_2-electrode wordt ingeschakeld. W_n is de weerstand, wanneer het normaalelement wordt ingeschakeld.



Schakelschema van de waterstofionenconcentratiebepaling

Fig. 6.

De waterstofionenconcentraties werden alle bij kamertem-

[1] W. PAULI, Kolloidchemie der Eiweisskörper bl. 45 e. v.

[2] LOEB. Proteins and the Theory of Colloidal Behavior, blz. 197 e.v.

peratuur (18° C.) gemeten en wel den dag, nadat van de serie eerst de viscositeit bepaald was.

De kolfjes bleven gesloten bij kamertemperatuur staan. Het gebruikte vaatje, waarin zich de waterstof electrode bevond, werd eerst met de te gebruiken vloeistof eenige malen omgespoeld voor het gevuld werd. De opstelling was gemaakt, zooals op het schema is aangegeven.

Door de schuimvorming verdween bij het doorleiden van waterstof wel veel eiwit als schuim uit het vat, maar ook bij een geringere vulling zijn de waarden zeer goed te bepalen.

Voor en na een serie werd de waterstofionenconcentratie van een ijkvloeistof bepaald.

Wij vonden de volgende waarden voor de eerste serie van caseïnesolen, waarvan in het vorige hoofdstuk de viscositeit was bepaald (zie bl. 54).

	W_H	W_N	p_H
ijkvloeistof	3970	5610	7,5
oorspr. vloeistof	4274	5510	8,5
1ste mengsel	4254	5610	8,4
2de „	4650	5610	9,7
3de „	4857	5610	10,3
4de „	4927	5610	10,5
5de „	5030	5610	10,9
6de „			
7de „	5167	5610	11,3
8ste „	5227	5610	11,5
9de „	5250	5610	$11,5^5$
10de „	5282	5610	$11,6^5$
11de „	5340	5610	11,8
ijkvloeistof	3978	5610	7,5

En voor de volgende serie (vgl. bl. 55) waarbij wij de waarden van ijkvloeistof en oorspronkelijke vloeistof weglaten vonden we:

	W_{H_2}	W_n	p_H
1ste mengsel	4070	5610	$7,8^5$

	W_{H_2}	W_n	p_H
2de mengsel	4637	5610	9,6
3de „	4857	„	10,3
4de „	5034	„	10,9
5de „	5114	„	11,1
Tusschenmengsel	5146	„	11,2
6de mengsel	5214	„	11,4[5]
7de „	5304	„	11,7

Voor het $^3/_4$ %-ige sol (vgl. bl. 56).

	W_{H^2}	W_n	p_H
1ste mengsel	4070	5610	7,9
2de „	4497	„	9,2
3de „	4815	„	10,2
4de „	4974	„	10,7
5de „	5077	„	11,0
6de „	5223	„	11,5
7de „	5272	„	11,6
8ste „	5366	„	11,9

Voor het $^1/_2$ % ige sol (vgl. bl. 56) vinden we:

	W_{H_2}	W_N	p_H
1ste mengsel	4040	5610	7,8
2de „	4610	„	9,5[5]
3de „	4859	„	10,2
4de „	5050	„	10,9
5de „	5211	„	11,4
6de „	5300	„	11,7
7de „	5390	„	12,0
8ste „	5469	„	12,2[5]

Ook van deze waarden krijgen we weer een goed overzicht, wanneer we de waarden grafisch uitzetten (zie fig. 5 vorige hoofdstuk).

We zien zoo, dat bij een bepaalde waterstofionenexponent en wel $p_H \pm 11,5$ een maximum van viscositeit optreedt onafhankelijk van loog of caseïneconcentratie, terwijl gelijke waterstofionenconcentraties een viscositeit veroorzaken,

die op overeenkomstige punten van de curven zijn gelegen.

Tot een waterstofexponent voor $p_H = 9,5$ is er weinig verandering in de viscositeit, dan begint eerst een geleidelijke, spoedig een steile aanwas van de viscositeit bij toenemende waterstofionenexponent. In de buurt van $p_H = 11,5$ heeft de lijn een vrij vlak verloop.

Terwijl er bij verdunning van een uitgangsvloeistof zoowel voor agar agar als voor arabische gom nagenoeg een recht evenredigheid bestaat tusschen de viscositeit en concentratie, vinden we dat hier niet. Echter vinden we wel, dat de overeenkomstige waarden van de viscositeit bij gelijke waterstofionenconcentratie nagenoeg recht evenredig zijn.

B.v. bij een waterstofionenexponent van 11,6, dus ongeveer in het maximum, vinden we de volgende bij elkaar behoorende waarden van viscositeit en concentratie.

$P_H = 11,6$	concentratie	viscositeit
	2 % sol	1,480
	1½ % „	1,330
	1 % „	1,252
	¾ % „	1,184

Bij een waterstofionenexponent van 8,4 vinden we de volgende waarden:

$P_H = 8,4$	concentratie	viscositeit
	2 % sol	1,300
	1½ % „	1,196
	1 % „	1,146
	¾ % „	1,104

We denken het ons nu zoo, dat er een evenwicht bestaat tusschen de aan het kolloide deeltje geadsorbeerde electrolyt en de electrolyt in de intermicellaire vloeistof.

De waterstofionenconcentratie geeft den toestand van de intermicellaire vloeistof aan, dus bij gelijke waterstofionenconcentratie hebben we gelijke toestanden van de intermicellaire vloeistof, dus zullen zich aan de deeltjes overeenkomstige evenwichten ingesteld hebben.

De deeltjes worden bij gelijke p_H tot een nagenoeg gelijke potentiaal opgeladen en bezitten een gelijke hydratatie; zoodoende komt een viscositeit tot stand, die ten naaste bij evenredig is met de concentratie.

Toevoeging van zout.

Het doel van de viscositeitsmetingen was in aansluiting aan de serie uitvlokkingsproeven met dezelfde electrolyten in den viscosimeter na te gaan, of hier verschijnselen voor den dag zouden komen in overeenstemming met die in het uitvlokglaasje.

Wanneer we weer uitgaan van de formule van VON SMOLUCHOWSKI

$$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} = \frac{5}{2}\varphi\left[1 - \frac{1}{\varkappa r^2 \eta_l} \times \left(\frac{D\zeta}{2\pi}\right)^2\right]$$

(voor de beteekenis van de grootheden zie blz. 53)

dan moet vooral in het maximum van viscositeit, waar we dus kunnen veronderstellen, dat de lading het grootst is, de toevoeging van electrolyten in niet te groote concentratie de wegneming van het electroviskeuze effect voor den dag brengen.

Immers de tegengesteld geladen ionen zullen het potentiaalverschil in de dubbellaag verminderen en daar de relatieve viscositeit evenredig is met het quadraat hiervan, zal daardoor ook de relatieve viscositeit afnemen.

Voor geringe concentraties van electrolytoplossingen kan men als viscositeit van het dispersiemiddel nemen de viscositeit van water. Dus voor η_o nemen we in plaats van de viscositeit van de electrolytoplossing de viscositeit van water, terwijl ook de relatieve dichtheid slechts een zeer geringe verandering ondergaat.

De mengsels werden op gelijke manier, als hiervoor beschreven, gemaakt. We verdunden nu met electrolytoplossing, eventueel electrolyt + base.

Aan het begin en eind van de serie werd een nulmeting

gedaan ter bepaling van de correctie voor den „gang" in de viscositeit.

We hadden ons verder overtuigd van de reproduceerbaarheid, het snelle instellen van het evenwicht, de evenredigheid van de verandering met den tijd.

Bij een serie werd tegelijk de peptiseerende electrolyt NaOH toegevoegd.

Eerst wordt bereid een 2 % ig sol met een hoeveelheid loog minder dan noodig is ter bereiking van het maximum van viscositeit. Uit deze oplossing wordt na een serie proefnemingen de NaOH concentratie gezocht, waarbij het $1^1/_2$ % ig sol een maximum van viscositeit heeft, zoodat dus onderzocht werd een 1 % ig sol (zie fig. 7 en 8).

Vergelijken we nu eerst de toevoeging van KCl, $BaCl_2$ en $Co(NH_3)_6Cl_3$.

Toevoeging van electrolyt.

Electrolyt	Conc. in m. aeq.	Visc.	Verlaging v.d. rel. visc. minus 1 in %	Blijft
gedestill. water		1,279		
$Co(NH_3)_6Cl_3$	0,75	1,269	3,6	96,4
NaOH	1,5	1,276	1,1	98,9
KCl	1,5	1,267	4,3	95,7
$BaCl_2$	1,5	1,261	6,6	93,4
$Co(NH_3)_6Cl_3$	1,5	1,252	9,7	90,3
NaOH	4,0	1,273	2,1[5]	97,8[5]
KCl	4,0	1,255	8,6	91,4
$BaCl_2$	4,0	1,230	17,6	82,4
$Co(NH_3)_6Cl_3$	4,0	1,192	31,2	68,8
KCl	9,0	1.236	15,4	84,6
$BaCl_2$	9,0	1,190	32,6	67,4
$Co(NH_3)_6Cl_3$	9,0	1,139	50,2	49,8
KCl	15,0	1,226	19,0	81,0
$BaCl_2$	15,0	1,168	39,8	60,2
$Co(NH_3)_6Cl_3$	15,0	1,115	58,8	41,2

Hierbij dient opgemerkt, dat bij toevoeging van 15 m.gr. aeq. $Co(NH_3)_6Cl_3$ het sol troebel wordt.

Duidelijk overzien we deze uitkomsten, wanneer we ze weer grafisch voorstellen. Daartoe zetten we op een verticale as de viscositeit af, of de viscositeit in procenten van de oorspronkelijke viscositeit, en op de horizontale as de toegevoegde hoeveelheid electrolyt in m. aeq. (zie fig. 7 en 8).

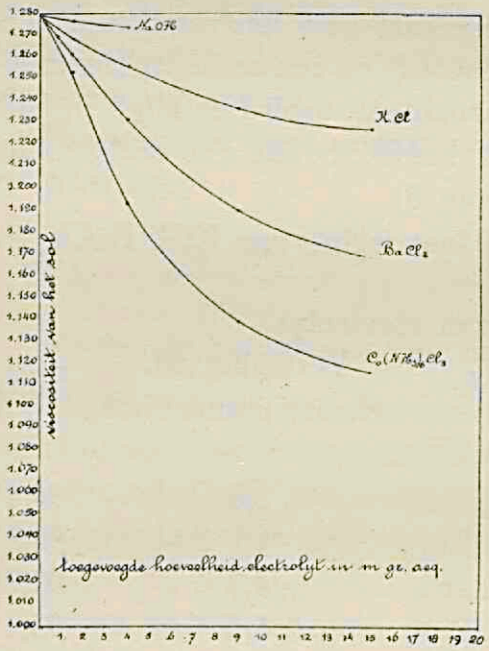


Fig. 7.

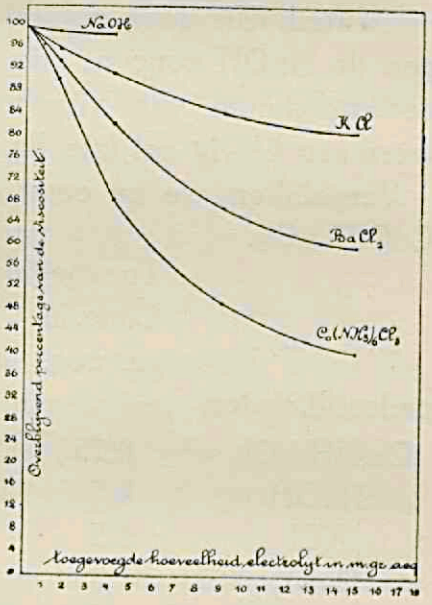


Fig. 8.

We hebben den grooten invloed van de p_H op de viscositeit, kunnen lezen op bl. 62 en in fig. 5. Ons rest dus nog aan te toonen, dat de p_H door toevoeging van deze kleine hoeveelheid electrolyt niet verandert, althans zoo weinig verandert, dat het geen merkbaren invloed zal uitoefenen op de viscositeit.

Wij vonden voor een willekeurig sol de volgende waarden:

	p_H
sol verdund met $12^1/_2$ cc. water	10,5
" " " $12^1/_2$ cc. electrolytopl. 1 m. aeq. KCl	10,5
" " " $12^1/_2$ cc. " " $2^1/_2$ " " $BaCl_2$	10,5
" " " $12^1/_2$ cc. " " $2^1/_2$ " " $Co(NH_3)_6Cl_3$	10,5

Maar ook hier moet het abnormale gedrag van electrolyten als NH_4Cl voor den dag komen, aangezien deze de waterstofionenconcentratie veranderen.

Voor hetzelfde sol werd gevonden:

	P_H
sol verdund met $12^1/_2$ cc. electrolytopl. $2^1/_2$ m. aeq. NH_4Cl	9,7

Daardoor is dan ook de verlaging in viscositeit bij aequivalente hoeveelheden electrolyt voor NH_4Cl nog veel grooter dan die van het driewaardig ion van $Co(NH_3)_6Cl_3$.

De oorzaak van het frappante verschil tusschen KCl, $BaCl_2$ en $Co(NH_3)_6Cl_3$ ligt natuurlijk in de valentie van het positieve ion.

Om dat te toetsen werd een serie metingen gedaan met verschillende eenwaardige en tweewaardige ionen.

De viscositeitsveranderingen zijn in fig. 9 zoodanig voorgesteld, dat de waarde voor alle éénwaardige ionen in één bundel vereenigd zijn, desgelijks de tweewaardige.

Het electrolyt NH_4Cl, dat de ionenconcentratie beinvloedt geeft een afwijkend verloop.

We vonden:

Electrolyt	Conc. in m. aeq.	Visc.	Verlaging v.d. rel. visc. minus 1 in %	Blijft
gedestill. water	0	1,243		
$BaCl_2$	0,5	1,237	2,5	97,5
$Co(NH_3)_6Cl_3$	0,5	1,231	4,9	95,1
NaOH	1,0	1,251	3,3	
KCl	1,0	1,232	4,5	95,5
NaCl	1,0	1,232	4,5	95,5
K_2SO_4	1,0	1,232	4,5	95,5
LiCl	1,0	1,232	4,5	95.5
$K_4Fe(CN)_6$	1,0	1,232	6,2	95,5
$BaCl_2$	1,0	1,228	4,5	93,8
$MgSO_4$	1,0	1,229	5,8	94,2
$CaCl_2$	1,0	1,230	5,4	94,6
$Co(NH_3)_6Cl_3$	1,0	1,223	8,2	91,8
NH_4Cl	1,0	1,197	18,9	81,1

NaOH	2,5	1,269	20,7	
KCl	2,5	1,224	7,8	92,2
NaCl	2,5	1,222	8,6	91,4
K_2SO_4	2,5	1,223	8,2	91,8
LiCl	2,5	1,225	7,5	92,5
$K_4Fe(CN)_6$	2,5	1,224	7,8	92,2
$BaCl_2$	2,5	1,203	16,5	83,5
$MgSO_4$	2,5	1,208	14,4	85,6
$CaCl_2$	2,5	1,207	14,8	85,2
$Co(NH_3)_6Cl_3$	2,5	1,185	23,9	76,1
NH_4Cl	2,5	1,170	30,0	70,0

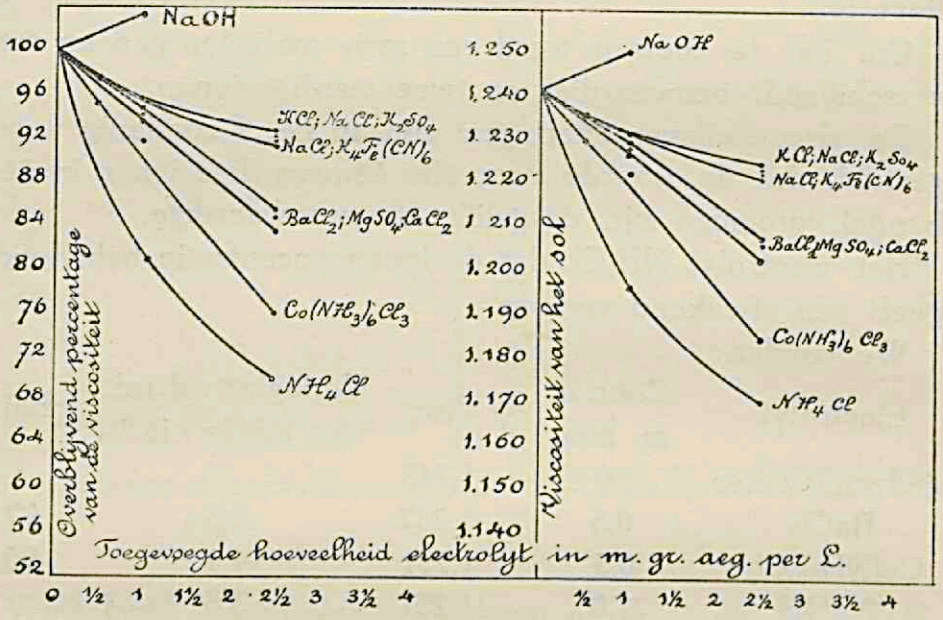


Fig. 9.

We komen dus tot de gevolgtrekking, dat we bij de toevoeging van electrolyt te doen hebben met een typisch ontladingsverschijnsel.

Bij de eerste serie waarnemingen (toevoeging van KCl, $BaCl_2$, $Co(NH_3)_6Cl_3$) gaf toevoeging van NaOH een kleine verlaging in viscositeit, we hadden dus een sol in of over het maximum van viscositeit. De valentie van het kathion is meer nog dan de concentratie van beteekenis voor de vermindering van de lading van het deeltje.

Uit de tweede serie waarnemingen blijkt, dat de valentie van het kathion niet alleen een groote rol speelt bij het verminderen van de lading, maar dat deze vermindering zelfs uitsluitend daardoor bepaald wordt.

Immers, noch de aard van het kathion, noch de aard van het anion heeft een eenigszins belangrijken invloed op de viscositeitsverlaging. Slechts wanneer de toestand in de intermicellaire vloeistof, die lading en hydratatie van de deeltjes bepaalt, door toevoeging van een electrolyt gewijzigd wordt, heeft een dusdanig electrolyt (zooals NH_4Cl) een geheel anderen invloed dan met de valentie van het ion overeenkomt.

Toevoeging van niet-electrolyt. Dehydratatie door alcohol.

We gaan nu na den invloed van het toevoegen van niet-electrolyten. Zoo op het eerste gezicht zouden we geen invloed verwachten. De niet-electrolyten kunnen echter geadsorbeerd worden en dan een verandering in de diëlectriciteitsconstante van het medium bewerken en daardoor dus een invloed uitoefenen op de potentiaal, terwijl juist in de kleine concentraties relatief het meest aan niet-electrolyt geadsorbeerd wordt.

Verder is te verwachten, dat niet-electrolyten als alcohol, aceton en ureum een aanmerkelijken invloed op de hydratatie zullen hebben. Alcohol en aceton werken dehydrateerend, ureum heeft een zeer sterk lyotropen invloed. Gaan we eerst na de toevoeging van relatief kleine hoeveelheden niet-electrolyt.

De proeven werden alle op dezelfde manier uitgevoerd. Een maatkolfje van Jenaglas werd voorzien van een nauwen hals en geijkt op 37,5 cc. bij 40° C. Het kolfje werd in de thermostaat bewaard en nadat er eenige cc. van het niet-electrolytmengsel in waren gebracht, werd onder voortdurend omschudden 25 cc. sol uit de pipet in het kolfje gepipetteerd. Daarna vulden wij met gedestilleerd water aan tot de merkstreep. Nemen we in de eerste plaats alcohol.

We vonden op deze manier als doorlooptijd van het sol, d. w. z. van een constante hoeveelheid uitgangssol (1 pipet 25 cc.) aangevuld met gedestilleerd water tot 37,5 cc.: 278 sec., als doorlooptijd van het sol, waarbij in de 37,5 cc. zich bevindt 1 cc. alcohol: 300,0 sec., doorlooptijd sol waarbij in de 37,5 cc. zich bevindt 3 cc. alcohol: 341,6 sec.

Waaruit volgt:

gewichts % alcohol	$\frac{\eta_{s+a}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_{s+a}}{\eta_{w+a}}$	Verlaging in % van de relatieve viscositeit minus 1
0,0	1,226	1,226	0,0
2,1	1,313	1,218	3,5
6,4	1,484	1,208	8,0

Wanneer we hierbij laten aansluiten een meting bij hoogere alcoholconcentratie

0,0	1,203	1,203	0,0
15,7	1,863	1,810	10,8

dan kunnen wij de gezamenlijke uitkomst in een figuur van de volgende gedaante voorstellen.

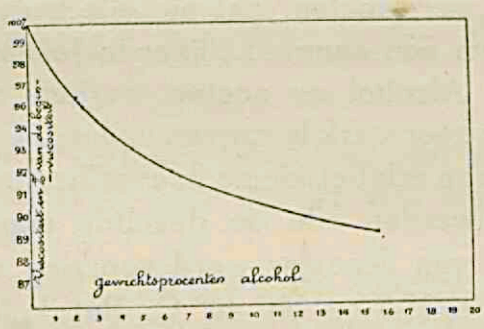


Fig. 10.

Deze grafische voorstelling vertoont veel overeenkomst met die van de toevoeging van electrolyten bij geringe concentratie (het electro-viskeus effect).

Voor aceton vonden we:

doorlooptijd sol				278,0 sec.
"	"	waarin 1	cc.	aceton 292,0 sec.
"	"	" 3	"	" 317,8 sec.
"	"	" 7	"	" 367,7 sec.

Waaruit volgt:

gewichts % acton	$\frac{\eta_{s+ac}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_{s+ac}}{\eta_{w+ac}}$	Verhooging in % van de relatieve viscositeit minus 1
0,0	1,225	1,225	0,0
2,1	1,285	1,232	3,1
6,5	1,389	1,238	5,8
15,4	1,584	1,241	7,1

We zien dus dat de relatieve viscositeit door toevoeging van aceton aan het basische sol eerst stijgt.

Rietsuiker gedraagt zich ongeveer als alcohol. Zoo vonden we b.v. bij 3,0 %, 5,9 % en 13,3 % suiker bij een zeker sol voor $\frac{\eta_{s+r}}{\eta_{w+r}}$ resp. 1,264, 1,233 en 1,205.

Bij toevoeging van ureum wordt de stijging aanmerkelijk. Bij toevoeging van 23.2 % ureum aan een sol steeg de relatieve viscositeit $\frac{\eta_{s+ur}}{\eta_{w+ur}}$ van 1,225 tot 1,264 (den volgenden dag gemeten). Dat is meer dan 17 %.

Waarschijnlijk zal dit zoowel met de verandering van de p_H als met de hydratatie samenhangen, want voegen we aan een sol meer dan eenige procenten alcohol toe n.l. zooveel dat alcohol kan werken als dehydratatiemiddel, dan begint bij een concentratie van ruim 40 %, de relatieve viscositeit $\frac{\eta_{s+a}}{\eta_{w+a}}$ aanmerkelijk te dalen.

De proeven hierover werden als volgt uitgevoerd, In een maatkolfje van 100 cc. werden eerst gepipetteerd 20 cc., 40 cc.,

60 cc. of 80 cc. alcohol en daarna werd het kolfje aangevuld met gedestilleerd water.

Met den pyknometer werd van deze mengsels de dichtheid bij 15° en 40° C. bepaald en daaruit met behulp van alcoholtabellen (Chem. Jaarboekje II 1920 blz. 95) het percentage berekend.

We vonden:

	$\frac{d_a}{d_w}$ 15° C.	$\frac{d_a}{d_w}$ 40° C.	gewichtsprocenten alcohol
1e mengsel	0,9767	0,9731	15,7
2e „	0,9541	0,9435	32,1
3e „	0,9182	0,9042	50,1
4e „	0,8717	0,8560	70,3

Het 2e mengsel werd op 3 verschillende manieren gemaakt. In de 1ste plaats 40 cc. alcohol en aangevuld met gedestilleerd water, daarna 40 cc. alcohol + 4 cc. 0,1 n NaOH en aangevuld met gedestilleerd water en ten slotte 40 cc. alcohol + 4 cc. 0,1 n. HCl en aangevuld met gedestilleerd water.

2e mengsel met NaOH	0,9543	0,9437	32,1
2e mengsel met HCl	0,9543	0,9437	32,1

Daarna werden gelijke mengsels van de solen gemaakt, door niet aan te vullen alleen met gedestilleerd water; maar eerst met een pipet van 20 cc. sol en daarna gedestilleerd water en werd bij 40° C. de doorlooptijd bepaald.

We vonden:

Gewichtsprocenten alcohol		$\frac{\eta_{s+a}}{\eta_w}$	$\frac{\eta_{s+a}}{\eta_{w+a}}$	Verlaging in % van de relatieve viscositeit minus 1
	0,0	1,203	1,203	
1e mengsel	15,7	1,803	1,181	10,8
2e „	32,1	2,456	1,176	13,3
3e „	50,1	2,608	1,165	18,7
4e „	70,3	2,447	1,116	42,3
tusschenmengsel	40,7	2,575	1,172	15.3

Ter contrôle werd later nog een bepaling gedaan van een mengsel, gelegen tusschen het 2e en 3e mengsel, n.l. door het maatkolfje te vullen met 2 pipetten van 20 cc. en 1 van 10 cc. Zooals blijkt sluiten alle waarden volkomen aan bij de reeds eerder gevonden waarden.

De waarde der relatieve viscositeit minus 1 is een maat voor de hydratatie der deeltjes, dus uit de verlaging daarvan in procenten kunnen wij conclusies trekken over de dehydrateerende werking van den alcohol, die, zooals ook uit de grafische voorstelling blijkt, pas na toevoeging van 40 % alcohol begint. In figuur 11 is grafisch voorgesteld de viscositeit van een sol alcoholmengsel t.o. van water en van de viscositeit van een wateralcoholmengsel t.o. van water.

In figuur 12 is grafisch voorgesteld $\frac{\eta_s + a}{\eta_w + a}$.

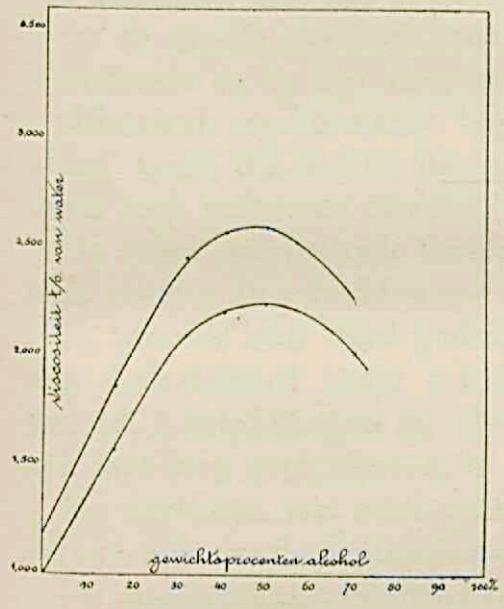


Fig. 11.

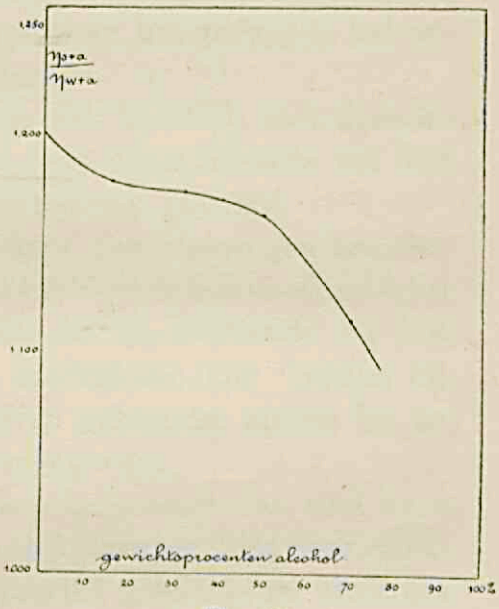


Fig. 12.

We zien dus, dat de onderstellingen, waarvan we zijn uitgegaan, juist zijn. In de kleine concentraties stelt zich een adsorptie evenwicht in, waardoor de toestand van het deeltje, de diëlectriciteitsconstante en mogelijk de solvatatiemantel, veranderd wordt.

Hieruit is de vrij groote verandering bij toevoeging van alcohol tot ongeveer 20 % te verklaren. Daarna blijft deze toestand vrij stabiel, totdat zich in een concentratie van 40 % alcohol de dehydrateerende werking doet gelden. De deeltjes verliezen nu een groot deel van den solvatatiemantel en het gevolg is, dat de viscositeit afneemt. Hieruit verklaren we dan ook het verloop van de kromme bij toevoeging van meer dan 40 % alcohol.

HET ZURE SOL.

Uitvlokkingen.

Wanneer we nagaan de eigenschappen van het caseïnesol dat met zuur in plaats van met base „in oplossing" gebracht is, dan blijkt er een volkomen analoog gedrag te bestaan tusschen beide solen. De stabiliteit van beide wordt beheerscht, behoudens enkele uitzonderingen, door dezelfde voorwaarden, natuurlijk met dit groote verschil, dat hier de valentie van het negatieve ion, het anion, van grooten invloed is. Ook hier weer de groote overeenkomst tusschen het gedrag in het uitvlokglaasje en in den viscosimeter.

Alhoewel, zooals nader blijken zal, het CO_2 niet dien invloed heeft, die het bij het met loog gepeptiseerde sol had, werd toch volkomen dezelfde methodiek gevolgd.

De solen werden ook bereid door een afgewogen hoeveelheid caseïne te schudden met de berekende hoeveelheid 0,1 n. HCl, waarbij zorg werd gedragen, dat na peptisatie de kolf met gedestilleerd water tot de merkstreep kon worden bijgevuld. Centrifugeeren en filtreeren gebeurde, zooals bij het sol, met loog gepeptiseerd, is aangegeven.

De peptisatie met zuur gaat iets langzamer dan met base, terwijl ook aan de peptisatie een zichtbare zwelling voorafgaat.

De caseïnestukjes zwellen eerst op tot geleiachtige klompjes, die zich dan verder verdeelen en dus niet meer voor het oog zichtbaar zijn.

Het zure sol is in gelijke concentratie ook iets meer opaliseerend dan het alkalische sol.

Beschouwen we nu de uitvlokking en wel allereerst die met HCl zelf. (zie Fig. 13).

Reeks met HCl.

12 n	10 n	8 n	7 n	6 n	5 n	4 n I	2 n II	1 n III	enz. IV	V	VI	VII	VIII
5 cc. zuur + 1 cc. caseïneoplossing													
helder	helder	helder	zeer licht opal.	opal.	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	helder	helder	enz.	
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton							helder	helder	enz.				
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuursol							helder	helder	enz.				

Was bij NaOH als peptiseerende electrolyt, geen enkel instabiel gebied, hier, bij het HCl is het sol van 6 n. tot $^1/_2$ n. niet stabiel. De waarnemingen doen ons denken, dat we hier met een uitvlokking en daarna met een omlading door het chloorion veroorzaakt te doen hebben, hoewel de concentraties in dit geval wel wat erg groot worden om van een omgeladen sol te spreken.

En we staan voor het merkwaardige feit, dat aceton hier niet de stabiliteit vermindert maar verhoogt. Ook de 2 n. HCl oplossing is in acetonmilieu stabiel, een feit, dat ook duidelijk voor den dag komt bij het later te noemen wederzijdsche gedrag van zuur en basisch sol (zie bl. 121).

Konden we bij het basische sol bariet niet in die concentratie krijgen om eenige te verwachten feiten te constateeren, hier kunnen we het gedrag van het twee-waardige SO_4 ion beter nagaan, omdat het H_2SO_4 in alle concentraties in water oplost (zie Fig. 15).

Reeks met H_2SO_4.

32 n	16 n	8 n	4 n I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
5 cc. zuur + 1 cc. caseïne oplossing																	
helder	licht opal.	nitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	zeer licht tr.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton																	
		helder	helder	enz.													
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol																	
		helder	helder	enz.													

We vinden hier een iets grooter instabiliteitsgebied dan bij het HCl, naar beide zijden uitgebreid.

Het tweewaardige SO_4-ion kan zich dus niet zoo laten gelden, als dat gebeurt bij de neutrale electrolyten.

Voor het $H_2Cr_2O_7$ vonden we: (Zie Fig. 38).

Reeks met $H_2Cr_2O_7$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. zuur + 1 cc. caseïne oplossing															
helder	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	helder	helder	enz.		
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
			helder	helder	enz.										
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
			geoxydeerd	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	helder				

Bij $H_2Cr_2O_7$ zien we geen invloed van het aceton.

Vergelijken we nu KCl, NaCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$ en $CaCl_2$, dan zien we bij al deze electrolyten, dat in een concentratie van $^1/_8$ n. het sol instabiel begint te worden en in een concentratie van $^1/_4$ n. uitvlokt of althans zeer troebel is. (Vergelijk de Figg. 17, 20, 28, 29, 21, 22 en 23).

Reeks met KCl.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	iets opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.								
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
			helder	helder	enz.										

Reeks met NaCl.

5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	licht opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
			helder	helder	enz.										

Reeks met NH_4Cl.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	zeer tr.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	helder	helder	enz.										
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
		helder	helder	enz.											

Reeks met $BaCl_2$.

5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	iets opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
				slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.							
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
					helder	helder	enz.								

Reeks met $MgCl_2$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	tr.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
		helder	helder	enz.											

Reeks met $SrCl_2$.

5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	troe-bel	zeer licht opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
			helder	helder	enz.										

Reeks met $CaCl_2$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	zeer tr.	opal.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.									
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
			helder	helder	enz.										

En weer wordt hier door aceton de stabiliteit verhoogd. Bij Mg, Sr en Ca-chloride zien wij tegenover Ba-chloride een lyotropen invloed van het kathion. (Vergelijk hiervoor bl. 92 en Fig. 29).

Letten we nu weer op de meerwaardige ionen en vergelijken we KCl, K_2SO_4, $K_3Fe(CN)_6$ en $K_4Fe(CN)_6$, dan zien we duidelijk, dat de uitvlokkingswaarde, met verhooging van de lading van het ion, aanmerkelijk verschuift naar den kant van de kleinere concentraties. (Zie Figg. 17, 33, 31 en 32).

Reeks met K_2SO_4.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol																
			uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	licht opal.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.		
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton								slaat neer	slaat neer	slaat neer	slaat neer	opal.	helder	helder	enz.	
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol										uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	helder	helder	enz.

Reeks met $K_3Fe(CN)_6$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol																				
	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.	
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton																				
				slaat neer	slaat neer	iets opal.	helder	helder	enz.											
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol																				
					uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.	

Reeks met $K_4Fe(CN)_6$.

5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol																				
	helder	helder	helder	helder	licht opal.	opal.	zeer troebel	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	opal.	licht opal.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton																				
									slaat neer	slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.						
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol																				
										uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	troebel	licht opal.	zeer licht opal.	helder	helder	enz.	

Hier doet aceton weer wel zijn invloed als dehydratatiemiddel gelden. $K_3Fe(CN)_6$ en $K_4Fe(CN)_6$ veranderen ook de waterstofionenconcentratie, zoodat de hooge concentraties methylrood geel, de lage concentraties methylrood rood kleuren. Echter geeft toevoeging van eenige droppels 0,1 n HCl, zoodat methylrood wel rood gekleurd wordt, geen verandering in de vlokking. Wij trachtten de uitvlokking en de omlading ook kataphoretisch aan te toonen. Echter hadden wij hiermee niet veel en geen zekere resultaten.

Verschillende zoutzure caseïnesolen werden in een kataphoresetoestel volgens BURTON gebracht.

We gingen hierbij uit van een 2 % caseïnesol met 15 m.mol. HCl per L.

10 cc. hiervan werden vermengd met resp.

1e. 10 cc. 2 n. $K_4Fe(CN)_6$,
2e. 10 cc. 1/2000 n. $K_4Fe(CN)_6$,
3e. 10 cc. 1/20000 n. $K_4Fe(CN)_6$.

Deze oplossingen waren naar de tabellen van uitvlokking zoo gekozen, dat de kleinste verdunning van $K_4Fe(CN)_6$ ligt in het stabiele gebied, de volgende verdunning in het instabiele en de meest geconcentreerde oplossing weer in het stabiele gebied.

In het 1e geval vonden we geen uitvlokking en weinig beweging in het grensvlak van sol en electrolyt; in het 2e geval uitvlokking aan de — pool en in het 3e geval uitvlokking aan de — pool, terwijl het sol in de beide laatste gevallen in het anodebeen zich beweegt naar de negatieve pool. Door uitvlokking wordt de grens tusschen sol en electrolyt in het kathodebeen troebel en beweegt zich ook daar in dalenden zin.

Een buitengewoon frappant voorbeeld van lading en lyotropen invloed levert $MgSO_4$. (Zie Fig. 24).

Het Mg-ion bewerkt in waterige oplossing geen uitvlokking, het SO_4-ion bewerkt pas een uitvlokking in een grootere concentratie dan bij het K_2SO_4 en het Na_2SO_4. De grens is dus door den lyotropen invloed van het Mg-ion verschoven naar den kant van de grootere concentraties.

Doen we nu hetzelfde in een acetonmilieu, dan geeft het tweewaardig Mg-ion de uitvlokking in de concentratie waar alle tweewaardige ionen uitvlokking bewerken en het SO_4 ion geeft in dezelfde concentratie uitvlokking als het SO_4 ion van Na_2SO_4 en K_2SO_4.

Reeks met $MgSO_4$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. basisch sol															
helder	helder	enz.													
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
										slaat neer	slaat neer	slaat iets neer	helder	helder	enz.
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. basisch sol															
										uitge-vlokt	uitge-vlokt	opal.	licht opal.	zeer licht opal.	helder
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	tr.	licht opal.	helder	helder	enz.				
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
										uitge-vlokt	iets uitge-vlokt	zeer licht opal.	helder	helder	enz.

Vergelijken we nu KCl, KBr, KI, KNO_3 en KCNS (Bl. 91, Fig. 35 en 37.)

Reeks met KBr.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
iets opal.	tr.	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	zeer tr.	helder	helder	enz.							
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		slaat neer	helder	helder	enz.										
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
		iets opal.	iets opal.	helder	helder	enz.									

Reeks met KI.

5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
helder	helder	helder	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	zeer tr.	iets opal.	helder	helder	enz.					
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton															
		helder	helder	enz.											
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
		iets opal.	iets opal.	helder	helder	enz.									

Reeks met KNO_3.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt										
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton						opal.	helder	helder	enz.						
			slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.								
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
				helder	helder	enz.									

Reeks met KCNS.

5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol															
zeer tr.	zeer tr.	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt									
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton							opal.	helder	helder	enz.					
		helder	helder	enz.											
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol															
	licht opal.	licht opal.	licht opal.	licht opal.	helder	helder	enz.								

We merken maar zeer weinig verschil tusschen al deze éénwaardige ionen.

Kaliumcarbonaat (zie fig. 26). geeft scherp op één plaats een instabiliteitsgebied; maar wanneer we dat onderzoeken, dan blijkt het te liggen bij het iso-electrische punt van de caseïne. In

het acetonmilieu komt dit gebied dan ook precies op dezelfde plaats te liggen.

Reeks met K_2CO_3.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol																	
helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	zeer licht opal.	zeer troe-bel	opal.	licht opal	zeer licht opal.	helder	helder
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton																	
					slaat neer	slaat neer	slaat neer	helder	helder	enz.							
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol																	
						helder	helder	helder	helder	helder	zeer licht opal.	licht troe-bel	zeer licht opal,	helder	helder	enz.	

Eenzelfde verschijnsel doet zich voor bij natriumcitraat (zie bl. 93). Echter voegen we aan de oplossing alvorens haar te bedeelen met basisch sol, eenige druppels sterk NaOH en aan de oplossing te bedeelen met zuursol eenige druppels sterk zoutzuur toe, dan gedraagt zich het citraation als driewaardig ion. De opaliscentie begint althans bij een nog geringere concentratie, dan bij het SO_4-ion van K_2SO_4.

Reeks met Na citraat (waaraan HCl toegevoegd).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
5 cc. electrolyt + 1 cc. zuur sol	zeer troe-bel	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr,	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	zeer tr.	opal.	licht opal.	helder	helder	enz.
1 volumedeel electrolyt + 3 volumedeelen aceton									slaat neer	opal.	helder	helder	enz.			
5 cc. acetonmengsel + 1 cc. zuur sol									uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	uitge-vlokt	licht opal.	helder	helder	enz.

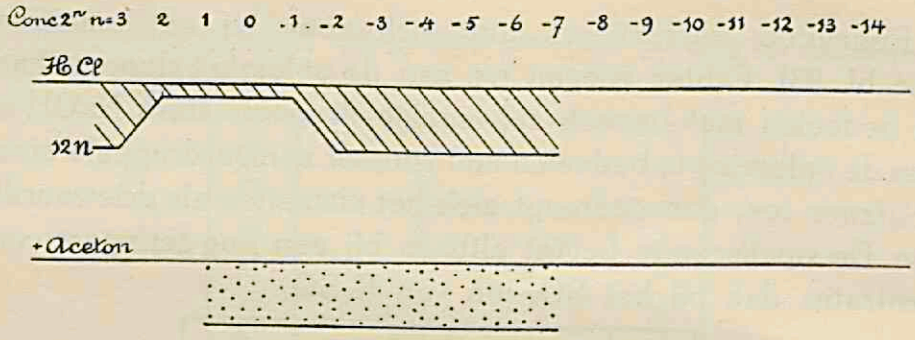


Fig. 13.

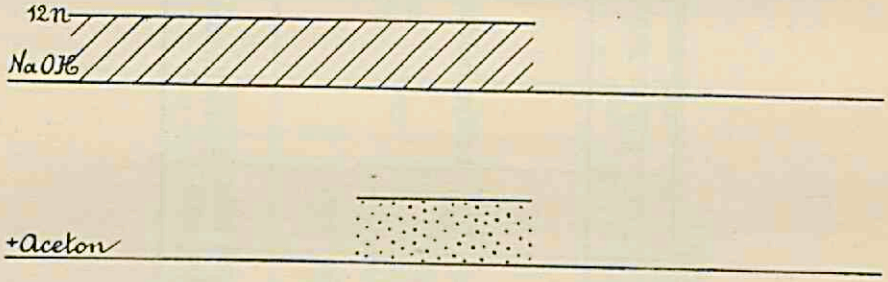


Fig. 14.

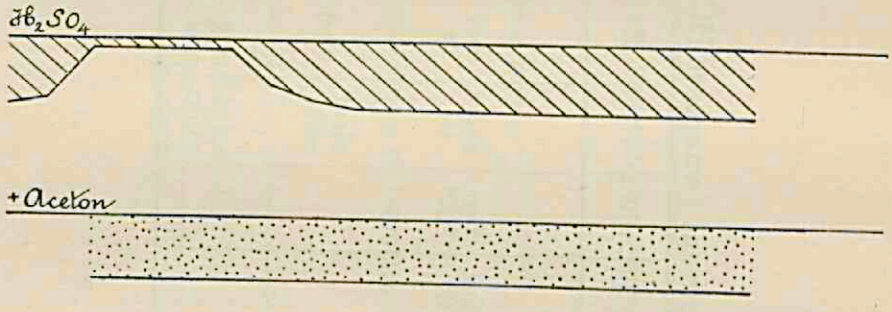


Fig. 15.

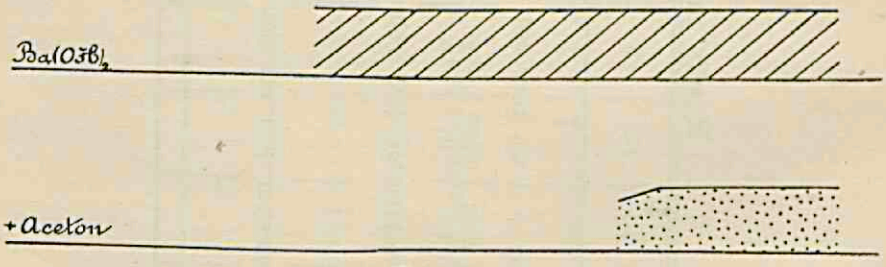


Fig. 16.

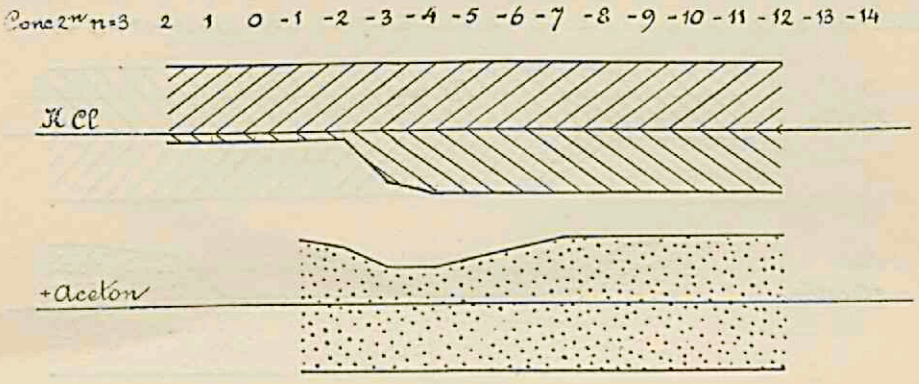


Fig. 17.

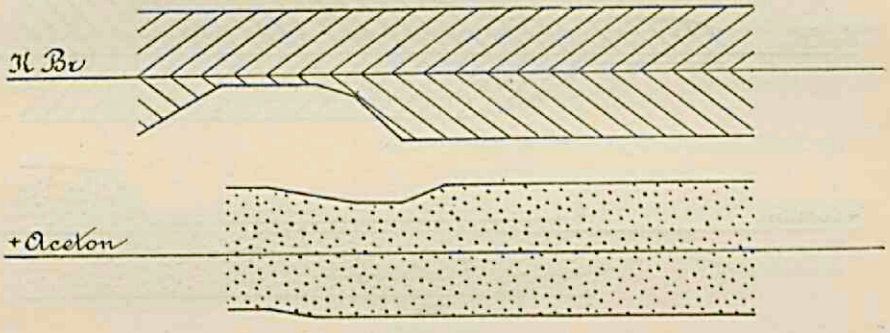


Fig. 18.

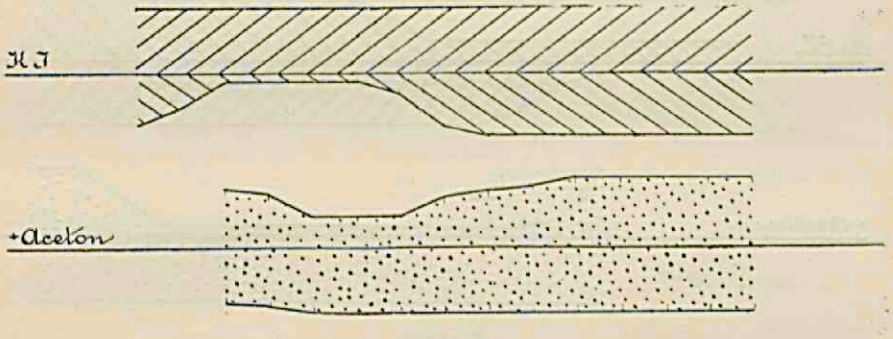


Fig. 19.

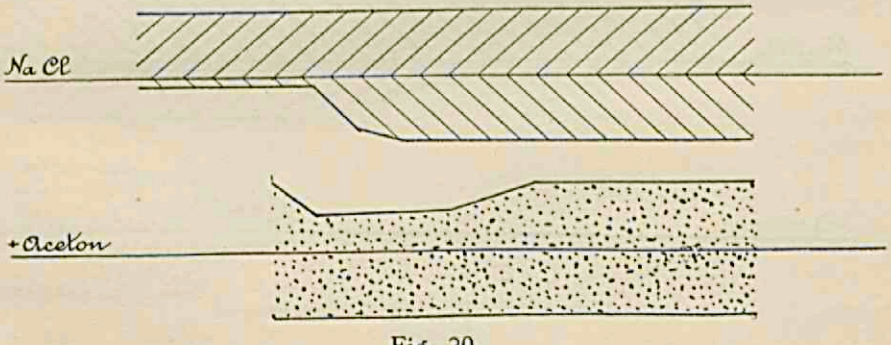


Fig. 20.

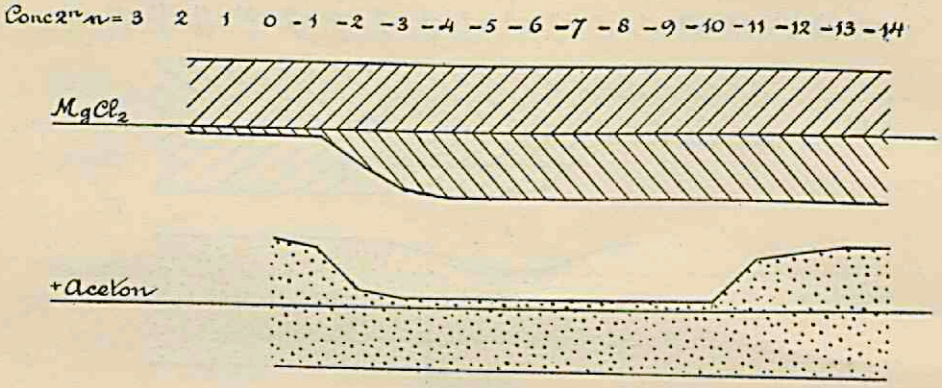


Fig. 21.

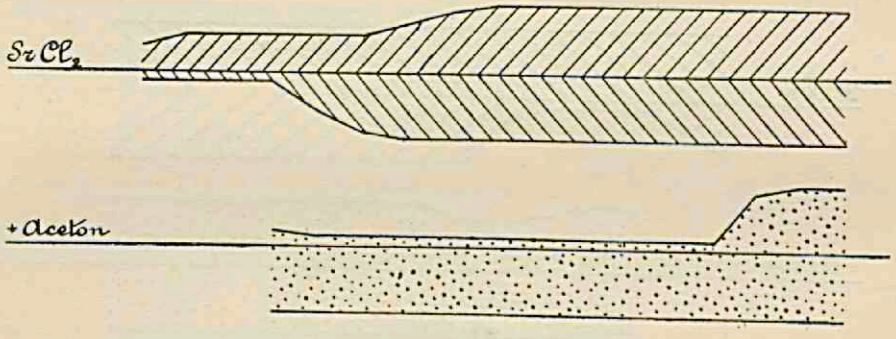


Fig. 22.

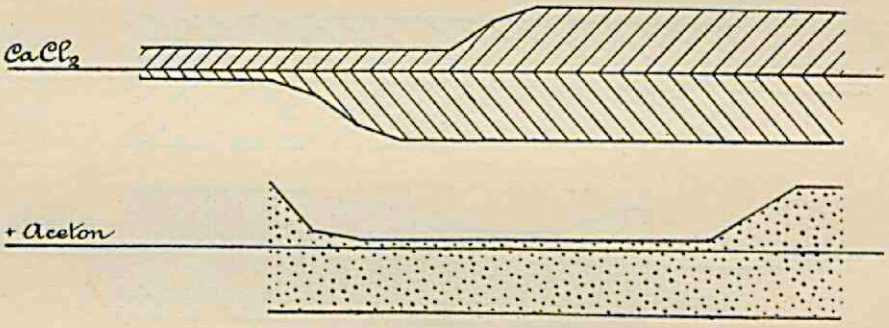


Fig. 23.

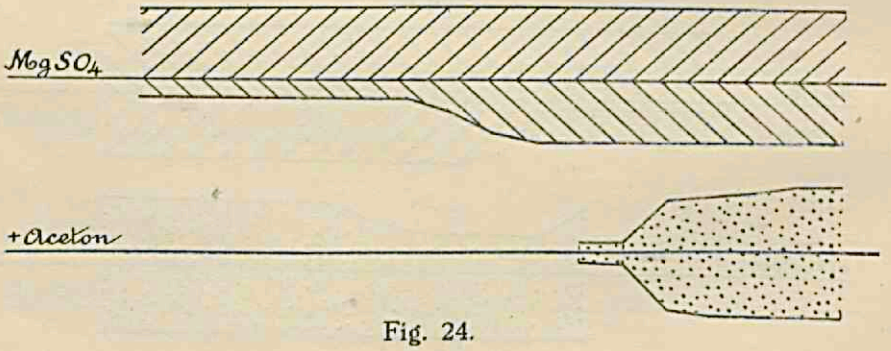


Fig. 24.

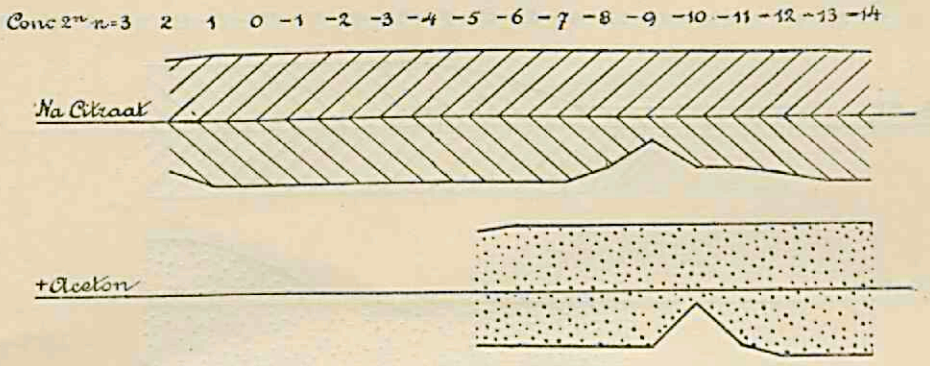


Fig. 25.

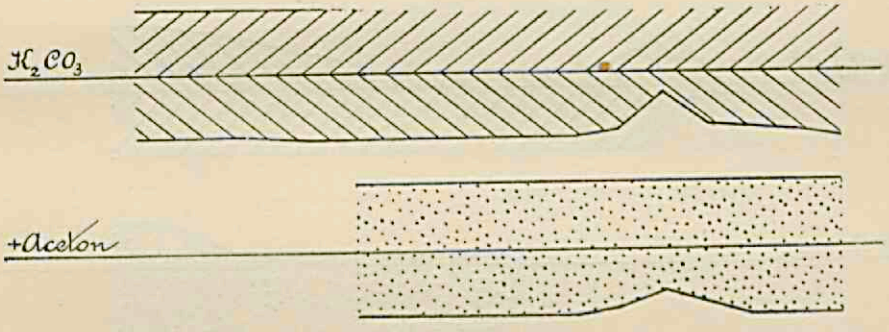


Fig. 26.

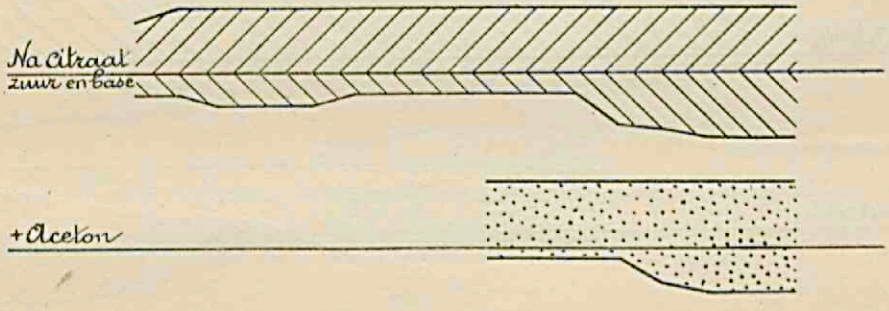


Fig. 27.

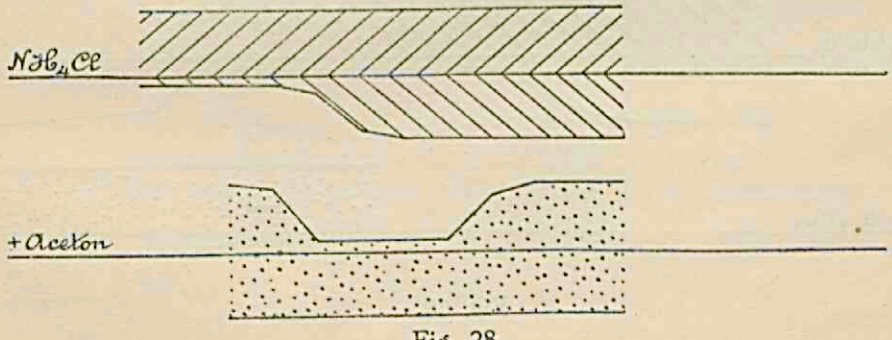


Fig. 28.

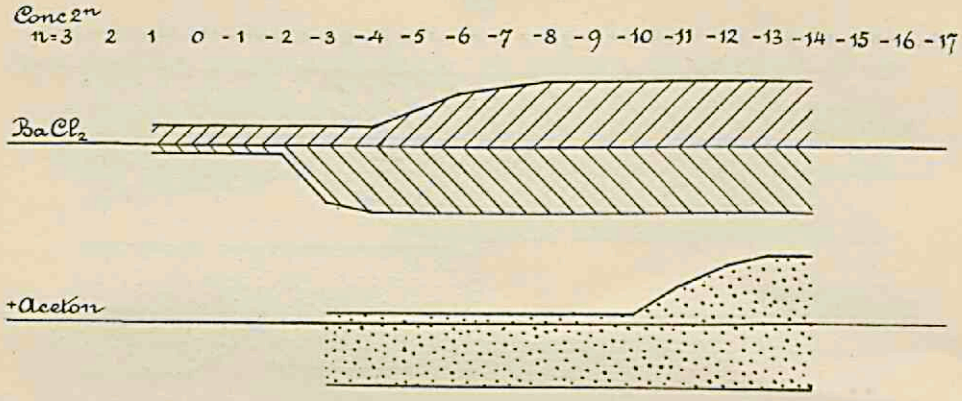


Fig. 29.

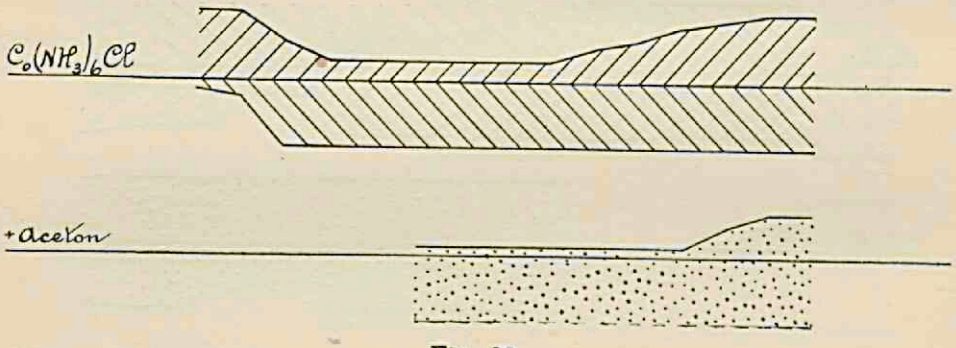


Fig. 30.

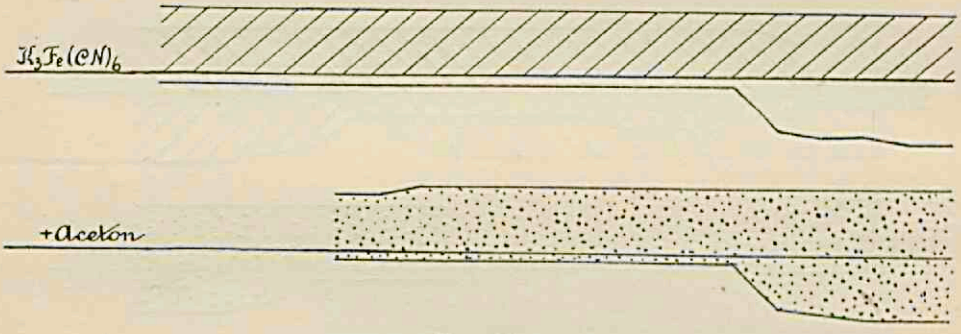


Fig. 31.

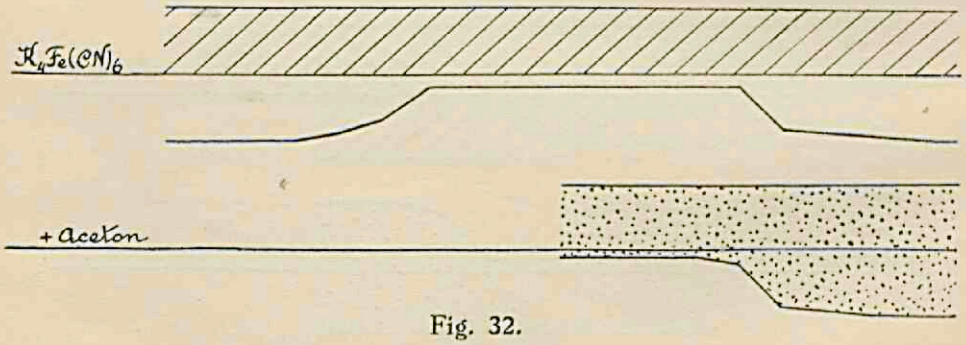


Fig. 32.

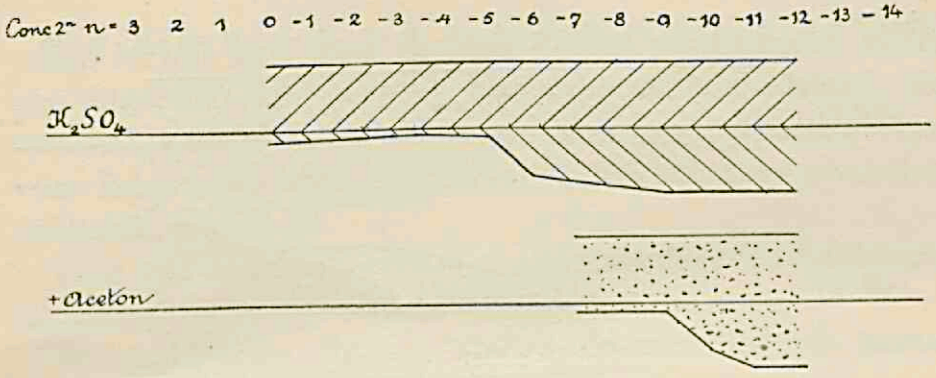


Fig. 33.

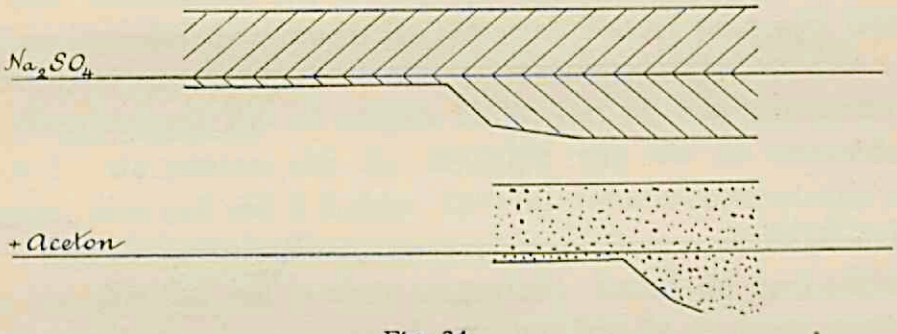


Fig. 34.

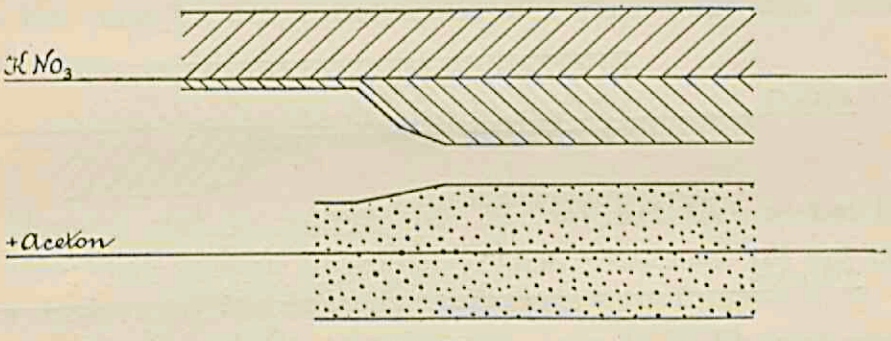


Fig. 35.

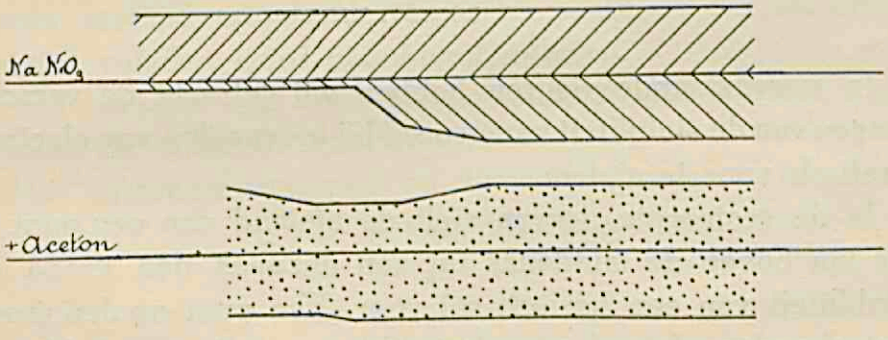


Fig. 36.

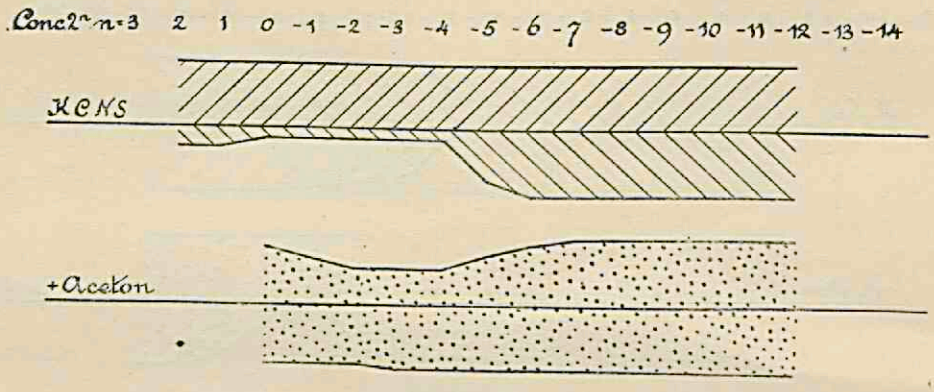


Fig. 37.

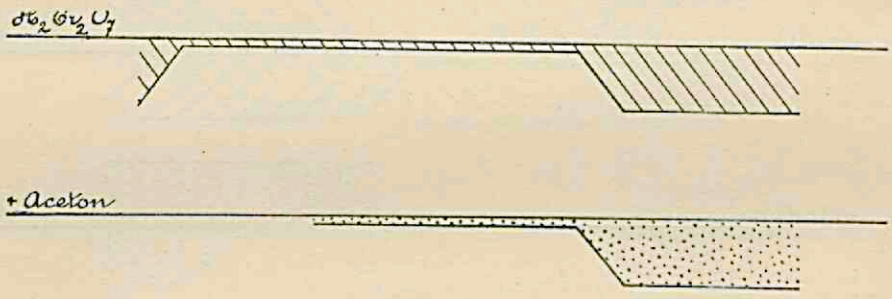


Fig. 38.

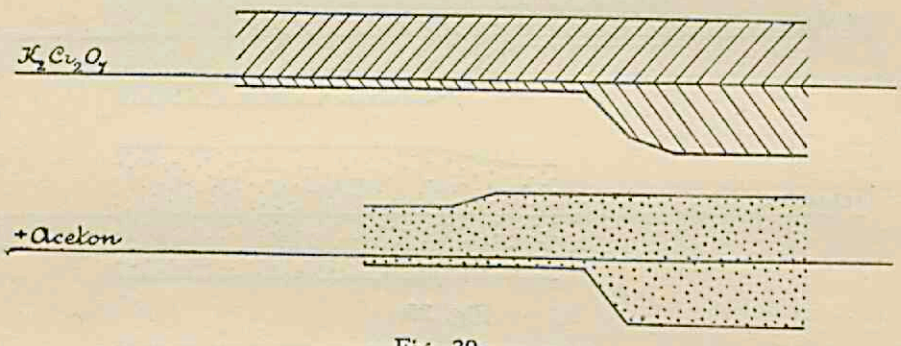


Fig. 39.

In vorenstaande figuren hebben wij getracht de veranderingen van de stabiliteit van een sol bij toevoeging van electrolyt grafisch voor te stellen.

In de gestreepte figuren stelt de afstand van een punt van de lijn boven de middenas tot aan deze as den graad van stabiliteit van een basisch sol voor. Een punt op den grootst geteekenden afstand van de middenas stelt een helder sol

voor, terwijl een punt op den kleinst geteekenden afstand een uitgevlokt sol voorstelt. Een punt op een afstand hiertusschen stelt dan, bij nadering tot de as, achtereenvolgens voor licht opal., opal., licht troebel, troebel, zeer troebel, gedeeltelijk uitgevlokt.

Voor een zuur sol werd hetzelfde aangegeven beneden de middenas.

De gestippelde figuren stellen de stabiliteit in acetonmilieu voor.

Zoo teekenden wij in fig. 13 voor HCl alleen maar een figuur beneden de as en in fig. 14 voor NaOH juist een figuur boven de as.

Wanneer wij fig. 13 volgen blijkt, dat bij een concentratie van 2^{-7} de punten zoo ver mogelijk van de as verwijderd liggen, dus het sol is helder. Dit blijft tot een concentratie van 2^{-2}. Bij de concentratie 2^{-1} nadert het punt zoo dicht mogelijk de as, dus het sol is daar uitgevlokt. Vanaf de concentratie 2^{+2} wordt de afstand van de punten tot de as weer grooter en het punt bij een concentratie 2^{+3} stelt weer een helder sol voor.

Geen invloed van het CO_2.

Hoewel niet te verwachten is, dat het CO_2 in het HCl milieu veel invloed zal doen gelden, werd ook bij het zure sol de invloed van het CO_2 nagegaan.

Het bleek dan ook, dat het CO_2 van de lucht geen merkbaren invloed uitoefende. Dezelfde methode die we bij het loogsol volgden werd ook hier toegepast.

Zoo vonden wij voor 10 cc. van een HCl sol met $1^1/_2$ % caseïne de volgende doorlooptijden.

Met natronkalkapparaat op den viscosimeter:

1e	5	min.	19,5	sec.
2e	5	„	19,3	„
3e	5	„	19,5	„
4e	5	„	19,5	„

zonder natronkalkapparaat

5e 5 min. 19,3 sec.
6e 5 „ 19,3 „
7e 5 „ 19,3 „
8e 5 „ 19,3 „
9e 5 „ 19,3 „
10e 5 „ 19,3 „

Na doorzuigen van lucht

11e 5 min. 19,1 sec.

Weer lucht doorgezogen

12e 5 min. 19,0 sec:
13e 5 „ 19,1 „

Nog eens lucht doorgezogen

14e 5 min. 19,1 sec.
15e 5 „ 19,1 „

Het lucht doorzuigen herhaald

16e 5 min. 19,1 sec.

Natronkalkapparaat weer opgezet en CO_2-vrije lucht doorgezogen

17e 5 min. 19,1 sec.
18e 5 „ 19,0 „

Weer CO_2-vrije lucht doorgezogen

19e 5 min. 19,3 sec.
20e 5 „ 19,1 „

Nog eens CO_2-vrije lucht doorgezogen

21e 5 min. 19,1 sec.

Twee uur laten staan

22e 5 min. 18,9 sec.
23e 5 „ 18,9 „
24e 5 „ 18,9 „

Natronkalkapparaat weggenomen

25e 5 min. 18,9 sec.
26e 5 „ 18,8 „

Zuivere CO_2 doorgeleid

27e 5 min. 19,0 sec.

Weer CO_2 doorgeleid

28e 5 min. 19,1 sec.
29e 5 „ 18,8 „

Nog eens CO_2 vrije lucht doorgeleid

30e 5 min. 18,9 sec.
31e 5 „ 18,8 „

Wij zien hier dus geen invloed, maar ter contrôle voerden wij nog dezelfde manipulaties met gedestilleerd water en vonden:

doorlooptijd met gedestilleerd water

1e 3 min. 49,1 sec.
2e 3 „ 49,2 „
3e 3 „ 49,3 „
4e 3 „ 49,1 „
5e 3 „ 49,2 „
6e 3 „ 49,1 „
7e 3 „ 49,2 „
8e 3 „ 49,1 „

met natronkalkapparaat

9e 3 min. 49,3 sec.
10e 3 „ 49,3 „
11e 3 „ 49,3 „
12e 3 „ 49,3 „
13e 3 „ 49,3 „
14e 3 „ 49,3 „

Twee uren laten staan, daarna natronkalkapparaat weggenomen.

15e 3 min. 49,3 sec.
16e 3 „ 49,3 „
17e 3 „ 49,3 „
18e 3 „ 49,3 „

Zuivere CO_2 doorgeleid

19e 3 min. 49,1 sec.
20e 3 „ 49,3 „

Nog eens CO_2 doorgeleid

21e 3 min. 49,2 sec.
22e 3 „ 49,2 „
23e 3 „ 49,2 „

Wet van Poiseuille.

Alvorens over te gaan tot waarnemingen in den viscosimeter dient weer eerst onderzocht te worden of ook voor het zure sol de wet van POISEUILLE geldt.

We kregen hierbij de volgende uitkomsten.

1 %-ige caseïneoplossing op het viscositeitsmaximum

	Vulling	doorlooptijd 40°	doorlooptijd 0°	relatieve viscositeit
B	10 cc.	148,9	121,1	1,230
	20 cc.	193,4	157,3	1,229
	30 cc.	278,5	226,7	1,229
C	10 cc.	194,7	126,5	1,223
	20 cc.	186,0	152,0	1,224
	30 cc.	238,1	194,5	1,224

Voor alle discussies verwijzen wij naar het basische sol. (Zie bl. 49-52). De wet van POISEUILLE blijkt ook voor het zure sol van kracht te zijn.

De viscositeitsverhooging door oplading.

De beschouwingswijze, die bij het basische sol was gevolgd werd ook hier toegepast.

Voor de opladingsfiguur werd wel een soortgelijke figuur gevonden als voor het met loog gepeptiseerde sol, maar toch met eenige verschillen.

Terwijl een sol met loog pepeptiseerd, lang voordat het

maximum van viscositeit bereikt is, al stabiel is, krijgt het sol met zuur gepeptiseerd pas in de buurt van het maximum van viscositeit zijn betrekkelijke stabiliteit.

Wanneer een sol geschud wordt met minder zoutzuur dan noodig is in de buurt van het maximum van viscositeit, zwelt de caseïne wel op en vormen zich geleiachtige klompjes; maar de vloeistof blijft troebel en inhomogeen.

Ook is het sol zeer gevoelig voor electrolyt. Zoo gaat een sol dicht bij het maximum van oplading, wanneer het met Utrechtsch leidingwater verdund wordt, alreeds uitvlokken.

Dit is te wijten aan de sporen electrolyt en de p_H van het water. Leidingwater had zelf een p_H van 7,7, terwijl een sol na uitvlokking hiermee een p_H van 4.5 had.

Wij vonden uitgaande van een 2 % ig sol met 15 m. mol. HCl per L. de volgende series bij opeenvolgende verdunningen.

Voor de berekening verwijzen wij naar het basische sol.

Sol met $1^1/_2$ % caseïne

I.	$11^1/_4$ m. aeq. HCl per L.	Viscositeit	1,387
II.	$11^3/_4$ „ „ „ „ „	„	1,394
III.	$12^1/_2$ „ „ „ „ „	„	1,404
IV.	$13^3/_4$ „ „ „ „ „	„	1,390
V.	$16^1/_2$ „ „ „ „ „	„	1,375
VI.	21 „ „ „ „ „	„	1,349
VII.	26 „ „ „ „ „	„	1,320

Sol met 1 % caseïne

I.	$7^1/_2$ m. aeq. HCl per L.	Viscositeit	1,248
II.	$8^1/_4$ „ „ „ „ „	„	1,253
III.	9 „ „ „ „ „	„	1,255
IV.	$10^1/_2$ „ „ „ „ „	„	1,249
V.	13 „ „ „ „ „	„	1,240
VI.	16 „ „ „ „ „	„	1,226
VII.	20 „ „ „ „ „	„	1,212

Sol met $^3/_4$ % caseïne

I.	$5^5/_8$	m.	aeq.	HCl	per	L.	Viscositeit	1,194
II.	$6^1/_4$	„	„	„	„	„	„	1,200
III.	7	„	„	„	„	„	„	1,200
IV.	$8^1/_8$	„	„	„	„	„	„	1,999
V.	11	„	„	„	„	„	„	1,192
VI.	15	„	„	„	„	„	„	1,184

Sol met $^1/_2$ % caseïne

I.	$3^3/_4$	m.	aeq.	HCl	per	L.	Viscositeit	1,141
II.	$4^1/_4$	„	„	„	„	„	„	1,143
III.	5	„	„	„	„	„	„	1,145
IV.	$6^1/_2$	„	„	„	„	„	„	1,145
V.	9	„	„	„	„	„	„	1,141
VI.	10	„	„	„	„	„	„	1,135

Het blijkt dus, dat de viscositeit eerst weer toeneemt tot een maximum en daarna geleidelijk afneemt. Op den opklimmenden tak zijn echter de solen slechts in de buurt van het maximum stabiel, dus kan daar geen waarneming gedaan worden. De viscositeit daalt zeer geleidelijk en weinig in de grootere concentraties van electrolyt.

Verband met p_H.

Ook bij het zure sol bleek er een nauw verband te bestaan tusschen de viscositeit en de p_H.

De viscositeit immers hangt af van de lading, deze weer van de geadsorbeerde waterstofionen. Deze laatste hoeveelheid wordt bepaald door de concentratie dier ionen in de oplossing, welke de deeltjes omspoelt; zij beheerscht dus rechtstreeks de viscositeit. De in totaal toegevoegde hoeveelheid electrolyt wordt verdeeld over adsorbens en milieu, de concentratie in het laatste hangt dus af van het adsorbeerend oppervlak en als vergelijkingsmaatstaf is daarom de direct gemeten concentratie in het milieu te verkiezen boven die der in totaal toegevoegde electrolyt.

Voor de series waarvan we in het vorige hoofdstuk de viscositeit bepaalden vonden wij de volgende waarden.

Temperatuur 17° C.

	W_{H^2}	W_n	P_H
Oorspronkelijke vloeistof	2420	5626	2,63
1e mengsel	2456	5626	2,75
2e „	2432	5626	2,17
3e „	2402	5626	2,57
4e „	2377	5626	2,49
5e „	2310	5626	2,28
6e „	2236	5626	2,05
7e „	2171	5626	1,85
Voor het 1 % ige sol.			
1e mengsel	2480	5629	2,81
2e „	2437	5628	2,68
3e „	2410	5627	2,60
4e „	2377	5627	2,49
5e „	2310	5627	2,28
6e „	2260	5627	2,13
7e „	2202	5627	1,94
Voor het $^3/_4$ % ige sol.			
1e mengsel	2500	5627	2,88
2e „	2460	5627	2,75
3e „	2420	5627	2,63
4e „	2384	5627	2,51
5e „	2300	5627	2,25
6e „	2237	5627	2,05
Voor het $^1/_2$ % ige sol.			
1e mengsel	2508	5627	2,90
2e „	2476	5627	2,80
3e „	2430	5627	2,66
4e „	2381	5627	2,50
5e „	2303	5627	2,26
6e „	2244	5627	2,06

De figuur 40c. in de grafische voorstelling geeft aan het verband tusschen p_H en toegevoegde hoeveelheid zuur en geeft meteen een overzicht over de nauwkeurigheid van de bepalingen, althans voor zooveel wij deze kunnen afleiden uit de vloeiend verloopende lijnen zonder groote afwijkingen.

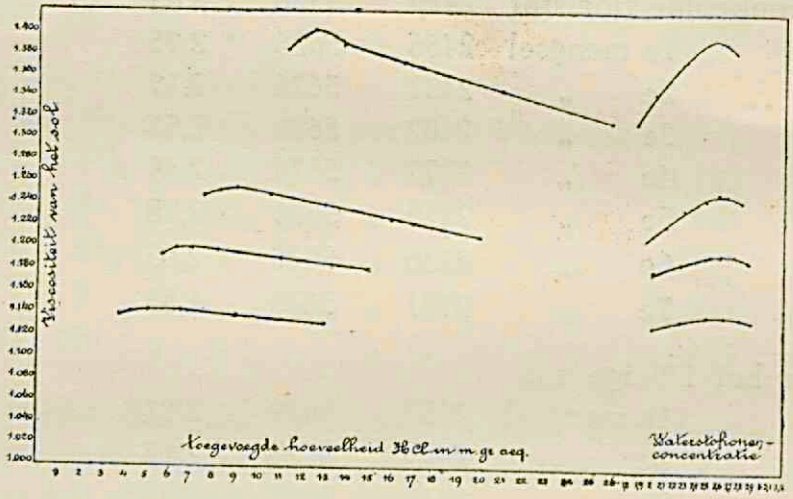


Fig. 40*a*. Fig. 40*b*.

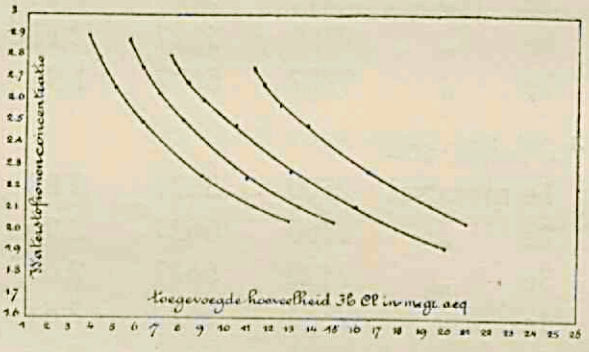


Fig. 40*c*.

Toevoeging van zout.

De electrolyten werden weer toegevoegd aan solen, die dicht bij het viscositeitsmaximum waren. Hier moet de invloed van het anion onderzocht worden. Dus werd naast elkaar onderzocht de invloed van een een-, twee-, drie- en vierwaardig anion.

Als electrolyten kozen we die zouten, die ook bij de uitvlokkingsproeven waren gebruikt.

We vonden de volgende waarden:

Electrolyt	conc. in m. aeq.	Visc.	Verlaging v.d. rel. visc. minus 1 in %	Blijft
gedestill. water		1,285		
$K_3Fe(CN)_6$	0,5	1,252	11,6	88,4
$K_4Fe(CN)_6$	0,5	1,260	8,8	91,2
K_2SO_4	0,75	1,246	13,7	86,3
$K_3Fe(CN)_6$	0,75	1,225	21,05	78,95
$K_4Fe(CN)_6$	0,75	1,235	17,5	82,5
$BaCl_2$	1,5	1,264	7,4	92,6
K_2SO_4	1,5	1,225	21,05	78,95
$K_3Fe(CN_6$	1,5	1,188	34,0	66,0
$K_4Fe(CN)_6$	1,5	1,194	31,9	68,1
$BaCl_2$	3,25	1,248	13,0	87,0
K_2SO_4	3,25	1,196	31,2	68,8
$BaCl_2$	7,0	1,229	19,6	80,4
K_2SO_4	7,0	1,182	36,1	63,9
$BaCl_2$	13,0	1,213	25,3	74,7
HCl	3,25	1,292	2,5	192,5
H_2SO_4	3,25	1,226	20,7	79,3

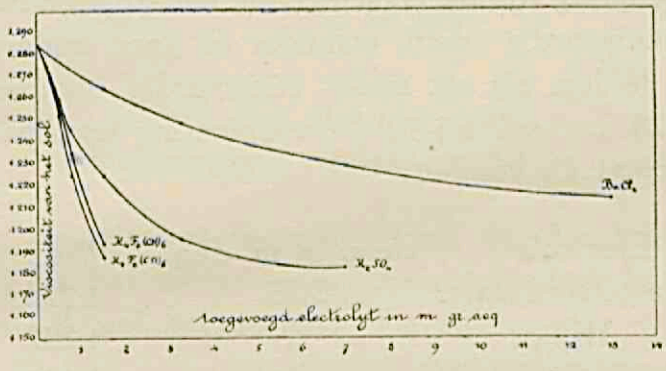


Fig. 41.

Wij komen dus tot dezelfde hoofdconclusie als bij het alkalische sol, n.l. dat we hier te doen hebben met een sol, dat

opgeladen deeltjes bevat en dat nu bij toevoeging van electrolyt door de tegengesteld geladen ionen gedeeltelijk wordt ontladen, wat zich uit in viscositeitsvermindering. De valentie van de ontladende ionen is van groote beteekenis.

De lijn voor het vierwaardig $Fe(CN)_6$-ion ligt in aequivalent concentratie boven de curve van het driewaardige $Fe(CN)_6$ ion in de grafische voorstelling.

Merkwaardig is hierbij op te merken, dat het sol met een $^1/_2$ m.gr. aeq. $Fe(CN)_6$ ion opaliscent is, met $^3/_4$ m.gr. aeq. troebel is (hierbij vonden we een p_H van 2,70 terwijl de oorspronkelijke p_H was 2,75) en met $1^1/_2$ m.gr. aeq. al uitgevlokt wordt. Het is dus niet noodig, dat het deeltje zijn geheele hydratatie verliest vóór dat het uitvlokt, immers het sol behoudt nog een aanmerkelijke viscositeit en, wanneer het deeltje uitvlokt, instabiel wordt, heeft het nog niet al zijn hydratatie weer afgestaan. Dus hydratatie en lading zijn hier niet direct nauw aan elkaar gebonden.

Bij toevoeging van 7 m.gr. aeq. K_2SO_4 begint ook het sol te opaliseeren.

Voegen we nu in plaats van $3^1/_4$ m.gr. aeq. $BaCl_2$ en $3^1/_4$ m.gr. aeq. K_2SO_4 respectievelijk $3^1/_4$ m.gr. aeq. HCl en $3^1/_4$ H_2SO_4 toe, dan vinden we geheel andere viscositeiten. De p_H echter verandert bij het HCl van 2,75 tot 2,25.

Bij vergelijking van de verschillende electrolyten blijkt weer, dat een éénwaardig anion, wanneer er geen andere invloed zich doet gelden, als elk ander éénwaardig ion werkt. Wij voegden 25 cc. sol bij $12^1/_2$ cc. oplossing waarin $3^1/_4$ m.gr. aeq. electrolyt en vonden:

Electrolyt	conc. in m. aeq.	Visc.
gedestilleerd water	3,25	1,222
HCl	"	1,222
$BaCl_2$	"	1,190
KCl	"	1,186
$NaNO_3$	"	1,186
KCNS	"	1,179

H_2SO_4	3,25	1,171
$MgSO_4$	„	1,147
Na acetaat	„	1,153
NH_4Cl	„	1,179
Na acetaat	1,50	1,198

$BaCl_2$, KCl en $NaNO_3$ geven een nagenoeg gelijke verlaging Daarentegen geeft NH_4Cl weer een andere verlaging en Na acetaat weer een geheel verschillende waarde.

De p_H blijkt dan ook bij toevoeging van $1^1/_2$ of $3^1/_4$ m.gr. aeq. Na acetaat respectievelijk te veranderen van 2,75 in 2,95 en 3,00.

Ook werd de invloed van de verdunningen op de p_H nagegaan.

Als uitgangsproduct werd genomen een 2 % sol en hiervan werden, door te verdunnen met het benoodigde volume water, de oplossingen met andere concentraties gemaakt.

Zoo gaf een 2 % sol een p_H = 2,78
$1^1/_2$ % „ „ „ = 2,79⁵
1 % „ „ „ = 2,81
$^3/_4$ % „ „ „ = 2,82⁵
$^1/_2$ % „ „ „ = 2,85
0,2 % „ „ „ = 3,06
0,05 % „ „ „ = 3,07

Toevoeging niet electrolyt.
Dehydratatie door alcohol.

Voor de niet-electrolyten gebruikten wij dezelfde stoffen, die we ook bij het basische sol toevoegden (vgl. bl. 67).

Beginnen wij met het ureum.

25 cc. van een 1 % sol werden met een ureumoplossing verdund tot $37^1/_2$ cc., zoodat we dus kregen een $^3/_4$ % sol. De solen bevatten respectievelijk 2,99 %; 7,86 % en 19,2 % ureum. De oorspronkelijke viscositeit van het uitgangssol, ver-

dund met gedestilleerd water, was 1,197. We vonden de volgende waarden:

1e	$\frac{t_s}{t_w} \times s_s = 1{,}216$	$\frac{t_{opl.}}{t_w} \times s_{opl.} = 1{,}017$	$\frac{\eta_{s+ur.}}{\eta_{w+ur.}} = 1{,}196$
2e	1,263	1,060	1,191
3e	1,402	1,189	1,180

waarin t_w = doorlooptijd water
t_s = „ sol
$t_{opl.}$ = „ oplossing
s_s = soortelijk gewicht van het sol
$s_{opl.}$ = „ „ van de oplossing

Maar door de toevoeging van ureum wordt de waterstofionen-exponent aanmerkelijk veranderd. Deze werd van 2,74 resp. 2,93, 3,14 en 3,54.

Een gelijke serie maten we voor een sol met toevoeging van suiker. Hierbij veranderde noch de waterstofionenconcentratie noch de relatieve viscositeit.

Een van de gemeten series gaf b.v.

Gewichts % suiker	$\frac{\eta_{s+suik.}}{\eta_{w+suik.}}$
0	1,164
2,98	1,166
5,89	1,165
13,34	1,165

Ook aceton had niet veel invloed op de relatieve viscositeit van een sol. Het gaf slechts een geringe verhooging in de relatieve viscositeit. Wij vonden hierbij de volgende waarden:

Gewichts % aceton	$\frac{\eta_{s+ac.}}{\eta_{w+ac.}}$
0	1,225
2,2	1,229
6,5	1,235
16,3	1,239

Toevoeging van alcohol in een concentratie van ± 60 % bewerkt bij het zure sol geen uitvlokking of troebeling, integendeel had het er, zooals uit de voorgaande waarnemingen is af te leiden, alle schijn van, dat de stabiliteit vergroot werd. Natuurlijk zal dit ook moeten blijken uit de viscositeit wanneer we alcohol toevoegen.

De proeven zijn weer juist zoo gedaan, als bij het sol, dat met loog gepeptiseerd is, werd aangegeven.

We vonden:

Gewichtsprocenten alcohol		$\frac{\eta_s + alk.}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s + alk.}{\eta_w + alk.}$	Verhooging in % van de relatieve visc. minus 1
	0	1,310	1,310	
1e mengsel	15,7	2,172	1,376	21,3
2e „	32,1	2,958	1,417	34,5
3e „	50,1	3,168	1,415	33,9
4e „	70,3	2,798	1,392	26,5
tusschenmengsel	40,7	3,120	1,420	35,5

Wij zien hier dus een geheel ander verloop. Terwijl de 1e hoeveelheid alcohol bij het basische sol al direct de viscositeit eenige procenten verlaagt, zien wij, dat hier juist omgekeerd een kleine toevoeging van alcohol de relatieve viscositeit t. o. v. het alcohol-watermengsel verhoogt.

En ook zien wij hier niet na 50 % de snelle daling van de kromme zooals bij het loog-sol.

In Fig. 42 zijn de beide figuren 11 en 12 van het basische sol (zie bl. 71) in één figuur vereenigd; de eerste lijn geeft aan de viscositeit van een water-alcoholmengsel t/o van water, de tweede de viscositeit van een sol-alcoholmengsel t/o van water en de laatste lijn stelt weer voor $\frac{\eta_s + a}{\eta_w + a}$

Wij stuiten dus op hetzelfde verschijnsel, dat we bij de uitvlokkingsproeven zagen, n.l. dat het positief geladen sol niet gedehydrateerd wordt. Een soortgelijk gedrag geeft alcohol

toegevoegd aan de solen in de buurt van het isoëlectrische punt, hetgeen we hierna zullen bespreken.

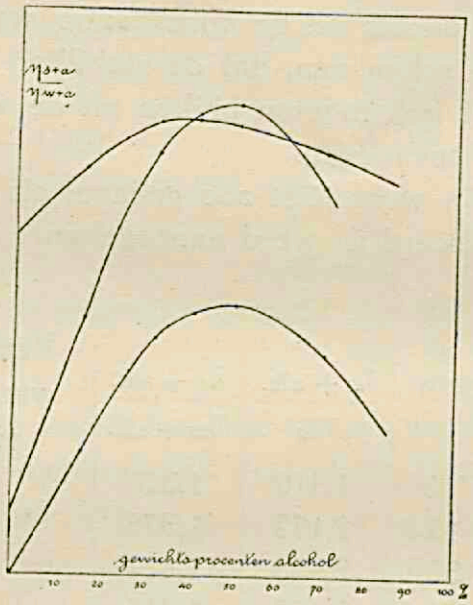


Fig. 42.

WEDERZIJDSCH GEDRAG VAN BASISCH EN ZUUR SOL.

Uit het voorgaande blijkt duidelijk de groote invloed van de waterstofionenconcentratie op de stabiliteit van het sol. Ook konden de solen slechts bereid worden, hetzij door peptisatie met zuur, hetzij door peptisatie met base.

Wij stelden ons nu de volgende vragen: hoe hangt de stabiliteit af van de waterstofionenconcentratie, is de overgang van stabiel tot instabiel geleidelijk of plotseling en is het mogelijk een sol, dat gepeptiseerd is met zuur of base door toevoeging van base of zuur deze hoeveelheid zuur of base weer af te nemen, zonder dat de caseïne uitvlokt. Dus, hoewel caseïne zelf niet oplosbaar is in water en ook niet met keukenzout gepeptiseerd kan worden, is het toch mogelijk, wanneer eenmaal de deeltjes een zekere lading of hydratatie hebben deze in soltoestand te houden met NaCl als electrolyt?

Om dit te onderzoeken werd gemaakt een basisch sol met een bepaalde sterkte aan NaOH (4 m.gr. aeq. per L.) en hieraan werd toegevoegd in wisselende hoeveelheid van een zuursol met dezelfde hoeveelheid electrolyt, zoo, dat het eindvolume in alle proeven hetzelfde was, b.v. 1 cc. basisch sol + 5 cc. zuur sol, $1^1/_2$ cc. basisch sol + $4^1/_2$ cc. zuur sol, enz. Daarnaast werd hetzelfde gedaan met een basisch sol (4 m.gr. aeq. NaOH per L.) en HCl als electrolyt van gelijke concentratie.

Na een uur werd nagegaan welke verandering de solen hadden ondergaan. De waterstofionenconcentratie van de solen werd met kleurindicatoren bepaald.

Alhoewel gebleken is, dat zich vooral bij de zure solen een aanmerkelijke eiwitfout van zelfs één eenheid in de p_H kan voordoen, is toch de onderlinge verhouding goed en

heeft dit op de conclusies hieruit te trekken geen invloed.

De waarnemingen werden driemaal herhaald en van deze drie uitkomsten het gemiddelde genomen.

De verschillende invloed, dien aceton en alcohol hebben bij een basisch en een zuur sol, bleek zoowel bij de waarnemingen in het uitvlokglaasje als bij de waarnemingen in den viscosimeter. We vroegen ons nu af of zich deze invloed ook doet gelden bij de waterstofionenconcentratie in de buurt van het iso-electrische punt.

De invloed van aceton (naast het waterige sol) werd nagegaan door van hetzelfde sol eerst een hoeveelheid met driemaal het volume aan water te verdunnen, daarna hetzelfde sol met driemaal het volume aan aceton en van deze mengsels de te gebruiken aantallen cc. te nemen.

We kregen hierbij de uitkomsten, die in de tabellen zijn aangegeven. (Zie tabellen).

Hieruit blijkt dus, dat een verdund sol met loog gepeptiseerd en waaraan HCl in aequivalente hoeveelheid is toegevoegd, toch nog een kleine graad van stabiliteit bezit.

Ook blijkt hier zeer duidelijk de groote, zeer verschillende invloed van aceton op de stabiliteit van het sol bij een waterstofionenconcentratie in de buurt van het iso-electrische punt.

Terwijl het instabiele gebied aan den zuren kant aanmerkelijk kleiner is in acetonmilieu, dan in waterig milieu, wordt juist aan den basischen kant het gebied uitgebreid.

Voor een serie van wederzijdsche uitvlokkingen, waarvan we de waterstofionenconcentratie met behulp van de waterstofelectrode maten, vonden we het volgende:

p_H = 6,8 de vloeistof is helder.
" = 5,6 " " " zeer licht opaliseerend.
" = 5,5 " " " troebel.
" = 5,0 " " " uitgevlokt.
" = 4,0 " " " uitgevlokt.
" = 3,6 " " " uitgevlokt.
" = 3,4 " " " troebel.
" = 3,3 " " " opaliseerend.
" = 3,2 " " " helder.

Wanneer we evenals op blz. 90-96 de stabiliteit t. o. van loog en zuur grafisch uitzetten, zooals we de p_H colorimetrisch bepaalden, dan krijgen we de volgende figuren.

We kunnen uitzetten de p_H of ook de normaliteit.

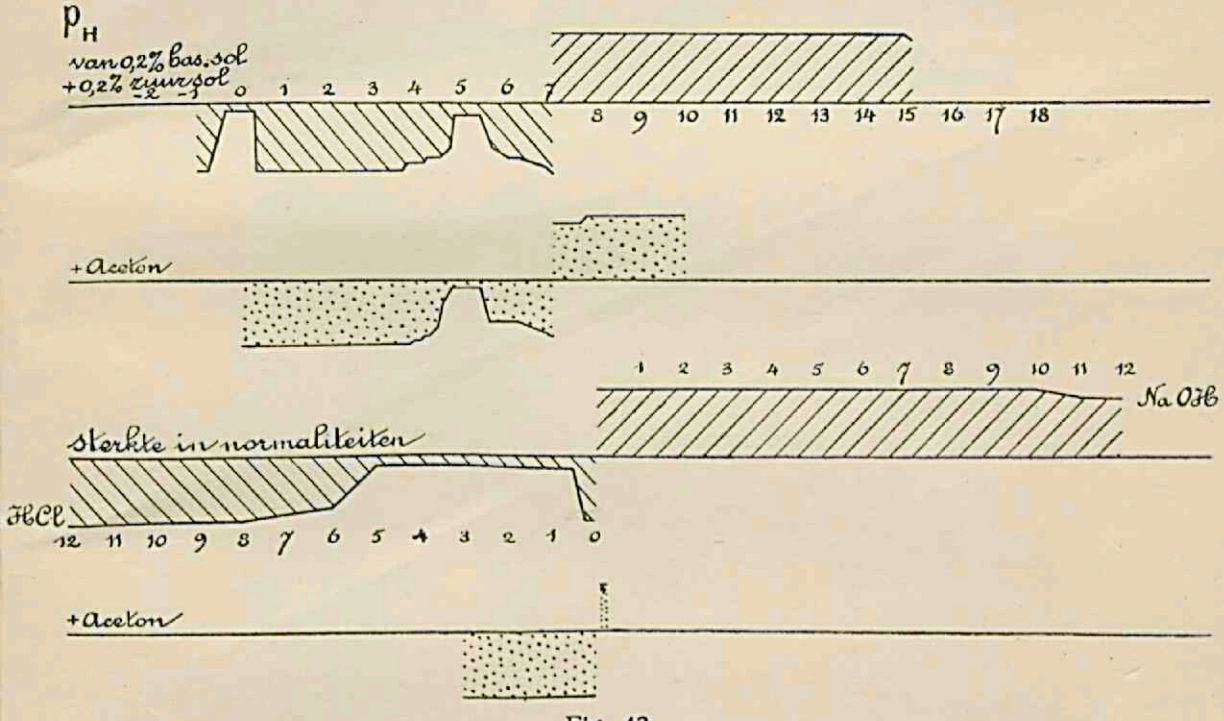


Fig. 43.

Op bl. 16 en 17 hebben wij naar aanleiding van de opvatting van BRAILSFORD ROBERTSON reeds naar deze bladzijden verwezen en gezegd waarin wij de verklaring zoeken.

Uitvlokking van basisch sol met zoutzuur van gelijke concentratie te voren verdund met WATER, zoo, dat het 4-voudige eindvolume bereikt wordt. Sterkte aan caseïne 0,2 %. Concentratie electrolyt 4 milli aequivalent per L.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 cc. bas. sol	1½ cc. bas. sol	2 cc. bas. sol	2½ cc. bas. sol	3 cc. bas. sol	3½ cc. bas. sol	4 cc. bas. sol	4½ cc. bas. sol	5 cc. bas. sol
5 cc. zuur	4½ cc. zuur	4 cc. zuur	3½ cc. zuur	3 cc. zuur	2½ cc. zuur	2 cc. zuur	1½ cc. zuur	1 cc. zuur
helder	zeer licht opal.	licht opal.	opaliseerend	licht troebel	zeer licht opal.	helder	helder	helder
$p_H = 3,7$	3,9	4,1	4,4	5,8	6,8	7,2	8,2	9,8

1′	2′	3′	4′	5′	6′	7′
1¼ cc. bas. sol	1¾ cc. bas. sol	2¼ cc. bas. sol	2¾ cc. bas. sol	3¼ cc. bas. sol	3¾ cc. bas. sol	4¼ cc. bas. sol
4¾ cc. zuur	4¼ cc. zuur	3¾ cc. zuur	3¼ cc. zuur	2¾ cc. zuur	2¼ cc. zuur	1¾ cc. zuur
helder	licht opal.	licht opal.	troebel	licht opal.	helder	helder
$p_H = 3,8$	4,0	4,3	5,2	6,3	7,0	

1″	2″	3″	4″	5″	6″	7″	8″	9″
1⅜ cc. bas. sol	1⅝ cc. bas. sol	1⅞ cc. bas. sol	2⅛ cc. bas. sol	2⅜ cc. bas. sol	2⅝ cc. bas. sol	2⅞ cc. bas. sol	3⅛ cc. bas. sol	3⅜ cc. bas. sol
4⅝ cc. zuur	4⅜ cc. zuur	4⅛ cc. zuur	3⅞ cc. zuur	3⅝ cc. zuur	3⅜ cc. zuur	3⅛ cc. zuur	2⅞ cc. zuur	2⅝ cc. zuur
helder	licht opal.	licht opal.	licht opal.	licht opal.	opaliseerend	uitgevlokt	opaliseerend	licht opal.
$p_H = 3,8$	3,9	4,0	4,2	4,4	5,0	5,6	6,0	6,6

1‴	2‴	3‴	4‴
2,6 cc. bas. sol	2,7 cc. bas. sol	2.8 cc. bas. sol	2,9 cc. bas. sol
3,4 cc. zuur	3.3 cc. zuur	3,2 cc. zuur	3,1 cc. zuur
licht opal.	troebel	uitgevlokt	uitgevlokt
$p_H = 4,8$	5,0	5,4	5,7

Uitvlokking van basisch-sol met zoutzuur van gelijke concentratie. Sterkte aan caseïne 0,2 %. Concentratie electrolyt 4 milli aequivalent per L.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 cc. bas. sol	1 1/2 cc. bas. sol	2 cc. bas. sol	2 1/2 cc. bas. sol	3 cc. bas. sol	3 1/2 cc. bas. sol	4 cc. bas. sol	4 1/2 cc. bas. sol	5 cc. bas. sol
5 cc. zuur-sol	4 1/2 cc. zuur-sol	4 cc. zuur-sol	3 1/2 cc. zuur-sol	3 cc. zuur-sol	2 1/2 cc. zuur-sol	2 cc. zuur-sol	1 1/2 cc. zuur-sol	1 cc. zuur-sol
helder	helder	helder	opaliseerend	uitgevlokt	helder	helder	helder	helder
p_H = 3,2	3,4	3,6	4,0	5,3	6,9	8,0	8,7	10,0

1′	2′	3′	4′	5′
1 3/4 cc. bas. sol	2 1/4 cc. bas. sol	2 3/4 cc. bas. sol	3 1/4 cc. bas. sol	3 3/4 cc. bas. sol
4 1/4 cc. zuur-sol	3 3/4 cc. zuur-sol	3 1/4 cc. zuur-sol	2 3/4 cc. zuur-sol	2 1/4 cc. zuur-sol
helder	zeer licht opal.	zeer troebel	licht opal.	helder
p_H = 3,5	3,8	4,4	6,4	7,3

1″	2″	3″	4″	5″	6″
2 1/8 cc. bas. sol	2 3/8 cc. bas. sol	2 5/8 cc. bas. sol	2 7/8 cc. bas. sol	3 1/8 cc. bas. sol	3 3/8 cc. bas. sol
3 7/8 cc. zuur-sol	3 5/8 cc. zuur-sol	3 3/8 cc. zuur-sol	3 1/8 cc. zuur-sol	2 7/8 cc. zuur-sol	2 5/8 cc. zuur-sol
helder	licht opal.	opaliseerend	uitgevlokt	opaliseerend	helder
p_H = 3,7	3,9	4,1	4,7	6,0	6,7

1‴	2‴	3‴	4‴
2,6 cc. bas. sol	2,7 cc. bas. sol	2,8 cc. bas. sol	2,9 cc. bas, sol
3,4 cc. zuur-sol	3,3 cc. zuur-sol	3,2 cc. zuur-sol	3,1 cc. zuur-sol
opaliseerend	licht troebel	uitgevlokt	uitgevlokt
p_H = 4,1	4,3	4,6	5,0

Wederzijdsche uitvlokking van basisch-sol met zuur-sol van gelijke concentratie van te voren verdund met WATER, zoo, dat het 4 voudige eindvolume bereikt wordt. Sterkte aan caseïne 0,2 %. Concentratie electrolyt 4 milli aequivalent per L.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1/2 cc. bas. sol 5 1/2 cc. zuur-sol helder pH = 3,5	1 cc. bas. sol 5 cc. zuur-sol zeer licht opal. 3,7	1 1/2 cc. bas. sol 4 1/2 cc. zuur-sol licht opal. 3,9	2 cc. bas. sol 4 cc. zuur-sol licht opal. 4,1	2 1/2 cc. bas. sol 3 1/2 cc. zuur-sol opaliseerend 4,6	3 cc. bas. sol 3 cc. zuur-sol zeer troebel 5,9	3 1/2 cc. bas. sol 2 1/2 cc. zuur-sol licht opal. 6,9	4 cc. bas. sol 2 cc. zuur-sol helder 7,2	4 1/2 cc. bas. sol 1 1/2 cc. zuur-sol helder 7,8	5 cc. bas. sol 1 cc. zuur-sol helder 8,2	5 1/2 cc. bas. sol 1/2 cc. zuur-sol helder 8,6

1′	2′	3′	4′	5′	6′	7′
3/4 cc. bas. sol 5 1/4 cc. zuur-sol helder pH = 3,6	1 1/4 cc. bas. sol 4 3/4 cc. zuur-sol zeer licht opal. 3,8	1 3/4 cc. bas. sol 4 1/4 cc. zuur-sol licht opal. 4,0	2 1/4 cc. bas. sol 3 3/4 cc. zuur-sol opaliseerend 4,5	2 3/4 cc. bas. sol 3 1/4 cc. zuur-sol uitgevlokt 5,7	3 1/4 cc. bas. sol 2 3/4 cc. zuur-sol opaliseerend 6.3	3 3/4 cc. bas. sol 2 1/4 cc. zuur-sol helder 7,0

1″	2″	3″	4″	5″	6″	7″	8″	9″	10″	11″	12″
7/8 cc. bas. sol 5 1/8 cc. zuur-sol helder pH = 3,6	1 1/8 cc. bas. sol 4 7/8 cc. zuur-sol zeer licht opal. 3,7	1 3/8 cc. bas. sol 4 5/8 cc. ruur-sol licht opal. 3,8	1 5/8 cc. bas. sol 4 3/8 cc. zuur-sol licht opal. 4,0	1 7/8 cc. bas. sol 4 1/8 cc. zuur-sol licht opal. 4,1	2 1/8 cc. bas. sol 3 7/8 cc. zuur-sol licht opal. 4,2	2 3/8 cc. bas. sol 3 5/8 cc. zuur-sol opaliseerend 4,5	2 5/8 cc. bas. sol 3 3/8 cc. zuur-sol licht troebel 5,4	2 7/8 cc. bas. sol 3 1/8 cc. zuur-sol uitgevlokt 5,8	3 1/8 cc. bas. sol 2 7/8 cc. zuur-sol licht troebel 6,2	3 3/8 cc. bas. sol 2 1/8 cc. zuur-sol licht opal. 6,7	3 5/8 cc. bas. sol 2 3/8 cc. zuur-sol licht opal. 6,9

1‴	2‴	3‴	4‴
2.6 cc. bas. sol 3,4 cc. zuur-sol opaliseerend pH = 5,3	2,7 cc. bas. sol 3,3 cc. zuur-sol zeer troebel 5,6	2,8 cc. bas. sol 3,2 cc. zuur-sol uitgevlokt 5,8	2,9 cc. bas. sol 3,1 cc. zuur-sol uitgevlokt 5,9

Wederzijdsche uitvlokking van basisch-sol met zuur-sol van gelijke concentratie van te voren verdund met ACETON, zoo, dat het 4-voudige eindvolume bereikt wordt. Sterkte aan caseïne 0,2 %. Sterkte aan electrolyt 4 milli equivalent per L.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 cc. bas. sol 5 cc. zuur-sol helder	1½ cc. bas. sol 4½ cc. zuur-sol helder	2 cc. bas. sol 4 cc. zuur-sol licht opal.	2½ cc. bas. sol 3½ cc. zuur-sol licht troebel	3 cc. bas. sol 3 cc. zuur-sol uitgevlokt	3½ cc. bas. sol 2½ cc. zuur-sol opaliseerend	4 cc. bas. sol 2 cc. zuur-sol licht opal.	4½ cc. bas. sol 1½ cc. zuur-sol zeer licht opal.	5 cc. bas. sol 1 cc. zuur-sol helder

1′	2′	3′	4′	5′	6′	7′	8′
1¼ cc. bas. sol 4¾ cc. zuur-sol helder	1¾ cc. bas. sol 4¼ cc. zuur-sol zeer licht opal.	2¼ cc. bas. sol 3¾ cc. zuur-sol licht opal.	2¾ cc. bas. sol 3¼ cc. zuur-sol uitgevlokt	3¼ cc. bas. sol 2¾ cc. zuur-sol opaliseerend	3¾ cc. bas. sol 2¼ cc. zuur-sol licht opal.	4¼ cc. bas. sol 1¾ cc. zuur-sol licht opal.	4¾ cc. bas. sol 1¼ cc. zuur-sol helder

1″	2″	3″	4″	5″	6″	7″	8″	9″	10″	11″	12″	13″	14″
1⅜ cc. bas. sol 4⅝ cc. zuur-sol helder	1⅝ cc. bas. sol 4⅜ cc. zuur-sol helder	1⅞ cc. bas. sol 4⅛ cc. zuur-sol licht opal.	2⅛ cc. bas. sol 3⅞ cc. zuur-sol licht opal.	2⅜ cc. bas. sol 3⅝ cc. zuur-sol opaliseerend	2⅝ cc. bas. sol 3⅜ cc. zuur-sol zeer troebel	2⅞ cc. bas. sol 3⅛ cc. zuur-sol uitgevlokt	3⅛ cc. bas. sol 2⅞ cc. zuur-sol licht troebel	3⅜ cc. bas. sol 2⅝ cc. zuur-sol opaliseerend	3⅝ cc. bas. sol 2⅜ cc. zuur-sol opaliseerend	3⅞ cc. bas. sol 2⅛ cc. zuur-sol licht opal.	4⅛ cc. bas. sol 1⅞ cc. zuur-sol licht opal.	4⅜ cc. bas. sol 1⅝ cc. zuur-sol zeer licht opal.	4⅝ cc. bas. sol 1⅜ cc. zuur-sol zeer licht opal.

1‴	2‴	3‴	4‴
2,6 cc. bas. sol 3,4 cc. zuur-sol troebel	2,7 cc. bas. sol 3,3 cc. zuur-sol zeer troebel	2,8 cc. bas. sol 3,2 cc. zuur-sol uitgevlokt	2,9 cc. bas. sol 3,1 cc. zuur-sol uitgevlokt

Wederzijdsche uitvlokking van basisch-sol met zuur-sol van gelijke concentratie. Sterkte aan caseïne 0,2% Sterkte aan zuur en base 4 milli aequivalent per Liter.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 cc. bas. sol	1 1/2 cc. bas. sol	2 cc. bas. sol	2 1/2 cc. bas. sol	3 cc. bas. sol	3 1/2 cc. bas. sol	4 cc. bas. sol	4 1/2 cc. bas. sol	5 cc. bas. sol
5 cc. zuur-sol	3 1/2 cc. zuur-sol	4 cc. zuur-sol	3 1/2 cc. zuur-sol	3 cc. zuur-sol	2 1/2 cc. zuur-sol	2 cc. zuur-sol	1 1/2 cc. zuur-sol	1 cc. zuur-sol
helder	helder	licht op.	troebel	uitgevlokt	licht opaliseerend	helder	helder	helder
p_H = 3,4	3,7	4,0	4,4	5,8	6,9	7,4	8,0	8,4

1′	2′	3′	4′	5′	6′	7′
1 1/4 cc. bas. sol	1 3/4 cc. bas. sol	2 1/4 cc, bas. sol	2 3/4 cc. bas. sol	3 1/4 cc. bas. sol	3 3/4 cc. bas. sol	4 1/4 cc. bas. sol
1 3/4 cc. zuur-sol	4 1/4 cc. zuur-sol	3 3/4 cc. zuur-sol	3 1/4 cc. zuur-sol	2 3/4 cc. zuur-sol	2 1/4 cc. zuur-Sol	1 3/4 cc. zuur-sol
helder	helder	opaliseerend	uitgevlokt	licht troebel	helder	helder
p_H = 3,5	3,8	4,2	4,6	6,4	7.1	7,7

1″	2″	3″	4″	5″	6″	7″	8″	9″
1 5/8 cc. bas. sol	1 7/8 cc. bas. sol	2 1/8 cc. bas. sol	2 3/8 cc. bas. sol	2 5/8 cc. bas. sol	2 7/8 cc. bas. sol	3 1/8 cc. bas. sol	3 3/8 cc. bas. sol	3 5/8 cc. bas. sol
4 3/8 cc. zuur-sol	4 1/8 cc. zuur-sol	3 7/8 cc. zuur-sol	3 5/8 cc. zuur-sol	3 3/8 cc. zuur-sol	2 1/8 cc. zuur-sol	2 7/8 cc. zuur-sol	2 5/8 cc. zuur-sol	2 3/8 cc. zuur-sol
helder	helder	opaliseerend	licht troebel	zeer troebel	uitgevlokt	zeer troebel	licht opaliseerend	helder
p_H = 3,8	3,9	4,1	4,3	4,5	5,4	6,0	6,6	7,0

1‴	2‴	3‴	4‴
2,6 cc. bas. sol	2,7 cc. bas. sol	2,8 cc. bas. sol	2.9 cc. bas. sol
3,4 cc. zuur-sol	3,3 cc. zuur-sol	3,2 cc. zuur-sol	3,1 cc. zuur-sol
troebel	zeer troebel	uitgevlokt	uitgevlokt
p_H = 4,5	4,6	5,0	5.4

Uitvlokking van basisch-sol met zoutzuur van gelijke concentratie, van te voren verdund met ACETON, zoo, dat het 4-voudig eindvolume bereikt wordt. Sterkte aan caseïne 0,2 %. Sterkte aan electrolyt 4 milli aequivalent per L.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 cc. bas. sol 5 cc. zuur helder	1½ cc. bas. sol 4½ cc. zuur helder	2 cc. bas. sol 4 cc. zuur helder	2½ cc. bas. sol 3½ cc. zuur licht opal.	3 cc. bas. sol 3 cc. zuur opaliseerend	3½ cc. bas. sol 2½ cc. zuur licht opal.	4 cc. bas. sol 2 cc. zuur helder	4½ cc. bas. sol 1½ cc. zuur helder	5 cc. bas. sol 1 cc. zuur helder

1′	2′	3′	4′
2¼ cc. bas. sol 3¾ cc. zuur helder	2¾ cc. bas. sol 3¼ cc. zuur uitgevlokt	3¼ cc. bas. sol 2¾ cc. zuur licht opal.	3¾ cc. bas. sol 2¼ cc. zuur helder

1″	2″	3″	4″	5″	6″
2⅜ cc. bas. sol 3⅝ cc. zuur zeer licht opal.	2⅝ cc. bas. sol 3⅜ cc. zuur licht opal.	2⅞ cc. bas. sol 3⅛ cc. zuur uitgevlokt	3⅛ cc. bas. sol 2⅞ cc. zuur opaliseerend	3⅜ cc. bas. sol 2⅝ cc. zuur licht opal.	3⅝ cc. bas. sol 2⅜ cc. zuur zeer licht opal.

1‴	2‴	3‴	4‴
2.6 cc. bas. sol 3,4 cc. zuur- licht opal.	2,7 cc. bas. sol 3,3 cc. zuur opaliseerend	2,8 cc. bas. sol 3,2 cc. zuur uitgevlokt	2,9 cc. bas. sol 3,1 cc. zuur licht troebel

PEPTISATIE.

Bij het peptiseeren heeft het waterstof-ion een grooten invloed. Immers we zagen, dat een sol, dat eerst met loog gepeptiseerd is, daarna met water verdund en waaraan vervolgens een aequivalente hoeveelheid zuur is toegevoegd een betrekkelijke stabiliteit bezit. We onderzochten nu ook voor alle andere door ons gebruikte electrolyten of peptisatie mogelijk was, waarbij we namen een concentratie in het uitvlokkingsgebied en een daar buiten.

De volgende oplossingen werden gemaakt; bij 5 cc. hiervan werd telkens $^1/_4$ gr. caseïne gevoegd en wij lieten het geheel vervolgens een nacht staan.

KCl	$^1/_2$	n	en	$^1/_5$	n
KBr	$^1/_2$	n	„	$^1/_{50}$	n
KI	$^1/_2$	n	„	$^1/_{100}$	n
K_2SO_4	$^1/_2$	n	„	$^1/_{1000}$	n
Na_2SO_4	$^1/_2$	n	„	$^1/_{1000}$	n
NaCl	$^1/_2$	n	„	$^1/_{50}$	n
KNO_3	$^1/_2$	n	„	$^1/_{100}$	n
$NaNO_3$	$^1/_2$	n	„	$^1/_{100}$	n
KCNS	$^1/_2$	n	„	$^1/_{100}$	n
$K_3Fe(CN)_6$	$^1/_{500}$	n	„	$^1/_{100000}$	n
$K_4Fe(CN)_6$	$^1/_{500}$	n	„	$^1/_{100000}$	n
$BaCl_2$	$^1/_{10}$	n	„	$^1/_{500}$	n
$Co(NH_3)_6Cl_3$	$^1/_{10}$	n	„	$^1/_{10000}$	n
$MgCl_2$	1	n	„	$^1/_{50}$	n
$SrCl_2$	1	n	„	$^1/_{50}$	n
$CaCl_2$	1	n	„	$^1/_{50}$	n
NH_4Cl	1	n	„	$^1/_{50}$	n
$MgSO_4$	$^1/_2$	n	„	$^1/_{1000}$	n
H_2SO_4	$^1/_2$	n	„	$^1/_{1000}$	n
HCl	1	n	„	$^1/_{50}$	n

Alleen in de oplossing van $^1/_{50}$ n HCl was caseïne gepeptiseerd. Ook wanneer we van te voren 1 droppel $^1/_{100}$ n HCl of $^1/_{100}$ n NaOH toevoegden, werd bij geen van de electrolyten peptisatie verkregen.

Daarna werd nog nagegaan in hoeverre peptisatie en uitvlokking met elkaar overeenstemden. Voor H_2SO_4 werd ingezet een uitvlokkingsreeks en daarnaast werd in H_2SO_4 van dezelfde concentratie een kleine hoeveelheid droog caseïnepoeder gebracht en evenzoo werd gehandeld met HCl en oxaalzuur.

Het resultaat is, dat wij vonden, dat een zekere concentratie van zuur noodig is om peptisatie te bewerken en dat in een concentratie, waar uitvlokking plaats heeft, ook omgekeerd de caseïne niet gepeptiseerd wordt.

Uitvlokkingsreeks met H_2SO_4.

32 n	24 n	20 n	16 n	12 n	10 n	8 n	6 n	I 4 n	II 2 n	III enz.	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
helder	helder	helder	iets opal.	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	licht tr.	opal.	iets opal.	helder	helder	enz.	

Peptisatiereeks met dezelfde verdunningen.

onmiddellijk gepeptiseerd	onmidd. gepept.	onmidd. gepept.	onmidd. gepept.	gedeeltel. gepept.	iets opal.	iets opal.	iets opal.	helder	helder	enz.							

Uitvlokkingsreeks met HCl.

		12 n	10 n	8 n	7 n	6 n	5 n	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
		helder	helder	helder	zeer licht opal.	opal.	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	uitgevlokt	helder	helder	enz.			

Peptisatiereeks met dezelfde verdunningen.

		onmidd. gepept.	onmidd. gepept.	onmidd. gepept.	gedeeltel. gepept.	gedeeltel. gepept.	opal.	helder	helder	helder	helder	helder	opal.	gepept.	gepept.	gepept.	

Uitvlokkingsreeks met oxaalzuur.

										helder	helder	enz.					

Peptisatiereeks met dezelfde verdunningen.

										helder	iets opal.	opal.	gepept.	gepept.	gepept.	opal.	helder enz.

Samenvatting.

Er werd getracht caseïne te bereiden, zoo zuiver mogelijk, terwijl toch zooveel doenlijk werd vermeden zulke chemicaliën te gebruiken of methodes te volgen, waardoor de stof in chemisch opzicht verandering zou kunnen ondergaan.

De beste bereidingswijze bleek te zijn de methode van VAN SLYKE en door herhaalde extractie met alcohol, aceton en aether kan de caseïne van vet bevrijd worden.

De voornaamste standpunten ten opzichte van caseïne ingenomen werden gediscussieerd en aan elkaar getoetst.

Aangetoond werd, dat het CO_2 een grooten invloed heeft op caseïne, die met basen „in oplossing" is gebracht. Bij gebruik van zuur in plaats van base heeft CO_2 geen invloed.

Door middel van vele uitgebreide uitvlokkingsreeksen werd aangetoond, dat caseïne met base of zuur „in oplossing" gebracht, zich volkomen gedraagt als een sol en dat het suspensoïd karakter vooral van een basisch sol wordt verhoogd, door toevoeging van een dehydratatiemiddel. De grenswaarden bij de uitvlokkingen zijn afhankelijk van de valentie van het tegengesteld geladen ion.

Een groote invloed oefent de lyotropie uit, maar zij kan volkomen worden geneutraliseerd door toevoeging van een dehydratatiemiddel.

Het bleek, dat de solen wat hun viscositeit betreft de wet van POISSEUILLE volgden.

Er werd gevonden, dat met toenemend zuur- of basegehalte de viscositeit van een sol toeneemt, tot een maximum bereikt is en daarna weer afneemt.

Deze viscositeitsverlaging werd toegeschreven aan een ontlading waarbij de peptiseerende electrolyt werkt als elke andere electrolyt.

Wordt n.l. aan een sol een neutraal zout toegevoegd, dan werkt het tegengesteld geladen ion ontladend, bij grootere electrolytconcentratie uitvlokkend. Ook hier weer is de werking in hooge mate afhankelijk van de valentie van het tegengesteld geladen ion.

Er werd aangetoond, dat de waterstofionenconcentratie van het milieu een grooten invloed heeft op de viscositeit van het sol en dus op de lading van het deeltje. Maximum van viscositeit en dus maximum van lading werd voor verschillende solen gevonden bij dezelfde waterstofionenconcentratie.

Toevoeging van niet-electrolyt heeft weinig invloed op de viscositeit van een sol.

Alcohol in een concentratie van ± 50% en hooger werkt alleen bij het basische sol sterk verlagend op de viscositeit.

Er werd nagegaan het wederzijdsch gedrag van basische en zure solen in verschillende concentraties.

k. 3113.

STELLINGEN

I

Caseïne heeft „in oplossing" een overwegend suspensoïd karakter.

II

Door DE PAUW is niet afdoende bewezen, dat het door hem onderzochte explosieve antimoon een allotrope modificatie is.

P. F. M. DE PAUW. diss. Utrecht 1922.

III

Een goede formule voor zetmeel kan niet met voldoende waarschijnlijkheid worden opgesteld.

IRVINE and HIRST, Journ. Chem. Soc. 122—bl. 1585—1922.

PRINGSHEIM und FUCHS. Ber. 56—bl. 1762—1923.

PICTET et JAHN, Helv. Chim. Acta 5—bl. 640—1922.

IV

Bij guanidine geschiedt de zoutvorming door middel van het imide-stikstof-atoom.

LECHER und GRAF. Ann. 438—bl. 154—1924.

V

De door WEBER aangegeven methode ter bepaling van de diffusiesnelheid van electrolyten in water is in haar tegenwoordigen vorm voor nauwkeurige metingen onbruikbaar.

HOELZENBEIN. Zeitschr. für Physik. 24—bl. 1—1924.

VI

Voor de verklaring van het ontstaan van rythmische praecipitaten in gelen is het onnoodig zijn toevlucht te nemen tot de onderstellingen van adsorptie of niet-permeabiliteit van het ontstane neerslag.

FRICKE, Zeitschr. für Physik. Chemie. 107—bl. 41—1923.

VII

Amylacetaat is als vloeistof voor de HEFNER-lamp een verkeerd gekozen standaard.

VIII

De beschouwingen over den osmotischen druk, zooals zij voorkomen in vele van de thans nog gebruikte Natuurkundeboeken, geven een verkeerde voorstelling van de in werkelijkheid plaats hebbende verschijnselen.

IX

Bij het onderwijs in Natuur- en Scheikunde is het praktisch werken, alsmede het bezien van fabrieken en installaties, zeer nuttig ter vermijding van verkeerde voorstellingen.

X

Het natuurwetenschappelijk onderricht wint aan waarde, naarmate het meer in den geest van bewondering wordt gegeven.