



Lading en hydratatie

<https://hdl.handle.net/1874/286029>

H. J. C. TENDELOO
LADING EN
HYDRATATIE



S
HT
6
1

A. qu.
192

LADING EN HYDRATATIE

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2378 590 4

Aug. 1922, 1926

LADING EN HYDRATATIE

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE
UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAG-
NIFICUS Mr J. PH. SUYLING, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERD-
HEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG, 18
JANUARI 1926, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENRICUS JACOBUS CHARLES TENDELOO

GEBOREN TE TEBING-TINGI
(OOST-KUST VAN SUMATRA)



H. J. PARIS
AMSTERDAM — MCMXXVI

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
AAN MIJN MOEDER
AAN MIJN VERLOOFDE

De afsluiting van mijn academische opleiding, die dit proefschrift brengt, stemt mij hernieuwd tot groote dankbaarheid jegens allen, die haar voor mij tot een rijkdom voor het levenge maakt hebben. De hooge verwachtingen, die ik bij den aanvang koesterde, zijn, nu haar afsluiting daar is, verre overtroffen.

Het is mij daarom een genoegen U, Hooggeleerden in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, van wie ik onderwijs mocht genieten, mijn welgemeenden dank te kunnen betuigen.

Hooggeleerde Kruyt, Hooggeschatte Promotor, de omgang met U heeft een invloed op mij gehad, die ik niet licht vergeten zal. Niet alleen ben ik dankbaar, dat ik thans in de gelegenheid ben tot U, als mijn leermeester en promotor, in 't bijzonder 't woord te richten, doch evenzeer vervullen mij gevoelens van groote erkentelijkheid voor het vele, dat ik in persoonlijke omgang van U heb mogen ontvangen. De belangstelling, die Gij bij voortdurend voor Uw leerlingen toont, is een aanmoediging om teleurstellingen te overwinnen. Uw kritische geest en Uw groote belezenheid stellen U in staat daarbij een leidsman te zijn, wiens oordeel men gaarne verneemt.

De jaren, dat ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, zullen in mijn gedachten voortleven als de schoonste van mijn studietijd. Waar de moeilijkheden soms groot schenen, daar hebt gij in de besprekingen, waarvoor gij Uw tijd en Uw persoon steeds beschikbaar stelt, door Uw opwekkend woord bewerkt, dat met grootere kracht werd voortgezet, wat begonnen was.

Uw belangstelling voor het onderzoek in deze bladzijden beschreven, Uw welwillendheid jegens mij betoond, geven mij reden U mijn hartelijken dank te betuigen. In hooge mate stel ik het op prijs, dat door mijn werkkring het contact met U be-

staan blijft. De uren ten Uwen huize doorgebracht laten bij mij de aangenaamste herinneringen achter.

Zeer erkentelijk ben ik ook U, Hooggeleerde van Romburgh. Met Uw ruime kennis en Uw groote experimenteele ervaring weet gij Uw leerlingen in te wijden in het gebied der organische chemie, op een wijze, die U alleen is toevertrouwd.

Met groote waardeering zal ik blijven terugdenken aan de beide jaren, dat ik Uw assistent geweest ben en waarin ik zoo ruimschoots gelegenheid had de bekoringen der experimenteele chemie te ondergaan.

Hooggeleerde Cohen, met genoegen blijft mij de tijd in herinnering, gedurende welken ik onder Uw leiding op het laboratorium werkte. Uw onvermoeide arbeid zal mij een voorbeeld zijn van de voldoening, die hierin ligt, en de kracht, die hij geven kan, wanneer omstandigheden drukken. Met groote volharding weet Gij moeilijkheden te overwinnen, en Uw kunde stelt U in staat Uw raad te geven; ik dank U hartelijk voor hetgeen ook ik in deze van U heb mogen ontvangen.

Hooggeleerde Schoorl, U dank ik voor de gastvrijheid, die U mij bij het verrichten van een onderzoek in Uw laboratorium hebt willen verleen. Door Uw colleges, Hooggeleerde Ornstein, weet Gij belangstelling te wekken voor de theoretische natuurkunde. Ik beschouw het als een voorrecht deze gevolgd te hebben.

Hooggeleerde Ovink, reeds in mijn gymnasiumtijd hebt gij bij mij belangstelling weten te wekken voor de wijsbegeerte. Het stemt mij tot dankbaarheid, dat ook Gij het geweest zijt, die haar door Uw colleges en in bijeenkomsten verder ontwikkelde en geleid hebt.

Zeer Geleerde Kolkmeijer, U dank ik voor de bereidwilligheid waarmee Gij voor mij een Röntgenopname van gummi arabicum hebt willen maken.

Drs. F. Th. van Voorst dank ik voor de aangename samenwerking bij een door ons uitgevoerd onderzoek.

INHOUD

INLEIDING	1
---------------------	---

Eerste deel

HOOFDSTUK I

VOORKOMEN EN ALGEMEENE EIGENSCHAPPEN VAN GUMMI ARABICUM	3
--	---

HOOFDSTUK II

VISCOSIMETRIE	8
-------------------------	---

HOOFDSTUK III

VISCOSITEIT ALS FUNCTIE DER CONCENTRATIE	17
--	----

HOOFDSTUK IV

DE INVLOED VAN ELEKTROLYTEN IN KLEINE CONCENTRATIE OP DE VISCOSITEIT VAN GUMMI ARABICUM SOLEN	28
--	----

HOOFDSTUK V

DEHYDRATATIE VAN HET SOL VAN GUMMI ARABICUM	42
---	----

Tweede deel

INLEIDING	52
---------------------	----

HOOFDSTUK VI

DE BEWEGING VAN EEN SOLDEELTJE IN EEN ELEKTRISCH VELD	54
---	----

HOOFDSTUK VII

METHODIEK	61
---------------------	----

HOOFDSTUK VIII

METINGEN	76
--------------------	----

HOOFDSTUK IX

BESPREKING DER RESULTATEN	90
-------------------------------------	----

OVERZICHT DER VERKREGEN RESULTATEN	95
--	----

INLEIDING

In de kolloïdchemie is men gewoon onderscheid te maken tusschen suspensoiden en emulsoiden. Zij verschillen in hun gedrag ten opzichte van het milieu; de suspensoiden zijn zeer weinig, de emulsoiden zeer sterk gesolvateerd. Een verschijnsel als lyophilie, dat de verdeeling van het oplosmiddel beïnvloed, zal bij de eerste niet, bij de laatste een belangrijk rol vervullen.

Evenals de suspensoidedeeltjes een elektrische lading dragen, zoo ook de emulsoïde deeltjes. De elektrische lading geeft aan beide stabiliteit, maar bij emulsoïde solen treedt behalve de elektrische lading der deeltjes hun solvatatie als stabiliteitsfactor op.

Emulsoïde solen zijn gekenmerkt door een vrij hoge viscositeit vergeleken bij suspensoiden van gelijke volumeconcentratie. Deze verhoogde viscositeit moet worden toegeschreven aan de solvatatie der deeltjes, en uit een aantal onderzoekingen aan hydrophile kolloïden (agar, caseïne, zetmeel) is gebleken, dat de viscositeit die van water nadert, indien de hydratatie meer en meer wordt teruggedrongen. Het emulsoid gaat hierbij in een suspensoid over; door ultramikroskopisch onderzoek wordt dit nader bevestigd.

De viscositeit van emulsoiden neemt eveneens af door toevoeging van elektrolyten. Theoretisch werd dit door von Smoluchowski afgeleid; hij noemde het verschijnsel „quasi viskeus effect”. Deze viscositeitsvermindering moet dan worden toegeschreven aan de ontlading der deeltjes door de toegevoegde elektrolyt.

Bij het onderzoek naar de emulsoïde eigenschappen van het sol van gummi arabicum werden uitkomsten verkregen, die zich

niet zoo eenvoudig lieten verklaren. Het bleek gewenscht een uitgebreid onderzoek in te stellen naar den invloed van elektrolyten op de elektrische lading en hydratatie bij verschillende hydrophile solen. Het onderzoek in dit proefschrift beschreven valt daarom in twee deelen uiteen: de emulsoide eigenschappen van het sol van gummi arabicum en het verband tusschen hydratatie en lading bij emulsoide solen.

EERSTE DEEL

HOOFDSTUK I

VOORKOMEN EN ALGEMEENE EIGENSCHAPPEN VAN GUMMI ARABICUM

Wanneer de bast van de acacia door droogte of insnijden gespleten wordt, scheidt zich uit de wonden een vloeistof af, die aan de lucht verhardt. De stof, gummi, komt in verschillende soorten in den handel voor. Tot de meest gezochte en beste behoort de gummi uit Cardofan en Senegal, die meer in 't bijzonder als gummi arabicum bekend staat. Zij wordt gewonnen van de *Acacia Senegal Willd.*, en in den handel gebracht in de oorspronkelijke stukjes of wel in min of meer fijn verdeelden toestand.¹⁾ Bij dit onderzoek werd gom in stukjes aangeschaft; de kleur is lichtgeel. Het onderzoek naar de samenstelling van gummi arabicum (*G. A.*) stuit op dezelfde bezwaren, aan de analyse van alle hoog-moleculaire, niet kristallijne stoffen verbonden.²⁾ Bij de vorming van *G. A.*, dat voornamelijk een afbrekingsproduct der celmembranen is, oefenen verschillende tot dusver voor het experiment ontoegankelijke bijomstandigheden een grooten invloed uit; gommen van diverse herkomst vertoonen dan ook in samenstelling onderling vele verschillen. De opgaven, die in de literatuur te vinden zijn, kunnen slechts een betrekke-

Samenstelling.

¹⁾ Door bemiddeling van den Nederlandschen consul in Parijs, werd van den importeur de beste en niet met andere soorten vermengde Senegal gom verkregen, die als „petit boule blanche 1” in den handel is.

²⁾ Door onderzoek met Röntgen-stralen werd aangetoond, dat *G. A.* een amorphe structuur heeft.

lijke waarde hebben. Zooveel is echter wel zeker, dat G. A. verbindingen moet bevatten, die tot verschillende klassen behooren ¹⁾.

Het handelsproduct bevat circa 12 % water en 3 % asch; de oplossing in water reageert zuur. Guérin ²⁾ vond in G. A. arabine; ook Neubauer ³⁾ vond deze stof, en beschouwde haar als een zuur zout van arabinezuur. In G. A. zou dit zuur gebonden zijn aan Ca, Mg of K. Men kan het zuur zuiver krijgen door aanzuren en neerslaan met alcohol of dialyse der oplossing. Neubauer ⁴⁾ komt voor het arabinezuur tot de formule ($C_{12} H_{22} O_{11}$); O'Sullivan ⁵⁾ komt tot een formule $C_{89} H_{142} O_{74}$.

Hydrolyse.

Hydrolyse met verdunde zuren leidt enerzijds tot suikers, anderzijds tot z.g. gummizuren (O'Sullivan). Guérin-Varry ⁶⁾, Claësson ⁷⁾ e. a. vonden in hoofdzaak arabinose; Kiliani ⁸⁾ ook lactose, terwijl Votocek en Vondracek ⁹⁾ ook glucose konden aantoonen; de aanwezigheid van methylpentosen werd door Rosenthaler ¹⁰⁾ bewezen, die van methylpentosanen door Widtsoë en Tollens ¹¹⁾. Door oxydatie der hydrolyseproducten werd slijmzuur bereid, uit de hydrolyseproducten berekent men ongeveer 30 % pentosanen en 50 % galactaan.

O'Sullivan ¹²⁾ onderzocht uitvoerig de afbraakproducten van G. A., dat hij beschouwt als arabinezuur gebonden aan Ca, Mg en K. Dit arabinezuur zuivert hij, zooals men te doen gewoon is, door oplossen en neerslaan met alcohol na aanzuren. Het ver-

¹⁾ Uitgebreide literatuuraanwijzingen omtrent verschillende gomsoorten vindt men o. a. bij Meininger, Diss. Strassburg 1908; Perrot, Trav. du Lab. de matière médicale **12**, 1. (1920).

²⁾ Pogg. Ann. **29**, 50. (1833).

³⁾ J. pr. Chem. **62**, 193. (1854.)

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **45**, 41. (1884); 1029. 59. (1891).

⁶⁾ Journ. d. chim. méd. **7**, 7742. (1838).

⁷⁾ B. B. **14**, 1270. (1881).

⁸⁾ B. B. **13**, 2304. (1880); 15. 34. (1882).

⁹⁾ B. B. **37**, 3858. (1904).

¹⁰⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. **48**, 165. (1909).

¹¹⁾ B. B. **33**, 143. (1900).

¹²⁾ Journ. chem. Soc. **45**, 41. (1884).

kregen product wordt na uitwasschen met alcohol en droging weer opgelost en behandeld met baryt. Op deze wijze worden praecipitaten verkregen met verschillend BaO gehalte. Aan arabinezuur geeft hij de formule $C_{89}H_{142}O_{74}$, dat door hydrolyse afgebroken wordt in een reeks zuren en suikers, die hij resp. noemt α - β - γ enz. arabinosezuur, en α - β - γ arabinose. Het zuur $C_{23}H_{38}O_{22}$ bleek optisch inactief te zijn. Uit rechtsdraaiende Gedda-gummi bereidde hij het isomeer, dat sterk rechts draaide; aan dit zuur gaf hij den naam Geddazuur. G. A. beschouwt O'Sullivan als het diarabaan-tetragalactaan-isogeddinezuur.

Het was reeds lang bekend, dat in G. A. enzymen voorkomen; Wiesner ¹⁾ sprak van een „Gummi ferment”. Dit ferment zou in staat zijn in de plant zetmeel en (of) cellulose in gummi om te zetten, het is dus een diastase; zij is in staat met guajaktinctuur een blauwkleuring te geven. Door koken wordt het ferment onwerkzaam. Bovendien komt er in G. A. een oxydase en een peroxydase voor ²⁾.

G. A. met water samengebracht gaat spontaan in oplossing; ^{Algemeene eigenschappen.} de opl. reageert zuur, en is niet uit te zouten met neutrale zouten. ³⁾ Loodacetaat geeft geen neerslag, doch basisch loodacetaat nog in verdunning 1 : 50000. De opl. is links-draaiend. Door verhitting op 100° gaat G. A. over in een moeilijk oplosbaar product. Het s. g. der vaste stof is 1.487.

Zooals in een later hoofdstuk blijken zal, is een opl. van G. A. zuivering. zeer gevoelig voor sporen elektrolyt. Al die zuiveringsmethoden, die berusten op het neerslaan der vaste stof uit haar oplossing door middel van alcohol en zuur, zijn dus in beginsel onbruikbaar voor het hier beoogde doel.

In de literatuur vindt men, dat, als het gaat om een aschvrij product te krijgen, steeds deze methode gevolgd wordt. Weliswaar

¹⁾ Monatshefte f. Chem. **6**, 592. (1885).

²⁾ Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Chem. **14**, 453. (1890); **61**, 352. (1909).

³⁾ Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chem. **14**, 155. (1890).

wordt op deze wijze de asch verwijderd, doch geenszins de elektrolyten. Zoo vond Koks ¹⁾, die uitging van G. A. met een aschgehalte van 2.85 %, (op de droge stof) en die per gram 0.45 cc. $\frac{1}{10}$ N. loog ter neutralisatie (op phenolphthaleïne) verbruikte, dat na eenige malen oplossen en neerslaan met alcohol en zoutzuur het aschgehalte weliswaar gedaald was op 0.108 % (op de droge stof), maar dat intusschen de aciditeit sterk gestegen was, en per gram 7.96 cc $\frac{1}{10}$ N. loog ter neutralisatie noodig waren.

Alcohol alleen blijkt onvoldoende te zijn om G. A. neer te slaan. Wel ontstaat in sterk geconcentreerde oplossingen een troebeling, en vormt zich na dagen een gering neerslag, doch deze werkwijze is totaal ongeschikt voor grootere hoeveelheden.

Met water samengebracht gaat G. A. in oplossing; uitwasschen der stukjes kan dus ook niet tot het gewenschte doel leiden, evenmin kan dit dialyseeren tegen gedestilleerd water op een groote kollodion membraan. Na vijf dagen dialyseeren bleek het aschgehalte onveranderd gebleven.

In vele gevallen worden goede resultaten in korten tijd bereikt door elektrische dialyse. Men brengt de te dialyseeren vloeistof tusschen twee semi-permeabele membranen, waarvan de eene, negatief geladen, de kathode ruimte, de andere, positief geladen, de anode ruimte afgrenst. Voor de eerste werd gebruikt perkament papier, voor de tweede natuurlijke zijde bedekt met gechromeerde gelatine. Gedialyseerd werd met een potentiaalverschil van 34 volt; twee platina draad-elektroden (oppervlak ± 36 c.m.) stonden op een afstand van ± 12 c.m. De stroomsterkte bij de dialyse van een 2% bloedserumoplossing begon bij ± 50 milliampère, steeg tot 100 milliampère en daalde dan weer; intusschen was een neerslag gevormd van globulinen, die in de elektrolytarme vloeistof niet meer in oplossing bleven. Hetzelfde werd herhaald met een 2% sol van G. A.; de stroomsterkte was reeds bij 't begin 1 milliampère; de aanwezige hoeveelheid vrije electrolyt bleek dus uiterst gering te zijn.

¹⁾ Diss. A'dam (1922).

De anorganische bestanddeelen, die bij verassing overblijven, blijken dus voor het grootste deel in de oplossing in niet-diffusabelen, gebonden toestand aanwezig te zijn. Ofschoon het percentage hoog genoemd kan worden, kan men verwachten, dat de invloed, dien zij op het gedrag der G. A. uitoefenen, gering is.

In dit onderzoek werd G. A. gebruikt zonder haar aan een verdere zuivering onderworpen te hebben. Zij bevatte 11.3 % water (bepaald door 6 uur te verhitten op 110°) en 2.7 % asch overeenkomende met 3.0 % asch op de droge stof.

In de asch werd aangetoond Ca, Mg, K, Na, Cl, CO_3 en SO_4 .

HOOFDSTUK II

VISCOSIMETRIE

Van de verschillende in gebruik zijnde methoden om uit een op bekende wijze in beweging gebrachte hoeveelheid vloeistof de wrijvingscoëfficiënt te bepalen is de transpiratie-methode wel de eenvoudigste.

Hierbij stroomt een bekend volume der vloeistof door een capillair van bekende afmetingen onder een bekenden druk. Indien in dit geval de stroomsnelheid aan den wand nul is, en de stroomlijnen in de capillair evenwijdig zijn, geldt streng de wet van Poiseuille

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

waarin v = doorgestroomde volume

h = gemiddeld niveau verschil

g = versnelling van de zwaartekracht

s = soortelijk gewicht der vloeistof

r = straal van de capillair

t = doorstroomingstijd.

l = lengte van de capillair.

η = viscositeit.

De stroomlijnen in de capillair loopen alleen dan evenwijdig, wanneer de stroomsnelheid niet te groot is. (Zie beneden).

De viscositeit in absolute maat kan met bovengenoemde formule gevonden worden, indien de grootheden nauwkeurig bekend zijn.

Deze absolute metingengaan met grootemoeilijkheden gepaard¹⁾.

¹⁾ Applebey, Journ. chem. Soc. **103**, 2167. (1913).

Bij de relatieve methode wordt de viscositeit gemeten t. o. v. een ijkvloeistof.

Uit de wet van Poiseuille volgt dan:

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

waarbij de index 0 op de ijkvloeistof betrekking heeft.

Deze betrekking geldt alleen, wanneer beide vloeistoffen de wet van Poiseuille volgen, en de omstandigheden, waaronder de metingen plaats hebben, in beide gevallen dezelfde zijn.

Voor de uitvoering dezer relatieve viscositeitsmetingen wordt gewoonlijk de viscosimeter van Ostwald gebruikt ¹⁾. Zij moet echter aan bepaalde eischen voldoen, die door Grüneisen ²⁾ aan een systematisch onderzoek onderworpen zijn geworden.

Afwijkingen van de wet van Poiseuille zullen gaan optreden, wanneer de stroomlijnen in de capillair niet langer evenwijdig zijn; de uittredende vloeistofstraal veroorzaakt aan het uiteinde der capillair steeds wervelingen, die bij vergrooting der stroomsnelheid steeds verder in de capillair dringen. Grüneisen bepaalde experimenteel bij welke afmetingen der capillair, voor vloeistof met gegeven dichtheid en viscositeit, de afwijking van de wet van Poiseuille 0.1 % bedraagt.

Hij leidde hiervoor de volgende betrekking af:

$$\omega_{0.001} = 6.6 \times 10^{-6} \frac{(\eta)_t (s_w)_{10}}{d(\eta_w)_{10} (s)_t} \left(\frac{1}{d} - 4.5 \right)^{2.08}$$

waarin: $\omega_{0.001}$ = de stroomsnelheid, waarbij de afwijking 0.1 % bedraagt.

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

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

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

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

l = de lengte van de capillair.

d = diameter van de capillair.

¹⁾ Ostwald-Luther-Drucker. Physiko-chemische Messungen. Leipzig (1910), blz. 232.

²⁾ Wissensch. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905).

De afmetingen van den viscosimeter moeten dus zoodanig zijn, dat onder de proefomstandigheden de stroomsnelheid onder $\omega_{0.001}$ blijft, indien men een fout van 0.1 % wil vermijden.

Uit de wet van Poiseuille volgt, als men de stroomsnelheid

$$\omega = \frac{v}{\pi r^2 t} \text{ invoert, } \omega = \frac{h g s r^2}{8 l \eta}$$

Berekent men voor een temperatuur van 50° uit de formule van Poiseuille de stroomsnelheid van water, dat onder eigen hydrostatischen druk staat ($h = l$) voor een capillair met lengte 18 c.m., en doorsnede 0.045 c.m., dan vindt men:¹⁾

$$\omega = 11.15 \text{ c.m.}$$

terwijl men vindt

$$\omega_{0.001} = 15.71 \text{ c.m.}$$

De stroomsnelheid is dus kleiner dan die, waarbij een fout van 0.1% optreedt en zij werd nog verkleind door het onderste reservoir hooger aan te brengen op 11 c.m. van het bovenste. (zie fig. 1 A) De hydrostatische druk wordt dus 11 c.m. en ω

$$\frac{11}{18} \times 11.15 \text{ c.m.} = 6.81 \text{ c.m.}$$

De hoogste temperatuur waarbij de metingen gedaan werden was 50°; bij lagere temperaturen is een viscosimeter van bovengenoemde afmetingen dus evenzeer bruikbaar.

De uiteinden der capillair gingen geleidelijk over in de wijdere deelen. De lengte der capillair in den viscosimeter bedroeg 18—20 c.m. De doorsnede der capillairen was 0.043—0.047 c.m. (bepaald met een oculair micrometer v. Zeiss, die geijkt was met een objectmicrometer). De diameter van het groote reservoir was 3 c.m.

Opstelling.

Om goede en reproduceerbare waarden voor de viscositeiten te verkrijgen is het van groot belang, dat de viscosimeter steeds dezelfde opstelling heeft. Een fout in de opstelling komt het minst tot uiting wanneer, niet zooals gewoonlijk gedaan wordt, één been van den viscosimeter verticaal komt te staan, doch de ver-

¹⁾ H. G. de Jong. Diss. Utrecht (1921), p. 12.

bindingslijn der bollen verticaal staat ¹⁾). Om dit te bereiken wordt gebruik gemaakt van een raam, waarin aan elken viscosimeter deze opstelling gegeven kan worden ²⁾).

Door Bruins ³⁾) is een ander model van een dergelijken houder beschreven.

In dat deel van dit onderzoek, waarbij verschillende viscosimeters gebruikt moesten worden (zie beneden), werd van den houder gebruik gemaakt beschreven door de Jong; was dit niet het geval, dan werd het model door Bruins beschreven gebruikt.

De temperatuur der thermostaten werd door toluol-regulatoren tot op 0.01° constant gehouden. De thermometers waren vergeleken met een normaal-thermometer geijkt door de Phys. Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg. Een fout van 0.01° in de temperatuur komt overeen met een fout van 0.02 % in de viscositeit van water. Om bij temperaturen van 40° en 50° de sterke verdamping tegen te gaan werd een laag paraffine olie op het water gegoten; er werd krachtig geroerd.

De metingen bij 0° geschieden in een met fijn gemalen ijs gevulden thermostaat, waarin voor sterke roering werd gezorgd. De viscosimeter was omgeven door een mantel van geperforeerd zink, waarin twee kokers waren aangebracht om de merkstrepen te kunnen waarnemen ⁴⁾).

De viscosimeters werden buiten gebruik steeds met chroom- Reiniging. zuur gevuld weggezet. Vóór het gebruik werden zij eenige malen met leidingwater en vervolgens met gedestilleerd water gespoeld en doorgezogen; tenslotte werden zij, na reiniging met alcohol en aether, door lucht doorzuigen gedroogd.

Vóór elke vulling werd gecontroleerd of er zich geen stofjes in de Vulling. capillair bevonden. De vulling geschiedde met een droog geijkt pipet van 10 c.M³, die voor het gebruik eenigen tijd gezet werd in

¹⁾ H. G. de Jong, l. c. pg. 12.

²⁾ H. G. de Jong, l. c., pg. 14.

³⁾ H. R. Bruins, Diss. Utrecht (1922), pg. 143.

⁴⁾ H. R. Bruins, l. c., pg. 145.

een schoone glazen buis, aan den kant dichtgesmolten, die in de thermostaat geklemd stond.

Tijdmeting.

De meting van den doorlooptijd werd verricht met een in $\frac{1}{5}$ sec. verdeelden chronometer.

De eerste meting werd verwaarloosd; van de volgende 3 à 4 metingen werd het gemiddelde als juiste waarde aangenomen.

Een enkele keer vertoonden zich in de gemeten tijden groote onregelmatigheden. Dit was een teeken, dat er zich in de capillair stofjes bevonden. Gewoonlijk bedroeg het verschil der gemeten tijden niet meer als 0.2 sec., hetgeen voor een doorlooptijd voor water van 200 sec. een fout van 0.1 % representeert.

Nauwkeurigheid.

De fout in de tijdmeting voor water blijft de grootste; de gebruikte G. A. oplossingen hebben een viscositeit van 1.5, de fout in de doorlooptijd bedraagt dus in dit geval ongeveer 0.07 %. De berekende relatieve viscositeiten¹⁾ zouden dus 0.17 % fout kunnen zijn, wat overeenkomt met 3 eenheden der derde decimaal.

Viscositeitsmetingen aan het sol van gummi arabicum

Bereiding van het sol.

De stukjes G. A. werden door middel van een hydraulische pers gebroken en in stopflesschen bewaard. De voor een opl. benoodigde hoeveelheid G. A. werd in een uitgestoomde Jena kolf samengebracht met de vereischte hoeveelheid koud gedestilleerd water. De G. A. gaat in oplossing; een dikke stroop omhult de vaste deelen; van tijd tot tijd wordt omgeschud. Voor de bereiding van $\frac{1}{2}$ L. 2% sol is meestal na een half uur de vaste stof in oplossing gegaan. Fijnere stukjes hechten zich soms in een compacte massa aan bodem en wand van de kolf, en gaan dan zeer langzaam in oplossing. Om aanbranden te voorkomen wordt de massa in een kokend waterbad in oplossing gebracht, en daarna gedurende 15 minuten op een met een gaasje afgedek-

¹⁾ Waar in den vervolge van viscositeit gesproken wordt, is steeds bedoeld „relative viscositeit”.

ten vlam gekookt. De oplossing schuimt hierbij sterk; om de schuim te laten wegtrekken, wordt dan even de vlam verwijderd. Tijdens het koken zetten zich in het sol stukjes af, waarschijnlijk bestaande uit coaguleerend eiwit. Het sol wordt dan afgekoeld, waarbij het onoplosbare gedeelte zich verder afscheidt, het verdampste water bijgewogen, en gedurende eenige uren in de ijskist gezet. Vervolgens wordt koud en onder gewonen druk dubbel gefiltreerd door filtreerpapier, dat met kokend gedestilleerd water was uitgewasschen en verschillende dichtheid bezat. Gewoonlijk werd gebruikt Schleicher en Schüll No. 589 voor de eerste filtratie, en No. 575 voor de tweede.

Op deze wijze werd een fraai, waterhelder sol verkregen, waarin zich in drie dagen niets afscheidde, indien het in de ijskist werd bewaard. Bij kamertemperatuur vertoont zich spoedig een bacterieele inwerking. In het ultramicroscoop werden slechts zeer weinig verontreinigingen waargenomen, herkenbaar aan het sterke beeld, dat zij geven in een Tyndall-kegel, waarin de soldeeltjes niet afzonderlijk zichtbaar zijn.

De viscositeit van lyophile solen ondergaat een met den tijd ^{Irversibele} verloopende verlaging; deze is toe te schrijven aan hydrolyse ^{reactie.} van de kolloidaal opgeloste stof. Naarmate de temperatuur hooger is zal de hydrolyse sneller voortschrijden. Deze z.g. irreversibele reactie is bij G. A. zeer gering; de omstandigheid, dat G. A. (zie beneden) niet gelatineert, maakt het mogelijk door de solen bij lage temperatuur te bewaren de irreversibele reactie tot een minimum te beperken.

Solen van G. A. bereiken direct de eindwaarde hunner visco- ^{Hysteresis.} siteit, wanneer het temperatuur evenwicht zich heeft ingesteld. Wordt van een sol een verdunning gemaakt en de viscositeit bij een zekere temperatuur gemeten, dan vindt men dezelfde waarde als 30 of 50 minuten later. Overbrengen eener oplossing van hooger naar lager temperatuur of omgekeerd geeft direct de eindwaarde. Hysteresis ontbreekt dus volkomen¹⁾.

¹⁾ Voor gelatinesolen is dit niet het geval. Arisz. Diss. Utrecht (1914).

Geldigheid der
wet van Poi-
seuille.

Een veel bestreden vraag in de kolloïdchemie is die naar de waarde van viscositeitsmetingen aan lyophile solen. De viscositeit zou een andere zijn naarmate de stroomsnelheid verschillend is. Hatschek ¹⁾ schrijft dit verschijnsel toe aan elastische eigenschappen der solen; Rothlin ²⁾ ontkent de bruikbaarheid van den viscosimeter van Ostwald, en gebruikt dien van Hess. Hierbij blijkt hem, dat sommige lyophile kolloïden de wet van Poiseuille wel, andere niet volgen. Freundlich en Schalek ³⁾ komen eveneens tot deze conclusie. Tot de eerste soort behoort G. A.

Bungenberg de Jong ⁴⁾ heeft meerdere dezer onderzoekingen aan een critisch onderzoek onderworpen, gebaseerd op het feit dat zij verricht waren aan solen, waarin het gelatineerings proces in meerdere of mindere mate was voortgeschreden.

Intusschen is gebleken, dat onder de vereischte proefcondities van temperatuur en stroomsnelheid lyophile solen volkomen de wet van Poiseuille volgen ⁵⁾. De viscosimeter van Hess blijkt evenzeer te voldoen, indien de stroomsnelheid voor een gegeven capillair blijft beneden die, welke de formule van Gr $\ddot{u}$ n-eisen als limiet stelt ⁶⁾.

De geldigheid der wet van Poiseuille werd onderzocht door gebruik te maken van de viscosimeters B en C (zie pg. 15). Deze zijn zoo gebouwd, dat zij met 10, 20 en 30 cM³. gevuld kunnen worden. Door op deze wijze tot verschillende hoogten te vullen wordt bereikt, dat de stroomsnelheid andere waarden krijgt. Indien h de hydrostatische druk en l de lengte der capillair voorstelt, dan is $\frac{h}{l}$ een maat voor de stroomsnelheid.

¹⁾ Koll. Zeit. **8**, 34. (1911); 12. 238, 13. 88. (1913).

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

³⁾ Z. physik. Chem. **108**, 153. (1924).

⁴⁾ Rec. Trav. Chim. **42**, 1 (1923).

⁵⁾ Zie het samenvattend artikel van Kruyt, Koll. Zeitschr. **36**, 218. 1925 (Zsigmondy-Festschrift).

⁶⁾ Kruyt en Conmar Robinson. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. **33**, 735 (1924).

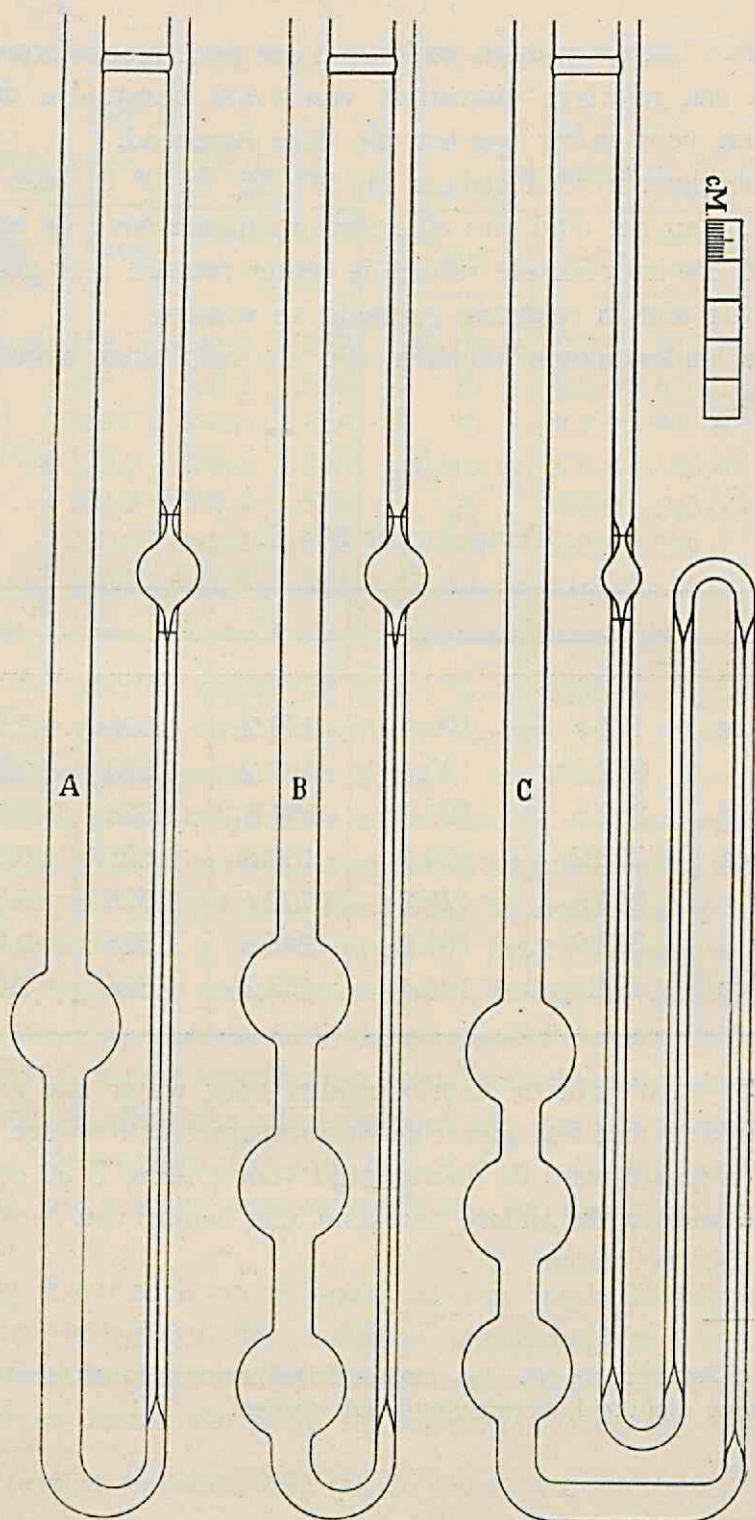


Fig. 1. Viscosimeters

De viscosimeters werden geijkt met een glycerine-watermengsel, dat een relatieve viscositeit van 1.939 bezat. De doorlooptijden voor water werden uit deze berekend.

De metingen werden gedaan bij 50°, 25° en 0° C., met een 1 % sol. Aan het eind van elke serie metingen werd de eerste herhaald. De irreversibele reactie is echter meestal zeer gering, en behoeft niet in rekening gebracht te worden.

In de onderstaande tabellen zijn de resultaten samengebracht ¹⁾.

Tabel I.

Temperatuur 50° C.

Vulling	t glyc.-water	t water(ber.)	t G. A. sol	Rel. visc.	$\frac{h}{l}$ circa.
B 10 cc	194.6	100.4	153.2	1.526	1.08
20	252.8	130.4	199.2	1.528	0.83
30	362.6	187.0	284.8	1.526	0.59
C 10 cc	203.2	104.9	160.0	1.525	0.35
20	244.6	126.2	192.6	1.526	0.30
30	312.0	161.0	245.6	1.526	0.23
B 10 cc	194.6	100.4	153.3	1.526	1.08

Bij 25° en 0° zijn de doorlooptijden voor water zoo groot, dat de ijking met het glycerine-watermengsel achterwege kon blijven. Bepaald werd de doorlooptijd voor vulling B 30 cc, en uit deze werden de andere berekend met behulp van de waarden bij 50° gevonden.

¹⁾ De cijfers voor de rel. visc. moeten feitelijk nog met een constante, de relatieve dichtheid, vermenigvuldigd worden.

De resultaten vindt men in de volgende tabellen.

Tabel II.

Temperatuur 25° C.

Tabel III.

Temperatuur 0° C.

Vulling.	t water	tG.A. sol.	Rel. visc.
B 10 cc	162.7	246.8	1.517
20	216.2	320.2	1.516
30	303.0	460.0	1.518
C 10 cc	170.0	258.0	1.518
20	204.5	310.4	1.518
30	260.9	395.8	1.517
B 10 cc	162.7	246.5	1.515

Vulling	t water	tG.A. sol.	Rel. visc.
B 10 cc	326.0	515.9	1.582
20	423.2	670.3	1.584
30	607.2	961.6	1.584
C 10 cc	339.8	538.4	1.584
20	409.0	648.0	1.584
30	523.4	829.0	1.585
B 10 cc	326.0	516.0	1.583

Uit de tabellen blijkt, dat een 1 % sol van G. A. tusschen 0° en 50° de wet van Poiseuille volkomen volgt. Van gelatineering is geen sprake; zoo konden dus Rothlin, Freundlich en Schalek gemakkelijk voor solen van G. A. vaststellen, dat de viscositeit onafhankelijk van de stroomsnelheid is, m. a. w. voldeden aan de wet van Poiseuille. Zij herkenden echter in het G. A. sol een z.g. niet-elastisch sol. Inzoverre men een G. A. sol stelt tegenover een gelatineerend gelatine-sol b.v. kan men weliswaar van niet-elastisch en elastisch spreken, doch men vergelijkt dan twee systemen in geheel verschillenden toestand. In hoeverre elastische eigenschappen bij lyophile solen boven de gelatineeringstemperatuur optreden is een geheel andere kwestie, die ook met andere methoden onderzocht zal moeten worden.

Door Freundlich en Seifriz ¹⁾ is een methode uitgewerkt, waarmee inderdaad de elastische eigenschappen van solen onderzocht kunnen worden. Onder een microscoop brengen zij het sol en hierin een klein nikkeldeeltje. Door een magneet

¹⁾ Freundlich en Seifriz, Zeit. physik. Chem. **104**, 233. (1923).

wordt het nikkeldeeltje een weinig van zijn plaats getrokken. Wordt nu het magnetisch veld opgeheven, dan wordt het nikkeldeeltje door elastische solen in zijn oorspronkelijke stand teruggetrokken. Niet-elastische solen doen dit niet. Hierin bezit men dus een middel om beide van elkaar te onderscheiden.

Freundlich en Loebe ¹⁾ hebben getracht een verband te leggen tusschen elasticiteit en beschermende werking van lyophile solen. Zij vinden, dat G. A., zetmeel en dextrine-solen de wet van Poiseuille volgen; het zijn solen die niet gelatineeren. Bij agar en gelatine, die door hen ver beneden de gelatineeringstemperatuur, bij 18° en 22° C. resp. onderzocht zijn, komt, zooals verwacht kon worden, de geldigheid der wet van Poiseuille niet meer voor den dag.

Samenvatting

Een 1 % sol van G. A. volgt tusschen 0° en 50° C. streng de wet van Poiseuille; de viscositeit is onafhankelijk van de stroomsnelheid.

Viscositeitsmetingen aan solen van G. A. hebben dus wel degelijk waarde voor de bestudeering van den toestand dier solen.

Hysteresis ontbreekt volkomen; bij verdunning of temperatuursverandering bereikt het sol direct de eindwaarde der viscositeit.

Het sol ondergaat een met den tijd voortschrijdende hydrolyse, die echter zeer gering is.

¹⁾ Koll. Zeit. **34**, 230. (1924).

HOOFDSTUK III

VISCOSITEIT ALS FUNCTIE DER CONCENTRATIE

Inleiding

Solen van G. A. gedragen zich in menig opzicht zeer verschillend van die van agar, zetmeel en eiwitten. In den loop van het verdere onderzoek zal nog menigmaal gelegenheid zijn om hierop te wijzen, alsmede om een beeld te construeeren van het mechanisme der processen, die zich in lyophile solen afspelen. Dit hoofdstuk laat zich echter niet goed behandelen, zonder, zij 't zeer in 't kort, vooruit te loopen op hetgeen later nader besproken zal worden.

Een mathematisch afgeleide betrekking tusschen de viscositeit en andere grootheden van een gedispergeerd systeem is gegeven door von Smoluchowski ¹⁾, als uitbreiding van een formule van Einstein ²⁾.

Einstein heeft theoretisch afgeleid, dat de viscositeit van een gedispergeerd systeem, voorgesteld wordt door:

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

waarin

η_s = viscositeit van het systeem

η_0 = viscositeit van het milieu

φ = relatief volume der deeltjes.

De afleiding geschiedde met de vooronderstelling, dat de deeltjes bolvormig en onsamendrukbaar, groot t.o.v. de moleculen van het milieu en klein t.o.v. den diameter der capillair zijn.

¹⁾ Koll. Zeit. **18**, 190. (1916).

²⁾ Ann. d. Physik **19**, 289. (1906); **34**, 591. (1911).

Von Smoluchowski ¹⁾ heeft aangetoond, dat deze formule onvoldoende is, wanneer de deeltjes geladen zijn. In dit geval oefenen de deeltjes nog een werking op elkaar uit en wordt de viscositeit van het systeem

$$\eta_s = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} \varphi \left\{ 1 + \frac{1}{\kappa r^2 \eta_0} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right\} \right]$$

waarin κ = elektrisch geleidingsvermogen van het systeem

r = straal van het deeltje

D = dielektriciteitsconstante

ζ = potentiaalverschil der dubbellaag

en de andere grootheden overeenkomen met die in de formule van Einstein.

Deze formule geldt eigenlijk alleen voor suspensoiden; als eerste benadering slechts wordt zij toegepast op emulsoiden. Het beschikbare materiaal voor emulsoiden rechtvaardigt deze toepassing; hun gedrag is, zooals telkens bewezen kon worden, te begrijpen van uit de voorstellingen, die men heeft van den toestand der suspensoiden.

Von Smoluchowski ²⁾ zegt, dat de formule slechts beperkte geldigheid heeft; de grootheid φ nl. mag slechts eenige volume percenten bedragen. Bij grootere concentraties zou de reeks ontwikkeling van φ voortgezet moeten worden. Von Smolukowski denkt zich de volgende term van de orde $\varphi^{5/3}$; de algemeene gedaante der betrekking zou dan worden

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

De verhoudingen in meer geconcentreerde solen worden door de onbekendheid der hoogere termen moeilijk te doorzien. Het verdient dus aanbeveling de toepassing der beschouwingen tot weinig geconcentreerde solen te beperken.

¹⁾ Tevoren had von Smoluchowski reeds aangetoond, dat in het geval de deeltjes geladen zijn, de wrijvingsweerstand van de vallende deeltjes vergroot wordt. Krak. Anz. (1903). 182.

²⁾ l. l. pg. 22.

Het antwoord op den vraag, welk volume met φ aangeduid wordt, moet luiden, dat hier het werkzame volume bedoeld wordt. Denkt men zich het eenvoudige geval van een mastix-deeltje; het deeltje heeft een bepaald volume; het is omringd door een elektrische dubbellaag, die haar werking naar buiten uitoefent. Ten opzichte van de omringende deeltjes gedraagt één deeltje zich als één geheel met zijn dubbellaag.

Zij de straal van een deeltje r , de dikte van de diffuse dubbellaag d , dan is het werkzaam volume van een deeltje

$$V = \frac{4}{3} \pi (r + d)^3$$

De experimenteele toetsing van de formule van von Smolukowski aan suspensoiden stuit op groote bezwaren, omdat φ gewoonlijk zoo klein is, dat de viscositeit zeer weinig van die van het milieu verschilt.

Bancelin ¹⁾ heeft aan mastixsolen de formule van Einstein getoetst. Hij vond inplaats van 2.5 φ , 2.9 φ . In hoeverre deze afwijkingen aan experimenteele fouten, voortkomende uit een onvoldoend nauwkeurige meting der viscositeit, of aan de onvolledigheid van de formule van Einstein is toe te schrijven, vereischt nader onderzoek. Afwijkingen van de formule van Einstein kunnen toegeschreven worden zoowel aan te groote concentratie der deeltjes, als aan het veronachtzamen der correctieterm van von Smoluchowski, als ook aan veranderingen van ζ .

Bij emulsoiden is de viscositeit reeds in kleine concentraties vele malen grooter, dan de formule van von Smoluchowski doet verwachten. Hatschek ²⁾ heeft getracht een formule voor de viscositeit van emulsoiden af te leiden, doch von Smoluchowski ziet in deze slechts een interpolatie formule.

Aan de hand van de hierna te noemen resultaten zal aan het eind van dit hoofdstuk besproken worden, welk beeld men

¹⁾ Koll. Zeit. **9**, 154 (1911); C. R. **152**, 1382 (1911).

²⁾ Koll. Zeit. **8**, 34 (1911); **11**, 284 (1912); **22**, 238 (1913).

zich vormen moet van den inwendigen toestand van een emulsoid sol.

Metingen aan verschillend geconcentreerde solen

Sol. De metingen werden gedaan bij 25° C. Van een sol, dat 2 gram G. A. per 100 gram sol bevatte, werd een aantal verdunningen gemaakt. De concentratie van de uitgangsoptlossing werd als eenheid gesteld.

Verdunningen. Voor het maken van verdunningen werd gebruik gemaakt van een pipet met capillair uiteinde (z.g. Stas-punt). Deze was omgeven door een mantel, waardoor water van 25° C. uit de thermostaat gepompt werd. Aan het bovineinde der pipet was een gummislangetje met klemkraan bevestigd, waardoor een scherpe instelling op de merkstreep mogelijk werd gemaakt. De pipet werd gebruikt met vrijen uitloop.

Het gewicht van het uitgestroomde gedestilleerde water bedroeg gemiddeld 24.992 gram, dat van het uitgangs-sol 25.087 gram. De eerste verdunning werd gemaakt door menging van één pipet sol met één pipet water. Het uitgestroomde gewicht bedroeg in dit geval 25.037. De volgende verdunningen werden gemaakt door telkens van de voorgaande verdunning één pipet te mengen met één pipet water.

Het gewicht van het uitgestroomde volume onverdund sol was 0.095 gr., van de eerste verdunning 0.045 gr. grooter dan het gewicht van het uitgestroomde volume gedestilleerd water. Voor het gewicht van het uitgestroomde volume G. A. sol kan men dus de volgende betrekking opstellen

$$24.992 + 0.095 C.$$

waarin C de aanvangsconcentratie, 1, is.

Dichtheid. De dichtheid der verdunningen is eene lineaire functie van de concentratie ¹⁾. De dichtheid van het uitgangssol was 1.0062,

¹⁾ Wintgen, Kolloidchem Beih. 7, 266. (1915).

zoodat de dichtheden d_s der verdunningen kunnen worden voorgesteld door

$$d_s = d_w (1 + 0.0062 C)$$

Indien a gram sol, van de concentratie C verdund wordt, met b gram water, dan is de concentratie der verdunning

Berekening
der concentraties.

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

waarin d de dichtheid behoorende bij C , en d_1 die behoorende bij C_1 is.

De concentratie van de eerste verdunning wordt dus:

$$C_1 = \frac{24.992 + 0.095}{24.992 + 0.0095 + 24.992} \cdot \frac{1.0031}{1.0062} = 0,4983$$

Voor de overige verdunningen vindt men op dezelfde wijze de volgende in tabel IV vermelde waarden.

Alle mengsels werden twee keer gemaakt, even voordat de viscositeitsmeting geschiedde. Bij de berekening der relative viscositeit is de dichtheid t.o.v. water van 25° C in rekening gebracht.

In de volgende tabel zijn de resultaten verzameld.

Tabel IV.

Concentratie	Dichtheid.	Rel. visc.	Rel. visc. (ber.)
1.0000	1.0062	2.015	2.929
0.4983	1.0031	1.564	1.961
0.2490	1.0016	1.321	1.480
0.1244	1.0008	1.185	1.240
0.0622	1.0004	1.104	1.120
0.0311	1.0002	1.060	1.060

De bepalingen in duplo stemden volkomen overeen. In fig. 2 is het resultaat grafisch voorgesteld.

¹⁾ De Jong Diss. Utrecht 1921, pg. 35.

De afhankelijkheid van viscositeit en concentratie werd ook bij 50° nagegaan. Hierbij werden echter de verdunningen door inwegen in een uitgestoomde droge Jenakolf van de vereischte

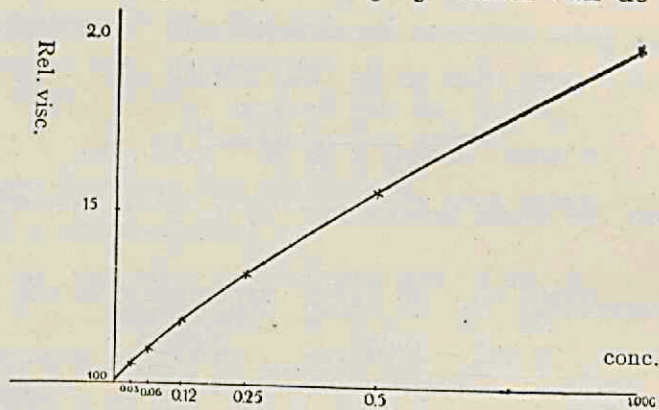


Fig. 2.

hoeveelheid gedestilleerd water, en toevoegen van één pipet 2 % G. A. sol bereid. De gedaante van de grafische voorstelling wijkt niet van de vorige af.

Het s. g. van de oplossing was 1.0060 t.o.v. water van 50°. Het uit de pipet uitgestroomde volume had een gemiddeld gewicht van 24.916 gram, het volume was dus 24.77 cM³. Zij de aanvangsconcentratie de eenheid, dan werd voor de concentratie 0.5, 24.77 gram water ingewogen. De concentraties zijn berekend met de formule op pag. 23.

Tabel V

Ingewogen water in grammen.	Concentratie.	Dichtheid.	Rel. viscositeit.	Rel. visc. (ber.)
0	1.0000	1.0060	2.022	3.304
8.26	0.7499	1.0045	1.796	2.728
24.77	0.5000	1.0030	1.589	2.152
74.30	0.2500	1.0015	1.339	1.576
173.37	0.1250	1.0008	1.204	1.288
371.50	0.0625	1.0004	1.126	1.144
767.77	0.0313	1.0002	1.072	1.072

Bespreking der resultaten

Overziet men de uitkomsten der meegedeelde metingen, dan treft allereerst de hooge viscositeit der G. A.-solen.

Als eerste benadering is het geoorloofd berekeningen uit te voeren aan de hand van de formule van Einstein.

De correctieterm, die door von Smoluchowski is aangebracht, bedraagt gewoonlijk slechts enkele percenten van het totale bedrag, terwijl voor G. A. deze term in dit verband practisch nul is, omdat ζ nagenoeg nul is.

Het sol met de concentratie 1.0000 was een 2 % G. A. sol, dat dus 2 gram stof per 100 gram sol bevatte. Het s. g. van G. A. is 1.487. Per 100 cc. opl. is er dus aanwezig:

$$\frac{100}{98} \times \frac{2}{1.487} = 1.37 \text{ c.M}^3 \text{ G. A.}$$

Volgens de formule van Einstein zou dan de relatieve viscositeit moeten zijn:

$$1 + \frac{5}{2} \times 0.0137 = 1.034$$

terwijl gevonden is 2.015.

Eenzelfde berekening voor het meest verdunde sol levert de waarde

$$1 + \frac{5}{2} \times 0.0137 \times 0.0311 = 1.001$$

terwijl de gevonden waarde 1.060 bedraagt.

De formule van Einstein mag zeker niet voor hooge relatieve viscositeiten toegepast worden; als eerste benadering kan zij op de meest verdunde oplossing toegepast worden, want zooals later aangetoond zal worden, is voor een G. A. sol de correctieterm van von Smoluchowski practisch nul.

De uitdrukking $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ is dus evenredig met het volume der deeltjes. Voor de concentratie 0.0311, bij een relatieve viscositeit 1.060, berekent men dus $\varphi = 0.024$, terwijl de waarde op de

droge stof berekend 0.0004 is. Het volume der deeltjes is dus zeer veel groter geworden.

Lyophilie.

Dit resultaat leidt tot de conclusie, dat de deeltjes aan een zekere hoeveelheid water de vrije beweeglijkheid ontnemen, een verschijnsel, dat men telkens weer ontmoet, en met hydratatie wordt aangeduid. Bij ionen ziet men haar optreden in de z.g. lyotrope reeksen; de invloed van ionen op toestandsveranderingen in emulsoiden (gelatineering, zwelling, uitzouten) volgt deze lyotrope reeks.

G. A. heeft een groote affiniteit tot water, zooals reeds blijkt uit de wijze, waarop het in oplossing gaat. Het volume der deeltjes wordt enorm vergroot door waterbinding. De voorstelling, dat elk deeltje omgeven zou zijn door een watermantel, is waarschijnlijk te eenvoudig; veeleer zal men zich van een emulsoid deeltje een sponsachtige structuurvoorstelling moeten maken, doch dit zal eerst later besproken kunnen worden.

Uit fig. 2 blijkt, dat met toenemende concentratie de viscositeit voortdurend meer afwijkt van het lineair verloop. De hydratatie is in de kleine concentraties het grootst.

De raaklijn aan de curven in de kleine concentratie blijft voortdurend boven de experimenteel bepaalde lijn, en in de grootste concentratie is de afwijking ruim 46 % bij 25° en 60 % bij 50°. Vergelijkt men de viscositeits-concentratie curven van G. A. met die van agar ¹⁾ dan treft vooreerst het groote verschil in afwijking van het lineaire verloop ²⁾. Bedroeg deze bij agar niet meer dan 1 %, bij G. A. bedraagt de afwijking ongeveer 50%. De hydratatie, die bij G. A. veel geringer is dan bij agar, wordt veel sterker door concentratie verhooging beïnvloed.

¹⁾ l. c. pg. 23.

²⁾ Dit volgt nader uit de kolom voor de Rel. visc. (ber.) in tabel IV en V uitgaande van de kleinste concentratie wordt het verschil met de gevonden waarde, bij stijgende concentratie steeds groter.

Samenvatting

Bij 25° en 50° werd de invloed van de concentratie op de viscositeit van G. A. solen nagegaan. Bij stijgende concentratie bleek de viscositeit steeds meer van het lineaire verloop af te wijken. Dit werd toegeschreven aan een verminderde hydratatie der soldeeltjes. Bij stijgende concentratie wordt weliswaar het totale volume der deeltjes groter, doch het per gram G. A. gebonden hydratatie-water daalt voortdurend.

De viscositeit van G. A. solen is vele malen groter, dan uit de formule van Einstein berekend wordt. De grootheid $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ is in kleine concentratie bij eerste benadering een maat voor het volume der deeltjes; uit de berekening is gebleken, dat de berekende en gevonden waarden voor de concentratie 0.0311 bij 25° zich verhouden als 1 : 60.

In het volgende hoofdstuk zal op andere oorzaken gewezen worden, waardoor het volume der gehydrateerde deeltjes veranderd wordt.

HOOFDSTUK IV

DE INVLOED VAN ELEKTROLYTEN IN KLEINE CONCENTRATIE OP DE VISCOSITEIT VAN GUMMI ARABICUM SOLEN

Inleiding

In het vorige hoofdstuk werd er op gewezen, dat een vergroting der solconcentratie weliswaar de viscositeit verhoogt, doch dat tevens het volume der deeltjes hierbij kleiner wordt; concentratieverhoging gaat dus gepaard met een verminderde hydratatie, zij heeft een belangrijken invloed op de hydratatie der deeltjes.

Intusschen is dit niet de eenige wijze, waardoor de viscositeit van solen beïnvloed kan worden. In de formule van von Smoluchowski (zie pg. 20) komen in den correctieterm eenige factoren voor n.l. κ , het elektrische geleidingsvermogen, en ζ , het potentiaalverschil in de dubbellaag, die door geringe hoeveelheden elektrolyt sterk gewijzigd worden. Door von Smoluchowski is er reeds op gewezen ¹⁾, dat met deze veranderingen gerekend moet worden. Veranderingen in de viscositeit, die aan dezen term moeten worden toegeschreven, noemde hij quasi viskeuse effecten ²⁾. In zijn onderzoek over het agarsol wees de Jong ³⁾ steeds weer op deze effecten, en later konden hij ⁴⁾, Postma ⁵⁾, Mej. v. d. Made ⁶⁾ telkens weer bij zeer verschillende solen deze quasi

¹⁾ l. c. pg. 20.

²⁾ Fernau en Pauli, Koll. Z. **20**, 20. (1917), vonden reeds een dergelijken invloed bij het Cerihydroxysol.

³⁾ l. c. pg. 23.

⁴⁾ Rec. Trav. Chim. **43**, 189. (1924).

⁵⁾ Diss. Leiden 1924.

⁶⁾ Diss. Utrecht 1922.

viskeuse effecten aantonen. Bij eiwitten, waar de verschijnselen steeds een weinig gecompliceerder zijn, konden zij ook te voorschijn gebracht worden ¹⁾. Het verschijnsel is dus zeer algemeen; elektrolyten in kleine concentratie hebben een belangrijken invloed op de viscositeit van emulsoidesolen, omdat zij den elektrischen weerstandende potentiaal der dubbellaag veranderen.

Toevoeging van een elektrolyt verkleint den elektrischen weerstand. De potentiaal der dubbellaag kan zoowel verlaagd als verhoogd worden, afhankelijk van den toestand waarin de soldeeltjes verkeerden. Het totale effect op de viscositeit kan dus eveneens een verhooging als een verlaging zijn. Zooals blijken zal, hangen deze veranderingen niet eenvoudig met elkaar samen, zoodat men alleen uit de verlaging der viscositeit niet besluiten mag tot een verlaging van ζ .

Metingen

De metingen werden uitgevoerd bij 50°, 40° en 25°. Tenslotte Sol. werd bij 25° het onderzoek meer uitgebreid. De solconcentratie was 1 %; zij werd verkregen door verdunning van een 2 % sol.

Bij het vooronderzoek werden de mengsels gemaakt door één Bereiding der mengsels. pipet sol te verdunnen met één pipet elektrolyt van de vereischte concentratie. Toen het echter gewenscht bleek, het onderzoek voort te zetten met elektrolyten, waarvan de voorraad gering was, werden zij op andere wijze bereid, en werd deze methode voor alle mengsels gevolgd.

In een maatkolfje van 50 cc werd uit een buret het vereischte volume elektrolytoplossing gebracht. Het werd eenigen tijd in de thermostaat gehangen om op temperatuur te komen, waarna met het mantelpipet 25 cc sol werd toegevoegd. In de thermostaat hing een spuitflesch met gedestilleerd water, waarmee het volume van het mengsel op 50 cc. werd gebracht.

¹⁾ Lier, Het caseinesol. Diss. Utrecht 1924. Kruyt en Tendeloo, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **34**, 408. (1925).

In uitgestoomde Jena kolfjes van 100 cc, gesloten met een met staniol bedekten kurk, werden de mengsels telkens bewaard tot de meting, die gewoonlijk binnen het kwartier na de bereiding geschiedde, plaats had.

Irreversibele
reactie.

Aan het einde van elke serie metingen werd de meting van het verdunde sol, zonder elektrolyt, herhaald, om de irreversibele reactie te leeren kennen. In 9 uren, die gemiddeld noodig waren om een reeks te voleindigen, bedroeg de irreversibele reactie gewoonlijk slechts enkele eenheden in de derde decimaal. Bij 25° was zij gewoonlijk nul. Zij werd, waar noodig, steeds in rekening gebracht. Is b.v. aan het begin der serie $\frac{\eta_s}{\eta_w} = 1.524$, en 9 uur later 1.515 dan is de irreversibele reactie per uur 0.001, en werd om de mengsels op het sol zonder elektrolyt te vergelijken, berekend hoe groot zijn viscositeit, met inachtneming der irreversibele reactie, op elk moment was.

De relatieve viscositeit, waarvan hier thans sprake is, moet betrokken worden op de viscositeit van het milieu, die van de elektrolyt oplossing. Niet de uitdrukking $\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$, doch $\frac{\eta_s + e}{\eta_e}$ is van belang, en meer in 't bijzonder nog $\frac{\eta_s}{\eta_e} - 1$.

Voor de kleine concentraties, waarom het gaat, tot 5 milliequivalenten, verschilt de viscositeit, gemeten met de bereikbare nauwkeurigheid, niet met die van water, zoodat

$$\frac{\eta_s + e - \eta_w}{\eta_e} = \frac{\eta_s + e - \eta_w}{\eta_w} \text{ gesteld mag worden.}$$

Relatieve vis-
cositeit.

De metingen worden vergeleken met het sol, waaraan geen elektrolyt is toegevoegd, dus met η_0 ; zij worden uitgedrukt in procenten van de verhouding

$$P = \left(\frac{\eta_s + e - \eta_w}{\eta_w} \right) : \left(\frac{\eta_s - \eta_w}{\eta_w} \right)$$

De dichtheid der solen werd niet in rekening gebracht, omdat haar invloed zeer gering is.

In de volgende tabellen zijn de resultaten samengebracht.

Tabel VI.

$T = 50^\circ$

Elektrolyt	conc. in milli aequivalenten per Liter	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	P
Nulproef	0	1.542	100
K Cl	0.5	1.447	82.5
	1.0	1.397	73.3
	5.0	1.259	37.8
BaCl ₂	0.5	1.397	73.3
	1.0	1.330	60.8
	5.0	1.200	36.9
Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	0.5	1.396	73.1
	1.0	1.317	58.5
	5.0	1.162	29.9
Hexolzout ¹⁾	0.25	1.457	84.3
	0.5	1.401	74.0
	1.0	1.324	57.8
	2.0	1.239	44.1
	5.0	1.122	22.5

De gebruikte zouten behalve het hexolzout, dat door Dr. Dubsky ter beschikking was gesteld, waren Kahlbaum preparaten. Het K Cl werd eenmaal omgekristalliseerd, boven de vlam gegloeid en in een exsiccator bewaard.

Uit de cijfers blijkt, dat geringe concentraties van een elektrolyt de viscositeit zeer belangrijk doen dalen. Naarmate het kation een hogere valentie heeft, is de verlaging der viscositeit bij aequivalente concentraties groter. De begeleidende anionen in de eerste drie zouten zijn dezelfde; ofschoon men niet mag beweren, dat de anionen geen invloed uitoefenen op het gedrag van een elektrolyt t. o. v. een sol, staat deze invloed in dit geval t. o. v. den invloed van het kation geheel op den achtergrond.

¹⁾ Zie noot pg. 34.

Tabel VII.
T = 25°

Elektrolyt	conc. in milli æquivalenten per Liter	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	P
Nulproef	0	1.525	100
K Cl	0.5	1.441	84.0
	1.0	1.389	74.2
	5.0	1.259	49.3
BaCl ₂	0.5	1.397	75.8
	1.0	1.328	62.7
	5.0	1.198	37.9
Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	0.5	1.391	74.9
	1.0	1.314	60.2
	5.0	1.158	30.3

Tabel VIII.

Elektrolyt	conc. in milli æquivalenten per Liter	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	P
Nulproef	0	1.528	100
K Cl	0.5	1.438	83.0
	1.0	1.386	73.1
	5.0	1.257	48.7
Na Cl	0.5	1.438	83.0
	1.0	1.385	72.9
	5.0	1.257	48.7
Li Cl	0.5	1.438	83.0
	1.0	1.386	73.1
	5.0	1.258	49.0
NH ₄ Cl	0.5	1.438	83.0
	1.0	1.385	72.9
	5.0	1.257	48.7

Tabel IX.

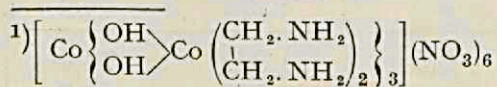
Elektrolyt	conc. in milli æquivalenten per Liter	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	P
Nulproef	0	1.557	100
K Cl	0.5	1.466	83.7
	1.0	1.407	73.2
	5.0	1.268	48.2
K ₂ SO ₄	0.5	1.455	81.9
	1.0	1.396	71.4
	5.0	1.271	48.9
KCNS	0.5	1.463	83.5
	1.0	1.403	72.8
	5.0	1.268	48.4
K ₄ FeCy ₆	0.5	1.471	82.2
	1.0	1.417	75.5
	5.0	1.295	53.4

Tabel X.

Elektrolyt	conc. in milli æquivalenten per Liter	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	P
Nulproef	0	1.532	100
BaCl ₂	0.5	1.405	76.1
	1.0	1.330	62.0
	5.0	1.200	37.6
SrCl ₂	0.5	1.405	76.1
	1.0	1.330	62.0
	5.0	1.200	37.6
MgSO ₄	0.5	1.403	75.8
	1.0	1.330	62.0
	5.0	1.201	37.8
CdSO ₄	0.5	1.397	74.6
	1.0	1.328	61.7
	5.0	1.200	37.6

Tabel XI.

Elektrolyt.	conc. in milli aequivalenten per Liter	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	P
Nulproef	0	1.543	100
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_3$	0.5	1.406	74.8
	1.0	1.323	59.5
	5.0	1.165	29.7
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.5	1.406	74.8
	1.0	1.330	60.9
	5.0	1.157	28.9
Nulproef	0	1.527	100
$\text{Pt}(\text{Aein})_3(\text{NO}_3)_4$	0.5	1.385	73.0
	1.0	1.306	58.1
	2.5	1.193	36.6
	5.0	1.105	19.9
Nulproef	0	1.525	100
ThCl_4	0.5	1.405	77.1
	1.0	1.326	62.1
	5.0	1.121	23.0
	13.0	1.109	20.8
	14.0	1.112	21.3
	15.4	1.121	23.1
	20.0	1.127	24.2
	25.0	1.132	25.1
	32.4	1.135	25.7
Nulproef	0	1.464	100
Hexolzout ¹⁾	0.5	1.368	79.3
	1.0	1.288	62.1
	2.0	1.214	46.1
	3.5	1.154	33.2
	5.0	1.113	24.4



Tabel XII.

Elektrolyt	conc. in milli aequivalenten per Liter	$\frac{\eta_s + e}{\eta_w}$	P
Nulproef	0	1.588	100
H Cl	0.5	1.521	88.6
	1.0	1.407	69.2
	2.0	1.291	49.5
	5.0	1.252	42.9
	5.0	1.201	34.2
Nulproef	0	1.512	100
Na OH	0.5	1.566	110.6
	0.75	1.552	108.6
	1.0	1.526	103.5
	5.0	1.340	66.6

In fig. 3 zijn de resultaten van de tabellen VIII—IX—X grafisch voorgesteld. De romeinsche cijfers wijzen op de valenties der kationen.

In fig. 4 is de curve voor ThCl_4 afzonderlijk weergegeven.

Fig. 5 geeft tabel XII grafisch weer.

NH_4Cl , K_4FeCy_6 en CdSO_4 waren in 't laboratorium aanwezige zeer zuivere preparaten, waarvan reeds meerdere malen gebruik was gemaakt. De overige zouten waren Kahlbaum preparaten. De concentratie van de oplossingen van LiCl , NH_4Cl , KCNS en SrCl_2 werd door titratie volgens Volhard bepaald, die van CdSO_4 door droge stof bepaling.

Uit tabel X blijkt, dat ook tweewaardige kationen steeds tot dezelfde verlaging aanleiding geven.

Evenals in de vorige tabel treden ook in deze tabellen de zeer sterke verlagingen der viscositeit door elektrolyten in kleine concentratie op. Uit de tabellen VIII en IX blijkt, dat alle eenwaardige ionen denzelfden verlagenden invloed hebben. Het

K_4FeCy_6 gedraagt zich enigszins afwijkend; waarschijnlijk is dit toe te schrijven aan een verandering in den zuurgraad, die dit zout teweegbrengt ¹⁾).

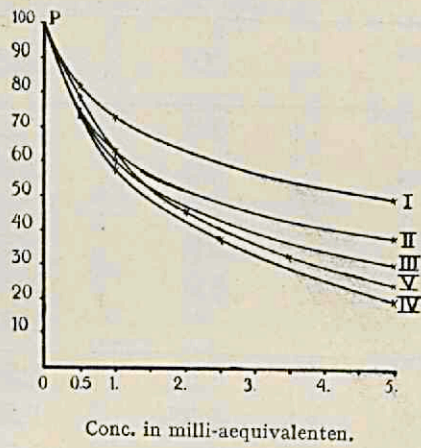


Fig. 3.

Luteocobaltchloride en lanthaannitrat verschillen onderling niet.

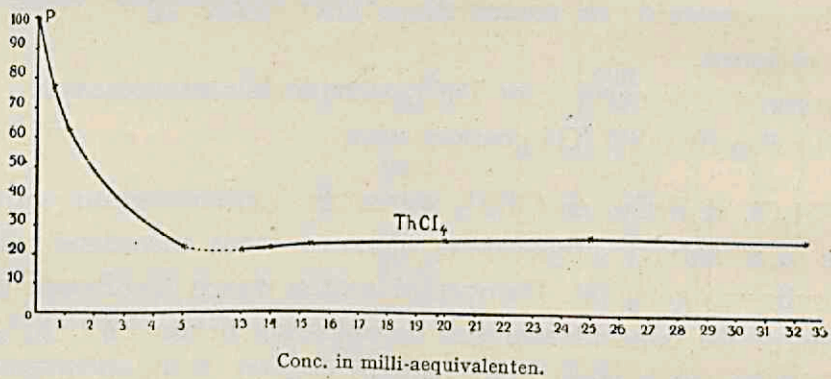


Fig. 4.

De twee vierwaardige kationen, het complexe platina-ion en het thorium-ion blijken zeer in hun gedrag te verschillen. Zooals uit de tabel blijkt, is er bij een concentratie van vijf

¹⁾ Voor gelatine-HCl waaraan K_4FeCy_6 was toegevoegd werd dit aangetoond. Kruyt en Tendeloo l. c. pg. 29.

milli-aequivalenten van het platinazout nog slechts 20 % van de oorspronkelijke viscositeit van het sol over. Bij deze concentratie is er in het sol een lichte troebeling ontstaan, die na eenige dagen gestaan te hebben aanleiding geeft tot een precipitaat. Bij hogere elektrolytconcentratie is deze troebeling dermate in een vlokke massa overgegaan, dat viscositeitsmetingen onmogelijk geworden zijn. Een viscositeit van 20 % der oorspronkelijke is wellicht aan te zien als de minimale benodigde hoeveelheid om aan het sol zijn bestaanbaarheid

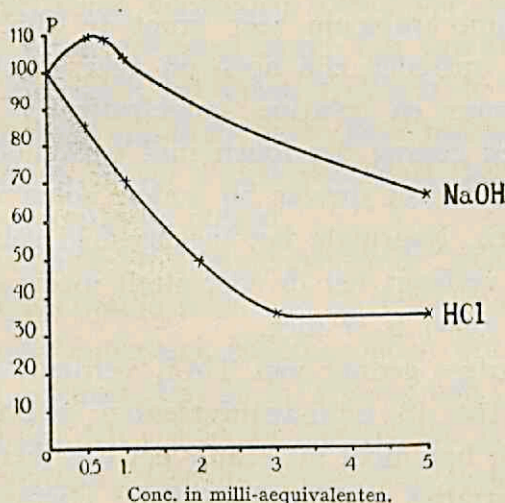


Fig. 5.

als zoodanig te verzekeren. Hetzelfde namelijk ziet men optreden bij ThCl_4 . Hier is bij 5 milli-aequivalenten de viscositeit tot op 23 % weggenomen, en is het systeem troebel. Bij hogere concentraties is het systeem onbestaanbaar, het sol is geheel uitgevlokt, tot bij 13 milli-aequivalenten het systeem weer helder is en dit tot 32.4 milli-aequivalenten verder ook bleef. Tusschen 5 en 13 milli-aequivalenten is er dus een gebied waarbij het sol instabiel is. Ook bij het hexolzout treedt dit verschijnsel op; bij concentraties groter dan 5 milli-aequivalenten is het systeem aanvankelijk grauwwit ¹⁾, doch zeer spoedig

¹⁾ Het hexolzout is bruin.

vormen zich groote vlokken, die elke meting der viscositeit onmogelijk maken. Het staat vast, dat er een bepaalde waarde der oorspronkelijke viscositeit is, waarbij het systeem sol + elektrolyt instabiel wordt. Deze waarde laat zich alleen met vier- en zeswaardige kationen bereiken, doch deze ionen gedragen zich verschillend in hoogere concentraties.

Bespreking der resultaten

De invloed van elektrolyten in kleine concentratie blijkt op solen van gummi arabicum zeer groot te zijn. Verlagingen zooals zij hier optreden zijn noch bij agar, noch bij zetmeel, caseïne, kiezelzuur en gelatine aangetroffen.

Het algemeen gedrag der ionen met verschillende waardigheid stemt met de tot dusver bij andere solen verkregen uitkomsten overeen. Naarmate het tegengesteld geladen ion hoogerwaardig is, verlaagt het de viscositeit meer; specificiteit bij gelijkwaardige ionen is er niet.

Het eigenaardige gedrag van ThCl_4 verdient eenige nadere beschouwing. Tot 13 milli-aequivalenten gedraagt het zich geheel normaal; hoe moet nu echter het afwijkende gedrag bij hoogere concentraties verklaard worden? Hieraan moet voorafgaan een uiteenzetting van de voorstelling, die men zich van deze viscositeitsverlaging moet maken.

In zijn verhandeling over de viscositeit van solen, waarin hij de reeds medegedeelde formule

$$\eta_s = \eta_0 \left[1 + \frac{5}{2} \varphi \left\{ 1 + \frac{1}{\kappa \eta_0 r^2} \left(\frac{D \zeta}{2\pi} \right)^2 \right\} \right]$$

afleidt, zegt von Smoluchowski¹⁾, dat door verandering van het elektrisch geleidingsvermogen en (of) de lading der dubbel-laag de viscositeit moet veranderen. Hij vulde de formule van Einstein²⁾ met een term aan, die hiervan rekenschap

¹⁾ l. c. pg. 20.

²⁾ Zie pg. 19.

geeft. Uit deze formule volgt, dat de viscositeit af moet nemen, wanneer het elektrisch geleidingsvermogen of de lading der dubbellaag afneemt. In 't algemeen wordt de lading der dubbellaag kleiner, indien aan een sol een elektrolyt wordt toegevoegd; het is duidelijk dat hierdoor tevens de elektrische weerstand afneemt. De condities, waardoor de viscositeit moet afnemen, zijn dan vervuld, en 't ligt voor de hand deze beschouwingen ook op 't geval van G. A. toe te passen. Aan den anderen kant is uit elektrokinetische proeven gebleken ¹⁾, dat een elektrolyt ζ kan verhoogen, ofwel van teeken kan doen veranderen. In 't eerste geval hangt 't er van af hoe κ verhoogd wordt of de viscositeit zal dalen of stijgen, in 't tweede zal de viscositeit door een minimum gaan. Deze beschouwingen gelden alleen zoolang en zoover ϕ niet verandert; is dit wel 't geval, dan is niets vooruit te zeggen.

Deze door von Smoluchowski genoemde „quasi viskeuse effecten” kunnen dus ook in solen van G. A. optreden; in 't tweede gedeelte van dit onderzoek zullen gronden worden aangevoerd, die afdoende bewijzen, dat zij in 't geval van G. A. van geheel antleren aard zijn. Dit voorloopig daargelaten, is 't toch mogelijk, zonder met verdere feiten in tegenspraak te komen, op grond van wat bekend is omtrent het elektrische gedrag van kolloïdale oplossingen, het bijzondere gedrag van ThCl_4 en NaOH te bespreken.

Drie- en vierwaardige kationen verlagen de potentiaal in zeer kleine concentratie tot nul, en geven vervolgens aan 't grensvlak een positieve lading. Bij een concentratie van 5—13 milli-aequivalent heeft het thorium-ion de lading der deeltjes

¹⁾ Kruyt. Koll. Z. **22**, 93. (1918).

Ellis, Zeit. f. physik. Chem. **80**, 597 (1912).

Powis, Zeit. f. physik. Chem. **89**, 91 (1915).

Fairbrother en Martin, J. Chem. Soc. **127**, 32. (1925).

Elissafoff, Zeit. f. physik. Chem. **79**, 385 (1912).

Perrin, Journ. d. Chim. phys. **2**, 601 (1904).

zoover verlaagd, dat het sol onbestendig is geworden. Bij 13 milli-aequivalent is het ion in zoodanige concentratie aanwezig, dat het de deeltjes kan opladen. De oorspronkelijk negatief geladen G. A. deeltjes zijn thans positief geladen; tusschen 5—13 milli-aequivalenten moet de lading dus nul geweest zijn. Deze omlading heeft een stijging der viscositeit ten gevolge. Ofschoon niet met zekerheid is uit te maken of in het geval van omlading door thorium, de omlading wordt veroorzaakt door het ion of het door hydrolyse ontstane en in kolloidale vorm aanwezige hydroxyde, is in het geval van het G. A. sol zeker het thorium-ion de oorzaak, omdat door de zure reactie van het sol de hydrolyse sterk teruggedrongen is.

De vraag doet zich voor, waarom het vierwaardige complexe platinazout en het hexolzout niet een dergelijk gedrag als thorium vertoonen. Het antwoord zal wel gezocht moeten worden in den invloed, dien behalve de waardigheid ook de grootte van het ion op deze verschijnselen heeft. Met kleine ionen kan een grootere ladingsdichtheid dan met grootere bereikt worden. Op deze kwestie kan hier niet nader worden ingegaan; zij verdient nog verder onderzoek.

De invloed, die NaOH op de viscositeit van G. A. solen uitoefent, toont wederom de uitzonderingspositie, die het OH-ion door zijn groote beweeglijkheid in elektrokinetische processen inneemt. In de kleinste concentraties wordt het OH-ion zoodanig aan het oppervlak der deeltjes vastgehouden, dat het opladend werkt. Eerst daarna treedt de ontlading door het positief geladen Na-ion op.

Zooals aan 't begin gezegd, zijn de quasi-viskeuse effecten bij solen van G. A. grooter dan bij eenig ander sol ooit gevonden werden. Het is ondenkbaar, dat een verlaging der viscositeit tot 20 % der oorspronkelijke uitsluitend toegeschreven moet worden aan veranderingen, die elektrolyten teweeg brengen in α en ζ , omdat ζ meestal zeer klein is, en uit voorloopige metingen met een G. A. sol bleek, dat ζ bijna nul is. Men komt dan

tot de conclusie, dat elektrolyttoevoeging ook φ beïnvloedt. Later mede te deelen proeven bevestigen dit volkomen.

De thans vermelde resultaten leveren echter een bewijs te meer, dat een sol van G. A. zooals dat voor dit onderzoek gebruikt werd, zeer weinig elektrolyt bevat. Indien dit niet het geval was, zouden de in oplossing aanwezige elektrolyten reeds een deel van het quasi viskeuse effect hebben weggenomen, en zou verdere elektrolyttoevoeging zoo'n grooten invloed niet kunnen hebben.

HOOFDSTUK V

DEHYDRATATIE VAN HET SOL VAN GUMMI ARABICUM — DE INVLOED VAN ELEKTROLYTEN IN GROOTE CONCENTRATIE OP DE VISCOSITEIT VAN HET GUMMI ARABICUM SOL

In het vorige hoofdstuk werd beschreven, dat elektrolyten in kleine concentratie de viscositeit van het gummi arabicum sol voor bijna 80 % wegnemen. Het is dus begrijpelijk, dat elektrolyten in grootere concentratie, tenzij een viscositeitsverhoging t.o.v. het milieu mocht optreden, geen bijzonderen grooten invloed meer kunnen uitoefenen.

Elektrolyten in groote concentratie dehydrateeren het sol. Het is een welbekend feit, dat eiwitsolen door verschillende elektrolyten uitgezouten worden, door andere niet, een omstandigheid, waarvan men zeer dikwijls gebruik gemaakt heeft om eiwitten uit haar oplossing neer te slaan en te scheiden. Door de Jong¹⁾ is bewezen, dat voor het agarsol, dat door Mg_4SO_4 wordt uitgezouten, deze uitzouting berust op een totale vernietiging der stabiliteit van het sol. Door de eerste hoeveelheid toegevoegde elektrolyt immers, wordt aan de soldeeltjes de elektrische lading ontnomen; verdere toevoeging van elektrolyt ontnemt hem ook de hydratatie, waardoor het sol tevens onbestaanbaar wordt.

Pohl²⁾ deelt mede, dat G. A. zich niet uit zijn oplossing laat uitzouten, andere gummisoorten daarentegen wel. Hij maakt hiervan gebruik om verschillende gom-soorten van elkaar te onderscheiden en te scheiden.

Uit voorproeven was gebleken, dat een G. A. sol zich inderdaad niet liet uitzouten met K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$

¹⁾ Diss. Utrecht 1921, pg. 79.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. **14**, 155. (1890).

NaCl, Na-citraat, NH_4F , KCNS, KI, KCl, MgCl_2 , Na-acetaat, zelfs niet, indien de verzadigingsconcentratie bereikt was. Het sol bleef volkomen helder. De solconcentratie bleek ook geen rol te spelen; een 6 % G. A. sol gedroeg zich evenzoo.

Niettemin wordt ook het G. A. sol gedehydrateerd, want wordt azijnzuur toegevoegd, dan wordt tenslotte een concentratie bereikt, waarbij het sol onbestendig is en uitvlokt.

Voor het onderzoek werd MgSO_4 , dat een preparaat van Kahlbaum was, en ijsazijn gebruikt. De metingen werden bij 25° uitgevoerd; de mengsels werden in een maatkolfje op de reeds beschreven wijze gemaakt. Azijnzuur begint bij een concentratie van 75 % ijsazijn het sol uit te vlokken. Daarom werd bij deze metingen een sol van 5 % gemaakt; hiervan werd in het maatkolfje, waarin het ijsazijn was gebracht, 10 cc bijgemengd.

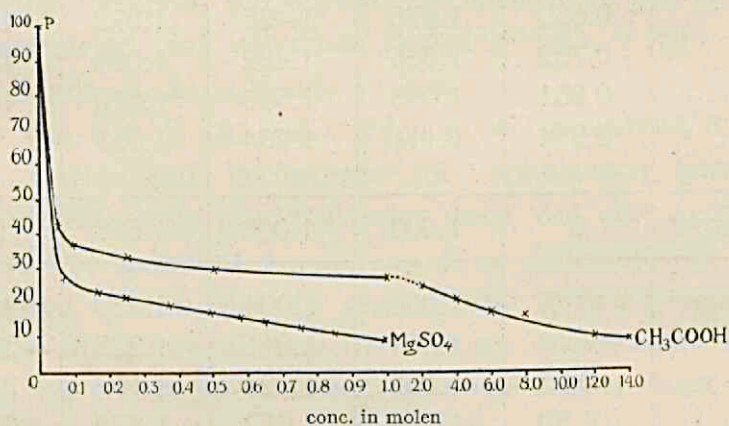


Fig. 6.

De concentratie van de oorspronkelijke MgSO_4 -oplossing werd bepaald door gravimetrische bepaling van het sulfaat als BaSO_4 ; die van ijsazijn door titratie van een bekend aantal malen verdunde oplossing. De dichtheden der MgSO_4 -oplossing t.o.v. gedestilleerd water bij 25° , werden pyknometrisch bepaald, die der azijnzuur oplossingen door interpolatie uit de tabel in Landolt—Börnstein¹⁾.

¹⁾ Landolt—Börnstein, Pysikalisch-chemische Tabellen 1912.

In de volgende tabellen vindt men de resultaten der metingen, grafisch voorgesteld in fig. 6.

Tabel XIII.

Elektrolyt	conc. in grammo- leculen	$\left(\frac{d_e}{d_w}\right)_{25^\circ}$	$\frac{\eta_e}{\eta_w}$	$\frac{\eta_s + e}{\eta_e}$	P
Nulproef	0	1.000	1.000	1.622	100
MgSO ₄	0.060	1.007	1.034	1.170	27.3
	0.171	1.020	1.092	1.151	24.3
	0.248	1.029	1.138	1.136	21.9
	0.374	1.044	1.210	1.124	19.9
	0.497	1.058	1.290	1.112	18.0
	0.578	1.068	1.350	1.100	16.1
	0.650	1.075	1.435	1.092	14.8
	0.752	1.085	1.482	1.089	14.3
	0.851	1.096	1.570	1.070	11.3
	0.994	1.111	1.704	1.055	8.8
Nulproef	0	1.000	1.000	1.598	100
Azijnzuur ¹⁾	0.05	1.000	1.004	1.250	41.8
	0.10	1.001	1.011	1.225	37.6
	0.25	1.002	1.024	1.199	33.3
	0.50	1.004	1.052	1.174	29.1
	1.0	1.008	1.101	1.162	27.1
	2.0	1.016	1.208	1.148	24.8
	4.0	1.031	1.429	1.119	19.9
	6.0	1.043	1.578	1.099	16.6
	8.0	1.053	1.888	1.092	15.4
	12.0	1.066	2.335	1.053	8.9
	14.0	1.068	2.460	1.049	8.2

¹⁾ Bij een concentratie van circa 10 mol. azijnzuur bleek het sol een minimum stabiliteit te bezitten.

Het systeem alcohol-gummi arabicum sol

Door Scarpa ¹⁾ is reeds beschreven, dat toevoeging van alcohol aan een gummi arabicum sol dit sol reversibel in den suspensoiden toestand brengt. Door de Jong ²⁾ is ditzelfde aangetoond voor een agarsol.

Voegt men bij een 1 % sol van G. A. alcohol, dan treedt er oogenschijnlijk geen verandering op; brengt men echter bij dit mengsel een weinig van een elektrolytoplossing, dan vlokt het sol uit, terwijl, zooals reeds werd medegedeeld, het niet met alcohol bedeelde sol zeer stabiel blijft bij toevoeging van elektrolyten.

Wanneer aan een emulsoid sol alcohol wordt toegevoegd, treedt er steeds een blauwachtige opalescentie op. Oriënteerende proeven leerden, dat een sol van G. A. dit niet vertoont. Het vermoeden bestond, dat dit van de concentratie zou afhangen, een vermoeden, dat volkomen gegrond bleek te zijn en zijn bewijs vindt in de volgende proeven.

Van een 6 % G. A. sol werden door verdunning met ged. water verschillend geconcentreerde oplossingen bereid. In droge uitgestoomde uitvlogglasjes werd van elke verdunning telkens 1 cc gebracht en hieraan 5 cc gedestilleerde alcohol toegevoegd. Naarmate de concentratie geringer was, werd een zeer duidelijke afname der blauwe opalescentie waargenomen. Bij een begin-solconcentratie van 3 % en lager was de opalescentie niet meer te constateeren.

Het sol van G. A. in water vertoont in het spleet ultramicroscop een zeer flauwe Tyndall-kegel. Afzonderlijke deeltjes, hetzij dan enkele verontreinigingen, konden niet onderscheiden worden. Het met alcohol bedeelde sol, daarentegen, vertoont een zeer lichtsterke Tyndall-kegel, waarin een groot aantal sterk lichtende deeltjes, in levendige Brownsche beweging,

¹⁾ Koll. Zeitschr. 15, 8. (1914).

²⁾ Diss. Utrecht 1921, pg. 69.

Invloed van de
conc. van G. A.

Ultramicros-
copisch onder-
zoek.

gezien konden worden. Door verdunning met water, werd volkomen reversibel weer het emulsoid gevormd.

Viscositeitsmetingen.

Door toevoeging van alcohol verandert dus het emulsoide sol van G. A. in een suspensoid. Deze verandering moet zich duidelijk kenbaar maken in een sterke verlaging der relatieve viscositeit t.o.v. het alcohol-water milieu. Om dit vast te stellen werd een reeks viscositeitsmetingen verricht aan een G. A. sol, waaraan wisselende hoeveelheden alcohol waren toegevoegd. De metingen werden verricht bij 25°.

Teneinde de reproduceerbaarheid bij de bereiding der mengsels grooter te maken, werd gebruik gemaakt van een maatkolpje van 100 cc. Hierin werd door middel van een mantelpipet, als op pag. 22 beschreven, 20 cc van een 2½ % sol gebracht. Onder voortdurend omschudden werd hieraan de alcohol toegevoegd. Het mengsel werd in de thermostaat bij 25° geplaatst om op temperatuur te komen, waarna met gedestilleerd water, dat eveneens op 25° was gebracht, tot de streep werd bijgevuld, en het geheel goed omgeschud.

De overeenkomstige alcohol-watermengsels werden eveneens bij 25° bereid. De concentratie in gewichtsprocenten werd door bepaling van het s.g. met een fleschjes pyknometer van ± 25 cc t.o.v. gedestilleerd water van dezelfde temperatuur en berekening uit de alcohol-tabellen, vermeld in het Chemisch Jaarboekje ¹⁾, vastgesteld. Alle viscositeitsmetingen en dichtheidsbepalingen werden aan twee op gelijke wijze bereide mengsels verricht.

In tabel XIV zijn de relatieve dichtheden en viscositeiten der alcohol-watermengsels bij 25° in kolom 3 en 4 vermeld.

¹⁾ Chemisch Jaarboekje. Amsterdam 1920.

Tabel XIV.

$\left(\frac{d_w + a}{d_w}\right)_{15^\circ}$	Gew. % alcohol	$\left(\frac{d_w + a}{d_w}\right)_{25^\circ}$	$\left(\frac{\eta_w + a}{\eta_w}\right)_{25^\circ}$
1.0000	0	1.0000	1.000
0.9767	15.7	0.9752	1.761
0.9539	32.3	0.9493	2.487
0.9502	34.4	0.9453	2.537
0.9126	52.7	0.9063	2.571
0.8767	68.2	0.8700	2.256
0.8659	72.7	0.8594	2.140
0.8094	94.8	0.8024	1.416

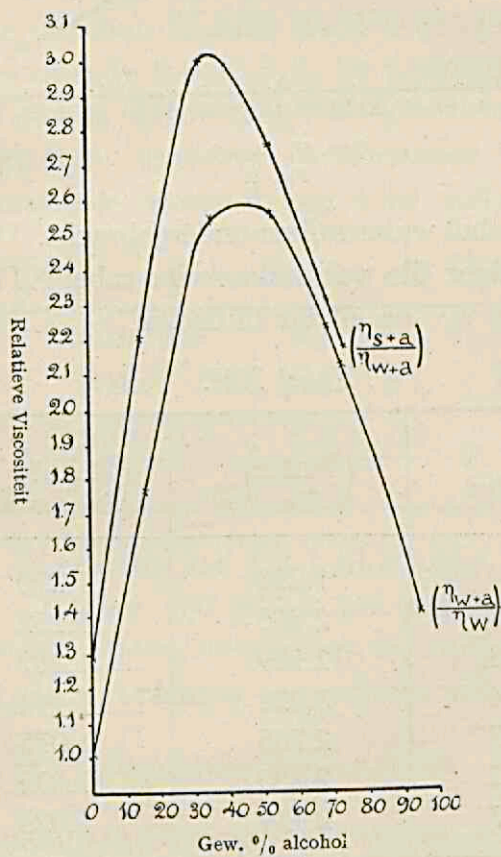


Fig. 7.

De volgende tabel geeft de resultaten weer van de viscositeitsmetingen aan het systeem G. A.-sol-alcohol. In de tweede kolom zijn de relatieve viscositeiten t.o.v. water, in de derde

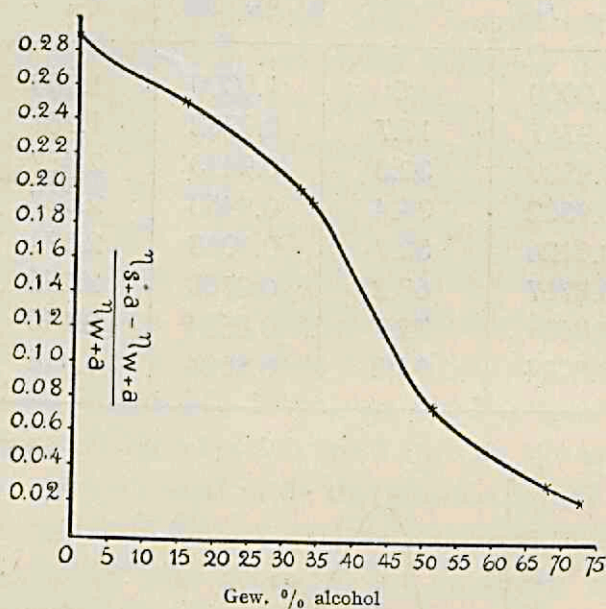


Fig. 8.

die t.o.v. het alcohol water milieu ondergebracht. Deze waarden zijn verkregen door die van kolom vier tabel XIV (pg. 47) en kolom twee tabel XV op elkaar te deelen.

Tabel XV.

Gew. % alcohol	$\left(\frac{\eta_s + a}{\eta_w}\right)_{25^\circ}$	$\left(\frac{\eta_s + a}{\eta_w + a}\right)_{25^\circ}$
0	1.290	1.290
15.7	2.205	1.252
32.3	2.989	1.202
34.4	3.028	1.194
52.7	2.765	1.075
68.2	2.330	1.032
72.7	2.179	1.023

In figuur 7 zijn deze waarden als functie van de alcohol-concentratie voorgesteld terwijl in fig. 8 de waarden van $\left(\frac{\eta^s + a}{\eta^w + a} - 1\right)$ als functie van de alcohol-concentratie is weergegeven.

Wanneer aan een G. A. sol alcohol en elektrolyt wordt toe- Grenswaarden.
gevoegd vlokt het sol meestal uit. Bij toevoeging van water verdwijnt het neerslag weer; oogenschijnlijk is het systeem dan weer in den emulsoiden toestand overgegaan. Bij nauwkeurige waarneming echter blijkt, dat de groote vlokken zich tot kleinere verdeeld hebben, een emulsoid sol is echter niet teruggevormd. Het sol was dus irreversibel uitgevlokt.

Om de grenswaarden te bepalen werd in een reeks droge uitgestoomde uitvlokglasjes gebracht 1 cc van een 3 % G. A. sol met 10 cc. alcohol; hieraan werd 1 cc elektrolyt van verschillende concentratie toegevoegd. De waarneming der reeksen geschiedde 8 uur na de menging; als grenswaarde wordt vermeld die elektrolytconcentratie in millimolen per Liter, waarbij de bovenstaande vloeistof nog juist volkomen helder is.

Grenswaarden

KCl 0.8	KBr 0.8	KI 0.8	KNO ₃ 0.8
NaCl 1.0	NH ₄ Cl 0.8	LiCl 1.8	KCNS 0.6
BaCl ₂ 0.2	SrCl ₂ 0.2	CaCl ₂ 0.2	
Co(NH ₃) ₆ Cl ₃ 0.12			

Naarmate de valentie van het kation stijgt, daalt de grenswaarde. De verschillen zijn echter niet zoo evident als bij anorganische suspensoiden het geval is. Sulfaten (MgSO₄ en K₂SO₄) en K₄FeCy₆ brachten het systeem niet tot uitvloking.

Bespreking der resultaten

De twee stabiliteitsfactoren van een emulsoid-sol, de elektrische lading en de hydratatie, worden beide door elektrolyten

beïnvloed. Terwijl echter de elektrische lading door elektrolyten in kleine concentratie wordt weggenomen, wordt de hydratatie eerst bij hogere concentraties gewijzigd. Krachtiger wordt de hydratatie door alcohol veranderd; de elektrische lading is dan echter nog aanwezig. Dit is de eenvoudigste voorstelling die men zich maken kan, en die ook inderdaad in een enkel geval de feiten weergeeft.

Bij het G. A. sol blijken de verschijnselen niet zoo eenvoudig te zijn. Aan den eenen kant kunnen de groote quasi viskeuse effecten onmogelijk alleen aan een verandering van den elektrischen toestand der deeltjes worden toegeschreven; aan den anderen kant blijkt een elektrolyt alleen onvoldoende te zijn om de stabiliteitsfactoren van het emulsoid sol op te heffen, zoodat het sol uitvlokt, en blijken sommige elektrolyten (MgSO_4 , K_2SO_4 , K_4FeCy_6) niet in staat een gedehydrateerd sol uit te vlokken. De verklaring hiervan moet waarschijnlijk hierin gezocht worden, dat de SO_4 -ionen peptiseerend werken. Lyotrope invloeden kunnen hier een rol spelen, in dezen zin, dat de door de alcohol gedehydrateerde deeltjes wederom een geringe hydratatie krijgen, die voldoende is om het systeem stabiel te maken. Zooals immers reeds bleek bij de proeven over den invloed van MgSO_4 in grooter concentratie op het G. A. sol, moet men wel aannemen, dat het G. A. sol aan een geringe hydratatie voldoende heeft om stabiel te zijn.

Een op dit moment nog geheel open kwestie is het verband tusschen hydratatie en elektrische lading. In het tweede deel zullen resultaten besproken worden, die een eerste poging zijn om hierin licht te brengen. In hoeverre echter de elektrische lading beïnvloed wordt door een dehydratatiemiddel als alcohol, daarvan is nog niets bekend. Dat zulk een invloed er zijn moet, blijkt zonder meer, indien men bedenkt, dat het elektrisch geleidingsvermogen en de dielektrische constante, twee factoren, die zeker de elektrische lading der deeltjes beïnvloeden, sterk veranderen.

Voor het sol van G. A. moet men tot het besluit komen, dat de twee stabiliteitsfactoren der emulsoiden, elektrische lading en hydratatie, geen onafhankelijk veranderlijken zijn. Bij de eiwitten weet men, dat de hydratatie met de lading sterk verandert; bij andere emulsoide solen is deze afhankelijkheid van hydratatie en lading waarschijnlijk gering, en kon zij aan de waarneming ontsnappen. Het sol van G. A. maakt hierop een uitzondering; dit werd de aanleiding den elektrischen toestand der deeltjes uitvoeriger na te gaan.

TWEEDE DEEL

INLEIDING

Meermalen was er in het eerste deel aanleiding er op te wijzen, dat meerdere kennis van den elektrischen toestand der emulsoide sol deeltjes zeer gewenscht is. De eenige wijze waardoor men hiertoe komen kan, is de bepaling van de kataforetische snelheid (K. S.) der deeltjes. Het heeft niet aan pogingen ontbroken om deze grootheid experimenteel te bepalen, zoowel voor suspensioide als voor emulsoide sol deeltjes. Indien het een suspensoid sol betreft, kan men of een macroscopische of een microscopische methode volgen; voor een emulsoid sol is de microscopische methode volkomen uitgesloten, omdat de deeltjes onzichtbaar zijn. Voor de bepaling van de K. S. van emulsoide solen werd een methode uitgewerkt, waarmee de metingen nauwkeuriger en meer reproduceerbaar verricht konden worden, als met de bestaande methoden. Aan de hand van dit materiaal werd het mogelijk een beter inzicht te verkrijgen in de constitutie van emulsoide sol deeltjes.

Het ligt buiten het bestek van dit proefschrift uitvoerig bij de kataforetische verschijnselen stil te staan. Men zie hiervoor het uitnemende samenvattende artikel van M. v. Smoluchowski in Graetz Handbuch der Elektrizität und der Magnetismus Band II, 1921.

Toevoeging van een elektrolyt aan een sol heeft ten gevolge, dat de K. S. verkleind of vergroot wordt, d.w.z. het potentiaalverschil in de dubbellaag wordt verlaagd of verhoogd. Of en in hoeverre toevoeging van een neutrale elektrolyt aan een emulsoid

sol de hydratatie wijzigt, daarvan is niets bekend. Een directe methode om dit na te gaan is er niet, men kan dus alleen trachten langs indirecten weg tot een oplossing te komen. Wanneer n.l. het quasi viskeuse effect toegeschreven moet worden aan een verlaging van de elektrische lading in de dubbellaag, waarbij de hydratatie niet of zeer weinig verandert, dan zal men uit de formule van von Smoluchowski r en φ kunnen berekenen. Immers, men heeft dan slechts van een reeks solen, van gelijke concentratie en voorgeschiedenis, de viscositeit, het elektrisch geleidingsvermogen en het potentiaalverschil in de dubbellaag te bepalen, en kan dan uit telkens twee reeksen dezer metingen (index 1 en 2) door berekening r en φ vinden.

De formule van von Smoluchowski toepassende vindt men:

$$r^2 = \frac{(\eta_{s2} - \eta_0) \kappa_2 D^2 \zeta_1^2 - (\eta_{s1} - \eta_0) \kappa_1 D^2 \zeta_2^2}{4 \pi^2 (\eta_{s1} - \eta_{s2}) \kappa_1 \kappa_2 \eta_0} \quad (I)$$

$$\varphi = 0.4 \frac{4(\eta_{s1} - \eta_0) \pi^2 \kappa_1 \kappa_2}{4\pi^2 \kappa_1 \eta_0 r^2 + D^2 \zeta_1^2} \quad (II)$$

Metingen aan zetmeelsolen verricht leidden tot het resultaat, dat op deze wijze alleszins waarschijnlijke waarden voor r en φ gevonden worden. Het sol van G. A. bleek zich echter geheel anders te gedragen.

Dit onderzoek werd uitgevoerd om iets te weten te komen van het verband tusschen hydratatie en lading bij emulsoide solen eensdeels, en anderdeels in enkele gevallen een weg te wijzen ter bepaling van de deeltjes grootte van emulsoide solen. De bepaling van de lading in de dubbellaag neemt hierbij een voorname plaats in; een methode werd daartoe uitgewerkt, die algemeen toegepast kan worden, om langs macroscopischen weg de kataforetische snelheid der deeltjes te bepalen.

HOOFDSTUK VI

DE BEWEGING VAN EEN SOLDEELTJE IN EEN ELEKTRISCH VELD

In een kolloidale oplossing zijn de deeltjes omgeven door een elektrisch dubbellaag. Bevinden de deeltjes zich in een elektrisch veld en bewegen zij zich naar de anode, zijn zij dus negatief geladen, dan bevindt zich de negatieve kant der dubbellaag aan de zijde van het deeltje, de positieve in het milieu. Het systeem als geheel is elektrisch neutraal; in een elektrisch veld bewegen de ionen van het buiten belegsels der dubbellaag zich naar de kathode; het deeltje beweegt zich in tegengestelden zin. Voor deze kataforetische beweging is door von Helmholtz¹⁾ een formule afgeleid

$$u = \frac{\zeta H D}{4 \pi \eta}$$

waarin u = de snelheid in cm/sec.

ζ = het potentiaalverschil der dubbellaag.

H = potentiaalverval per cm.

D = dielektrische constante

η = viscositeit van het milieu.

waarbij hij uitging van de onderstelling, dat de dubbellaag een eindige afmeting heeft en als een condensator beschouwd kan worden.

De kataforese en andere elektrokinetische verschijnselen zijn ook Lamb²⁾ een onderwerp van studie geweest. Hij komt in het algemeen tot dezelfde formules als Helmholtz, met dit verschil, dat hij een correctie invoert voor het glijden (slipping)

¹⁾ Wied. Ann. 7, 337. (1879).

²⁾ Rep. Brit. Ass. Adv. of Science (1887). 495.

van de vloeistof langs den vasten wand. Indien een vaste wand aan een vloeistof grenst, dan is zijn vooronderstelling, dat die wand wel een zeer groote, doch geen oneindige weerstand biedt aan de verplaatsing van de vloeistof langs dien wand. Zij in dit geval l een maat voor de „slip”, dan is de aan te brengen correctie term $\frac{l}{d}$, waarin d voorstelt de afstand tusschen de wand

en de vloeistof. Deze grootheid d zal niet veel verschillen van 10^{-8} cm.; de invloed van de term l zal eerst voor den dag komen, als de uitwendige krachten zoo groot worden, dat zij de onmiddellijk aan den wand grenzende vloeistoflaag in beweging brengen. De ervaring leert, dat deze vloeistoflaag zeer sterk door den wand is geadsorbeerd en uiterst moeilijk te verwijderen is. Er is dan ook alle reden om aan te nemen, dat gewoonlijk de correctieterm van Lamb van geringen invloed zal zijn.

Men moet zich dus voorstellen, dat de beweging van een vloeistof langs een vasten wand of omgekeerd niet plaats grijpt langs het grensvlak vast-vloeistof, maar dat aan de vaste phase een uiterst dunne laag der vloeistof onbeweeglijk vast zit, en dat de beweging der vloeistof geschiedt langs deze „geadsorbeerde vloeistoflaag”.

Freundlich ¹⁾ heeft er op gewezen, dat aan het grensvlak van een wand met een oplossing twee potentiaalverschillen onderscheiden moeten worden: de thermodynamische of Nerntsche potentiaalsprong en de elektrokinetische.

In fig. 9 is bij A een wand voorgesteld, rechts waarvan zich een oplossing bevindt, die ionen bevat. In het algemeen zal er een potentiaalverschil optreden tusschen den wand en de vloeistof; het potentiaal verloop is aangegeven door de lijn AB. Een deel van dit potentiaalverloop, AD, heeft plaats in de aan den wand geadsorbeerde vloeistoflaag, het andere deel valt er buiten. Is nu de potentiaal van den wand ψ_0 , die bij D ψ_1 ,

¹⁾ Trans. Far. Soc. **16**, (1921). Appendix pg. 146.

Kapillarchemie 2e druk. pg. 342.

dan wordt, wanneer de vloeistof en de wand t. o. v. elkander bewogen worden, de elektrokinetische potentiaal ψ_1 gemeten; de potentiaal in de vloeistof is nul. In de figuur is dan ψ_0 de

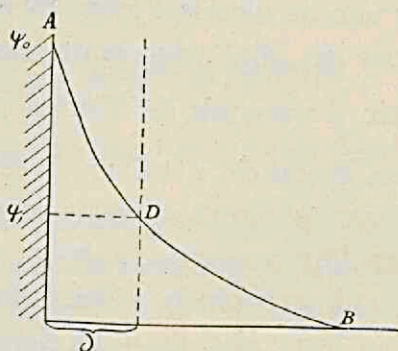


Fig. 9.

thermodynamische potentiaal. Freundlich noemt de elektrokinetische potentiaal ζ , de thermodynamische ϵ .

Elektrolyten beïnvloeden de elektrokinetische potentiaal zeer sterk, doch niet de thermodynamische, de eerste is ook kleiner dan de laatste. Haber en Klemensiewicz ¹⁾ hebben de thermodynamische potentiaal aan glas onderzocht; de elektrokinetische potentiaal aan glas is door Kruyt ²⁾, Freundlich en Rona ³⁾ aan de stroomingspotentialen bestudeerd.

De dubbellaag strekt zich uit van den wand tot B; Gouy ⁴⁾ noemt haar „diffuse dubbellaag”.

Indien een geladen wand zich in een oplossing bevindt, die ionen bevat, dan zal in de nabijheid van dien wand de ionenverdeeling niet overal dezelfde zijn. Is de wand positief geladen, dan zal de dichtheid der anionen aan den wand grooter zijn dan op iets grooter afstand. Naarmate de afstand grooter wordt, neemt de dichtheid af en gaat tenslotte in die der oplossing over. Omgekeerd is de dichtheid der kationen aan den wand kleiner

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 385. (1909).

²⁾ Koll. Z. **22**, 81. (1918).

³⁾ Sitz.ber. Preusz. Akad. d. Wiss. **20**, 397 (1920).

⁴⁾ Journ. d. Phys. (4). **9**, 457 (1910).

dan in de oplossing. De overmaat der anionen bepaalt de lading op elk punt.

In de aan den wand geadsorbeerde laag is de dichtheid der anionen het grootst, het potentiaalverval zal er dus het grootst zijn. Gouy berekent het evenwicht, dat zich instelt wanneer de anionen door den wand worden aangetrokken, de kationen afgestooten, terwijl anderzijds de warmtebeweging streeft naar een overal gelijke ionenverdeeling. Hij komt tot de volgende formule

$$N_K(\alpha_K - 1) + N_A(\alpha_A - 1) = \frac{2\pi e^2}{DRT} \text{ waarin}$$

N_K en N_A het aantal kat- en anionen per volumeeenheid in de oplossing;

α_K en α_A de coëfficiënten waarmee men deze moet vermenigvuldigen om het aantal aan den wand te berekenen.

e de lading per oppervlakte eenheid op den beschouwden afstand.

D de dielektrische constante.

Denkt men zich de lading in de elektrolytoplossing in haar zwaartepunt vereenigd, beschouwt men de dubbellaag dus als een Helmholtz'sche dubbellaag met veranderlijke dikte δ , dan is duidelijk, dat δ kleiner wordt, naarmate de lading van den wand en in de oplossing groter is. Voor een wandlading van 10 elektrostatische eenheden berekende Gouy de volgende waarden voor δ :

$1/10$ N. aan ionen 0.96 $\mu\mu$

$1/1000$ N. „ „ 9.6 $\mu\mu$

Zuiver water 10.10 $\mu\mu$

Bij kleine lading kan de dikte van de dubbellaag dus zeer groot zijn.

Stern's theorie der diffuse dubbellaag ¹⁾ ligt in beginsel opgesloten in die van Gouy. In haar doorvoering wijkt zij echter hiervan af, daar zij de mogelijkheid opent in de dubbellaag

Stern's Theorie der diffuse dubbellaag.

¹⁾ Zeitschr. Elektroch. **30**, 508. 1924.

twee gedeelten te onderscheiden, die een afzonderlijke behandeling noodig en mogelijk maken en het inzicht in de structuur der dubbellaag ten goede komen.

In fig. 9 is bij A schematisch een positief geladen wand voorgesteld; deze bevindt zich in een oplossing, die ionen bevat. Tegenover de positief geladen wand staan negatieve ionen en indien er geen moleculaire warmtebeweging zou zijn, zouden alle negatieve ionen zich op een afstand δ , de gemiddelde straal der ionen bevinden, en zou de Hemholtz'sche dubbellaag gevormd zijn. Ten gevolge van de moleculaire warmtebeweging zal een deel dier ionen op grooteren afstand van den wand en vrij beweeglijk zijn. Zij zullen zich diffuus in de oplossing verdeelen en naarmate de afstand van den wand grooter wordt, naar die mate nadert de concentratie der anionen tot die der oplossing. De dichtheid der anionen is dus het grootst op zeer kleinen afstand van den wand. Over dezen afstand zal ook het potentiaalverval het sterkst zijn. Zij in fig. 9 ψ_0 de potentiaal van den wand, dan zal over den afstand δ deze potentiaal gedaald zijn tot ψ_1 , op een afstand van den wand grooter dan δ treedt het diffuse deel op, en daar de potentiaal op oneindigen afstand van den wand nul is, is het potentiaalverschil aan de diffuse dubbellaag $\psi_0 - \psi_1$, dat in elektrokinetische verschijnselen gemeten wordt, en dus dezelfde is als de ζ -potentiaal van Freundlich. In deze theorie is vereenigd die van Helmholtz en van Gouy; zij geeft een bevredigende verklaring eenerzijds van de experimenteel bepaalde capaciteit der dubbellaag, anderzijds van de elektrokinetische verschijnselen.

Wanneer de lading aan den wand per $\text{cm}^2 + n_0$ is, op een afstand δ , $-n_1$, en in de diffuse laag $-n_2$, dan is

$$n_0 = n_1 + n_2.$$

Hierin is

$$n_0 = \frac{d}{4\pi\delta} (\psi_0 - \psi_1)$$

waarin δ de dielektrische constante van het medium over den afstand δ .

Rekening houdende met de adsorbtie der ionen aan den wand leidt Stern af

$$n_1 = FZ \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{-F\psi_1/RT}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{F\psi_1/RT}} \right)$$

waarin Z = het aantal molen van een ion

F = 96540 coulomb

R = gasconstante

T = temperatuur.

Voor n_2 , in de diffuse laag, wordt gevonden

$$n_2 = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} \cdot \frac{c}{18} \left(e^{\frac{F\psi_1}{2RT}} - e^{-\frac{F\psi_1}{2RT}} \right)$$

waarin D de dielektrische constante van water is.

Hieruit blijkt, dat n_1 , evenredig is aan de concentratie, n_2 evenredig is aan $\sqrt{c}$. Bij afnemende concentratie zal dus n_1 verdwijnen en n_2 gaan overheerschen, m. a. w. het potentiaalverval ligt bij oneindige verdunning geheel in het diffuse deel. Omgekeerd zal bij toenemende concentratie de adsorbtie laag meer op den voorgrond komen, het potentiaalverval over den afstand δ wordt steeds steiler. Wanneer n_2 t.o.v. n_1 verwaarloosd kan worden, wanneer dus de elektrolyt concentratie groot genoeg is om van het diffuse gedeelte te kunnen afzien, dan wordt het elektrokinetische potentiaalverschil door n_1 bepaald. Aan de formule voor n_1 voldoen twee wortels voor de concentratie; in de curve moet dus een maximum of minimum optreden; inderdaad werd dit in vele gevallen, bij stroomingspotentialen, peptisatie van kolloidale oplossingen en omlading aangetoond.

Stern's theorie houdt geen rekening met den rol, die het water eventueel bij den opbouw van den dubbellaag vervullen kan. Dat bij lyophile solen een beïnvloeding door het water er zijn moet, lijdt geen twijfel.

Ook Gyemant ¹⁾ denkt zich tusschen twee fasen een grens-

Theorie van
Gyemant.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **108**, 387 (1924).

phase. In den gedachtengang van Van der Waals vormt deze grensphase naar beide zijden den overgang naar de beide fasen. Het geheele thermodynamische potentiaalverschil ε tusschen de beide fasen bestaat uit twee gedeelten; is de eerste phase het milieu, water, dan is ε_1 het potentiaalverschil tusschen water en de grensphase, ε_2 dat tusschen grensphase en de tweede phase. De grootte van de elektrokinetische potentiaal ζ wordt bepaald door de plaats waar de verschuiving der fasen langs elkaar plaats heeft. De grootheid ζ behoeft dus niet gelijk aan ε_1 te zijn, doch kan er een deel van zijn, afhankelijk daarvan of de grensphase geheel of ten deele aan de tweede phase onbeweeglijk vast zit. Gyemant leidt een formule af, die verband legt tusschen ζ en ε_1

$$\zeta = \frac{\varepsilon_1}{1 + \frac{D_w}{D_g} \sqrt{\frac{c_{ow}}{c_o}}},$$

waarin D_w = dielektrische konstante van water

D_g = dito van den grenslaag

c_{ow} = totale elektrolyt concentratie in de waterphase

c_o = dito in de grensphase.

Aanwezige ionen verdeelen zich ongelijk over de grensphase en de waterphase, tengevolge van absorbtie; de concentratieverschillen geven aanleiding tot potentiaalverschillen, en bij bepaalde veronderstellingen over de adsorbtie is het mogelijk ε_1 te berekenen en daaruit ζ . Deze beschouwingen gelden alleen voor twee vloeistofphasen; uit de formule volgt immers dat voor $c_{ow} = 0$, $\zeta = \varepsilon_1$ wordt, terwijl voor een vaste wand grenzend aan een oneindig verdunde elektrolytoplossing $\zeta = \varepsilon$ wordt.

Het blijft een bezwaar, dat bij deze berekeningen van potentiaalverschillen uit concentratieverschillen, de concentraties als scherp begrensde gebieden worden opgevat; de grensphase daarentegen wordt diffuus gedacht.

Labes¹⁾ berekent de ionenverdeling aan een wand voor meerdere ionen en neemt eveneens het bestaan van een onbeweeglijke vloeistoflaag tusschen de beide fasen aan.

Naarmate de ionenconcentratie in de beweeglijke phase grooter is, zal de neutralisatie der wandlading in de onbeweeglijke vloeistoflaag voor een grooter gedeelte plaats hebben, m.a.w. het potentiaalverloop tusschen de beide fasen is des te sterker naarmate de elektrolytconcentratie in de beweeglijke phase grooter is.

Mac Bain's
Theorie.

Mac Bain²⁾ en zijn leerlingen hebben uitgebreide onderzoekingen verricht aan zeepoplossingen. Op grond³⁾ van deze onderzoekingen komen zij tot het resultaat, dat zeepoplossingen behooren tot de semi-kolloidale oplossingen; in een zeepoplossing zijn er een aantal deeltjes, die moleculair in oplossing en gedissocieerd zijn; een ander deel bestaat uit secundaire deeltjes, die opgebouwd zijn uit zeepmoleculen; een deel van deze draagt een elektrische lading, die ontstaat door dissociatie van een deel der constitueerende zeepmoleculen; een ander deel draagt geen elektrische ladingen. Niettemin gedragen de „ionic micelles” zich als ware ionen, hetgeen uitkomt in het elektrisch transport⁴⁾ in zeepoplossingen (kataphorese, elektroendosmose, geleidingsvermogen). Deze resultaten leidden hem er toe, de bestaande inzichten omtrent structuur van de dubbellaag te herzien, in dezen zin, dat Mac Bain zegt, dat de voorstellingen als door Helmholtz en Gouy ontwikkeld de experimenteele resultaten niet verklaren kunnen. De dikte van de dubbellaag bereikt bedragen, die niet te aanvaarden zijn; de theorie van Gouy en Freundlich, dat aan den wand een uiterst dunne laag geadsorbeerd is, waarin een zeer steil potentiaalverval zou bestaan, is een onaannemelijke tegemoetkoming om de experimenten op een

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **116**, 1. 1925.

²⁾ Trans. Far. Soc. **9**, 99. 1913; Third Rep. on Coll. Chem. 1920, pg. 2, Fourth Report on Coll. Chem. 1922, pg. 244.

³⁾ J. Phys. Chem. **28**, 706. 1924.

⁴⁾ Mary Evelyn Laing, J. Phys. Chem. **28**, 673. 1924.

begrijpelijke wijze te verklaren. In plaats van dit alles, moet men zich voorstellen, dat het oppervlak van een geladen wand bedekt is met een laag ionen van tegengestelde lading, maar in deze laag zijn eenige ionen uitgevallen; deze zijn vrij-beweeglijk, en geven aanleiding tot het optreden van potentiaalverschillen. Bij het optreden van stroomingspotentialen in een capillair zouden in een buis van 6 Meter dan slechts twee vrij-beweeglijke ionen zijn. Zonder meer is niet in te zien, waarom deze twee ionen zoo bevoorrecht zijn, nog minder waarom dan bij elektrolyttoevoeging, zooals uit metingen gebleken is, de potentiaal zou stijgen. Immers de lading per cm^2 in de oplossing wordt hierdoor verhoogd; de twee vrije plaatsen op het wandoppervlak zouden onmiddellijk bezet moeten worden, en het potentiaalverschil zou nul geworden zijn en blijven. Het tegendeel leert echter de proef.

HOOFDSTUK VII

METHODIEK

Voor de bepaling der kataforetische snelheid (K.S.) van deeltjes van emulsoide solen is men uitsluitend aangewezen op de methode, die in principe door Burton ¹⁾ is aangegeven. Methode van
Burton.

In het laagste punt van een wijde U-vormig omgebogen buis, die van een millimeterverdeeling is voorzien, is een eenige malen rechthoekig omgebogen nauwe buis aangebracht, die aan haar uiteinden een reservoir draagt. De verbinding tusschen de U-buis en de nauwe buis wordt verkregen door openen van een glazen kraan. In de U-buis brengt men wat water, in het reservoir het te onderzoeken sol. Door voorzichtig openen der kraan laat men het sol toevloeien; het water wordt in beide buizen omhoog gedrongen, door een scherp grensvlak in het sol hiervan gescheiden. In de beide beenen der buis is boven een elektrode aangebracht; indien het water de elektroden omspoelt, wordt de kraan voorzichtig gesloten, en een potentiaal verschil aan de elektroden aangelegd. Hierdoor zal het grensvlak in het eene been dalen, in het andere stijgen. Deze verplaatsing van het grensvlak in een bekende tijd onder invloed van een bekend potentiaalverval is een maat voor de K.S.

Aan het apparaat van Burton zijn verschillende bezwaren verbonden. Bij stroomdoorgang heeft aan de electroden steeds elektrolyse plaats. De elektrolyseproducten komen in de vloeistof.

¹⁾ Phil. Mag. (6). **11**, 436. 1906.

stof, en kunnen ook het sol bereiken; vooral wanneer, zooals in Burton's apparaat, de afstand elektrode-sol klein is, zal dit aanleiding geven tot groote onnauwkeurigheden. Deze onnauwkeurigheden zullen des te grooter worden, naarmate de boven het sol staande vloeistof elektrolytarmer is.

Bij de microscopische waarneming der K.S. wordt de beweging van een soldeeltje waargenomen in zijn eigen milieu; dit is de eenig juiste werkwijze. Bij de macroscopische waarneming zou men dan boven het sol de intermicellaire vloeistof moeten brengen. Waar het suspensoiden betreft is dit uiterst moeilijk; men zou het sol moeten ultrafiltreren, en het filtraat als bovenstaande vloeistof moeten gebruiken. Voor grootere hoeveelheden heeft echter de ultrafiltratie onoverkomelijke bezwaren. Een uitzondering moet hierbij gemaakt worden voor olie-emulsies, waarbij de mogelijkheid bestaat om door centrifugeeren voldoende hoeveelheden der intermicellaire vloeistof te verkrijgen; door Limburg ¹⁾ is deze methode dan ook met succes toegepast. De scheiding van deeltjes en milieu bij emulsoiden is tot dusver voor dit doel onmogelijk.

Teneinde nu den invloed der elektrolyseproducten op het sol zoo gering mogelijk te maken, moet men dus zorgen, dat de afstand der elektroden tot het sol groot is en dat er geen elektrolyseproducten ontstaan, hetgeen bereikt kan worden door gebruik te maken van omkeerbare elektroden.

Daar emulsoiden gewoonlijk kleurloos zijn, rijst hier de moeilijkheid het grensvlak zichtbaar te maken.

Svedberg en Jette ²⁾ werkten een methode uit, waarbij zij de grensvlakken bij eiwitsolen zichtbaar maakten door gebruik te maken van ultraviolet licht. De eiwitsolen vertoonen nl. bij belichting met ultraviolet licht fluorescentie; de scheiding tusschen water en sol wordt zichtbaar en kan gefotografeerd worden. Het grootste bezwaar, aan deze methode verbonden,

¹⁾ Diss. Delft 1924.

²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 954. 1923.

is, dat men genoodzaakt wordt de apparaten in een lucht thermostaat te plaatsen, waarin de temperatuur moeilijk overal gelijkmatig constant gehouden kan worden.

Michaelis ¹⁾ kon zijn U-buis aan den onderkant, waarin het sol zich bevond, met twee kranen afgrenzen, en analyseerde den inhoud van de rechte einden voor en na den stroomdoorgang. Deze methode is echter niet geschikt voor metingen der K. S.; slechts de bewegingsrichting kan worden vastgesteld.

Bij dit onderzoek gebruikte methodiek

Het kataforese apparaat is een verbeterd toestel van Burton, <sup>Kataforese
apparaat.</sup> zooals reeds door de Jong ²⁾ is gebruikt. Aan de rechte stukken en ongeveer halverwege van een U-vormig omgebogen buis A (zie fig. 10) zijn twee buizen van gelijke diameter aangesmolten (B_1 en B_2). In deze buizen, B_1 en B_2 zijn platinadraden ingesmolten, D_1 en D_2 , die in een nauw buisje, dat met kwik gevuld is, uitkomen, C_1 en C_2 . De buizen B_1 en B_2 zijn voorts voorzien van glazen kranen, E_1 en E_2 . Aan den onderkant van de U-vormige buis A is een tweemaal rechthoekig omgebogen capillair F aangebracht, die boven een bol G draagt en voorzien is van een kraan K, die geopend en gesloten kan worden door een lange glazen hefboom H. Het koperen montuur waaraan het apparaat kan worden bevestigd, M, omvat de beide buizen B_1 en B_2 en steunt de capillair F; aan de rechterzijde draagt het een arm, die bovenaan rechthoekig is omgebogen en vierhoekig is afgevijld. Dit vierhoekig afgevielde einde past in een steun-nok, voorzien van een schroef, die aan de thermostaat is vastgemaakt; op deze wijze wordt het apparaat in de thermostaat bevestigd. Door de vierhoekige arm wordt een constante opstelling verkregen.

De platina-elektroden werden verkoperd door elektrolyse

¹⁾ Biochem. Zeitschr. **16**, 81. 1908.

²⁾ Diss. Utrecht 1921.

Tijdens het vooronderzoek werd aan het agarsol 1 % kopersulfaat toegevoegd; het bleek echter, dat door polarisatie der elektroden spoedig onregelmatigheden in den stroomdoorgang optraden. De concentratie van het kopersulfaat was te klein, en de omgeving der elektroden werd spoedig arm aan kopersulfaat. Voor een gemiddelde duur van 4 uur voor de metingen bleek een 5 % kopersulfaat oplossing goed te voldoen.

Om het grensvlak van emulsoiden te kunnen waarnemen, ^{Belichting.} moet men gebruik maken van het Tyndall-licht. Hoe sterker de lichtbron is, hoe beter het Tyndall-licht waar te nemen is.

Een sterke lichtbundel kan echter aanleiding zijn, dat er een onregelmatige verwarming van de vloeistof in het kataforese apparaat plaats heeft. Een voldoende belichting met een 6-Volt lampje werd op eenvoudige wijze bereikt door het rechte einde der U-buis te omgeven door een koperen huls N, die van binnen zwart gelakt is. Deze huls is beneden voorzien van een spleet Sp van ca. 0.5 cm. breedte, en boven afgedekt door een metalen plaatje, waarin een opening is gemaakt. Het 6-Volt lampje is gemonteerd op een houten houder O, en is omgeven door een koperen cylinder P, die voorzien is van een koperen tubus T. Het lampje is zoo gemonteerd, dat de gloeidraad boven de tubus zit. De houder O is voorzien van een klem (op de fig. niet te zien), waarmee zij op de rand van de thermostaat bevestigd kan worden en waardoor zij in de gewenschte richting en op verlangde hoogte gesteld kan worden. Aan de klemmen R₁ en R₂ worden de polen van een 6-Volt accumulatoren-batterij verbonden. Op deze wijze wordt bereikt, dat de voor de waarneming van het Tyndall-licht nadeelige lichteffecten worden opgeheven. De intredende lichtbundel is zoo smal, diameter 0.5 cm., dat zij geen aanleiding geeft tot lichtreflexen aan den wand van de buis. De waarneming werd aanvankelijk nog bemoeilijkt door lichteffecten in de knie van de buis D₂; om deze op te heffen werd aan de huls een koperen plaatje gesoldeerd.

Aflezing. Er werd voor gezorgd (zie beneden), dat het grensvlak zich bevond vóór de spleet Sp. De aflezing geschiedde met behulp van een inrichting, weergegeven in fig. 11. Een wijzer A is aan een koperen staafje bevestigd, dit is boven voorzien van een schroefdraad D. Door de moer E kan het op en neer be-

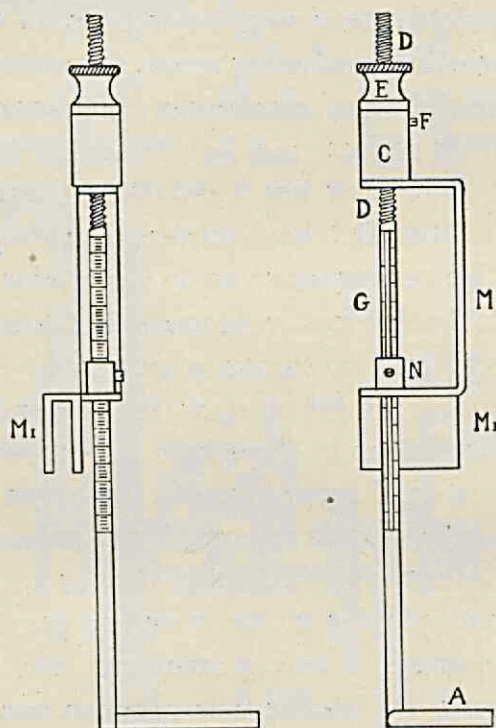


Fig. 11.

wogen worden; glijvlakken, die langs de stift F loopen, aangebracht door den wand van de koperen cylinder C, geven het een vaste stand. Bij G is de staaf van een millimeterverdeeling voorzien. Het montuur M draagt het geheel; tevens dient het om de afleesinrichting op den wand van de thermostaat vast te maken, waartoe het voorzien is van de klem M₁. Aan de bovenzijde van de nok N heeft de aflezing plaats. Voor aflezing van den stand van het grensvlak werd de bovenkant van den wijzer A hiermede gelijk gesteld. Bij een goed grensvlak is met eenige oefening gemakkelijk te bereiken, dat, door het hoofd op en

neer te bewegen, een stand gevonden wordt, waarbij de oogen op gelijke hoogte met het grensvlak staan en dit scherp gezien wordt. Indien het grensvlak vervaagd is, is dit niet mogelijk.

In een groote thermostaat konden vier apparaten worden op- Thermostaat.
 gesteld. Op den rand van de thermostaat was in 't midden en in de lengterichting een koperen staaf bevestigd; deze was voorzien van vier nokken, waarin het koperen montuur M der apparaten kon worden vastgeschroefd. Deze nokken waren, evenals de apparaten, genummerd. Vóór elk apparaat werd bovendien op den rand van de thermostaat de klem voor den houder O en de afleesinrichting bevestigd. Bij het plaatsen en wegnemen der apparaten behoefde alleen de lichtbron verwijderd te worden. De afleesinrichting kon op haar plaats gelaten worden, omdat zij geheel vrij van het apparaat was opgesteld. Bij elke afleesinrichting behoorde dus een bepaald apparaat. Hierdoor en door de nummering der apparaten was verwisseling der apparaten onderling uitgesloten.

Tijdens de kataforese metingen moeten de apparaten trilvrij Opstelling.
 staan. De thermostaat werd daartoe geplaatst in de kelder van 't van 't Hoff-Laboratorium. De polen van de accumulatoren batterij, voor de meting benoodigd, kwamen uit in twee bakjes met kwik. In het eene kwamen vier draden samen, die elk naar één der electroden van de vier apparaten leidden; het andere was omgeven door vier bakjes met kwik, waarin de draden van de vier andere elektroden uitkwamen. Door middel van een vorkje van koperdraad werd de verbinding met de tweede pool tot stand gebracht.

De schakelaars voor de vier verlichtingsapparaten waren op een afzonderlijk tafeltje gemonteerd.

De temperatuur der thermostaat werd met een groote toluol- Temperatuur.
 reguleur geregeld. In de thermostaat mocht niet geroerd worden; het grootste temperatuursverschil, dat op verschillende plaatsen in de thermostaat geconstateerd werd, bedroeg 0.1° C. Om zeker te zijn, dat onder deze omstandigheden het grensvlak

niet aan scherp te lijden had, werd nagegaan hoe dit zich zonder stroomdoorgang gedroeg. Het bleek, dat het grensvlak langer dan vier uren volkomen scherp bleef. De voorwaarden, waaronder de proeven verricht werden, zijn dus volkomen voldoende.

Tijdmeting.

De meting van den tijd, gedurende welke de stroomdoorgang plaats had, geschiedde met een goed loopend horloge, tot op één minuut. Deze nauwkeurigheid is groot genoeg, daar de metingen 2 tot 4 uur duurden.

Potentiaal
verval.

Het potentiaalverschil aan de elektroden bedroeg 14 volt. De kataforetische snelheid is evenredig aan het potentiaalverval per c.m. Al is dus een groot potentiaalverval te verkiezen uit een oogpunt van nauwkeurigheid, zoo staat hier tegenover, dat het tot belangrijke storingen aanleiding geeft. De ontwikkelde warmte kan niet snel genoeg worden afgevoerd en geeft aanleiding tot convectie stroomen, die in korten tijd het grensvlak dermate vervormen, dat elke meting onmogelijk wordt.

De afstand der elektroden werd bepaald door meting van den elektrischen weerstand van een 1/10 en 1/50 N oplossing van kaliumchloride volgens Kohlrausch. De elektroden werden bedekt met een laagje platinazwart; het gebruikte KCl was een tweemaal omgekristalliseerd Kahlbaum preparaat, dat boven de vrije vlam verhit en in een exsiccator bewaard werd. Het werd opgelost in z.g. geleidingsvermogenwater. De metingen geschieden bij 25°; voor het geleidingsvermogen der KCl oplossingen werden de waarden uit Landolt-Börnstein aangenomen.

Uit den weerstand, die een vloeistof van bekend geleidingsvermogen ondervindt, kan de capaciteit van het geleidingsvermogen vat berekend worden. De afstand der elektroden wordt bekend, wanneer nog de doorsnede van het vat gegeven wordt. De doorsnede van de buis wordt bepaald door uitmeten met water. Het kataforese apparaat werd met sterk salpeterzuur vet vrij gemaakt, en na uitspoelen met water, met alcohol en aether gedroogd. Het onderste gedeelte van de U-buis werd met kwik gevuld, telkens

tot een andere hoogte. Daarna werd in de beenen A uit een buret eenzelfde hoeveelheid water gebracht, en het volume afgelezen, dat dit water in de buis innam. Het gemiddelde van drie bepalingen, waarbij voor de doorsnede der buis geen grootere verschillen dan 0.02 c.m.² werden gevonden, werd als juiste waarde aangenomen.

In tabel XVI zijn deze gegevens voor de vier apparaten vermeld.

Tabel XVI

Nummer van het apparaat.	Doorsnede der buis.	Afstand der elektroden.	Potentiaalverval per cm. bij 14 Volt spanning.
1	1.21	28.3	0.49
2	1.41	33.5	0.42
3	1.41	32.7	0.43
4	1.28	30.5	0.46

De nauwkeurigheid der metingen wordt bepaald door die, waarmee de aflezing van den stand van het grensvlak in het kataforese apparaat verricht kan worden. Voor elke bepaling werden vier aflezingen gedaan, die zoolang het grensvlak volkomen scherp bleef, onderling niet meer dan 0.1 m.m. verschilden. Bij een gemiddelde verplaatsing van het grensvlak over 5 m.m. beteekent dit een fout van 4 %.

Naarmate de verplaatsing kleiner is, zal de fout grooter worden; voor de berekening werd daarom steeds gebruik gemaakt van de verplaatsing in 3 à 4 uur. Tusschen tijds werden steeds eenige aflezingen gedaan, omdat deze een aanwijzing zijn van onregelmatigheden in de proef, die bij een enkele bepaling aan 't begin en aan 't eind zouden ontsnappen.

Een voorbeeld hiervan is, dat bij een proef gevonden werd, dat de verplaatsingen bedroegen

na 106 min. — 4.2 m.m.: 0,039 m.m./min.
 na 186 „ — 5.2 „ : 0.028 „
 na 275 „ — 7.2 „ : 0.026 „

bij een volgende proef

na 100 min. — 2 m.m. = 0.020 m.m./min.

na 165 „ — 3.4 „ = 0.020 „

na 240 „ — 4.5 „ = 0.019 „

Terwijl dus bij de eerste de verplaatsing veel grooter was dan bij de tweede, wezen de groote verschillen in de verplaatsing op onregelmatigheden, waardoor de proef als niet geslaagd beschouwd moest worden.

Behalve deze fout in de aflezing kunnen nog fouten ontstaan door plaatselijke temperatuurverschillen, fouten in de bepalingen van het potentiaalverval in de vier apparaten; beide fouten zijn gering t.o.v. de fout, die bij de aflezing gemaakt kan worden.

Reproduceer-
baarheid.

Om de reproduceerbaarheid te bepalen werd de kataforetische snelheid in de vier apparaten bepaald van een 1 % G.A. sol, waaraan 0.5 millimol KCl per Liter was toegevoegd. Tabel XVII geeft het resultaat weer, waaruit dus blijkt, dat voor de gemiddelde snelheid uit vier metingen gevonden werd $(7.1 \pm 0.4) \times 10^{-5}$ c.m./sec. De reproduceerbaarheid bedraagt dus 6 %.

Tabel XVII.

Nummer van het apparaat	Kataforetische snelheid in cm./sec. per volt/cm.
1	$6.7 \cdot 10^{-5}$
2	7.6
3	7.1
4	7.2

Bij de metingen aan solen waaraan elektrolyt was toegevoegd, werd elke serie driemaal ingezet; er werd voor gezorgd, dat niet steeds in één kataforese apparaat het sol met dezelfde elektrolyt-concentratie gebracht werd.

Verloop van
een proef.

Den dag vóór de proef werden de koperen elektroden even met verdund salpeterzuur behandeld; het geheele kataforese toestel werd met alcohol vetvrij, en met water schoongemaakt.

In de buizen B_1 en B_2 werd een versche agar-kopersulfaatoplossing gebracht en nadat deze gegelatineerd was, werd het apparaat verder met water gevuld. Er werd voor gezorgd, dat de kraan H gemakkelijk draaibaar was door invetting met kranenvet.

De metingen aan solen werden verricht bij toevoeging van elektrolyt in verschillende concentratie. Zooals reeds gezegd, moet zich boven het sol in de beenen A water, ev. een elektrolytoplossing bevinden. Indien men als bovenstaande vloeistof water gebruikt, is het sol aan het scheidingsvlak, waar men de meting verricht, in de meest ongunstige omstandigheden. Elektrolyten, die in het sol aanwezig zijn diffundeeren in het water en kunnen aanleiding geven tot onregelmatigheden. Herhaaldelijk werd opgemerkt, dat de meting van kataforetische snelheid van een sol, waaraan geen elektrolyt was toegevoegd, zeer ongelijke resultaten opleverden. De oorzaak hiervan moet gezocht worden juist in de omstandigheid, dat de toestand aan beide zijden van het grensvlak zoo zeer verschillend is. Het verdient ook geen aanbeveling om boven het sol een oplossing van hetzelfde geleidingsvermogen te brengen. Men brengt dan in het water meer ionen, dan men aan 't sol heeft toegevoegd; het adsorbtie-evenwicht van het sol aan 't grensvlak zal anders zijn, dan in het inwendige. Boven het sol werd daarom gebracht een oplossing, die evenveel elektrolyt bevatte als aan 't sol was toegevoegd.

Bij eiwitten is men dikwijls gewoon ¹⁾ boven het sol een bufferoplossing te brengen van dezelfde waterstofionenconcentratie als het eiwitsol. Nu echter gebleken is ²⁾, dat zouten een niet onbelangrijken invloed hebben op de lading der eiwitdeeltjes, werd bij de kataforese proeven met gelatine boven het sol zooveel zoutzuur gebracht, als overeenkwam met de waterstofionenconcentratie van het sol, en dezelfde hoeveelheid elektrolyt als aan 't sol was toegevoegd.

¹⁾ Zie o.a. Scott en Svendberg, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2700. (1924).

²⁾ Kruyt en Tendeloo, J. Physic. Chem. **29**, 1303. (1925).

Met deze elektrolytoplossingen werden de apparaten eerst uitgespoeld; vervolgens werd een weinig in het reservoir G gebracht, de kraan K opengezet en weer gesloten, wanneer de buis F juist nog geheel met de oplossing gevuld was. Men moet er voor zorgen, dat in de buis F en de kraan K geen luchtbellen achterblijven; deze brengen, wanneer het sol toevloeit, de vloeistof in een ongewenschte beweging. Door schudden van het apparaat werd er voor gezorgd, dat de elektrolytoplossing de stukken $D_1 R_1$ en $D_2 R_2$ vulden; in de beenen van de U-buis werd zij ongeveer tot het onderste deel der millimeterverdeling gebracht. Hierdoor werd bereikt, dat wanneer het sol toevloeide de vulling van de aangesmolten buizen zeer rustig en gelijkmatig plaats vond en dat het grensvlak bij 't begin der proef voor de spleet Sp stond.

Nadat de elektrolytoplossing, waren ingebracht, werden de hulzen N aangebracht en de apparaten in de thermostaat gezet; vervolgens werden de belichtingsinrichtingen en de toevoerdraden voor de stroom in C_1 en C_2 met de apparaten verbonden. Was het apparaat opgesteld, dan werd het sol in het reservoir G gebracht, en kon, wanneer na circa 10 min. temperatuur evenwicht was bereikt, begonnen worden met het apparaat verder met sol te vullen.

De kraan K werd voorzichtig zoover geopend, dat het sol langzaam kon toevloeien. Het vullen van het apparaat duurde circa 1 uur. De kraan K werd weer gesloten, wanneer de elektrolytoplossing ongeveer 1 cm. boven de aangesmolten zijbuisen stond. Nu werd de elektrische stroom gesloten door inzetten van een vorkje van koperdraad. De aflezing van den stand van het grensvlak geschiedde nadat de stroom 15 min. was doorgegaan. Het vertrek werd donker gemaakt en het belichtingsapparaat ingeschakeld. De wijzer van de afleesinrichting werd ingesteld en het belichtingsapparaat uitgeschakeld om mogelijke verwarming tot een minimum te beperken en de aflezing gedaan. Dit werd eenige malen herhaald.

Bij stroomdoorgang daalt in het eene been het grensvlak, en stijgt het in het andere. Het is een bekend verschijnsel, dat het dalende grensvlak volkomen scherp blijft, en het stijgende meer en meer vervaagt. Door Whitney en Blake¹⁾ is dit in verband gebracht met het verschil in geleidingsvermogen van het sol en de bovenstaande vloeistof. De intermicellaire vloeistof van het sol heeft een grooter geleidingsvermogen dan de bovenstaande vloeistof; het potentiaalverval in de eerste is kleiner dan in de tweede. Een soldeeltje van het dalende grensvlak blijft in zijn eigen milieu, het potentiaal verval blijft dezelfde, het heeft dus een constante snelheid. Een soldeeltje in het stijgende grensvlak verlaat het eigen milieu en komt in een ander, waar het potentiaalverval grooter, en zijn snelheid dus grooter wordt. De deeltjes, die in het grensvlak zijn, blijven daar achter bij die het verlaten hebben. Om deze reden werden dan ook de bepalingen uitsluitend aan het dalende grensvlak verricht en werd de eerste aflezing gedaan, nadat de stroom 15 min. was doorgegaan.

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 26, 1348. (1904.)

HOOFDSTUK VIII

METINGEN

Het zetmeelsol was het eerste object, dat in onderzoek genomen werd. De op pg. 65 e.v. beschreven werkwijze was niet beschikbaar; de metingen werden verricht met één kataforese-apparaat, dat in een thermostaat een constante opstelling had. De belichting geschiedde door middel van een booglamp; de lichtbundel werd door een spiegeltje in het been geworpen, waarop volgens de medegedeelde wijze de aflezing plaats had. Op deze wijze konden hoogstens twee metingen per dag verricht worden. Ten einde een indruk te krijgen van de reproduceerbaarheid der metingen, werd op vijf verschillende dagen een $\frac{1}{2}$ % zetmeelsol bereid, waarvan telkens de K.S. bepaald werd. De verplaatsing bedroeg in 270 minuten achtereenvolgens 4.5, 4.5, 4.3, 4.4, 4.5 m.m. De metingen zijn dus tot op 2 % reproduceerbaar.

Bereiding zet-
meelsol.

In een uitgestoomd droog Jenakolfje werd 1 gram amyllum solubile (Merck) per 100 gram te maken sol gebracht; in een weinig koud water werd het opgeslibd, vervolgens werd warm water toegevoegd. Na een oogenblik is de eerst wit troebele oplossing helder en blauwachtig opalescent, waarna zij gedurende tien minuten gekookt werd. Na afkoeling werd het verdampte water bijgewogen en de oplossing door een gehard filter, dat met kokend gedestilleerd water uitgewasschen is, gefiltreerd. Het sol geeft een zeer goed waarneembaar Tyndall-licht; in het kataforese apparaat blijft het grensvlak, aan het begin scherp, dit gedurende langen tijd (zeven uur en langer).

In de volgende tabel zijn de resultaten samengebracht. De

potentiaal in de dubbellaag, ζ , is berekend met de formule van Debye en Hückel¹⁾, $\zeta = \frac{6\pi\eta u}{HD}$,

die van de formule van Helmholtz alleen in de constante factor verschilt²⁾. De metingen werden verricht bij 25°.

Tabel XVI

Volgnummer.	Toegevoegde Elektrolyt.	η_s in abs. eenheden.	$\kappa \times 10^{-6}$ e. s. e.	$u \times 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ per Volt/cm.	$\zeta \times 10^5$ e. s. e.
1	0.5 maeq. KCl	0.01036	78.29	3.70	2.34
2	1.0 „ KCl	0.01023	146.07	3.02	1.90
3	0.5 „ MgSO ₄	0.01033	66.83	3.85	2.43
4	0.8 „ MgSO ₄	0.01028	99.63	3.23	2.00
5	1.0 „ MgSO ₄	0.01022	111.53	2.65	1.67
6	0.1 „ Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	0.01016	24.54	2.94	1.47
7	0.3 „ Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	0.01005	51.77	1.92	1.21

Uit de tabel is te zien, dat de resultaten aan de theorie voldoen. Bij stijgende elektrolytconcentratie daalt ζ , en wel sterker naarmate het kation hoger valent is.

Combineert men nu telkens twee reeksen metingen en berekent r en φ met de formules I en II van pg. 53, dan vindt men waarden, die in de volgende tabel vereenigd zijn.

Tabel XVII

Volgnummers der gebruikte waarnemingen	$\varphi \times 10^2$	r in $\mu\mu$
1 en 2	5.5	8.8
1 en 5	6.5	8.4
6 en 7	4.7	10.3
3 en 5	6.7	11.4
4 en 5	5.5	8.2
1 en 4	5.6	10.2

¹⁾ Phys. Zeitschr. 25, 49. 1924.

²⁾ Voordat kennis genomen was van Debye's afleiding, verscheen dit

Het geleidingsvermogen werd volgens Kohlrausch bepaald. De capaciteit van het geleidingsvermogen vat werd bepaald met $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{50}$ N oplossingen KCl als ijkvloeistof. Zij bedroeg 0.1331 en werd vóór elke meting met één der ijkvloeistoffen gecontroleerd.

De absolute viscositeit werd berekend door vermenigvuldiging van de relatieve viscositeit met de door Hosking ¹⁾ bepaalde waarde 0.008926 voor de absolute viscositeit van water.

Agar.

De bepaling der K. S. aan agarsolen levert groote moeilijkheden op. De hooge temperatuur, boven 40° , waarbij de proeven gedaan moeten worden, geeft aanleiding tot diffusiever-schijnselen en sterke verdamping der vloeistof in de kataforese apparaten. Ten gevolge hiervan worden de grensvlakken spoedig onscherp. De deeltjes van een agarsol zijn zeer sterk gehydrateerd; een $\frac{1}{7}\%$ agarsol heeft een viscositeit van 1.7 ²⁾; bij deze concentratie is het Tyndall-licht uiterst zwak. Bij hogere concentratie wordt weliswaar het Tyndall-licht sterker, maar tevens wordt het twijfelachtig of dan nog de formule van von Smoluchowski geldig is.

Uit de enkele gedane metingen aan $\frac{1}{2}\%$ agarsolen bij 50° is echter gebleken, dat bij toevoeging van elektrolyten ζ daalt ²⁾.

Gummi arabicum.

In tegenstelling met zetmeel en agar wordt de potentiaal in de dubbellaag bij de deeltjes van een 1 % G. A. sol verhoogd, zooals uit de volgende tabel blijkt, waarin de waarden voor $\zeta \times 10^5$ e.s.e. bij

Tabel XVIII

Concentratie.	Toegevoegde elektrolyt					
	KCl.		MgSO ₄ .		Co (NH ₃) ₆ . Cl ₃ .	
$\frac{1}{2}$ m. mol	5.36	5.36 4.48	4.10	4.10 3.85	5.49	4.86 4.23
1 „ „	6.81	6.37 6.37	5.30	4.86 6.37	5.61	4.99 4.10
$2\frac{1}{2}$ „ „	—	8.39 7.82	5.87	5.62 6.18	5.87	6.18 5.74
5 „ „	14.5	14.1 —	5.81	5.81 5.93	4.42	4.80 4.92

onderzoek. (Versl. Kon. Ak. v. Wet. A'dam **33**, 184. 1924); de berekeningen geschieden daar volgens Helmholtz' formule.

¹⁾ Phil. Mag. **17**, 502. (1909).

²⁾ De Jong. Diss. Utrecht 1921.

verschillende elektrolytconcentratie vereenigd zijn; ζ is negatief.

Uit de tabel blijkt, dat ζ door den maximum gaat, dat lager ligt, naarmate de valentie van 't kation stijgt.

Tevens neemt hierbij de viscositeit aanmerkelijk af; er is dus aanleiding te veronderstellen, dat bij toevoeging van elektrolyten aan een sol van G. A. de deeltjesgrootte zeer belangrijk afneemt.

Gelatine, een eiwit, is als amphotere stof een object, dat Gelatine. uit kolloidchemisch gezichtspunt bijzondere belangstelling geniet. Als amphotere stof is het in staat zoowel met zuren als basen te reageeren onder vorming van zouten. Het is onmogelijk om over gelatine en andere eiwitten te spreken en den naam Loeb niet te noemen. In tallooze geschriften, die later tot een boek ¹⁾ zijn bewerkt, heeft hij zijn onderzoekingen neergelegd. Het zou te ver voeren op deze onderzoekingen in te gaan; alleen zij er van medegedeeld, dat de opvatting, als zouden eiwitten ware oplossingen zijn en als zouden alle verschijnselen verklaard kunnen worden zonder hulp der kolloidchemie, langen tijd in Loeb een voorvechter gevonden heeft. De eiwitoplossingen vertoonen echter verschillende overeenkomsten met emulsoiden, dat 't onmogelijk wordt hen anders dan als zoodanig te zien ²⁾. Niettemin spelen chemische reacties bij eiwitsolen een belangrijke rol; het is dan echter niet het geheele eiwitdeeltje, dat in reactie treedt, doch de randmoleculen. Het eiwitmolecuul heeft twee sterk polaire groepen, de aminogroep en de carboxylgroep. Door de theorie van Langmuir-Harkins weet men, dat in oplossingen de polaire groepen der opgeloste stof naar het oplosmiddel toegekeerd zijn; zij zijn in een gunstige positie geplaatst om chemisch te reageeren. Aan de peripherie van het eiwitdeeltje zullen dus reacties plaats hebben, indien er stoffen bij gebracht worden, die hiertoe in staat zijn. Bij uitstek dus indien zuur of base wordt

¹⁾ Proteins and the Theory of Colloidal Behavior, New York, 1922, en de geheel omgewerkte Deutsche uitgave Eiweisskörper und die Theorie der Kolloidalen Erscheinungen, Berlin, 1924.

²⁾ Cf. Kruyt. Inleiding tot de fysische chemie enz. 2e druk, 1925.

toegevoegd. Dat deze stoffen niet uitsluitend tot bepaalde verschijnselen aanleiding geven, kon worden aangetoond.

Indien, door bepaalde omstandigheden, het polaire karakter van de aminogroep van een eiwit even sterk tot uiting komt, als dat van de carboxylgroep, is het eiwit in zijn isoelektrische punt; in dit punt is een minimum dissociatie, het eiwitdeeltje is ongeladen. Brengt men een oplossing van zoo'n eiwit in een elektrisch veld, dan ziet men geen beweging van het grensvlak. In dit punt is ook de hydratatie een minimum¹⁾. Door Pauli, Loeb e.a. is aangetoond, dat vele fysische eigenschappen in dit punt een minimum bereiken, (viscositeit, zwelling, gelatineering, alcoholgetal). Loeb legde voor gelatine dit isoelektrische punt vast op $p_H = 4.7$. Indien men nu door toevoeging van zuur of base de gelatine op een andere waterstofionen concentratie brengt, stijgt b.v. de viscositeit zeer sterk, de deeltjes krijgen een positieve (met zuur) of negatieve (met base) lading, tevens stijgt de hydratatie. Toevoeging van zuur of base aan isoelektrische gelatine geeft aanleiding tot zoutvorming en dissociatie. Het specifieke emulsoide karakter van gelatine is eerst dan bewezen, wanneer blijkt, dat, evenals bij andere emulsoiden, ook neutrale zouten dezelfde werking uitoefenen als zuren en basen; het zal dan blijken, dat de effecten niet moeten worden toegeschreven aan de vorming van chemische verbindingen en daarop volgende dissociatieproducten, maar dat zij van kapillair-elektrischen aard zijn. Zuren en basen blijven echter een uitzonderingspositie innemen om de bovenbeschreven reden.

Metingen.

In de eerste plaats is het gewenscht aan te toonen, dat ook bij gelatine solen quasi viskeuse effecten optreden. Daartoe werden de volgende proeven gedaan. Op de methode als door Loeb aangegeven, werd van een goed handelsproduct²⁾ isoelektrische gelatine gemaakt, ($p_H = 4.65 \pm 0.05$). Van deze gela-

¹⁾ Pauli: Kolloidchemie der Eiweisskörper. 1920.

²⁾ Zg. Fo-extra der Lijm en Gelatinefabriek „Delft”.

tine werden op de gewone wijze 2 % oplossingen gemaakt (2 gr. gelatine per 100 gr. sol). De afgewogen gelatine werd met koud water geweekt, daarna in een waterbad op 60°—65° opgelost en warm door een met warm gedestilleerd water uitgewassen aschvrij filter gefiltreerd. De metingen werden uitgevoerd bij 40° C., dus boven de gelatineeringstemperatuur, die bij $\pm 32^\circ$ ligt. Door Bungenberg de Jong¹⁾ is n.l. aangetoond, dat viscositeitsmetingen aan emulsoiden alleen zin hebben, indien zij gedaan worden boven de gelatineeringstemperatuur. Het sol werd gedurende de metingen bij deze temperatuur gehouden. De methodiek was overigens dezelfde als in Deel I beschreven is.

In een maatkolfje van 50 cc werd 25 cc. sol gebracht, met gedestilleerd water werd vervolgens tot de deelstreep bijgevuld. Van dit 1 % sol werd de viscositeit gemeten (η_{so}). Een tweede meting werd gedaan aan een 1 % sol, dat 2 millimol HCl per Liter bevatte en een $p_H = 3.74$ bezat. Van dit sol werd eveneens de viscositeit, die veel hoger geworden was, gemeten. Tenslotte werden van dit laatste sol mengsels met verschillende hoeveelheden KCl bereid en hun viscositeit gemeten. Hetzelfde geschiedde met K_2SO_4 , (gelatinesol + 3 m.m. HCl, $p_H = 3.65$) en met K_4FeCy_6 (gelatinesol + 2 m.m. HCl, $p_H = 3.72$).

In onderstaande tabel zijn de resultaten samengevat; in de derde kolom staan de relatieve viscositeiten der mengsels, in de vierde die van het sol, waaraan geen elektrolyt is toegevoegd; de viscositeit van dit sol werd aan 't begin, eenige malen tijdens de proef en aan 't einde gemeten. Zij wordt kleiner door de irreversibele reactie; bij de berekening van de getallen voorkomende in de laatste kolom werd voor deze irreversibele reactie gecorrigeerd. In de fig. 12 en 13 zijn de uitkomsten grafisch voorgesteld. De viscositeit van het sol zonder eenige elektrolyt is hierbij 100 gesteld.

¹⁾ l. c. pg. 14.

Tabel XIX

1 % Gelatine-sol				
Uitgangsmateriaal: Gelatine oplossing zonder HCl, $p_H = 4.65$, $\eta_{so} = 1.435$.				
Elektrolyt.	conc. in milli aeq.	$\eta_s + e^1)$	η_{so}	P
KCl bij $p_H = 3.74$	0	1.848	1.435	195
	1	1.740	1.424	174
	2	1.686	1.425	161
	3	1.661	1.426	155
	4	1.635	1.428	148
	5	1.613	1.429	143
K_2SO_4 bij $p_H = 3.65$	0	2.079	1.432	256
	1	1.856	1.427	200
	3	1.687	1.428	160
	4	1.634	1.425	149
	5	1.616	1.430	143
K_4FeCy_6 bij $p_H = 3.72$	0	1.834	1.429	194
	1	1.532	1.423	126
	2	1.378	1.424	89
	3	1.324	1.422	77
	4	1.312	1.421	74
	5	1.310	1.422	73

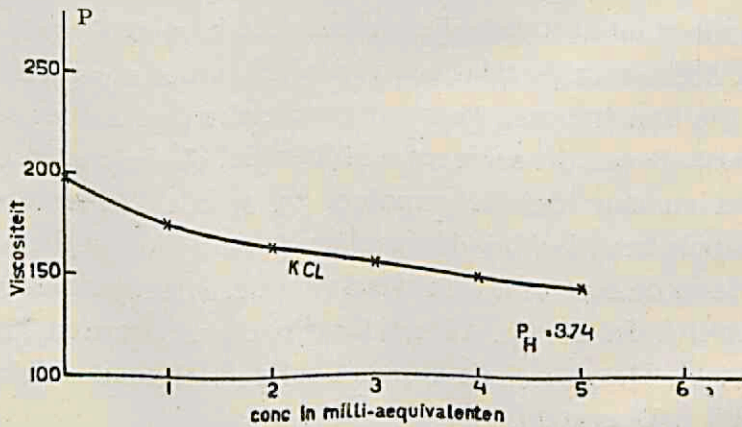


Fig. 12.

¹⁾ Rel. visc. van het systeem gelatine + HCl + toegevoegde elektrolyt.

Uit de verkregen resultaten blijkt, dat ook bij gelatinesolen het quasi viskeuse effect optreedt, en dat zich hierbij dezelfde

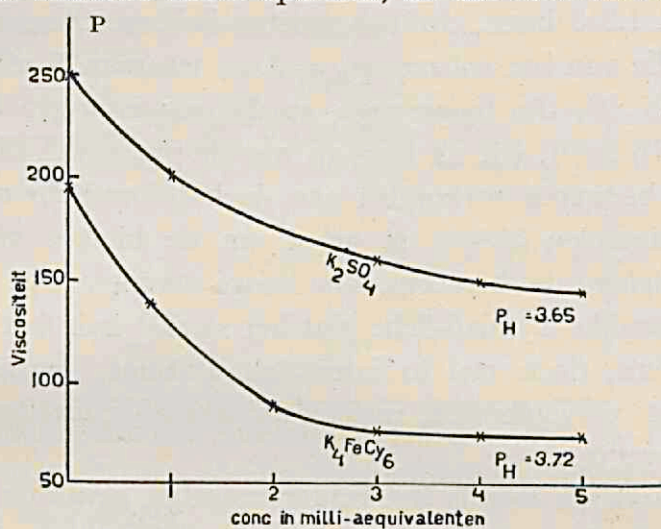


Fig. 13.

regelmatigheden voordoen als bij andere emulsoidesolen gevonden werden. Het zure gelatinesol is positief geladen, anionen zullen dus den grootsten invloed vertoonen; inderdaad blijkt ook, dat bij gelijk kation, de anionen grooteren invloed hebben, naarmate zij hoogerwaardig zijn. Het quasi viskeuse effect treedt dus ook bij gelatinesolen op. De waterstofionenconcentratie werd voor alle mengsels elektrometrisch gemeten. Uitgenomen bij de mengsels met K_4FeCy_6 bleek er geen verandering door toevoeging der zouten plaats te hebben. Het gele bloedloogzout verminderde de waterstofionenconcentratie een weinig. Er werd daarom in de verdere onderzoekingen afgezien van het gebruik van dit zout; het roode bloedloogzout bleek dezen invloed niet te vertoonen.

Indien nu de hydratatie niet zou veranderen door toevoeging van neutrale elektrolyten, indien zij dus alleen de lading beïnvloeden, zuren en basen, daarentegen, zoowel hydratatie als lading veranderen, dan moeten de gelatinesolen van verschillende waterstofionenconcentraties, die door toevoeging van neutrale zouten op gelijke viscositeit gekomen zijn, gelijke

deeltjesgrootte hebben. Zoo zou bijv. het sol met $p_H = 3.74$, waaraan 5 milli-aequivalenten KCl zijn toegevoegd en dat een viscositeit 1.613 heeft, deeltjes moeten hebben, die even groot zijn, als die van het sol met $p_H = 3.65$, waaraan 5 milli-aequivalenten K_2SO_4 zijn toegevoegd, en dat een even groote viscositeit 1.616 heeft. Dit na te gaan was de opzet van dit onderzoek. De bezwaren verbonden aan de kataforetische metingen aan gelatinesolen bleken te groot om de hiertoe vereischte nauwkeurigheid te bereiken. De hooge temperatuur, $40^\circ C.$, het zeer zwakke Tyndall-licht, dat het sterkst is in het isoelektrische punt, doch snel in intensiteit afneemt, naarmate het sol hiervan verwijderd is, maken nauwkeurige metingen vrijwel onmogelijk.

Langs anderen weg is het echter mogelijk geworden aan te toonen, dat ook neutrale zouten de hydratatie beïnvloeden.

Nu gebleken is, dat zich in gelatinesolen capillair elektrische processen afspelen, is te verwachten, dat de invloed van de beide ionen van een neutraal zout het sterkst voor den dag zal komen, wanneer de gelatine niet ver van het isoelektrische punt verwijderd is. Wanneer nu aan isoelektrische gelatine door toevoeging van zuur een geringe positieve lading is gegeven, dan zal haar deze b.v. door SO_4 -ionen weer worden ontnomen. Is de oorspronkelijke lading zoo klein geweest, dat zij door SO_4 -ionen geheel teniet gedaan kan worden, dan zal verdere toevoeging van het sulfaat aanleiding geven tot een negatieve oplading der deeltjes. De viscositeit zal hierbij door een minimum moeten gaan; in nog veel sterker mate zal dit het geval zijn indien een driewaardig anion wordt toegevoegd; het minimum zal bij kleinere concentratie reeds bereikt worden.

Door kataforetische metingen werd aangetoond, dat inderdaad K_2SO_4 deze ontlading en omlading bewerkt¹⁾; dit blijkt uit de volgende tabel. De metingen werden verricht aan $\frac{1}{2}\%$

¹⁾ De mengsels met KCl en K_4FeCy_6 leenden zich niet voor kataforetische metingen.

gelatinesolen, waaraan zoutzuur en kaliumsulfaat waren toegevoegd ($p_H = 4.4$); de verplaatsing van het grensvlak werd gemeten na 2 uur stroomdoorgang.

Tabel XX

Conc. K_2SO_4 in m. aeq. p.L.	Verplaatsing in millimeters	Teeken der lading
1	6.9	+
2.5	0	0
5.0	2.7	—
10	8.7	—

De uitkomsten der viscositeitsmetingen zijn in tabel XXI weergegeven; in fig. 14 zijn zij grafisch als functie der concentratie voorgesteld.

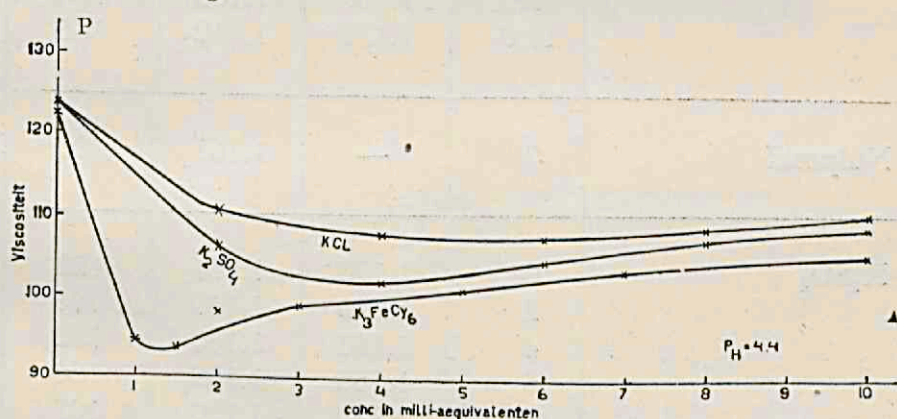


Fig. 14.

De lading van de emulsoide gelatinedeeltjes is dus van capillair-elektrischen aard. Nader volgt dit nog uit de tabellen XXII en XXIII en de figuren 15 en 16. Volgens het voorschrift door Loeb gegeven, werd een gelatine bereid, die een $p_H = 4.73$ in $\frac{1}{2}\%$ oplossing bezat. Toevoeging van een driewaardig kation of driewaardig anion veroorzaakte een onmiddellijke stijging der viscositeit. Bij $p_H = 4.9$ is het effect der ionen juist omgekeerd.

De gelatine bezit nu negatief geladen deeltjes; de kationen verlagen de lading dus eerst, de viscositeit daalt tot een mini-

Tabel XXI

$\frac{1}{2}$ % Gelatinesol + $\frac{1}{4}$ mm. HCl. $p_H = 4.4^*$				
Elektrolyt.	conc. in m. aeq.	η_{s+c}	η_{so}	P
Nulproef	0	—	1.165	100.0
K_3FeCy_6	0	1.202	1.165	122
	1.0	1.155	1.165	94
	1.5	1.154	1.164	94
	2.0	1.161	1.164	98
	3.0	1.162	1.164	99
	5.0	1.165	1.163	101
	7.0	1.169	1.163	104
	10.0	1.171	1.162	105
Nulproef	0	—	1.161	100
K_2SO_4	0	1.198	1.161	123
	2	1.170	1.160	106
	4	1.163	1.160	102
	6	1.166	1.159	104
	8	1.170	1.159	107
	10	1.172	1.158	109
KCl	2	1.175	1.158	111
	4	1.170	1.158	108
	6	1.168	1.157	107
	8	1.170	1.157	108
	10	1.171	1.155	110

mum; bij grotere concentratie stijgt de viscositeit weer, de deeltjes worden positief opgeladen. De anionen kunnen de

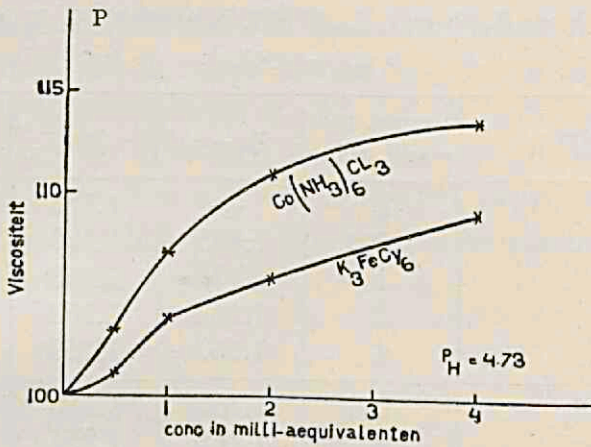


Fig. 15.

lading alleen verhoogen; tegenover het driewaardig anion valt de invloed van b.v. een eenwaardig kation weg.

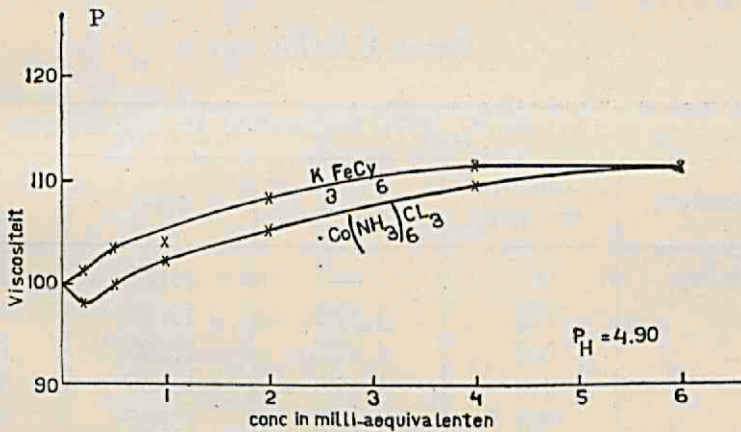


Fig. 16.

Bij verschillende waterstofionenconcentratie werd een minimum in de viscositeit bereikt door toevoeging van elektrolyten. In het minimum zijn de deeltjes ongeladen, waaruit men besluiten moet, dat voor een eiwit niet één bepaalde waterstofionenconcentratie bestaat, waarbij het isoelektrisch is. Op merkkelijk is ook thans weer het verschillend gedrag der anionen; terwijl het Cl -ion aanleiding geeft tot een flauw minimum in de viscositeit-concentratiecurve, is dit bij het SO_4 -ion reeds

Tabel XXII

Gelatine volgens Loeb met $\frac{1}{450}$ N HCl behandeld. $\frac{1}{2}$ % oplossing; $p_H = 4.73$				
Elektrolyt.	conc. in milli aeq.	η_{s+e}	η_{so}	P
K_3FeCy_6	0	—	1.153	100
	0.5	1.155	1.153	101
	1	1.158	1.153	103
	2	1.162	1.153	106
	4	1.167	1.153	109
$Co(NH_3)_6Cl_3$	0.5	1.160	1.155	103
	1	1.166	1.155	107
	2	1.172	1.155	111
	4	1.174	1.155	114

Tabel XXIII

Gelatine volgens Loeb met $\frac{1}{600}$ N HCl behandeld. $\frac{1}{2}$ % oplossing $p_H = 4.9$.				
Elektrolyt.	conc. in m. aeq.	η_{s+e}	η_{so}	P
K_3FeCy_6	0	—	1.169	100
	0.2	1.171	1.169	101
	0.5	1.175	1.169	104
	1.0	1.176	1.169	104
	2.0	1.182	1.168	108
	4.0	1.186	1.167	111
	6.0	1.186	1.167	111
$Co(NH_3)_6Cl_3$	0	—	1.171	100
	0.2	1.167	1.170	98
	0.5	1.171	1.171	100
	1.0	1.171	1.171	102
	2.0	1.170	1.170	105
	4.0	1.170	1.170	109
	6.0	1.167	1.167	111

duidelijker, en bij het FeCy_6 -ion sterk uitgesproken. Naarmate de waardigheid der ionen grooter is, wordt het minimum bij kleinere concentratie bereikt. Daar de lading der deeltjes in het minimum nul is, volgt hieruit dus, dat in de drie minima de hydratatie verschillend is, dat dus de hydratatie door neutrale elektrolyten beïnvloed wordt, en wel afhankelijk van de waardigheid van het aan het soldeeltje tegengesteld geladen ion. Was dit niet het geval, dan zouden de minima bij dezelfde viscositeit moeten optreden.

HOOFDSTUK IX

BESPREKING DER RESULTATEN

Om tot een voorstelling te geraken van de veranderingen, die zich aan een deeltje van een emulsoid sol voltrekken, zal het aanbeveling verdienen in de eerste plaats de aandacht te richten op het zetmeelsol, omdat onze gegevens in deze het meest volledig zijn. Het is dan gebleken, dat de diameter van een zetmeel-deeltje gemiddeld 9μ bedraagt, een waarde, die de moleculaire afmetingen vele malen overtreft. In tegenstelling met de suspensioide solen, worden emulsoide solen dikwijls beschouwd als ware oplossingen met zeer groote moleculen; meer in 't bijzonder geldt dit oordeel de eiwit solen en zeepen ¹⁾; talloos zijn echter de aanwijzingen, dat de emulsoide solen in hun algemeen fysisch-chemisch gedrag volkomen met de suspensioide solen te vergelijken zijn. Voor het zetmeelsol is nu langs indirecten weg de deeltjes-grootte bepaald, waarbij een waarde gevonden werd, die zeer aannemelijk is. Weliswaar is $r = 9 \mu$ de straal van het deeltje met zijn hydratatie water, doch indien men berekent, dat een $\frac{1}{2} \%$ zetmeelsol 0.4 cc. droog zetmeel (s.g. 1.3) en 5.5 cc. zetmeel in emulsoide sol toestand bevat, dat beide volumina zich dus verhouden als 1 : 14, de stralen dus

¹⁾ Voor de eiwitten is dit inzicht met warmte verdedigd door J. Loeb (diverse artikelen in 't Journal of general Physiology, en zijn boek *Proteins and the theory of colloidal Behavior* (1922). In later jaren heeft Loeb veel, van wat hij tevoren beweerde, moeten herzien, zoodat de Duitse uitgave van zijn boek (1924) geheel verschillend van de Engelsche geworden is.

Voor de zeepen zie men Mc. Bain l. c. pg. 61.

ongeveer als 3 : 7, dan zou de straal van het deeltje zonder hydratatie nog $4 \mu\mu$, de diameter $8 \mu\mu$ zijn.

Volgens deze rekening zou ook de dikte van de hydratatiemantel ongeveer $5 \mu\mu$ moeten zijn. Deze voorstelling nu is moeilijk als juist te aanvaarden; hydratatie immers is een vastleggen van watermoleculen tengevolge van moleculaire aantrekkingskracht; dit geldt zoowel voor moleculair als voor kolloïd gedispergeerde deeltjes. Van de onderlinge aantrekkingskracht van moleculen weet men echter, dat zij afneemt met een macht hooger dan 5 van den afstand¹⁾. Het zetmeel deeltje zal veeleer „sponsachtig” opgebouwd zijn; tevens zal het deeltje met een waterlaag aan de intermicellaire vloeistof grenzen.

Bij beschouwingen over de structuur van het grensvlak van een emulsoid deeltje en zijn milieu, moet rekening gehouden worden met de belangrijke rol, die het water vervult. De theorie van Gouy-Freundlich-Stern zegt alleen iets omtrent de ionenverdeling aan den wand; zij zijn afgeleid voor wanden, waaraan geen of een waterlaag van slechts geringe diameter geadsorbeerd is²⁾. Deze toestand is bij suspensoiden waarschijnlijk aanwezig, doch zeker niet bij emulsoiden.

Uit de metingen aan gelatinesolen is gebleken, dat de hydratatie beïnvloed wordt zoowel door zuren en basen als door neutrale elektrolyten. Zuren en basen vormen met de polaire aminozuurgroepen zouten, die gemakkelijk dissocieeren. Pauli³⁾ zegt, dat tengevolge der sterkere dissociatie de hydratatie toeneemt. De hydratatie is echter niet minder ook van capillair-elektrischen aard; immers bij toevoeging van verschillende neutrale elektrolyten in kleine concentratie, wordt het isoelektrische punt bij verschillende viscositeit, d.w.z. bij verschillende deeltjes-

¹⁾ Edser, Fourth Report on Colloid Chem. 1922, pg. 40 e. v.

²⁾ Aan dit geval heeft waarschijnlijk von Smoluchowski gedacht, toen hij zijn formule afleidde en aantekende, dat zij streng alleen bij suspensoiden (waarbij hydratatie een ondergeschikte rol vervult) toepasselijk is.

³⁾ l. c. pg. 80.

grootte bereikt; deze elektrolyten moeten dus op verschillende wijze de hydratatie beïnvloeden. Dat zij dit doen in de volgorde, waarin de aan het sol tegengesteld geladen ionen capillair-elektrisch werkzaam zijn, is daarvoor een bewijs te meer.

Zoodra de elektrolytconcentratie normaal en grooter is, weet men, dat door dehydratatie en ontlading het sol meestal wordt uitgezouten.

Het capillair-elektrisch effect van elektrolyten is in de kleinste concentratie het grootst; men mag dus ook verandering der hydratatie in de kleinste concentraties verwachten. De hydratatie zal dan een waarde kunnen bereiken, waarin eerst door sterke dehydratatie middelen, alcohol en geconcentreerde zoutoplossingen, verdere wijziging gebracht kan worden.

Oplosbaar zetmeel bevat tengevolge van de bereidingswijze vrij veel elektrolyt. Dit blijkt o.a. daaruit, dat een met alcohol gedehydrateerd zetmeelsol spontaan uitvlokt. Het sol heeft een zekere minimum hydratatie voor zijn bestaan noodig, de elektrische lading is onvoldoende om het suspensioide sol te stabiliseeren. Bij toevoeging van elektrolyten in kleine concentraties tot ca. 3 millia-equivalent van de elektrolyt daalt de viscositeit van het emulsoide sol sterk; bij grotere concentratie daalt zij nog maar weinig en eindigt voor alle elektrolyten op ongeveer dezelfde waarde.

De hydratatie van het zetmeelsol is gering; de verlaging der viscositeit door elektrolyten in kleine concentratie wordt veroorzaakt door de verlaging der elektrokinetische potentiaal, die voor ionen van verschillende waardigheid eenzelfde eindwaarde bereikt.

In fig. 17 stelt weer A de wand van het zetmeeldeeltje voor. Over een afstand d strekt zich de hydratatie uit. De ionen der oplossing neutraliseeren de wandlading; zij verdeelen zich diffuus volgens de theorie van Gouy-Freundlich-Stern, en geven dus aanleiding tot een potentiaalverloop, dat aangegeven wordt door de lijn A B, waarvan het gedeelte DB beweeglijk is. In de

oplossing is de potentiaal nul; de elektrokinetische potentiaal is het potentiaalverschil tusschen D en B, ζ . Bij verhooging der elektrolytconcentratie wordt de ionen atmosfeer aan den wand dichter en zal het potentiaalverloop steiler zijn; de hydratatie d verandert niet. De gestippelde lijn ACB stelt dit

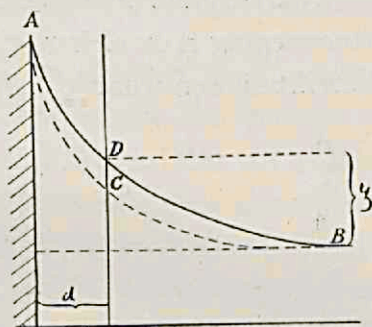


Fig. 17.

veranderde potentiaalverloop voor en nu blijkt, dat de elektrokinetische potentiaal kleiner is geworden. Het geheele quasi-viskeuse effect van het zetmeelsol verloopt over 26 % van zijn viscositeit¹⁾; bij verdere toevoeging van elektrolyt wordt zij, tenzij door uitzouting, niet verder verlaagd. De viscositeit van het sol waaraan $\frac{1}{2}$ milli-mol KCl is toegevoegd bedraagt 88 % van de oorspronkelijke; rekent men voor dit sol de correctie-term van von Smoluchowski uit, dan vindt men, dat zij 0.16 is²⁾, d.w.z. de viscositeit is 16 % groter dan in het geval, dat er geen lading aanwezig was, terwijl gevonden werd een verschil van 13 %. Dit verschil, dat geheel binnen de proeffout valt, wijst er op, dat door toevoeging van elektrolyten in kleine concentratie de deeltjesgrootte niet verandert.

Het sol van gummi arabicum gedraagt zich echter anders. Het sol is zeer lyophiel, de deeltjes zijn sterk gehydrateerd; de elektrokinetische potentiaal is gering en wordt door elektrolyten verhoogd, terwijl de viscositeit zeer aanzienlijk afneemt.

¹⁾ Rel. visc. sol 1.186; met 5 milli-mol KCl 1.137.

²⁾ Zie pg. 77.

Indien in fig. 18 weer het potentiaalverloop, nu aan den wand van een G. A. deeltje, wordt voorgesteld, waarin de vertikale lijn bij B de hydratatie en de gestippelde lijn het verloop na toevoeging van een elektrolyt aangeeft, dan blijkt, dat met een steiler potentiaalverloop en een vermindering der hydratatie een verhooging van de elektrokinetische potentiaal gepaard gaat.

Vóór de elektrolyttoevoeging is de elektrokinetische potentiaal nul, na toevoeging bereikt zij een waarde ζ . Heeft de hydratatie

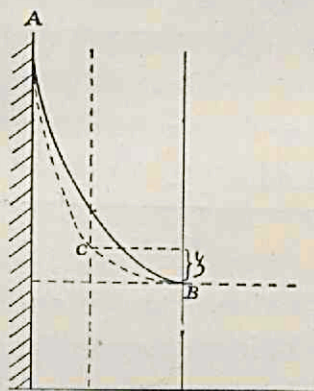


Fig. 18.

bij zekere elektrolytconcentratie een eindwaarde bereikt, die alleen bij hoge elektrolytconcentratie veranderd wordt (uitzouting), dan kan een verandering in ζ alleen bestaan in een steiler verloop van het potentiaalverval, m.a.w. ζ daalt.

De vermindering der viscositeit van emulsoide solen door elektrolyten in kleine concentratie behoeft dus niet uitsluitend het gevolg te zijn van een verlaging der elektrokinetische potentiaal.

OVERZICHT DER VERKREGEN RESULTATEN

Het sol van gummi arabicum heeft zeer uitgesproken lyophile eigenschappen; de hydratatie der deeltjes is groot, de deeltjes zelf zijn waarschnijnlijk klein. Het sol volgt tusschen 0° en 50° streng de wet van Poiseuille, het gelatineert niet. Bij stijgende concentratie neemt de hydratatie af. Elektrolyten verlagen de viscositeit van het sol zeer; in hooge concentratie zijn zij niet in staat het sol uit te zouten. Een uitzondering hierop maakt azijnzuur, dat evenals alcohol dehydrateerend werkt. Door dehydratatie gaat het emulsoid in een suspensoid over, en geringe sporen van een elektrolyt (sulfaten uitgezonderd) vlokken het systeem uit.

Er werd een methode uitgewerkt, die 't mogelijk maakt nauwkeurige metingen van de kataforetische snelheid van emulsoide soldeeltjes te doen. Hierdoor kon met behulp van de formule van von Smoluchowski de straal van het emulsoide zetmeeldeeltje en het totaalvolume in een $\frac{1}{2}\%$ oplossing bepaald worden. Bij G. A. was dit niet mogelijk, omdat het elektrisch gedrag van het G. A. sol bij toevoeging van elektrolyt afweek van de voor deze berekening gestelde eischen. Theoretische beschouwingen over de structuur van de elektrische dubbellaag van een emulsoid soldeeltje, de waterlaag en de veranderingen, die elektrolyten hierin kunnen veroorzaken, hebben 't mogelijk gemaakt aan te toonen, dat bij G. A.-solen de diameter der deeltjes een verandering ondergaat bij toevoeging van elektrolyten. Hierbij is gebleken, dat de hydratatie afneemt, en de elektrokinetische potentiaal stijgt. Metingen van de viscositeit en de kataforetische snelheid aan gelatinesolen bij

verschillende elektrolytconcentratie leerden, dat ook bij deze solen neutrale elektrolyten de hydratatie beïnvloeden. Uit verschillende onderzoeken aan zetmeelsolen is gebleken, dat bij deze solen een dergelijke invloed niet of in zeer geringe mate aanwezig is. De metingen aan het agarsol zijn nog te onvolledig om tot een uitspraak te kunnen komen.

STELLINGEN

I

Eiwitten kunnen bij verschillende waterstofionenconcentratie isoelektrisch zijn.

II

Bij beschouwingen over het quasi viskeuse effect moet rekening gehouden worden met een mogelijke afneming der deeltjesgrootte

III

Substituties in de benzolkern vinden in de theorie der geïnduceerde afwisselende polariteit een voldoende verklaring.

IV

Uit het onderzoek van Kharasch en Miss Grafflin blijkt niet, dat phenyl sterker negatief is dan m-dimethylaminophenol.

J. Am. Chem. Soc. **47**, 1948. (1925).

V

Müller en Blank hebben het bestaan van allotrope modificaties van germaniumdioxide niet waarschijnlijk gemaakt.

J. Am. Chem. Soc. **43**, 2358. (1924).

VI

Ten onrechte komen Germann en Hylan tot de conclusie, dat fijn-korrelige fotografische emulsies sneller zouden zijn dan grof-korrelige.

Journ. Chem. Soc. **28**, 499. (1924).

VII

Het element koolstof komt alleen in den gekristalliseerden toestand voor.

VIII

De theorie van Christiansen geeft een onvoldoende verklaring van de negatieve katalyse.

Journ. Chem. Soc. **28**, 145. (1924).

IX

Idee erkenning is logische intuïtie.

Bierens de Haan, Idealistische Wijsbegeerte.

X

Als reagens op titaan is dioxymaleïnezuur aan te bevelen.

XI

Het onderzoek van Draves en Tartar vermindert de waarde van K-biphtalaat bij het gebruik in bufferoplossingen niet.

J. Am. Chem. Soc. **47**, 1227. (1925).

