Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Over emulsies

https://hdl.handle.net/1874/291776

H.qu. 192, 1928.

OVER EMULSIES

J. L. VAN DER MINNE

OVER EMULSIES

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT
1170 6854

A gw 192 1928.

OVER EMULSIES

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS, Dr. B. J. H. OVINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 26 JANUARI 1928, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOHAN LEONARD VAN DER MINNE

GEBOREN TE NAARDEN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

H. J. PARIS
AMSTERDAM — MCMXXVIII

AAN
MIJN OUDERS

INHOUD

Blz.

HOOFDSTUK I — INLEIDING 2

Type-bepaling 5

HOOFDSTUK II — VERDUNDE EMULSIES

EERSTE DEEL — Verdunde Emulsies van Olie in Water 7

Overzicht

EXPERIMENTEEL GEDEELTE 9

Stabiliteitsmeting 9 — De Kataphoresemetingen 11 — Meting van de Grensvlakspanning 13

DE KATAPHORESESNELHEID EN DE STABILITEIT DER EMULSIES 17

RESULTATEN 25

TWEEDE DEEL — Verdunde Emulsies van Water in Olie 27

Overzicht

KATAPHORESE EN ELECTROSTATISCHE VERSCHIJNSELEN IN NIET-WATERIGE MEDIA 28

Technische Toepassing 37 — Kataphoresemetingen. 31

STABILITEIT EN KATAPHORESESNELHEID VAN VERDUNDE W/O EMULSIES 33

Kataphoresemetingen 34 — Kataphorese der Overeenkomstige O/W Emulsies 37 — Vergelijking 38 — Stabiliteitsmeting 39

HOOFDSTUK III — GECONCENTREERDE EMULSIES

Inleiding 41

INVLOED OP DE EMULGEERING EN DE STABILITEIT VAN: DEN AARD VAN DEN WAND 42 — DE WIJZE VAN BEWEGING 43 — DE VISCOSITEITEN DER VLOEISTOFFEN 47 — DE VOLUME-VERHOUDING 51 — HET SOORTELIJK GEWICHT 56 — DE OPPER-VLAKTESPANNINGEN 57 — DE GRENSVLAKSPANNING 57 — DE ELECTRISCHE LADING 58 — EN EMULGATOREN 58 42

INDEELING DER EMULGATOREN 59

Blz.

A. Emulgatoren in Moleculaire Oplossing 59

B. Suspensies, die Emulgatoren zijn 63

1. *Vaste Deeltjes in een Grensvlak* 64 — 2. *Grensvlakspanningsmetingen aan heterogene Grensvlakken* 67 — 3. *Flotatie* 69 — 4. *Theorie* 72 — 5. *Overzicht dezer Emulsies* 80 — 6. *Gevoeligheid voor Electrolyten* 83 — 7. *Aard van de Grenslaag* 84

C. Kolloiden, die Emulgatoren zijn 86

HOOFDSTUK IV — OMKEERING VAN EMULSIES

EERSTE DEEL — Door vervanging van een emulgator van het eene type door een van het andere type 90

Overzicht

PROEVEN OVER HET ANTOGONISME VAN ALKALIZEEPEN TOT ANDERE ZEEPEN 90

Clowes' Proeven 90 — Bhatnagar's Proeven 91 — Andere Proeven 94 — Experimenteel Gedeelte 94 — Resultaten 96

ANDERE ONDERZOEKINGEN OVER TEGENWERKING VAN EMULGATOREN 98

THEORIEËN 99

METING VAN DE KATAPHORESESNELHEID VAN GECONCENTREERDE O/W EMULSIES MET TEGENGESTELDE EMULGATOREN 103

TWEEDE DEEL — Omkeering van Emulsies door Verandering der Eigenschappen van de emulgeerende Stof 107

Inleiding

EXPERIMENTEEL GEDEELTE 112

Proeven over het Ontstaan van O/W en W/O Emulsies en hun Overgang in elkaar, met Gelatine als Emulgator 112 — met andere lyophile Kolloiden 121

VERKLARING 125

PROEVEN VAN ANDEREN 127

VERGELIJKING DER OMKEERING VAN DEEL I MET DIE VAN DEEL II 130

HOOFDSTUK V — THEORIEËN OVER EMULSIES EN EMULGEERING 132

Theorieën en Samenvatting

Bij het eindigen van mijn studie aan de Rijks-Universiteit te Utrecht is het mij een welkome gelegenheid, U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn hartelijken dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

U, Hooggeleerde K r u y t, Hooggeachte Promotor, mijn bijzonderen dank voor den grooten steun, dien ik van U heb mogen ontvangen. Uw ruime blik in chemische problemen, gepaard met Uw groote algemeene kennis, hebben mij den weg gewezen in vele moeilijkheden.

Uw doorzettingsvermogen en optimisme hebben mijn groote bewondering gewekt en zullen mij steeds tot voorbeeld strekken. Uw vriendschappelijken omgang heb ik altijd ten zeerste gewaardeerd.

Hooggeleerde C o h e n, U dank ik voor het vele, dat ik van U mocht leeren, zoowel uit Uw voorbeeld als uit Uw lessen. Uw streng logische wijze van denken zal mij altijd in herinnering blijven.

U, Hooggeleerde V a n R o m b u r g h ben ik dankbaar voor de kennis onder Uw leiding verworven en voor de zelfstandigheid, die gij Uw leerlingen bij hun studiën gaaft.

U, Hooggeleerde S c h o o r l, mijn dank voor wat ik op het gebied der analytische chemie van U mocht leeren door de bijzondere kennis en inzichten, die gij daaromtrent hebt.

Aan U Hooggeleerde D e G r a a f f ben ik dank verschuldigd voor de bijzondere wijze, waarop Gij mij de exacte wetenschappen leerdet zien.

U, Hooggeleerde K r a m e r s, kan ik verzekeren, dat, hoewel wat ik van U leerde van zeer recenten datum is, het niettemin een grooten indruk op mij gemaakt heeft. Voor Uw hulp dank ik U zeer.

Zeergeleerde M o e s v e l d, U dank ik voor de bereidwilligheid, waarmede Gij in alle opzichten behulpzaam waart.

Aan U, Heeren der Bataafsche Petroleum Maatschappij, die ten allen tijde bereid waren mij inlichtingen te geven, betuig ik mijn hartelijken dank.

HOOFDSTUK I

INLEIDING

Pas in de laatste dertig jaren zijn emulsies onderwerp van systematisch onderzoek.

Zoolang de physische chemie zich nog niet had gevestigd, vormden deze systemen, die nòch den physicus nòch den chemicus interesseerden, geen punt van wetenschappelijke belangstelling en werden tot dien tijd van wetenschappelijk standpunt meestal bezien als lastige complicaties, die zich wel bij de bewerkingen der organische chemie voordeden.

Dat zij tegenwoordig zoo in het centrum dezer belangstelling staan, wordt behalve door den opbloei der physische chemie en in het bijzonder van de kolloidchemie, wel veroorzaakt, doordat men ingezien heeft, dat zij voor de techniek van groote beteekenis zijn.

Behalve kleinere industrieën, noemen wij als de voornaamste van deze gebieden de margarine-industrie en de petroleum-industrie. Deze takken van nijverheid mogen een bevruchtenden invloed op de waarachtig wetenschappelijke vorsching van deze emulsies gehad hebben, zij zijn mede oorzaak geweest, dat een groot aantal mededeelingen van onwaarde de wetenschappelijke litteratuur hebben bereikt.

Het is aan de verdienste van Clayton[1]) toe te schrijven, dat in 1921 een boek is ontstaan, waarin hij bijna zonder uitzondering alle litteratuur op dit gebied verzamelt. Zijn standpunt echter is zeer objectief en hoofdzakelijk beschrijvend. Alle meeningen der schrijvers worden erin vermeld en Clayton houdt zijn eigen opvattingen — zoo niet geheel — dan toch bijna altijd op den achtergrond.

In dit proefschrift geven wij onze resultaten van gedane proeven in een verband, waarin de belangrijke publicaties, die betrekking hebben op de besproken onderwerpen, mede vermeld zijn en wij hebben getracht door vergelijking der resultaten van anderen met onze opvattingen, één lijn in het feitenmateriaal te brengen.

In hoeverre onze theorie der emulsies juist is, zal de toekomst leeren, daar zij aan een beperkt aantal gevallen is opgesteld. Indien mogelijk

1) Clayton, „The Theory of Emulsions and Emulsification" (Londen 1923). De Duitsche vertaling: „Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung" (Berlijn 1924) bevat de litteratuur tot Juni 1924.

zullen wij onze proeven, speciaal over de omkeering der emulsies voortzetten. Wij geven met deze verhandeling geen overzicht over het geheele gebied der emulsies. Zoo hebben wij de optische eigenschappen, de viscositeit, elasticiteit, plasticiteit en andere physische eigenschappen der emulsies niet tot onderwerp van bespreking gemaakt.

Voor de kolloid-chemie zijn de emulsies van groote waarde geweest, speciaal omdat wij in een verdunde emulsie als het ware het model van een lyophoob kolloid ontmoeten [1]); Ellis en Powis hebben dat duidelijk naar voren gebracht in hun onderzoekingen aangaande den invloed der electrische lading als bestaansvoorwaarde (stabiliteitsfactor).

Het is daarom, dat wij onze verhandeling beginnen met een bespreking der verdunde emulsies.

Zooals blijkt is er een groot verschil tusschen deze emulsies en de geconcentreerde.

Om — niettegenstaande het gevaar in herhalingen te vervallen — den lezer te oriënteeren, diene, dat bij het schudden van twee onmengbare vloeistoffen altijd, in principe, twee emulsies ontstaan en wel zoowel een verdeeling van de een in den ander als het omgekeerde. Deze verdeelingen kunnen in het algemeen niet blijven bestaan en gaan snel te gronde. Slechts verdeelingen van zeer weinig vloeistof in een andere, bieden objecten, die gedurende een voldoende langen tijd bestaan om bepaalde waarnemingen aan te verrichten. Deze „verdunde emulsies" zijn *in Hoofdstuk II* besproken.

Evenals ongeveer de geheele scheikunde een water-scheikunde is, zijn ook hier hoofdzakelijk de verdunde emulsies met water als disperse phase tot nu toe bestudeerd.

Omdat nu emulsies vroeger altijd gemaakt zijn uit een plantaardige of dierlijke olie en water, is het gebruik geworden om de met water onmengbare vloeistof, ook als daarvoor geen andere analogie met werkelijke olies bestaat, dan dat zij met water niet mengbaar is, als olie te betitelen. Eveneens is het gewoonte om een verdeeling van olie in water met O/W aan te duiden en een verdeeling van water in olie met W/O. Het dispersiemiddel is dus met de laatste letter aangeduid.

Tegenwoordig worden bij de meeste onderzoekingen over emulsies bij voorkeur niet meer de chemisch gecompliceerde plantaardige of dierlijke olies gebruikt, doch men neemt liever enkelvoudige vloeistoffen.

Zooals reeds boven gezegd, worden deze dus toch kortheidshalve met olie betiteld. Voor zoover men nu met chemisch inactieve vloeistoffen werkt, heeft dit in het algemeen geen bezwaar, want inderdaad gedragen zich in het algemeen in deze emulsiekwesties de met water onmengbare organische vloeistoffen onderling gelijk.

1) Zooals Ellis het uitdrukt „A neutral oil emulsion as a model of a suspension colloid". Trans. Farad. Soc. 9, 14 (1913).

Om nu de gedachten te bepalen, willen wij aangeven, dat dus met het woord olie in het algemeen bedoeld zijn, behalve de stoffen, die daar reeds mee aangeduid zijn: de koolwaterstoffen benzol, heptaan, dekaline, tetraline, paraffineolie (paraffinum liquidum, Nujol,) ook wel derivaten als: nitrobenzol, butylalcoholen, amylalcoholen en hoogere alcoholen (voor zoover vloeibaar) maar in den regel geen aldehyden en zuren. Ook chloriden en nitrillen hebben dikwijls een afwijkend gedrag.

In *Hoofdstuk III* bespreken we de geconcentreerde emulsies.

Hiermede bedoelt men emulsies, waarbij de hoeveelheid disperse phase en dispersiemiddel van dezelfde orde van grootte zijn. Wanneer men uit twee onmengbare vloeistoffen een emulsie tracht te maken dan blijkt deze emulsie — indien het al mogelijk is ze te maken — slechts een zeer korte bestaansduur te hebben. Toevoeging van bepaalde stoffen kan zoo'n emulsie bestendigen (zoo'n stof wordt dan emulgator [1]) genoemd).

Een grootheid, waaraan bij emulsies altijd bijzondere aandacht wordt geschonken, is de grensvlakspanning tusschen de olie en het water. Ter onderscheiding der begrippen bevelen wij aan te spreken van de oppervlaktespanning („surface tension") van een vloeistof tegen lucht en van de grensvlakspanning („interfacial tension") van een vloeistof tegen een vloeistof.

Ook hier bestaan twee emulsies, de O/W en de W/O vorm; echter is het ook mogelijk, dat, behalve dat de eene vloeistof in de andere is verdeeld in den vorm van druppeltjes, zich in deze druppeltjes nog weer de andere vloeistof in verdeelden toestand bevindt.

Wij geven dit weer door O/W/O of W/O/W, waarbij ook weer de laatste letter het dispersiemiddel of liever de buitenphase van het geheele systeem aanduidt.

Deze multipele systemen, zooals Seifriz [2]) ze noemt, zijn ook op te vatten als mengsels van emulsies. Theoretisch is er geen grens voor de gecompliceerdheid van een dergelijk systeem; telkens kan de disperse phase van een emulsie zelf ook weer een emulsie zijn; geconstateerd zijn deze emulsies tot O/W/O/W/O/W toe [2]); dit is dan een quinque-multipel systeem.

Wij zien, dat bepaalde stoffen of combinaties van stoffen de voorkeur geven aan O/W emulsies en andere aan W/O emulsies. In dit derde hoofdstuk nu bespreken wij in hoofdzaak den invloed van een aantal factoren op het ontstaan en op het bestaan van dergelijke geconcentreerde emulsies. Een zeer groot aantal factoren kan, afhankelijk van de omstandigheden, zijn invloed op deze systemen doen gelden. Emulsies kunnen zoo totaal verschillend in samenstelling en eigenschappen zijn en zoo geheel ver-

---

1) Duitsch: „Emulgator", Engelsch: „Emulsifying agent", Fransch: „Agent emulsifiant".

2) Seifriz, J. Phys. Chem. **29**, 738, (IV) (1925).

schillende stabiliteitscondities hebben, dat één, alles verklarende theorie niet bestaat. Dergelijke alle emulsiesystemen verklarende theorieën, zijn dan ook in den regel, als zij niet snel verdwenen zijn, ontaard in „regels", die als zoodanig nuttig zijn, doch voor het terugbrengen van deze gecompliceerde systemen op een wetenschappelijk fundament geen waarde hebben. Deze theorieën, waarvan enkele zeer kort, andere lang bestaan hebben, bespreken wij nog beknopt aan het eind van dit werk. Ter verklaring van de stabiliteit van emulsies geven wij ook in het derde Hoofdstuk onze opvattingen.

Tot een van de problemen, die dikwijls het aangrijpingspunt van onderzoekingen geweest zijn, behoort de zoogenaamde omkeering van emulsies, die *in Hoofdstuk IV* besproken wordt. Met dit begrip geeft men aan de verandering van type, dus het proces, waarbij een O/W emulsie overgaat in een W/O emulsie of omgekeerd. Dit kan bij een aantal emulsies gebeuren door bepaalde agentia, als, toevoeging van bepaalde stoffen, verwarming en zelfs beweging.

Bij den aanvang van het bewerken van dit vraagstuk bestond het vermoeden, dat het een kwestie van de electrokinetische potentiaal was. Naderhand bleek, dat deze factor ongetwijfeld zijn invloed kan hebben, echter in de eerste plaats het probleem der omkeering gesplitst moet worden in twee en wel dat der vermindering van de stabiliteit en daardoor verdwijnen van de eene emulsie *en* het bevorderen of scheppen van de mogelijkheid voor het ontstaan van de andere. De vraag der omkeering van emulsies is zoo teruggebracht op het ontstaan en bestaan van de emulsies zelf en bestudeering daarvan kan als gevolg licht brengen in de omkeering der emulsies.

Type-bepaling

Het is bij deze emulsie problemen in de eerste plaats van belang te weten wat voor systeem wij in handen hebben, of het een O/W of W/O emulsie is of een mengsel van emulsies. Daarvoor beschikken we over een aantal methoden, die wij hier zullen aanduiden. Echter wat onze eigen ervaringen betreft, is in ieder geval microscopisch onderzoek het voornaamste middel, zoowel voor deze type-bepaling als om een beeld te krijgen van de emulsie, n.l. van de deeltjesgrootte, haar verdeelingscurve, de vorm der oliedruppeltjes en ter beslissing der vraag of wij met een enkelvoudige of gecompliceerde emulsie te maken hebben. Als men met het microscoop op de rand van een druppel der emulsie instelt, kan men door een druppel water of olie daartegen aan te brengen, nagaan met welke vloeistof de emulsie zich mengt. Dit is dan de microscopische vorm der verdunningsmethode van Briggs[1]), die het type van emulsies bepaalt door hun gedrag tegen een der phasen na te gaan. Een druppel van een

1) Newman, J. phys. Chem. **18**, 34 (1914).

O/W emulsie mengt zich met water en geeft dan een verdunde emulsie, terwijl zij met olie zich als een druppel water gedraagt. Omgekeerd kan een W/O emulsie met olie verdund worden en gedraagt zich met water als een druppel olie.

Verder is er ter onderscheiding van het emulsietype de methode van Robertson[1]).

Als een weinig van een in olie oplosbare kleurstof als b.v. Sudan III in poedervorm, bij een W/O emulsie wordt gebracht, kleurt het geheel zich direct rood, doordat de kleurstof bij aanraking met de buitenphase der emulsie, de olie, daarin oplost.

Een O/W emulsie daarentegen blijft onveranderd, hoogstens wordt hier en daar door een oliedruppeltje wat van de kleurstof opgenomen, maar het poeder blijft, daar het hier in de buitenphase, het water, onoplosbaar is, onaangetast.

Deze methode heeft het nadeel, dat een dergelijke kleurstof, (waarschijnlijk een kolloid), ook wel invloed op het type kan hebben.

De derde methode maakt gebruik van het electrisch geleidingsvermogen[2]). Zij berust erop dat de electrische weerstand van een O/W emulsie veel geringer dan van een W/O emulsie, is. Immers aanwezige electrolyten zullen in het ioniseerende milieu, water, aanleiding geven tot een betrekkelijk groot geleidingsvermogen van de aaneengesloten phase, terwijl in het systeem W/O de aaneengesloten phase practisch geen electrisch geleidingsvermogen heeft. Deze methode is bruikbaar om te constateeren wat de buitenphase van een emulsie is; bij multipele emulsies geeft deze methode, als zij niet gecombineerd wordt met microscopisch onderzoek of met een der andere methoden, vaak aanleiding tot verkeerde resultaten (vergelijk blz. 93).

Dit is ook, hoewel in mindere mate, het geval met de andere methoden en het is daarom, dat wij aanbevelen om altijd als er twijfel bestaat, in de eerste plaats van de microscopische bezichtiging gebruik te maken en onder het microscoop een gedeelte der emulsie te bestudeeren, terwijl zij vermengd wordt met een druppel olie of water.

1) Robertson, Kolloid-Z. **7**, 7 (1910).
2) Clayton, Brit. Assoc. Advancement of Science Coll. Rpt. **2**, 114 (1921).

HOOFDSTUK II

VERDUNDE EMULSIES

EERSTE DEEL

VERDUNDE EMULSIES VAN OLIE IN WATER

Vroegere onderzoekingen — metingen van de lading, de grensvlakspanning en de stabiliteit van verdunde emulsies — de stabiliteit hangt af van de lading en is ook nog afhankelijk van toegevoegde stoffen — invloed daarvan op de grensvlakspanning.

De eersten, die van deze emulsies een uitgebreid systematisch onderzoek gemaakt hebben, zijn Ellis [1]) en Powis [2]) geweest, die emulsies, gemaakt door schudden van een hoeveelheid olie in een groote overmaat van water aan gecombineerde stabiliteits- en kataphorese-metingen onderwierpen, terwijl zij de grensvlakspanning niet door toevoeging van capillairactieve stoffen veranderden. Zij vonden dan, dat de stabiliteit van deze verdunde emulsies bij gelijk blijvende grensvlakspanning geheel en alleen afhankelijk is van de electrokinetische potentiaal en dat niet, zooals Lewis [3]) en Bredig [4]) aannemen, door daling van de electrokinetische potentiaal (veroorzaakt door electrolyttoevoeging) de grensvlakspanning toeneemt (Lippmann-effect) en dit de oorzaak is van de samenvloeiing der druppeltjes [5]).

Bhatnagar [6]) bestudeert verdunde emulsies van aniline in water en vindt, dat zij in sterk opklimmende mate gevoelig zijn voor één-, twee- en driewaardige kationen, wat erop wijst, dat de emulsie negatief geladen is en de lading de stabiliteit beheerscht.

---

1) Ellis, Z. Physik. Chem. **78**, 321 (1911) en **80**, 597 (1912).
2) Powis, Z. Physik. Chem. **89**, 91, 179, 186 (1915).
3) Lewis, Kolloid-Z. **5**, 91 (1909) en **4**, 210 (1909).
4) Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig (1901).
5) Ook Hatschek, Kolloid-Z. **7**, 81 (1910), die de kracht bepaalt, noodig om een kwikdruppel en een druppel van nitrobenzol onder water door een capillair te persen, vindt onafhankelijkheid van de grensvlakspanning met de electrokinetische potentiaal.
De arbeid noodig, om de druppel door de capillair te persen, berekent hij, door die gelijk te stellen aan de daarmede gepaard gaande oppervlakte-energie vergrooting. Zoowel bij deze macroscopische als bij microscopische proeven van emulsies van bepaalde deeltjesgrootte, die hij onder druk filtreert en waarbij hij de druk kan berekenen, waarboven de olie doorgeperst wordt en waar beneden niet, komt hij tot deze slotsom. (dl. **6**, 254)
6) Bhatnagar, J. phys. Chem. **25**, 735 (1921).

Ellis en Powis, die hoofdzakelijk dezelfde systematiek hadden, gebruikten als olie gezuiverde cylinderolie. Ellis in 1912 doet het onderzoek met toevoeging van NaOH en HCl, terwijl Powis in 1914 de voor negatieve kolloïden in opklimmende mate gevoelige reeks KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ en $ThCl_4$ bestudeert.

Ellis laat in een duidelijk figuurtje zien hoe de grensvlakspanning door zijn electrolyten slechts weinig veranderd wordt, terwijl de stabiliteit sterk achteruit gaat met de vermindering van lading.

Powis meent uit zijn resultaten te moeten concludeeren, dat, wanneer de electrokinetische potentiaal beneden een zekere bepaalde waarde, hier 0.030 Volt is gedaald, de emulsies onbestendig worden en allen met dezelfde snelheid vlokken, onafhankelijk hoever de lading beneden deze waarde is en bestendig blijven boven deze waarde, ook onafhankelijk hoever erboven. Deze 0.030 Volt is dan de kritische potentiaal.

Limburg[1]) doet nu deze proeven over met paraffineolie, waaraan hij deze electrolyten maar ook verschillende organische stoffen toevoegt. Voor de kataphoresemetingen, die Ellis en Powis microscopisch deden, gebruikt Limburg een gewijzigd toestel van Burton, waarmede zeer nauwkeurige bepalingen kunnen gedaan worden; voor de stabiliteitsmetingen, dat zijn dus troebelingsmetingen na bepaald verloop van tijd, een extinctiemeter volgens Moll, terwijl Ellis van zijn emulsies een meer of minder dikke laag nam, zóó dat het Tyndall-licht gelijk is en Powis zijn emulsies op het oog vergeleek met verdunningen van de oorspronkelijke. De grensvlakspanningsmetingen werden evenals door Ellis met den stalagmometer gedaan.

Limburg komt dan tot de conclusie, evenals Ellis, dat bij constant blijvende grensvlakspanning de stabiliteit afhangt van de lading en wel, dat bij grooter lading grooter stabiliteit behoort en van een kritische potentiaal, zooals Powis die aanneemt, geen sprake is.

Ook vindt hij, dat van twee emulsies, die dezelfde grensvlakspanning en dezelfde kataphoresesnelheid vertoonen, dié het bestendigst is, die het kleinst electrisch geleidingsvermogen heeft.

Nu gaat hij bovendien de grensvlakspanning, die door toevoeging van de electrolyten practisch niet verandert, varieeren (verlagen) door verschillende organische stoffen, als oliezuur, aan de paraffineolie toe te voegen, of gelatine, saponine enz., aan de waterphase en vindt, dat dan de stabiliteit bij lager grensvlakspanning toeneemt als de andere condities constant gehouden worden.

De kataphoresesnelheid wordt door toevoeging van oliezuur niet veranderd. Uitgebreide theoretische beschouwingen begeleiden een en ander.

---

1) Limburg, diss. Delft 1924 en Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **45**, 772, 854, 875 (1926).

Het groote belang, dat deze resultaten hebben voor emulsies, ook geconcentreerde, heeft ons er toegebracht deze onderzoekingen met ander materiaal en andere methoden te herhalen.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Tetrahydronaphtaline (tetraline) is als olie gebruikt.

Dit heeft het voordeel boven gezuiverde cylinderolie en paraffineolie, dat we met een enkelvoudig chemisch individu werken. Het handelstetraline werd meermalen gewasschen met zuur en loog, eindelijk met water en meermalen gefractioneerd. De fractie, die bij 755 mM. tusschen 207° en 208° kookte, werd gebruikt.

In een Jena-stopflesch van 2 Liter werd 6—8 c.c. tetraline en 1800 c.c. dubbelgedestilleerd (door een zilveren koeler) water gebracht en door 10 uur op een schudmachine te schudden en daarna 15 uur te laten staan, waarna het onderste deel werd afgeheveld, de emulsie gemaakt. Deze emulsies waren vrij grof, de deeltjesgrootte was 1—10 μ en de hoeveelheid olie, die geëmulgeerd was, gering. Door langer of anders te schudden was geen geconcentreerder emulsie te krijgen. De emulsie werd bewaard in een voorraadflesch en op bepaalde tijden het verstrooide licht gemeten.

Verschillende electrolyten in meerdere concentraties werden toegevoegd en het verloop van het verstrooide licht met den tijd gevolgd. De verandering hiervan geeft dan een maat voor de stabiliteit.

Het soortelijk gewicht van deze tetraline bij 18°/4° is 0.972 en de ontrooming, d.i. het opstijgen van de oliedruppeltjes, door het kleine verschil in soortelijk gewicht met water, gaat dan ook langzaam. Toch verzamelen zich na verloop van tijd bij rustig staan veel oliedruppeltjes aan het oppervlak, waardoor de botsingskans vergroot wordt. Om dit tegen te gaan zijn alle te bestudeeren emulsies, zooals Limburg doet, in een langzaam draaienden houder geplaatst, waardoor zonder te schudden deze concentratie van oliedruppeltjes verhinderd wordt. Om de verdamping tegen te gaan werd bij de emulsies een extra druppel tetraline gevoegd en de flesschen zoo kort mogelijk geopend.

Stabiliteitsmeting

Het te gronde gaan van de emulsies werd bestudeerd door na verschillende tijden van de oorspronkelijke emulsies, met en zonder electrolyt, het *verstrooide licht* te meten. Een photometer van Jobin [1]), ook bestemd voor Tyndall-lichtmeting, moest voor ons doel iets gewijzigd worden. Het bleek namelijk dat onze emulsies zoo verdund waren, dat zij slechts een zeer zwak verstrooid licht gaven loodrecht op de richting van de in-

1) Système Vernes, Bricq & Yvon.

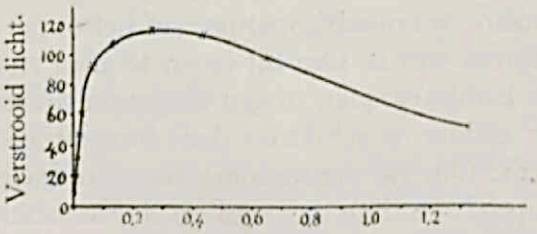
vallende straal. Bijna in de richting daarvan echter gemeten, dus onder een stompen hoek, was het licht veel sterker. Het directe licht moest dan onderschept worden en dit gebeurde juist, door niet precies in de richting van dit licht te meten (180°), doch onder een hoek van bijna 180°. Het directe licht van den parallellen bundel werd zoo buiten het oculair gehouden. Tyndall-licht is hoofdzakelijk blauw. Om nu het licht waarmede het verstrooid licht vergeleken werd, voor het oog hetzelfde te doen zijn als het licht, dat moest worden gemeten, gebruikten we de volgende filters: een ammoniakale koperoxydoplossing, een kopersulfaatoplossing, en een filter, verkregen door een onbelichte en gefixeerde fotografische plaat te kleuren met 1.5 % joodgroenoplossing.

Hiermede bereikten we, dat het door de emulsies verstrooide licht dat ons een maat moest geven voor de dispersiteit en concentratie van de emulsies en het licht waarmede dit vergeleken moest worden, dezelfde kleur hadden.

Als lichtbron gebruikten we een 75-kaars autolamp, bestemd voor 6—8 Volt, die wij op 10 Volt lieten branden, waardoor de hoeveelheid blauwe stralen in het licht belangrijk toenam.

Svedberg en Stamm, die verschillende methoden uitwerkten om deeltjesgrootte van emulsies te bepalen en o.a. ook metingen van verstrooid licht [1]) daarvoor gebruikten, komen tot de conclusie dat het zijdelings verstrooide licht evenredig is met het gezamenlijk oppervlak van de aanwezige deeltjes, dus evenredig is met de concentratie en evenredig met den dispersiteitsgraad, en dat de evenredigheid met de concentratie zelfs tot op 10 % benzol olie in 90 % water doorging.

In de richting van het invallende licht gemeten bleek, dat een verdunde emulsie, verkregen door schudden van tetraline (waarin 1 % palmitinezuur) met water, zóó, dat de emulsie 1⅓ % olie bevatte, bij verdunning eerst meer licht gaf en daarna weer minder. Bij de groote verdunningen, van 0.033 % olie af, bleek een goede lineaire functie te bestaan tusschen dit verstrooide licht en de olieconcentratie in de emulsie. Hieronder is de grootte van het verstrooide licht op een willekeurige schaal, in afhankelijkheid van de olieconcentratie opgegeven; zie fig. 1 waar dit in grafiek is gebracht. Na de vulling van de cuvet met emulsie, werd altijd 5 min. gewacht om de groote deeltjes, die



Figuur 1. Bedrag van het verstrooide licht — gemeten onder zeer stompe hoek met de richting van het invallende licht — in afhankelijkheid van de olieconcentratie in de verdunde olie in water emulsie.

1) A. J. Stamm en Th. Svedberg, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1582 (1925).

onregelmatigheden geven, naar boven te laten opstijgen en zoo buiten het lichtveld te houden.

olieconcentratie in %	1.33	0.66	0.44	0.27	0.13	0.066	0.033	0.024	0.016	0.008	0.004
verstrooid licht	53	100	114	119	110	87	62	47	32	17	8

De verschillende olieconcentraties werden verkregen door de emulsie van 1.33 %, met water, verzadigd aan tetraline, te verdunnen.

Deze emulsie was op dezelfde wijze gemaakt als de bestudeerde emulsies deze laatste waren zoo verdund, dat zij een verstrooid licht gaven van 50; hun concentratie olie was dus ongeveer $\frac{1}{40}$ % en het verstrooide licht is direct een maat voor de olieconcentratie.

Een emulsie, die 8 % olie in water bevatte (deze emulsie had als olie tetraline met 1 % oliezuur) gaf geen verstrooid licht. Blijkbaar wordt dus bij hoogere concentraties het invallende en het verstrooide licht geheel geabsorbeerd.

De Kataphoresemetingen

Hiervoor is gebruikt de cuvet van Van der Grinten[1]) waarmede de kataphoresesnelheid microscopisch wordt gemeten. Het voordeel van deze cuvet is, dat zij zonder kitmiddel is samengesteld en met bijzondere zorg gereinigd kan worden.

Op een voorwerpglas (76 × 26 mM.) worden 2 glazen reepen van 7 × 26 mM. geplaatst en hierop een dekglas van 40 × 26; zie figuur 2.

Twee platina electroden 10 × 10 mM. en 0.1 mM. dik, waaraan platinadraden, zooals in de teekening is aangegeven, worden op het voorwerpglas gelegd en de cuvet gevuld met een pipet van Jena-glas, die boven een platinablikje wordt gehouden. Capillaire krachten brengen de vloeistof in de cuvet en houden haar daar vast. Nauwkeurig moet er op gelet worden, dat de vloeistof door verdamping niet binnen het dekglas komt te staan en ook geen druppel meer vloeistof aanwezig is, dan noodig is om de cuvet juist te vullen.

De platinablikjes moeten vlak op het voorwerpglas liggen. De reiniging geschiedt door overgieten met kokend chroomzuurmengsel en een nacht laten staan, daarna eenige uren staan in dubbelgedestilleerd water. Alleen met een zilveren pincet worden de onderdeelen daarna aangepakt en afgespoten met kokend dubbel gedistilleerd water en op filtreerpapier gedroogd bij 100°.

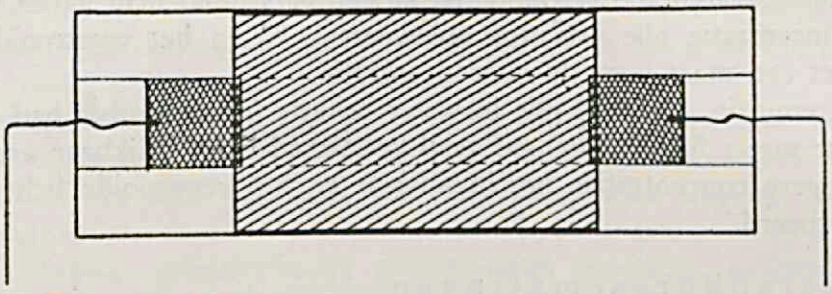
Om het afloopen van de vloeistof op de objecttafel van het microscoop te verhinderen, wat gemakkelijk gebeurt als grensvlakspanning-verlagende stoffen in de waterige oplossing aanwezig zijn of als met olies gewerkt wordt, moet men zorgen, dat geen glas buiten het voorwerpglas uitsteekt.

Men moet onderscheid maken tusschen gesloten en open cuvetten.

1) Van der Grinten, Diss. Zürich 1924 en J. Chim. phys. **23**, 226 (1926).

Wanneer de stroom aangezet wordt bij een totaal open cuvet, d.i. dus een cuvet, waarbij de vloeistof kan bewegen zonder eenigen hydrostatischen tegendruk te ondervinden als b.v. in een buis, die twee oneindig groote waterreservoirs verbindt, dan zal de electro-endosmotische beweging, die aan de wanden zal ontstaan, na korten tijd de vloeistof in het midden met dezelfde snelheid en in dezelfde richting, mede doen bewegen.

Bij een gesloten cuvet moet de verplaatsing aan den wand gecompenseerd worden door een tegengestelde verplaatsing in het midden en de beweging



Figuur 2. Cuvet van Van der Grinten. Ware grootte.

daar, is dus tegengesteld aan die aan den wand. Het tusschengeval is dus, dat de vloeistof meer of minder de een of andere kant t.o.v. de endosmotische snelheid meebeweegt. In de cuvet van Van der Grinten heeft de vloeistof in het midden juist de snelheid 0.

Deze cuvet geeft dus op de halve hoogte direct de kataphoresesnelheid. Van der Grinten toont dit in zijn artikel aan, hij bewijst m.a.w. dat de vloeistof in het midden stilstaat, wanneer de dikte niet kleiner is dan 0.6 mM Onze cuvetten zijn 0.7—1.2 mM. en de gemeten snelheid op de halve hoogte voor al deze, dezelfde. Bij nog kleiner dikte van de cuvet wordt de beweging van de deeltjes grooter; de vloeistof in het midden beweegt dan ook.

Voor het experimenteel bewijs, dat gebaseerd is op de juistheid van de door Debye en Hückel afgeleide verhouding tusschen endosmotische en kataphoresesnelheid aan hetzelfde materiaal, zie zijn publicatie.

De emulsies, die geen ultramicronen bevatten (de deeltjes waren van 1—10μ), werden direct na electrolyttoevoeging gemeten met een spanning van 10 Volt over de 4 cM. Als objectief werd gebruikt Zeiss' C en een compensatie-oculair K 15 ×. Warmtestralen werden door een filter tegengehouden. De metingen werden voor de viscositeitsverandering van het water met de temperatuur gecorrigeerd (ong. 2% per graad) en zijn teruggebracht op 15 ° C. Als temperatuur werd de kamertemperatuur genomen. Routine is noodig voor deze cuvet, de metingen kloppen op 5 %.

Worden in deze cuvet emulsies gebracht van dezelfde deeltjesgrootte als deze verdunde O/W emulsies, doch van een olie, die grooter soortelijk gewichtsverschil heeft met water, dan wordt de ontroomingssnelheid, even-

redig daarmede grooter en de tijd, dat voldoende deeltjes zich op de halve hoogte bevinden, zoo klein, dat waarneming direct na vulling, over eenigen tijd niet mogelijk is.

Tetraline is met zijn soortgelijk gewicht 0.972 bij 18°/4° (verzadigd met water) zeer geschikt.

Meting van de Grensvlakspanning aan het Grensvlak Olie-Water volgens de Stijghoogtemethode

Om de grensvlakspanning te meten, zijn een twintigtal methoden [1]) beschikbaar, waarvan er twee in hoofdzaak toegepast worden: de *druppelmethode* en de *stijghoogtemethode*.

Ellis, Powis en Limburg maten met de druppelmethode.Zijn er capillair-actieve stoffen aanwezig, speciaal organische stoffen met lange koolstofketens, dan moeten deze stoffen de tijd hebben om zich in het grensvlak te concentreeren en is men aangewezen op een statische methode.

Bij aanwezigheid van palmitinezuur b.v. in de tetraline bleek, dat bij de stijghoogtemethode dagen voor instelling van het evenwicht noodig zijn.

Naderhand bleek, dat zich hier een randhoek instelde en het is mogelijk dat *dit* zoo lange tijd vorderde; doch om zeker te zijn werkelijk een evenwichts-grensvlakspanning te meten, hebben wij de stijghoogtemethode verkozen en de randhoek daarbij bepaald.

De methode van Reynolds [2]) werd gebruikt.

Een uitgezochte capillair, met zoo constant mogelijke straal [3]), werd door middel van aangezette glasstukjes in een cuvet gecentreerd, zie figuur 3.

Moet nu de grensvlakspanning O-W gemeten worden van een olie die lichter is dan water, dan wordt het toestel, dat nauwkeurig schoongemaakt is met chroomzuurmengsel, gevuld met dubbelgedestilleerd water en de kraan geopend, terwijl van boven olie bijgevuld wordt.

Het water stroomt langzaam weg, ongeveer 1 cM. per minuut, opdat geen druppels tegen den glaswand blijven zitten. De vloeistof-scheidingsvlakken komen nu in de buret en in de capillair te staan op verschillende hoogte. Het verschil wordt op de buretschaal afgelezen.

Met het toestel kunnen geen absolute metingen gedaan worden. Daarom moet het geijkt worden met vloeistoffen, waarvan de grensvlakspanning bekend is of met een vloeistof, waarvan de oppervlaktespanning (tegen lucht) bekend is, zooals van water tegen lucht. Het toestel wordt met water gevuld, de kraan geopend totdat het oppervlak in de binnenste capillair is gekomen, het verschil van het buitenste oppervlak en dat in de capillair

1) Ferguson, Trans. Farad. Soc. **17**, 370, 384 (1921). Brit. Ass. Adv. Science, Coll. Report **5**, 1 (1923).

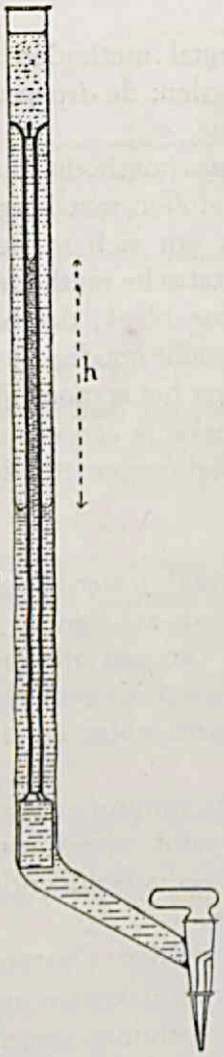
2) Reynolds W. C., J. Chem. Soc. **119**, 460 (1921) en **123**, 578 (1923)

3) later vernamen we dat „Küppers Glas-Werke", in Aken precisie capillairen vervaardigen.

in buretverdeelingen afgelezen: h. Bij olie op het water is het verschil h', het s.g. van water s_w, dat van olie s_o, de randhoek van water tegen glas is θ, die van het water-olie grensvlak tegen glas θ'. Nu geldt de volgende betrekking voor de grensvlakspanning van olie tegen water ($\sigma_{o\text{-}w}$) t.o.v. die van lucht tegen water ($\sigma_{lucht\text{-}W}$):

$$\sigma_{o\text{-}w} \times \cos\theta' : \sigma_{lucht\text{-}w} \times \cos\theta = h'(s_w - s_o) : h\, s_w$$

h is het verschil in stand voor het water-lucht oppervlak en is een constante voor het toestel; θ is de randhoek van water tegen glas, deze is, voor de capillaire stijghoogte als het glas van te voren bevochtigd is door water, door Richards en Carver[1]) gevonden o zijn, dus $\cos\theta = 1$.



Figuur 3.

Om dus $\sigma_{o\text{-}w}$ te bepalen moeten we de stijghoogte meten en ook de randhoek θ' van het O-W grensvlak tegen glas.

Reynolds[2]) en Pound[3]), die ook met dit toestel werken, nemen zonder grond aan, dat deze randhoek o is, waarop dan ook critiek wordt uitgeoefend[4]), die in het algemeen toepasselijk is op grensvlakspannings-bepalingen door de stijghoogte, waar maar al te dikwijls wordt aangenomen, dat de randhoek wel o zal zijn. Zelfs is het mogelijk, dat de groote variaties met den tijd, die Reynolds en Pound vinden, veroorzaakt worden door langzame instelling of verandering van den randhoek en niet mogen worden toegeschreven aan verandering van de grensvlakspanning. Immers randhoeken stellen zich als regel slechts zeer langzaam in. Bovendien zijn zij nog afhankelijk ervan hoe het vloeistofgrensvlak zich op de vaste stof beweegt n.l. welke vloeistof ten bate van de andere van de vaste stof verdrongen wordt („advancing" en „receding" randhoek). De eerste, die een verschil in randhoek constateerde als een vloeistof zich voor- of achteruit bewoog, was Rayleigh[5]. Zie voor een litteratuuroverzicht van dezen randhoek, waar ook grensvlakspanning en oppervlaktespanning besproken worden b.v. Adam[6])

1) Richards en Carver, J. Am. Chem. Soc. **43**, 827 (1921).
2) Reynolds, loc. cit.
3) Pound. J. phys. Chem. **30**, 790 (1926).
4) Edser, Brit. Ass. Adv. Science, Coll. Report **4**, 263, speciaal 287,(1922).
5) Rayleigh, Phil. Mag. **30**, 397 (1890).
6) Adam, N. K., Science Progress **21**, 431 (1927).

Om het toestel was een watermantel aangebracht, waardoor water uit een thermostaat van 18° C. werd gepompt. Dit is noodig, indien het verschil in soortelijk gewicht $s_w - s_o$ klein is, zooals bij water-tetraline. Immers nemen wij aan, dat de verandering per graad ongeveer 0.001 is, dan is de verandering van dit soortelijk gewicht verschil bij een soortelijk gewicht van tetraline 0.972, 1/30 per graad of ruim 3% per graad. Is het verschil in soortelijk gewicht grooter, dan is als regel deze voorzorgsmaatregel niet noodig.

Na het vullen stelt zich een zekere stand in, die bij zuivere vloeistoffen langzaam kleiner wordt en na 10 minuten tot 1 uur constant is geworden. Zijn capillair-actieve stoffen aanwezig, b.v. oliezuur, palmitinezuur, dan daalt de bovenste meniscus totdat na een paar dagen een vaste stand is bereikt. Echter komt het bij aanwezigheid van andere capillair-actieve stoffen, b.v. cetylalcohol, voor, dat na 30 dagen de daling nog niet tot een eind is gekomen.

De tetraline oplossingen waren van te voren bij 18° met water verzadigd en het soortelijk gewicht van deze, met water verzadigde, vloeistoffen is natuurlijk in rekening gebracht.

Meting van den Randhoek

Voor drie vloeistoffen, nl. tetraline, tetraline met 1 % palmitinezuur en met 2.5% palmitinezuur, waarvan de stijghoogte van het grensvlak tegen water in het toestel was gemeten, moest nu de randhoek van het O-W grensvlak tegen glas worden bepaald, als het glas van te voren bevochtigd was geweest door water. Wij hebben dit gedaan door eenvoudig microscopisch de tangens van deze hoek op te meten.

Op voorwerpglaasjes goed met chroomzuur mengsel schoongemaakt, en die dagen in ged. water hadden gestaan, werd een glazen ring gezet, verkregen door van een glasbuis (2.5 c.M. diameter) een stuk van ong. 1 cM. af te snijden en dit glad te slijpen. Nadat nu het meeste water was verdampt, werd in deze ring de olie gegoten en er vormden zich op het glas kleine waterdruppeltjes, waarvan de randhoek gemeten moest worden; ook werd soms nog een waterdruppel toegevoegd. Met den microscoop werd ingesteld op den rand en op een kleine afstand van den rand; naar den binnenkant van den druppel moest dan wat hooger worden ingesteld op het olie-water grensvlak. Om dit zichtbaar te maken werd een spoortje talk toegevoegd, waarvan de korreltjes in dat grensvlak bleven kleven. Het verschil in hoogte, dat gevonden wordt, door de aflezing van de micrometerschroef te vermenigvuldigen met de brekingsindex van de vloeistof, gedeeld door den afstand tot den rand van den druppel, gemeten met den oculairmicrometer, is nu de tg. van den randhoek, tg θ. Gezorgd werd dat de waterdruppeltjes niet te klein waren. Een groot aantal metingen werd aan ieder druppeltje gedaan.

Randhoek van het grensvlak tetraline-water tegen glas.

De waterdruppels spreiden zich zoo ver uit dat interferentieringen te zien zijn; microscopisch meten we ook geen hoogte en de randhoek = 0 of cos $\theta = 1$.

Randhoek van het grensvlak van tetraline met 1 % palmitinezuur-water tegen glas.

De druppeltjes, die gemeten werden, waren minstens 1.5 mM. groot en hoogstens werd

tot 0.1 mM. van den rand af gemeten. Als gemiddelde van telkens een twaalftal metingen van den cosinus (die varieerde van 0.99 tot 0.92) vonden we 0.96, 0.93 en 0.95 (den volgenden dag) en nemen als waarde aan 0.95; $\cos\theta' = 0.95$.

Randhoek van het grensvlak tetraline 2½% palmitinezuur-water tegen glas.
Eveneens als gemiddelde van telkens een twaalftal metingen vonden we voor de cosinus:
0.97 0.82 0.85 0.85 0.91 0.93 0.95 0.85 0.91
als gemiddelde nemen we 0.90; $\cos\theta' = 0.90$.

Bepaling van de grensvlakspanning uit de metingen van de stijghoogte en den randhoek

Het toestel is geijkt voor de bekende oppervlaktespanning water-lucht; water had een verschil in stand binnen en buiten de capillair van 0.71 buretverdeelingen bij 18° en ook bij 14°.

Ter controle is nog de, eveneens bekende, grensvlakspanning benzol-water gemeten bij 14°. De stand van het water-benzol grensvlak in de binnenste capillair was 2.84 buret verdeelingen hooger dan daarbuiten. De randhoek werd evenals voor de andere vloeistoffen onderzocht en bleek hier, evenals bij tetraline, o te zijn. Het s.g. verschil van benzol en water was 0.114 en de oppervlaktespanning van water bij 14° 72.53 dynes/cM. [1]).

De formule op pag. 14 is:

$$\sigma_{o-w} \times \cos\theta' : \sigma_{\text{lucht-water}} \times \cos\theta = h'(s_w - s_o) : hs_w$$

ingevuld met $s_w = 1$

$$\sigma_{\text{benzol-water}} = \frac{2.84 \times 0.114 \times 72.53}{0.71} = 33 \text{ dynes/cM.}$$

terwijl in de litt. wordt opgegeven 35.56 bij 20° en 34.96 bij 10° [2]).

Grensvlakspanningen bij 18° C.

Grensvlakspanning van tetraline tegen water

Stijghoogte van tetraline-water bij 18° C. Na 1 uur was deze constant en 13.42 buretverdeelingen; het s.g. van de tetraline bij 18°/4° was: 0.9723, dat van water 0.9986 dus het verschil: 0.0263. De oppervlaktespanning van water bij 18° is 72.8 dynes/cM. [1])

$$\sigma_{o-w} = \frac{h'}{h} \times \frac{s_w - s_o}{s_w} \times \frac{\cos\theta}{\cos\theta'} \times \sigma_{\text{water-lucht}}$$

en dus de grensvlakspanning daar de *randhoek* o is:

$$= \frac{13.42}{0.71} \times 0.0263 \times 72.8 = 36.2 \text{ dynes/cM.}$$

Grensvlakspanning van tetraline met 1% palmitinezuur tegen water

De stijghoogte van dit mengsel tegen water varieerde en was na

1	dag	7.20
3	dagen	6.97
7	„	7.35
20	„	7.28
40	„	7.28

het s.g. van de tetraline met 1% palmitinezuur was bij 18°/4° 0.9750 dat van water 0.9986 en het s.g. verschil 0.0236.

de $\cos\theta'$ was zooals hiervoor vermeld 0.95 (gemidd.) en dus de grensvlakspanning tegen water:

$$= \frac{7.28}{0.71 \times 0.95} \times 0.0236 \times 72.8 = 18.5 \text{ dynes/cM.}$$

---

1) zie Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, de waarde van Volkmann.

2) Harking en Cheng, in Landolt-Börnstein.

Grensvlakspanning van tetraline met 2.5% palmitinezuur tegen water

De stijghoogte van dit mengsel tegen water bij 18° C. veranderde, om pas na 12 dagen een constante waarde te bereiken.

na dagen:	1	2	3	4	5	6	7	10	12	18	20
stijghoogte:	6.00	6.20	6.30	6.40	6.55	6.65	6.75	6.95	7.00	7.00	7.00[1])

de *cosinus van den randhoek* is gevonden op: cos $\theta' = 0.90$ het s.g. is 0.9778 ($18°/4°$) dat water van 0.9986 dus het verschil: 0.0208, de grensvlakspanning tegen water is dus:

$$\sigma_{o-w} = \frac{7.00}{0.71 \times 0.90} \times 0.0208 \times 72.8 = 16.6 \text{ dynes/cM.}$$

Grensvlakspanning van tetraline met 0.5% magnesiumpalmitaat tegen water

Ook dit is gebruikt om verdunde O/W emulsies te maken, waarvan de stabiliteit bepaald werd. Voor de bereiding zie verder in dit Hoofdstuk. Het magnesiumpalmitaat lost er bij deze temperatuur niet in op, doch vormt een fijne suspensie.

De *stijghoogte* van tetraline met 0.5% magnesiumpalmitaat bij 18° C. was ongeveer dezelfde als van de zuivere tetraline, n.l.: na één dag 13.46

„ 2 dagen 13.42 en bleef toen constant.

De *randhoek* bleek ook o te zijn.

Het s.g. is 0.9728 bij $18°/4°$, dat van water: 0.9986; het verschil dus: 0.0258 en de grensvlakspanningwater-tetraline 0.5% magnesiumpalmitaat:

$$\sigma_{o-w} = \frac{13.46}{0.71} \times 0.0258 \times 72.8 = 35.6 \text{ dynes/cM.}$$

Er blijkt dus geen verschil te bestaan tusschen de grensvlakspanning van water tegen tetraline, met en zonder magnesiumpalmitaat.

Welke nauwkeurigheid mogen we dit resultaat nu toekennen? De fouten zijn: in de stijghoogte 10%, in de randhoek 10%, in het s.g. verschil 2% en in de stijghoogte van het water (dus de constante van het toestel) ook 2%; dan is ongeveer de fout van deze factoren te samen $\sqrt{10^2 + 10^2 + 2^2 + 2^2} = ong.\ 15\%$.

De resultaten van deze metingen zijn:

grensvlakspanning tetraline-water	36.2 dynes/cM.		±15%
„ tetraline 1% palmitinezuur — water	18.5	„	±15%
„ tetraline 2.5% „ — water	16.6	„	±15%
„ tetraline 0.5% magnesium palmitaat-water	36	„	±15%

DE KATAPHORESESNELHEID EN DE STABILITEIT DER EMULSIES

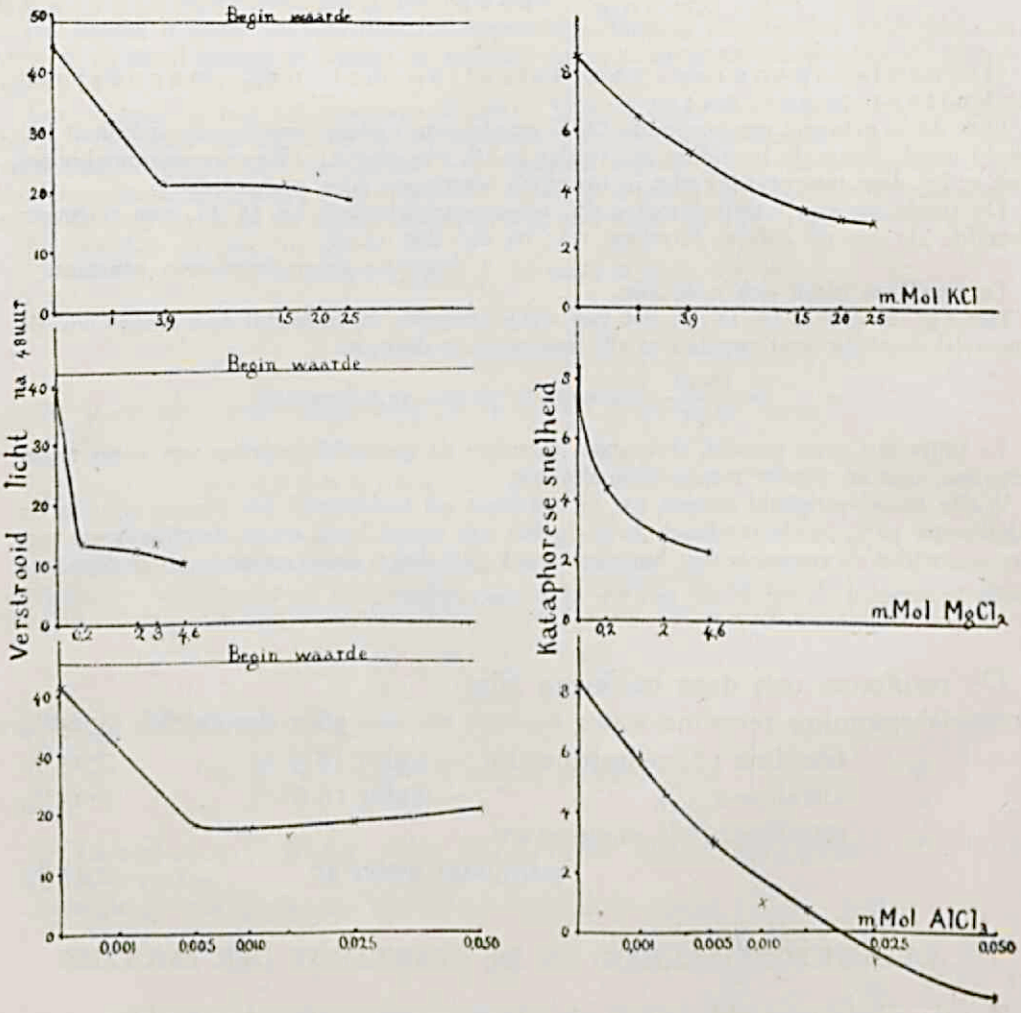
Zooals reeds vermeld, waren de oliedruppeltjes van de emulsies, verkregen door de zuivere tetraline met water te schudden, groot, (van 1—10 μ) vergeleken met de emulsies van Ellis, Powis en Limburg.

Veel fijner werden de deeltjes, geconcentreerder de emulsies en veel korter schudtijd was noodig, indien palmitinezuur aanwezig was, dat de grensvlakspanning verlaagt.

Ellis en Powis geven op, dat zij een „bijzonder zuivere" cylinder-

1) Het grooter worden van deze stand kan verklaard worden door het grooter worden van de randhoek van het onderste grensvlak tegen glas.

olie gebruiken (waarvan het vetzuurgehalte berekend als oliezuur, niet grooter is dan 0.03%). Voor een capillair-actieve stof als oliezuur, is dat een concentratie die zeker invloed zal hebben op grensvlakverschijnselen. Bovendien wat is zuivere cylinderolie? Goede cylinderolie moet capillair-actieve stoffen bezitten, die werkzaam zijn in het grensvlak olie-metaal. Zijn deze het niet in het grensvlak olie-water?



Figuur 4. Kataphoresesnelheden en verstrooid licht (bij het begin en na 48 uur) van verdunde tetraline-water emulsies, waaraan electrolyten zijn toegevoegd (zie Tabel I).

Ook Limburg[1]) oppert twijfel aangaande de zuiverheid van deze olie en gebruikt zelf goed gezuiverde paraffineolie, waarmede hij dan ook een veel kleiner hoeveelheid olie in het water kan verdeelen. Echter is zijn deeltjesgrootte ook klein, als van Ellis en Powis (van de orde van 1μ).

1) Limburg, loc. cit.

Tabel I (zie figuur 4)

Kataphoresesnelheden en verstrooid licht (bij het begin en na 48 uur) van emulsies van tetraline in water, waaraan de vermelde hoeveelheden electrolyt zijn toegevoegd.

concentratie electrolyt in millimolen/L		verstrooid licht		katophoresesnelheid	lading
		direct	na 48 uur		
0		49	45	8.4	—
1	KCl	„	32	6.4	—
3.9	„	„	22	5.1	—
15	„	„	22	3.4	—
20	„	„	23	3.3	—
25	„	„	19	3.1	—
0	$MgCl_2$	42	40	8.4	—
0.2	„	„	14	4.3	—
2	„	„	12	2.8	—
3	„	„	13	—	—
4.6	„	„	10	2.2	—
0	$AlCl_3$	46	42	8.2	—
0.001	„	„	33	5.9	—
0.0025	„	„	—	4.5	—
0.005	„	„	18	3.0	—
0.010	„	„	17	0.9	—
0.015	„	„	16	0.8	—
0.025	„	„	18	1.0	+
0.050	„	„	20	2.1	+

De grensvlakspanning tusschen tetraline en water is 36 dynes/cM. ± 15%.

Aan 100 cc. van de emulsie werd 10 cc. van een electrolytoplossing toegevoegd (bij de concentraties 0 natuurlijk 10 cc. water) en de eindconcentratie is hier telkens opgegeven.

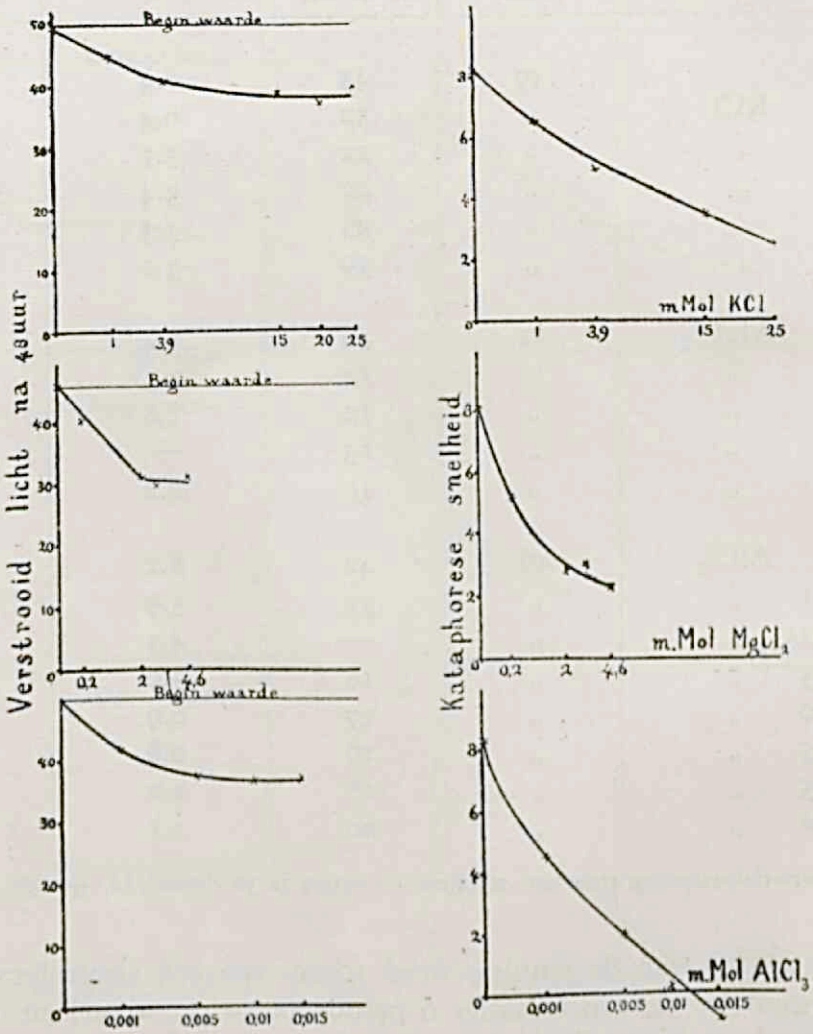
De kataphoresesnelheid is opgegeven in μ per sec per Volt/cM. en het verstrooide licht op een schaal, die alleen vergelijkende waarde heeft. Tabe I en figuur 4 hebben betrekking op de verdunde emulsies van zuivere tetraline in water, tabel II en figuur 5 op emulsies van tetraline met 1% palmitinezuur.

Hierbij dient vermeld te worden, dat de deeltjes met en zonder palmitinezuur, afhankelijk van hun grootte, verschillende kataphoresesnelheid hebben. Van een emulsie van tetraline in water hebben we, voor de hieronder opgegeven deeltjesgrootten, de daarbij staande snelheden gemeten.

Grootte in μ's	1	4	5	8	10
Kataphoresesnelheid	7.2	7.8	7.9	8.5	8.8

De snelheden in de tabellen en figuren opgegeven, zijn die van deeltjes van 5μ.

Ook Mooney[1]), die van emulsies kataphoresesnelheid mat, vond



Figuur 5. Kataphoresesnelheden en verstrooid licht (bij het begin en na 48 uur) van verdunde emulsies van tetraline met 1% palmitinezuur in water, waaraan vermelde electrolyten zijn toegevoegd (zie Tabel II).

dat de grootere druppeltjes sneller liepen. Zie hierover ook McTaggart[2]), die kataphorese van luchtblaasjes in water onderzoekt.

In de rechtsche curven van figuur 4 is de kataphoresesnelheid uitgezet tegen de electrolytconcentratie en wel tegen den vierkantswortel daarvan.

1) Mooney, Phys. Rev. **23**, 396 (1924).
2) McTaggart, Phil. Mag. (6) **27**, 297 (1914) en **28**, 367 (1914).

Tabel II (zie figuur 5)

Kataphoresesnelheden en verstrooid licht (bij het begin en na 48 uur) van emulsies van tetraline met 1% palmitinezuur in water, waaraan de vermelde hoeveelheden electrolyt zijn toegevoegd.

conc. electrolyt in millimolen/L.		verstrooid licht		kataphorese-snelheid	lading
		direct	na 48 uur		
0		52	52	8.4	—
1	KCl	„	46	6.6	—
3.9	„	„	41	5.0	—
15	„	„	39	—	—
20	„	„	38	3.6	—
25	„	„	40	2.6	—
0	$MgCl_2$	47	47	8.2	—
0.2	„	„	41	5.2	—
2	„	„	31	2.8	—
3	„	„	30	3.0	—
4.6	„	„	32	2.3	—
0	$AlCl_3$	50	50	8.0	—
0.001	„	„	42	4.5	—
0.005	„	„	37	2.0	—
0.010	„	„	37	0.1	—
0.015	„	„	38	1.0	+

De grensvlakspanning tusschen tetraline 1% palmitinezuur en water is 18.5 dynes/cM. ± 15%.

De werkelijke concentraties zijn er bij aangegeven. De curven voor KCl en $MgCl_2$ zijn op dezelfde schaal, die voor $AlCl_3$ op een schaal, die 33 maal zoo klein is, uitgezet en hier zijn ook de werkelijke concentraties aangegeven.

De ordinaat geeft de kataphoresesnelheid in μ per Volt/cM. per seconde bij 15° aan.

Links is tegen dezelfde abscissae uitgezet, op de ordinaat het verstrooide licht van de emulsies na de daarbij vermelde tijden: direct na toevoeging van de electrolyten en na 48 uur. De emulsies bleven gedurende dien tijd in den draaier bij ongeveer 20° C.

Precies hetzelfde is in de figuur 5 weergegeven voor tetraline, waar 1% palmitinezuur aan is toegevoegd; in tabel II zijn de getallen vermeld.

De emulsies van zuivere tetraline konden niet sterker verkregen worden dan met een verstrooid licht van ongeveer 50 (een willekeurige schaal); met palmitinezuur echter ontstonden veel troebeler emulsies. Om evenwel de emulsies te kunnen vergelijken, werd gezorgd, dat van deze emulsies door veel korter te schudden de deeltjesgrootte ongeveer dezelfde was als zonder palmitinezuur en werden zij daarna verdund tot op een verstrooid licht van 50.

We zien, dat de stabiliteit van de emulsies ten nauwste verband houdt met de kataphoresesnelheid; is deze door toevoeging van electrolyten verlaagd, dan daalt de olieconcentratie, die na bepaalden tijd nog in emulsie is, sterker dan van de emulsie waaraan geen electrolyt is toegevoegd en die hoogere kataphoresesnelheid heeft. Aluminiumzouten ontladen de negatieve oliedruppeltjes veel sterker dan magnesiumzouten en deze weer sterker dan het kaliumzout. Als palmitinezuur in de olie aanwezig is worden de emulsies, met en zonder electrolyten, stabieler, wat we zien uit de kleinere daling van de lichtcurven in figuur 5 t.o.v. van die in figuur 4, terwijl toch palmitinezuur geen invloed op de lading (tenminste op de kataphoresesnelheid) heeft.

Het leek ons verder van belang na te gaan, wat toevoeging van magnesiumpalmitaat voor invloed heeft op de stabiliteit. Dit is een emulgator voor W/O systemen; met zijn hulp kunnen W/O emulsies van groote water concentraties gemaakt worden. Toevoeging van magnesiumpalmitaat aan een olie, die zonder dat een goede geconcentreerde O/W geeft, door de aanwezigheid van emulgatoren, die daarvoor geschikt zijn, doet een dergelijk systeem òf verhinderen te ontstaan òf maakt dat de stabiliteit sterk teruggaat òf doet de emulsies zeer grof worden of van een gemengd type W/O/W of O/W/O. Zoo gedragen zich ook aardalkali- en zware metaalzouten van vetzuren in nitrobenzol, dekahydronaphtaline, paraffineolie, petroleum enz.

Emulgatoren voor W/O systemen werken die voor O/W systemen als regel tegen en omgekeerd. Dit geldt echter voor geconcentreerde emulsies, waarbij, niet veel verschillende, hoeveelheden O en W een emulsie zullen vormen.

Hoe is dat echter met de systemen, die we verdunde emulsies noemen en waarbij een van de componenten in overmaat aanwezig is?

Magnesiumpalmitaat is bereid volgens Biltz [1]) uit een zeepoplossing door toevoeging van iets meer dan de stoechiometrische hoeveelheid $MgCl_2$ in de warmte. Zeepoplossingen worden het best gemaakt uit het vetzuur door neutralisatie met de bepaalde hoeveelheid loog en verwarming op 100°. Deze hoeveelheid wordt gevonden door het vetzuur in alcoholische oplossingen (ongev. 70%) te titreeren, met phenolphtaleïne als indicator. De alcohol moet tegen phenolphtaleïne neutraal gemaakt zijn.

1) Biltz en Röhrs Z. angew. Chem. **36**, 609 (1923).

Door verwarming op 120° lost $^1/_2$% magnesiumpalmitaat in tetraline op tot een heldere vloeistof, die bij afkoeling het magnesiumpalmitaat weer afscheidt als fijne suspensie. Het is bij kamertemperatuur niet oplosbaar in tetraline. Door affiltreeren van het magnesiumpalmitaat vonden wij, dat in 20 gram tetraline niet één milligram opgelost was.

10 cc. van deze olie („suspensie") werd nu geschud met 1 Liter water, verzadigd aan magnesiumpalmitaat. (De oplosbaarheid van dit magnesiumpalmitaat in water is ongeveer 50 mg. per Liter bij 15° en 80 mg. per Liter bij 25° [2]).

De emulsie, die nu ontstond, was veel geconcentreerder dan diegene, die de tetraline zonder magnesiumpalmitaat geeft. Het magnesiumpalmitaat heeft dus emulgeerende eigenschappen voor verdunde O/W emulsies.

Het onderzoek van de stabiliteit van deze emulsie door het meten van verstrooid licht kon niet doorgevoerd worden, daar de emulsie vlokjes van magnesiumpalmitaat afscheidde, blijkbaar samengaande met de samenvloeiing van de oliedruppeltjes. De eenige manier, die ons dus overbleef om de stabiliteit te bestudeeren, was door de druppeltjes in bepaalde volumina onder het microscoop te tellen en te meten en door aan te nemen, dat de intensiteit van het verstrooide licht evenredig is met het oppervlak, een curve op te stellen, die te vergelijken is met die van de figuren 4 en 5.

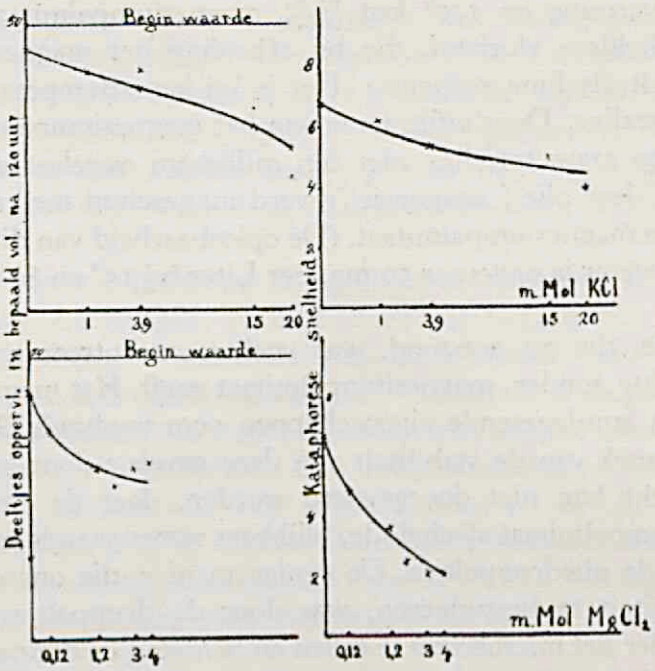
Van te voren is deze veronderstelling getoetst aan een emulsie: tetraline 1% palmitinezuur/water en juist bevonden, dat wil dus zeggen, dat door microscopische meting van het oppervlak van de oliedruppeltjes in eenzelfde volume bij verschillende verdunningen van de emulsies (waarvoor dus noodig is aantal en grootte) een zelfde curve werd verkregen als met verstrooid licht. De resultaten deelen we hieronder mede.

Deze methode geeft groote afwijkingen.

Een cuvet van Van der Grinten, ongev. 1 mM. diep, werd met de emulsie gevuld en in het gezichtsveld het aantal druppeltjes geteld en dit vermenigvuldigd met het kwadraat van de gemeten deeltjesgrootte in μ's. Alleen deeltjes beneden 10 μ werden beschouwd, daar deeltjes van deze grootte en daarboven zeldzaam zijn; zij vereenigen zich door ontrooming snel met de afgescheiden olielaag en bij de lichtmeting werd altijd eenige minuten gewacht zóó, dat deze grove deeltjes zich buiten het lichtveld bevonden.

Een emulsie met verstrooid licht 50 (van tetraline in water) en verdunningen daarvan op $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ en $\frac{1}{4}$ van de oorspronkelijke sterkte gaven het volgende verstrooide licht en de sommen van de getallen, verkregen door het aantal deeltjes in een zeker volume, dat altijd gelijk was, te vermenigvuldigen met het kwadraat van de grootte in μ's; dit laatste is dan een maat voor het oppervlak.

1) C. A. Jacobson en A. Holmes, J. Biol. chem., **25**, 29 (1916).



Figuur 6. Kataphoresesnelheid en deeltjesoppervlak (direct en na 120 uur) van emulsies van tetraline met $^1/_2$% magnesiumpalmitaat in water, met en zonder electrolyten (zie Tabel III).

Tabel III (zie figuur 6)

conc. electrolyt in milimolen/L		deeltjesoppervlak van de olie in emulsie.		kataphorese-snelheid	lading
		direct	na 120 uur		
0		50	43	6.8	—
1	KCl	„	40	6.2	—
3.9	„	„	37	5.4	—
15	„	„	31	5.0	—
20	„	„	27	4.0	—
0	$MgCl_2$	50	42	6.8	—
0.12	„	„	35	4.8	—
1.2	„	„	29	3.6	—
1.8	„	„	26	2.5	—
3	„	„	29	2.1	—
4	„	„	30	2.1	—

De grensvlakspanning tusschen de olie (tetraline $^1/_2$% magnesiumpalmitaat) en water is 36 dynes/cM. ± 15%.

Kataphoresesnelheid en deeltjesoppervlak van de olie na 120 uur, van emulsies van tetraline met $^1/_2$% magnesiumpalmitaat in water, waaraan verschillende hoeveelheden electrolyten zijn toegevoegd.

conc. van de emulsie:	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{2}{4}$	$\frac{1}{4}$
verstrooid licht:	50	35	23	13
willekeurige maat voor het oppervlak:	550; 350; 460	240; 300; 500	200; 270; 350	100; 190; 100
gemiddeld:	450	350	270	130

Ieder van deze getallen is weer de som van een drietal metingen.

We zien dus, dat, inplaats van het verstrooide licht, het deeltjesoppervlak in een bepaald volume, gebruikt mag worden.

De uitgangsemulsie werd nu in figuur 6 en in de tabel III aangegeven als 50 en van de emulsies met electrolyten, het gemiddelde van een groot aantal metingen van het deeltjesoppervlak, direct en na 120 uur, in verhouding, op deze schaal afgezet.

De kataphoresesnelheden van de emulsies met toevoeging van KCl en $MgCl_2$ zijn op dezelfde schaal als in de vorige figuren aangegeven in figuur 6 en tabel III.

Proeven met $AlCl_3$ werden niet gedaan, omdat aluminiumpalmitaat ook onoplosbaar is in water, daardoor dubbele omzetting kan optreden en wij in dat geval niet weten met welk systeem wij werken.

De kataphoresesnelheid van deze emulsies zonder electrolyt is kleiner dan die, gemaakt alleen van tetraline. Nemen wij de oplosbaarheid van magnesiumpalmitaat, die bij 15° ongeveer 50 mg. per Liter is, dat is ongeveer 0.1 m mol/L., dan zien wij, dat dit in rekening gebracht als magnesiumzout in figuur 4, op de kataphoresesnelheid reeds een verlagende werking heeft en ongeveer bij 6 μ per Volt/cM./sec. uitkomt, terwijl de snelheid van deze magnesiumpalmitaat emulsie zonder electrolyt: 6.8 μ is. Deze lagere snelheid kan dus door de aanwezigheid van magnesiumionen verklaard worden.

Vergeleken met figuur 4 (tetraline zonder eenige toevoeging), zien wij dus dat magnesiumpalmitaat op de stabiliteit van de verdunde emulsie O/W een gunstigen invloed heeft, terwijl het een emulgator voor geconcentreerde systemen W/O is en op geconcentreerde systemen O/W vernietigend werkt. Het deeltjesoppervlak in deze emulsies, dat zooals we boven gezien hebben te vergelijken is met het verstrooide licht van de zuivere tetraline emulsies, is zelfs na langer tijd, relatief minder gedaald bij gelijke kataphoresesnelheid. Magnesiumpalmitaat verlaagt de grensvlakspanning niet.

RESULTATEN

We zien, dat bij verdunde emulsies de stabiliteit afhankelijk is van de kataphoresesnelheid; deze snelheid is weer volgens H e l m h o l t z' formule een maat voor de electrokinetische potentiaal; omdat echter de formule

een hypothese omvat en er speciaal de laatste tijd sterk getwijfeld wordt aan de juistheid en bovendien van meerdere factoren geen of slechts een onjuiste waarde kan worden opgegeven, hebben we in onze proeven de kataphoresesnelheid en niet de electrokinetische potentiaal vermeld.

Van een kritische potentiaal of liever kritische kataphoresesnelheid bleek ons niets.

De stabiliteit van de emulsies wordt ook bepaald door den aard van het grensvlak.

Magnesiumpalmitaat is een stof, die zich concentreert in het grensvlak olie-water, (zie Hoofdstuk III); blijkbaar gaat dit gepaard met verhoogde stabiliteit. Wij merken hierbij op, dat de grensvlakspanning geen verandering onderging.

Wel is dit het geval bij het palmitinezuur, dat de grensvlakspanning tot op de helft verlaagt en zich ook in het grensvlak concentreert. Ook deze emulsies hebben grooter bestendigheid dan emulsies, waaraan geen palmitinezuur is toegevoegd. De kataphoresesnelheid wordt door het palmitinezuur niet veranderd.

HOOFDSTUK II

VERDUNDE EMULSIES

TWEEDE DEEL

VERDUNDE EMULSIES VAN WATER IN OLIE

Vroegere onderzoekingen — kataphorese en electrostatische werkingen in emulsies en solen — het teeken der lading van twee vloeistoffen t.o.v. elkaar is er afhankelijk van welke vloeistof de disperse is — ook verdunde W/O emulsies hebben lading als stabiliteitsfactor.

Overzicht.

Deze emulsies zijn, vergeleken met de in het vorige deel besproken O/W emulsies, veel minder bestudeerd. Algemeen vindt men de opvatting, dat zij niet of althans veel minder stabiel zijn dan de O/W emulsies en Clayton zegt ook in zijn boek dat het opvallend is, dat hoe zuiverder de materialen des te onstabieler deze emulsies zijn en neemt aan dat verdunde O/W emulsies, uit zuivere olie en water, wel stabiel te maken zijn. Hij ziet hier een principieel verschil tusschen deze twee soorten emulsies.

Echter willen wij er in dit verband op wijzen, dat nòch verdunde O/W emulsies nòch verdunde W/O emulsies, gemaakt uit zuivere vloeistoffen, met en zonder emulgator, absoluut gesproken, stabiel zijn, — als behoorende tot de lyophobe kolloiden gaan zij evenals deze systemen na korter of langer tijd te gronde (zie ook Hoofdstuk III pag. 79). Anders oordeelt Volmer[1]) hierover, die ze als thermodynamisch stabiele systemen beschouwt en dan de verdeeling der deeltjesgrootte uitrekent.

Groschuff[2]) en Hall[3]) maken deze verdunde W/O emulsies door bij hoogere temperatuur water in een olie op te lossen en daarna af te koelen; als de oplosbaarheid bij lager temperatuur kleiner is, scheidt het water zich in een grover of fijner emulsie af.

Deze emulsies zijn dan stabieler naarmate de viscositeit van de olie hooger is, iets wat met de theorie van Von Smoluchowski[4]) overeen-

1) Volmer, Z. physik. Chem. **125**, 151 (1927).
2) Groschuff, Kolloid-Z. **9**, 257 (1911).
3) Hall, J. phys. Chem. **21**, 609 (1917).
4) zie b.v. Kruyt in Alexander, Colloid Chemistry dl. I, New-York 1926, pag. 306.

komt, daar in zijn formule voor de vlokkingstijd de viscositeit van het dispersiemiddel voorkomt [1]).

Evenals bij de verdunde O/W emulsies, was het onze bedoeling het verband tusschen kataphoresesnelheid — als maat voor de electrokinetische potentiaal — en de stabiliteit na te gaan.

KATAPHORESE EN ELECTROSTATISCHE VERSCHIJNSELEN IN NIET-WATERIGE MEDIA

Over de kataphoresesnelheid van W/O emulsies bestonden onderzoekingen van Sherrick [2]) en van Dodd [3]) van water in petroleum emulsies, doch zooals wij hieronder zullen zien, was het niet de kataphoresesnelheid, die de beide onderzoekers maten. Ook Gyemant [4]) meet kataphoresesnelheid van water in organische vloeistoffen.

Kataphoreseonderzoekingen zijn gedaan in niet waterige oplossingen door Bikermann [5]) (voor het As_2S_3 sol in nitrobenzol), door Hatschek en Thorne [6]) (voor nikkelsolen in benzol en toluol), Humphry en Jane [7]) en anderen.

Gyemant, die microscopisch waarnam en zijn experimenten deed ter vergelijking van de electrokinetische potentiaal met de thermodynamische potentiaal (Nernst potentiaal), vond dat waterdruppeltjes gedispergeerd in aniline en guajacol geen kataphorese vertoonen; als organische ionen in het dispersiemiddel werden opgelost trad kataphorese op. Benzonitril verleende aan daarin gedispergeerd water, wel kataphoresesnelheid. De dielectriciteitsconstanten — waarmede volgens de formule van Helmholtz de kataphoresesnelheden directe venredig zijn — van deze drie vloeistoffen, zijn achtereenvolgens: 7.3, onbekend en 27 (voor water is zij ongeveer 80). Het is dus niet te verwonderen dat de kataphoresesnelheid pas waarneembaar is geworden bij het benzonitril.

Wij hebben proeven gedaan met water verdeeld in blanke transformatorolie en in nujol (paraffineolie of paraffinum liquidum), vloeistoffen, waarvan de dielectriciteitsconstante ongeveer 2 is.

Deze zeer verdunde emulsies, die eenige tiende procenten water bevatten, zijn gebracht in een cuvet als die van Van der Grinten, waarvan echter de platinablikjes vervangen waren door een paar koperdraden, die evenwijdig aan de korte zijde liepen en die wij op 2 cM. afstand van elkaar brachten. Hierop werd 220 Volt gelijkstroom gezet (van

---

1) Lachs en Goldberg, Kolloid-Z. **31**, 116 (1922).
2) Sherrick, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1010 (1921).
3) Dodd, Chem. Met. Eng. **28**, 249 (1923).
4) Gyemant, Z. physik. Chem. **102**, 74 (1922) zie ook Freundlich en Gyemant, Z. physik. Chem. **100**, 182 (1922).
5) Bikerman, Z. physik. Chem. **125**, 261 (1925).
6) Hatschek en Thorne, Kolloid-Z. **33**, 1 (1923) en **36**, 12 (1925).
7) Humphry en Jane, Trans. Farad. Soc. **22**, 420 (1926).

het stadsnet) en de waterdruppeltjes met den microscoop bezien. Midden tusschen de electroden was van eenige beweging van de waterdruppeltjes geen sprake, dus, kataphorese was niet waarneembaar.

Voor de verdere beschrijving van de verschijnselen willen wij het veld van de eene electrode (koperdraad) tot de andere in 3 gelijke deelen verdeelen.

In het middelste deel was geen beweging te zien, in de twee uiterste bewogen de waterdruppeltjes zich zeer langzaam van de electroden af, de bewegingsrichting veranderde niet, wanneer de stroom werd omgekeerd. Maar in de onmiddellijke omgeving van de electroden (binnen ongeveer 50 μ) konden wij zeer typische verschijnselen waarnemen. De waterdruppeltjes werden, nadat de stroom was aangezet, aangetrokken door de electroden, bewogen zich er naar toe, sommige werden daarna weer afgestooten; soms vormde zich een keten van waterdruppeltjes van de electrode af en het uiteinde van die keten werkte dan op dezelfde wijze aantrekkend en afstootend op andere waterdeeltjes. Eén keer konden wij waarnemen, dat een waterdruppeltje in snel trillende beweging was tusschen deze met de electroden verbonden keten en een in de vloeistof liggend conglomeraat van waterdruppeltjes. Hetzelfde aantrekken en afstooten vertoonde zich ook buiten de electroden in de onmiddellijke nabijheid van de niet geaarde pool (+). Verder is het verschijnsel onafhankelijk van de stroomrichting. Eigenaardig was, dat als de polen verwisseld werden, op het moment een deeltje, dat naar een electrode toe bewoog, *direct* na de verwisseling er van af bewoog, echter na een paar secunden zijn beweging naar de electroden voortzette.

Het geheele beeld geeft ons als verklaring, dat het een electrostatisch verschijnsel is, overeenkomstig het bekende vlierpitbolletje, dat door een geladen geleider eerst aangetrokken en daarna, als het dezelfde lading heeft overgenomen, afgestooten wordt.

De aantrekking van de deeltjes in de onmiddellijke omgeving van de electroden wordt dan verklaard, doordat de lading op de electrode een tegengestelde op het waterdeeltje induceert, aan den kant van de electrode; tegelijkertijd wordt de van de electrode afgewende zijde gelijkgeladen als de electrode, de aantrekkende werking van de electrode op de voorzijde van het deeltje wint het dan van de afstootende op de achterzijde, doordat de afstand kleiner is. Ook het heen en weer trillen tusschen een electrode en een conglomeraat van waterdeeltjes in de vloeistof vindt er zijn verklaring door. Toch zijn wij overtuigd, dat nog wel andere effecten in het spel zijn, wat blijkt uit het veranderen van richting *direct* na omdraaiïng van den stroom en het van de electroden àf bewegen van de waterdruppeltjes op grooteren afstand. Maar één ding is duidelijk, n.l., dat het *geen kataphorese* is.

In een vloeistof als nitrobenzol echter, konden wij van de waterdrup-

peltjes, ook middenin het electrisch veld, zeer duidelijk kataphorese waarnemen; zij veranderden n.l. van bewegingsrichting als wij den stroom omdraaiden en bij de electroden konden wij niet het eigenaardig hierboven beschreven effect waarnemen. Nitrobenzol heeft dan ook een dielectriciteitsconstante van ongeveer 36.

Wij kunnen dus zeggen, dat disperse deeltjes in een electrisch veld kataphorese vertoonen, die waarneembaar is, als de dielectriciteitsconstante van het dispersiemiddel hoog genoeg is; bij lagere dielectriciteitsconstanten wordt dit effect dan overdekt door een electrostatisch verschijnsel. In dit verband willen wij er even op wijzen, dat volgens de formule van Helmholtz de kataphoresesnelheid evenredig is met de dielectriciteitsconstante en het electrostatisch effect, volgens de daarop betrekking hebbende formule, omgekeerd evenredig is met deze constante, zoodat de verhouding van de effecten evenredig is met het kwadraat van de verhouding der dielectriciteitsconstanten.

Bij den overgang van b.v. de boven gebruikte paraffineolie als disperse phase op nitrobenzol, waarbij die constante ongeveer 20 maal zoo groot wordt, wordt dus de kataphorese ten opzichte van het electrostatisch effect ongeveer 400 maal zoo groot en het is niet te verwonderen, dat wij in het eerste geval geen kataphorese en in het tweede geval, uitsluitend kataphorese zien.

De resultaten van de proeven van Dodd en van Sherrick (hiervoor genoemd) zijn dan ook niet het gevolg van kataphorese, doch van genoemde electrostatische verschijnselen.

Zij beoordeelen de resultaten van de werking van den electrischen stroom op hun emulsies naar de verschillen, die ontstaan zijn bij hun electroden na verloop van tijd. Wij zeggen *niet* dat er geen kataphorese plaats vindt doch om die te meten, moet men, precies tusschen de twee electroden, de verschijnselen waarnemen en niet bij de electroden daar de dielectriciteitsconstante van hun dispersiemiddel — petroleum — ook laag, ongeveer 2, is en de electrostatische verschijnselen vergeleken bij de kataphorese deze ver overheerschen, als wij niet in het midden van het veld de beweging van de deeltjes nagaan. Immers de electrostatische verschijnselen berusten op het verschil in afstand van de electroden en wel zijn zij een functie van het verschil van de kwadraten der afstanden, terwijl de kataphoresesnelheid geen afhankelijkheid heeft van de plaats in het electrisch veld.

Op gelijken afstand van de electroden is er geen electrostatische invloed, doch wel kataphorese.

Volgens deze opvatting zal het mogelijk zijn, ook van dergelijke emulsies met lage dielectriciteitsconstante, de kataphoresesnelheid te meten als wij in een zeer lange cuvet en dan met bijbehoorende zeer hooge potentiaal — zóó hoog dat het potentiaal verval ook hoog is — in het midden, de waterdruppeltjes kunnen waarnemen.

Technische Toepassing

Op deze electrostatische verschijnselen berusten nu ook de methoden ter electrische ontwatering van ruwe olies [1]); deze worden daarbij met verschillende soorten wissel- of gelijkstroom behandeld. Bij die met wisselstroom, is het wel direct in te zien, dat dat geen kataphorese kan zijn, echter van de gelijkstroom methode van Seifert en Brady wordt opgegeven dat zij op kataphorese berust.

Het grootste effect zal hier toch ook wel door de electrostatische verschijnselen verkregen worden, *daar* zooals Gurwitsch op geeft, practisch goede resultaten worden bereikt bij 250 Volt klemspanning en 5 cM. electroden afstand dus bij een klein potentiaal verval en *daar* de dielectrische constante van de ruwe petroleum zeer klein is [2]).

Niet alleen bij de electroden worden de waterdruppeltjes aan het dispersiemiddel onttrokken. Ook in de vloeistof heeft het potentiaal verschil zijn werking, de waterdruppeltjes vereenigen er zich tot grootere, die dan door centrifugeeren of laten staan de emulsie kunnen doen ontmengen. Door de electrostatische krachten worden de deeltjes in de vloeistof dipolen, die elkaar aantrekken en b.v. ketens [3]) kunnen vormen, althans bewerkt de electrostatische kracht dat zij zich aaneenvoegen, wat de eerste stap moet zijn voor de irreversibile coagulatie, het ontmengen van de emulsie.

Voor een microkinematografische opname van Eddy [4]) zie Clayton [5]) of Koetschau [6]).

Kataphorese Metingen

De electrostatische werkingen, die in vloeistoffen met lage dielectriciteitsconstanten nu zooveel sterker te voorschijn treden dan de kataphorese, hebben nu tot gevolg gehad dat onderzoekers, die de kataphoresesnelheid van solen in dergelijk organische media wilden meten, de meest buitensporige resultaten kregen. Zoo concludeert Hatschek [7]), dat nikkelsolen in benzol en toluol negatieve en positieve deeltjes bevatten, op grond van het feit, dat op beide electroden, gedompeld in het sol, waarop 400 Volt is aangebracht, nikkel wordt neergeslagen. Juist dit op beide electroden zich afzetten van de nikkeldeeltjes is een volkomen analogon van wat wij

---

1) Het eerst uitgevoerd door Cottrell. Zie voor détails b.v. Clayton l.c. en Gurwitsch Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölindustrie (Berlijn 1924) pag. 192 en in Liesegang kolloidchemische Technologie (Leipzig 1927): Koetschau Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie.

2) Gurwitsch, pag. 139.

3) Wisselstroom kan ook in O/W emulsies ketens doen ontstaan, zie hiervoor Muth, Kolloid-Z. **41**, 97 (1927).

4) Eddy, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1016 (1921).

5) Clayton l.c.

6) Koetschau l.c.

7) Hatschek en Thorne, Kolloid-Z. **33**, 1 (1923).

bij de verdunde W/O emulsies waarnamen als uitgesproken electrostatisch verschijnsel. Hij weet zelf ook wel dat electrostatische krachten een rol kunnen spelen en geeft als argument op, dat deze hier toch geen invloed hebben, omdat hij aantoont dat de afgezette hoeveelheden ongeveer evenredig zijn met het potentiaal verval en niet met het kwadraat daarvan, wat het geval zou moeten zijn als het electrostatische krachten waren, die het effect veroorzaakten. Hatschek omschrijft het zoo, dat hij zegt, dat de lading dus op de deeltjes aanwezig is en niet door het potentiaalverval erop geïnduceerd wordt. Ook met wisselstroom krijgt hij geen neerslag op de electroden. Weliswaar pleit dit tegen de electrostatische werkingen, maar zijn solen, waaraan caoutschouc als stabiliseerend kolloid is toegevoegd en die gemaakt zijn uit nikkelcarbonyl, zijn dermate gecompliceerde systemen, dat secundaire nevenwerkingen dit kunnen veroorzaken. Het feit, dat hij microscopisch waarneemt dat de deeltjes precies in het midden niet bewegen en daar buiten wel, is een bewijs dat kataphorese hier niet de hoofdrol speelt en voor het aannemen van gelijktijdige aanwezigheid van positief en negatief geladen deeltjes geen reden is — iets wat dan ten eenenmale onvereenigbaar zou zijn met de grondslagen der kolloidchemie.

In een volgende publicatie [1]) heeft hij echter dergelijke solen, die wel op één electrode hun metaal afzetten; blijkbaar heeft dus daar wel kataphorese de overhand.

Evers [2]), die bij de hydreering van caoutchouc in benzol met platina als katalysator een platina sol met perhydrocaoutchouc in benzol krijgt, vermeldt, dat door het aanleggen van een hoog potentiaalverschil het platina zich op beide electroden afzet.

Humphry en Jane [3]) willen de kataphoresesnelheid van organosolen meten en kiezen, om electrostatische effecten uit te sluiten een dispersiemiddel en disperse phase van gelijke dielectriciteitsconstante en wel benzol (2.29) en rubber (2).

Wordt het rubbersol onder bijzondere voorzorgen, ter vermijding van water, gemaakt en onderzocht, dan blijkt dat de deeltjes zich niet bewegen. Volgens onze opvatting is er geen beweging doordat de kataphorese niet waarneembaar is of niet aanwezig is. Is echter een weinig water aanwezig dan beweegt de disperse phase zich in de richting van beide electroden en de onderzoekers concludeeren, dat nu deeltjes met negatieve en positieve lading aanwezig zijn; immers redeneeren zij: er kunnen geen electrostatische verschijnselen in het spel zijn, daar de dielectriciteitsconstanten van dispersiemiddel en disperse phase gelijk zijn en in het drooge sol ook

---

1) Hatschek en Thorne, Kolloid-Z. **36**, 12 (1925).
2) Evers, Kolloid-Z. **36**, 206 (1925).
3) Humphry en Jane, Trans Farad. Soc. **22**, 420 (1926), hetzelfde in Kolloid-Z. **41**, 293 (1927).

niets van dien aard optreedt. Zij concludeeren zoo, dat de deeltjes in het droge sol geen electrokinetische potentiaal hebben en in het vochtige sol wel, en dat er positieve en negatieve deeltjes in voorkomen. Wij willen evenwel de gevolgtrekking maken, dat deze experimenten ons niets leeren over de electrokinetische potentiaal (kortweg lading) van de deeltjes, daar het uitblijven van kataphorese in een vloeistof met zoo lage dielectriciteitsconstante en bij gebruik van betrekkelijk zoo laag potentiaalverval (hoogstens 133 Volt/cM.) geen bewijs is, dat er geen lading is in het droge sol, terwijl het effect in het vochtige sol, van het naar de beide electroden gaan der deeltjes, wel degelijk een electrostatisch effect is, doordat water door de rubberpartikeltjes wordt geadsorbeerd en daardoor de dielectriciteitsconstante hooger wordt dan van het dispersiemiddel. Hun argument, dat zij electrostatische verschijnselen uitgesloten hebben, door uit te gaan van een disperse phase en een dispersiemiddel met dezelfde dielectriciteitsconstante, gaat dus niet meer op.

Humphry [1]), die met hetzelfde toestel werkt, vindt evenals Hatschek dat de deeltjes zich in nikkelsolen in benzol naar beide electroden begeven, maar vindt dat zilversolen wel kataphorese in één richting vertoonen.

Bikerman heeft zooals reeds vermeld kataphorese van As_2S_3 sol in nitrobenzol gemeten (dielectriciteitsconstante ongeveer 36) en in een latere publicatie [2]) ook van As_2S_3 sol in mengsels van water en propylalcohol (dielectriciteitsconstante ongeveer 20).

Evenals bij de proeven van Gyemant is het werkelijke kataphorese, die beide onderzoekers nagaan, de dielectriciteitsconstanten van hun dispersiemiddelen zijn dan ook hoog (minstens 20).

STABILITEIT EN KATAPHORESESNELHEID VAN VERDUNDE W/O EMULSIES

Om kataphorese metingen van water in olie mogelijk te maken, zijn wij dus aangewezen op olies met hooge dielectriciteitsconstante; daarvoor kozen wij nitrobenzol, waarvan opgegeven wordt, dat deze constante ongeveer 36 is bij kamertemperatuur [3]).

Het is bekend, dat oliezuur en naphteenzuren aan W/O emulsies toegevoegd deze kunnen ontmengen of het ontstaan kunnen tegengaan. Hiervan wordt wel gebriuk gemaakt in de petroleum-industrie om door toevoeging van dergelijke organische zuren, ruwe-olie-emulsies te ontmengen

---

1) Humphry Kolloid-Z. **38** 306 (1926).
2) Bikerman Kolloid-Z. **42** 293 (1927).
3) Landolt-Börnstein, Deel II, 1923, pag. 1040.

of het ontstaan daarvan bij het raffineeren te verhinderen als na de zwavelzuur behandeling met loog gewasschen wordt [1]). Nu kan in het geval, dat deze emulsies hun stabiliteit danken aan zeepen van aardalkalimetalen, het verschijnsel berusten op een oplossing daarvan door het oliezuur. Zoo lost b.v. calciumoleaat op in oliezuur, tot een heldere vloeistof en dan kan in het oliezuur geen water geëmulgeerd worden tot een stabiele emulsie. Maar het is mogelijk dat het verschijnsel van algemeener aard is en de ontmenging een gevolg is van het veranderen of wegneming van de lading.

Om dit nu voor een zuiver theoretisch geval te onderzoeken, hebben wij in dit hoofdstuk de *kataphoresesnelheid* van water in nitrobenzol gemeten, waaraan verschillende hoeveelheden oliezuur waren toegevoegd (opgegeven in volume procenten) en ook de *bestaanstijd* van verdunde wateremulsies in deze oliemengsels.

Kataphoresemetingen van Waterdruppeltjes in Mengsels van Nitrobenzol en Oliezuur

Het bleek nu, dat de kataphoresesnelheid van water in nitrobenzol, dat een hooge dielectriciteitsconstante heeft, goed te meten was, dat toevoeging van oliezuur het noodzakelijk maakte om een grooter potentiaalverval te gebruiken en dat bij nog verdere toevoeging van oliezuur de snelheid heel klein wordt en eindelijk bij zuiver oliezuur geen kataphorese waarneembaar is, doch alleen de hiervoor besproken electrostatische effecten. Zooals gezegd, houdt een en ander verband met de dielectriciteitsconstante, die van nitrobenzol 36 is en van oliezuur bij 20° 2.56 [2]).

De kataphoresemetingen werden weer gedaan in de cuvet van Vander Grinten, (beschreven in het eerste deel van dit hoofdstuk), bij kamertemperatuur, de waarden, voor de viscositeitsverandering, gecorrigeerd op 15°, waarbij de viscositeitsverandering van het nitrobenzol in rekening werd gebracht, [3]) ook als oliezuur aanwezig was, echter zijn de kataphoresemetingen speciaal van de kleinere snelheden zoo onnauwkeurig, dat dit effect al heel weinig invloed heeft.

Het nitrobenzol en het oliezuur waren zorgvuldig, door vacuumdestillatie gereinigde, zuiverste producten van Merck resp. Kahlbaum. De emulsies werden gemaakt door bij 100° wat water in de olies op te lossen en daarna af te koelen, waarna deze emulsies soms nog verdund werden om beter zichtbaar te zijn in het microscoop. De deeltjesgrootte was 1—2μ ongeveer. In tabel IV zijn de resultaten van de metingen vermeld en in het tweede

---

1) Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen (1924) pag. 130, 194 (Berkhahn) en 301.
Koetschau, l.c. pag. 813.

2) Kahlenberg en Anthony, J. Chim. phys. **4**, 358 (1906).

3) Geinterpoleerd uit opgaven van viscositeiten bij verschillende temperaturen; in Landolt-Börnstein Dl. I; pag. 132 (1923).

gedeelte van figuur 7 zijn op de ordinaten de kataphoresesnelheden in μ per Volt/cM. per secunde uitgezet met als abscissae de samenstelling der olie in volume procenten. Wij zien dat water in nitrobenzol negatief is geladen en ook in 90% nitrobenzol met 10% oliezuur, dat echter de lading in 50% nitrobenzol met 50% oliezuur positief is. Van de laatste meting zijn de fouten in verband met de kleine snelheid zeer groot, maar over het teeken der lading bestaat geen twijfel.

Tabel IV.

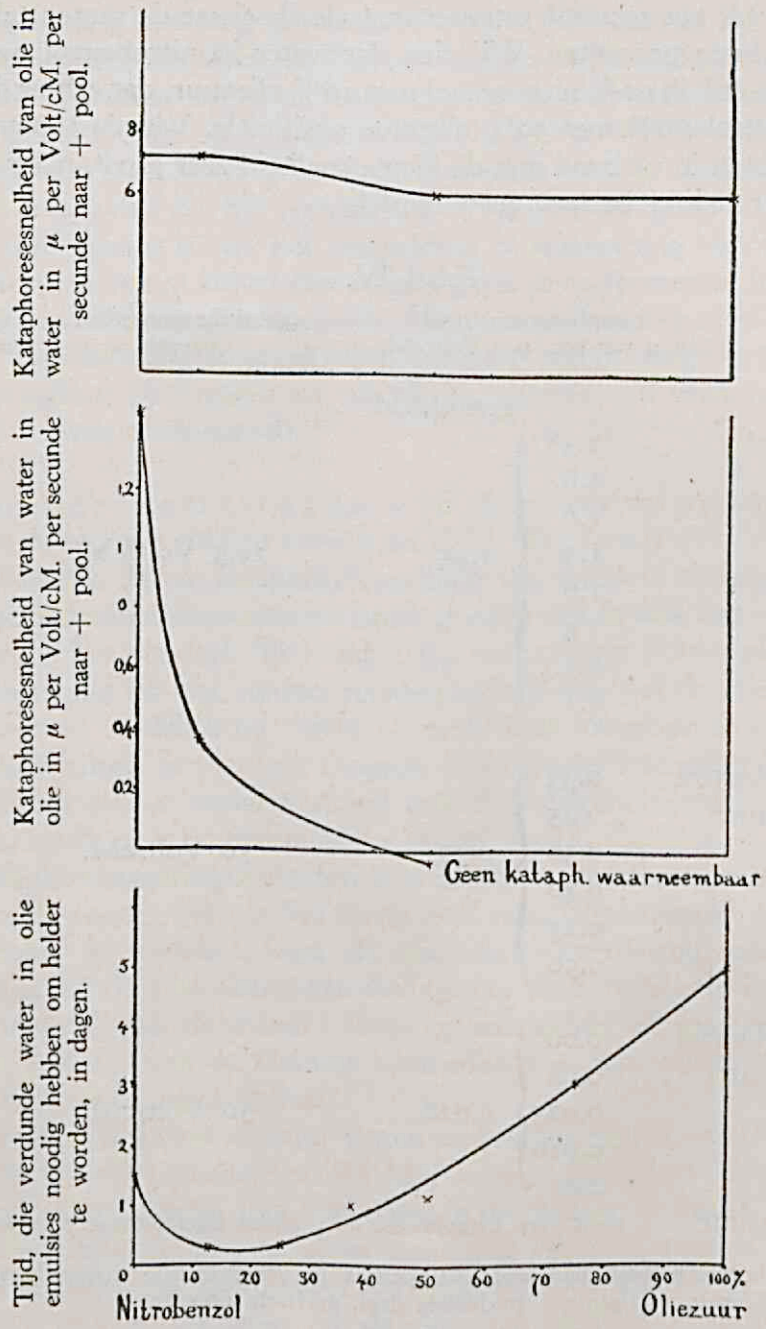
Mengsel	kataphoresesnelheid in μ per sec. per Volt/cM.		gebruikt potentiaal verval	lading druppeltjes
		gemiddeld		
nitrobenzol	1.38			
	1.6			
	1.6			
	1.7	1.45	12.5 Volt/cM.	—
	1.6			
	1.4			
	1.3			
	1.1			
90% nitrobenzol 10% oliezuur	0.33			
	0.25			
	0.50	0.37	50 Volt/cM.	—
	0.40			
	0.25			
	0.50			
50% nitrobenzol 50% oliezuur	0.06			
	0.02			
	0.025	0.028	50 Volt/cM.	+
	0.016			
	0.02			
100% oliezuur	geeft geen kataphorese doch alleen electrostatische verschijnselen.			

De kataphoresesnelheid van waterdruppeltjes in verschillende mengsels van nitrobenzol en oliezuur, in figuur 7, middelste deel, grafisch uitgezet.

De formule, die Debye en Hückel[1]) gegeven hebben voor de kataphorese-snelheid (v) is: $v = \frac{\zeta HD}{6\pi\eta}$

1) Zij verschilt van die van Helmholtz alleen door den getalfactor; Physik. Z. 25, 49 (1924).

Figuur 7.



Volumeprocenten van oliezuur in de olie.

waarin ζ de electrokinetische potentiaal, H het potentiaalverval, D de dielectriciteitsconstante en η de viscositeit van het dispersiemiddel is.

Wij zien, dat wij uit het feit dat de kataphoresesnelheid bij toevoeging

van 10% oliezuur daalt, nog niet zonder meer mogen besluiten, dat de electrokinetische potentiaal ook gedaald is, daar immers door deze toevoeging ook de D en de η veranderen en wel wordt de D kleiner en de η grooter, zoodat als de ζ gelijk bleef, toch de kataphoresesnelheid zou dalen.

Hoeveel de dielectriciteitsconstante van een mengsel is, in afhankelijkheid van die van de componenten, is voor ieder geval anders. Wel mogen wij zeggen, dat zij tusschen die van de componenten inligt, als de componenten inactief voor elkaar zijn. In dat zelfde geval kunnen wij zeggen dat de fluïditeiten (dus $\frac{1}{\eta}$) ongeveer additief zijn, wat er ook op neerkomt, dat de viscositeit van het mengsel tusschen de twee componenten in ligt. Maar bij verdere toevoeging van oliezuur, bij 50 vol. %, zien wij, dat hoewel weinig, de deeltjes naar de negatieve pool bewegen en nu mogen wij concludeeren, dat tusschen 10 en 50% een punt ligt waar de lading 0 is en dus is *door toevoeging van oliezuur de lading gedaald. Verdere toevoeging van oliezuur maakt de waterdruppeltjes positief.* Men zou hier de veronderstelling kunnen maken, dat oliezuur in het nitrobenzol gedissocieerd is en een positief waterstofion geeft, dat de negatieve lading van het deeltje bij adsorptie neutraliseert en ook een positieve lading daaraan kan geven, evenals van zuren in water als dispersiemiddel bekend is.

In verband met de kataphorese van waterdruppeltjes in de olies, die 10% en 50% oliezuur bevatten, merkten wij op, dat bij de eerste door de werking van het electrisch veld de snelheid van de waterdruppeltjes afnam en bij de 50% olie op dezelfde wijze toenam. Het was een effect, dat pas merkbaar was nadat de stroom een tijd van de orde van 1 minuut aangestaan had. Na eenige minuten constateerden wij zoo verschillen van 50 soms 100%. De oorzaak hiervan kunnen wij niet opgeven. Met de mogelijkheid, dat het door iets anders veroorzaakt werd, waarvan wij noemen: verwarming door de lichtbron, staan in de cuvet, ontrooming daarin, hebben wij rekening gehouden, en gevonden dat deze factoren niet de oorzaak zijn, doch alleen het feit, dat op de emulsie een electrisch potentiaalverschil heeft gestaan, veroorzaakt na eenigen tijd verandering van de kataphoresesnelheid. Zoo kregen wij, door de emulsie met en zonder belichting, doch zonder dat de stroom aangezet was, vóór de meting verschillende tijden te laten staan, als gemiddelde van meerdere bepalingen dezelfde waarde als in het geval, dat direct na vulling de snelheid gemeten werd.

Kataphorese van de overeenkomstige O/W Emulsies

Ter vergelijking hebben wij in het bovenste deel van figuur 7 de kataphoresesnelheid van dezelfde olies in water weergegeven, op dezelfde wijze bepaald als van de tetraline/water emulsies in het eerste deel van dit

hoofdstuk. Deze kataphoresesnelheden zijn hieronder in getallen weergegeven voor ongeveer 15° (naar de positieve pool):

olie:	nitrobenzol	10% oliezuur	50% oliezuur	100% oliezuur
kataph. snelh.	7.2	7.2	6.0	6.0

Evenals in het eerste deel palmitinezuur geen invloed had op de kataphoresesnelheid van tetraline, zien wij dat oliezuur in kleine concentraties geen invloed op de snelheid van het nitrobenzol heeft.

Deze O/W emulsies werden gemaakt door schudden, behalve de eerste, die daardoor als zuivere inactieve olie geen emulsie vormt, waarvan de deeltjes fijn genoeg zijn, dat zij in de cuvet Van der Grinten niet merkbaar ontroomen. Door nitrobenzol met water bij 100° te verwarmen en af te koelen wordt wèl een geschikte emulsie gevormd. Van deze emulsies werden ook de deeltjes van ongeveer 5 μ gemeten.

Kataphorese van Olie in Water vergeleken met die van Water in Olie

Uit vergelijking van deze bepalingen met die van de W/O emulsies, zien wij het opmerkelijk feit, dat nitrobenzol, met en zonder 10% oliezuur, gedispergeerd in water, negatief is geladen, doch dat water in deze olies gedispergeerd óók negatief is geladen. Wij kunnen dus niet spreken, dat een vloeistof ten opzichte van een andere positief of negatief is geladen, daar het afhankelijk ervan kan zijn wat als de disperse phase en wat als dispersiemiddel is beschouwd. Iets dergelijks heeft Gyemant[1]) gevonden voor benzonitril in waterige oplossingen, die 10 mmol HCl of 1 mmol $AlCl_3$ per Liter bevatten. Benzonitril is in water negatief en water in benzonitril positief. Zijn in het water bovengenoemde electrolytconcentraties aanwezig, dan is het benzonitril daarin positief en de waterige oplossing in benzonitril ook positief. Ons lijkt echter het nitrobenzol en water een beter voorbeeld, omdat, ten eerste geen derde stof aanwezig is en ten tweede, omdat Gyemant een O/W emulsie maakt door een kleine hoeveelheid benzonitril met veel waterige oplossing en een W/O emulsie door weinig waterige oplossing met veel benzonitril, te schudden. Als dit benzonitril nu een weinig actieve stof was, zou dat geen verschil maken en waren in beide gevallen de phasen toch van dezelfde samenstelling, maar het benzonitril is wel een actieve stof en als het nu het HCl maar een klein beetje oplost of er mee reageert en met het $AlCl_3$ of het zoutzuur, dat daaruit door hydrolyse kan ontstaan, éénige verandering ondergaat, zijn er in de O/W emulsie en de W/O emulsie, phasen van andere samenstelling aanwezig.

Volgens Gyemant dwingen deze feiten er toe aan te nemen, dat

---

1) Gyemant; Z. physik. Chem. **102**, 74 (1922) zie ook: Freundlich en Gyemant, Z. physik. Chem. **100**, 182 (1922).

de electrokinetische potentiaal een deel van de geheele thermodynamische potentiaal is en steunen zij de theorie, die Freundlich over het verband van beide opgesteld heeft.

Stabiliteitsmeting van deze W/O Emulsies

Als wij de stabiliteit of liever de bestaansduur meten van deze emulsies, willen wij als resultaat daarvan krijgen een maat voor de coagulatiesnelheid.

Nu zijn deze emulsies gevoelig voor temperatuurwisseling: bij hooger temperatuur lost het water in de olie op; bovendien verdampt het water gemakkelijk en als de emulsies ontroomen, krijgen wij een plaatselijke concentratie van disperse phase, die de oorzaak kan zijn, dat de emulsie sneller te niet gaat.

Zoo moet dus bij bestudeering van de verandering van deze emulsies met den tijd, de temperatuur constant gehouden, door beweging ontrooming verhinderd worden en verdamping van water tegengegaan worden, door de emulsies in een vochtige atmosfeer te houden.

Een aantal reageerbuisjes werden in een rekje geklemd, dat in een trog, waardoor water uit een thermostaat van 18° C. circuleerde, heen en weer bewogen werd. Aan haakjes, bevestigd aan de kurken van de buisjes, werden roerstaafjes gehangen, die bij de heen en weergaande beweging der buisjes ook heen en weer bewogen en de emulsies voldoende in beweging hielden om ontrooming tegen te gaan. Tegen de verdamping werd een extra druppel water toegevoegd, die ook bij de lichtere olies in het grensvlak olie-lucht door capillaire krachten bleef hangen.

De emulsies werden gemaakt door water en de olie bij 100° te verwarmen en daarna af te koelen. Op het oog werden zij dan door verdunning op gelijke troebelheid gebracht en nu werd nagegaan na hoe langen tijd de emulsies helder waren geworden.

Deze tijden zijn hieronder opgegeven en in de onderste curve van figuur 7 uitgezet.

Concentratie oliezuur in het oliemengsel in %	0	12.5	25	37.5	50	75	100
Tijd noodig om helder te worden uren	35	3	8	23	27	75	125

Wij zien, dat er duidelijk een minimum in de stabiliteit aanwezig is tusschen 0 en 25% oliezuur.

Volgens Von Smoluchowski neemt de coagulatiesnelheid bij verhooging van viscositeit af; wij kunnen echter aannemen, dat de viscositeit, door toevoeging van het viskeuze oliezuur aan de nitrobenzol geleidelijk

toeneemt; dit doet dan ook zijn invloed gelden in den stijgenden tak van de curve bij grootere oliezuur concentraties. [1])

Het minimum in de curve der stabiliteit moet dus op rekening geschreven worden van de verminderde electro-kinetische potentiaal.

Het minimum in de stabiliteit hoeft echter niet samen te vallen met het punt waar de lading o is; de geleidelijk toenemende viscositeit, die ook zijn invloed uitoefent op de coagulatie, kan dit stabiliteits-minimum naar links verschoven hebben.

Hier hebben we dus een analogon van het gedrag der O/W emulsies in het eerste deel van dit hoofdstuk.

Toevoeging van oliezuur vermindert de lading en de emulsies worden daardoor minder stabiel.

Ook bij de emulsies van water in de ruwe petroleum bestaat dus de mogelijkheid, dat de ontmenging door olie- en naphteenzuren veroorzaakt wordt, doordat deze stoffen de lading, die de coagulatie der waterdruppeltjes tegenging, wegnemen of verminderen (en daardoor de emulsies tot ontmenging worden gebracht).

---

1) De viscositeit van nitrobenzol bij 18° is: 2.0 t.o.v. die van water.
De viscositeit van oliezuur bepaalden we met een viscosimeter van Ostwald bij 20° C.
Doorlooptijd water: 36.2 sec.
„ oliezuur: 1372 sec.
s.g. 20°/20° oliezuur (pycnometrisch): 0.894.
De viscositeit is dus: 33.9 bij 20°, t.o.v. die van water.

HOOFDSTUK III

GECONCENTREERDE EMULSIES

Bij de bespreking van het ontstaan van emulsies moeten de verdeeling en de stabiliseering gescheiden worden — een negental factoren kunnen invloed hebben op de emulgeering en op de stabiliteit — de belangrijkste daarvan is in den regel de aard van den emulgator — drie klassen emulgatoren worden onderscheiden. Deze emulgatoren hoopen zich in het grensvlak op, wat gepaard gaat met verlaging der grensvlakenergie — flotatie — theoretische behandeling der oorzaak der emulgeerende werking — Bancroft's en Hildebrand's opvatting kunnen nooit de stabiliteit van emulsies verklaren en hun verklaring is principieel onjuist — meting der grensvlakspanning aan heterogene grensvlakken.

Hieronder verstaan wij emulsies, waarbij de disperse phase een grooter gedeelte van de emulsies uitmaakt. Twee zuivere inactieve vloeistoffen geven alleen een emulsie, die hoogstens 0.1% van de disperse phase bevat. Is in het begin de concentratie hooger, dan zal zij zeer snel tot op een dergelijk bedrag teruggaan.

Er is dan b.v. 10.000 maal zooveel dispersiemiddel als disperse phase. Onder geconcentreerde emulsies zullen wij al diegene beschouwen, waarbij die verhouding kleiner is.

Diegenen, die de bestudeering van den grond af begonnen zijn, n.l. door twee vloeistoffen in zuiveren toestand, dus geheel zonder emulgator, met elkaar te schudden, zijn Stamm en Kraemer[1]) geweest.

Zij onderscheidden bij het emulgeeringsproces twee stadia, n.l. één, het „*pulverizing*" (verdeelings-) proces, waarbij tengevolge van de mechanische beweging, een verdeeling van de eene vloeistof in de andere en tegelijkertijd ook altijd een verdeeling van de andere in de eerste optreedt.

A priori zijn van invloed op deze hydrodynamische kwestie van het verdeelen van een vloeistof in de andere:

I. DE AARD VAN DEN WAND,
II. DE AARD VAN DE BEWEGING,
III. DE VISCOSITEITEN VAN DE TWEE VLOEISTOFFEN,

---

1) Stamm en Kraemer, J. phys. Chem. **30**, 992 (1926)

IV. DE VOLUMEVERHOUDING VAN DE TWEE VLOEISTOFFEN,
V. DE DICHTHEDEN " " " " " "
VI. DE OPPERVLAKTESPANNINGEN VAN DE TWEE VLOEISTOFFEN *(als lucht aanwezig is)*
VII. DE GRENSVLAKSPANNING TUSSCHEN DE TWEE VLOEISTOFFEN,
VIII. DE LADING, EN
IX. DE AARD VAN DEN EMULGATOR.

Het tweede stadium is dat der *stabiliseering* van de emulsie, die ontstaan is. Immers al zijn de bovengenoemde condities nog zoo gunstig voor het snel uit elkaar slaan van een vloeistof in de andere, dan behoeven die condities nog in het geheel geen stabiliteit aan de emulsie te geven. Is ook de stabiliteit der ontstane emulsie verzekerd, dan pas ontstaat na afloop van de mechanische verdeeling een emulsie, die langeren of korteren tijd kan blijven bestaan. Maar ook gedurende het verdeelingsproces zal deze stabiliteitsfactor zijn invloed doen gelden, door n.l. die emulsie die eenmaal ontstaan en stabiel is, als het ware, buiten het verdere veranderingsproces te houden [1]).

Wij zullen nu deze factoren bespreken en hun invloed op de *emulgeering*, waarin dus het *verdeelingsproces* en *het stabiliseeringsproces* begrepen zijn en daarna ook bij iederen factor de invloed afzonderlijk op de *stabiliteit*.

De invloed op het verdeelingsproces alleen, hoe fundamenteel belangrijk ook, is helaas apart niet te bepalen, daar altijd de stabiliteit van de ontstane verdeeling (emulsie) in het resultaat mede wordt genomen.

Ia INVLOED VAN DEN AARD VAN DEN WAND
Op de emulgeering

De aard van den wand kan invloed hebben op het type dat ontstaat, (Voor olie-water zonder emulgator zie Wa. Ostwald [2])) of kan b.v. eenigen tijd verhinderen, dat een bepaalde emulsie ontstaat, wat wij één keer vonden voor het ontstaan van een O/W emulsie van 50/50 tetraline, met 1% palmitinezuur in water. Een droge Jena-stopflesch van 100 cc. werd gevuld met ongeveer 40 cc. van deze olie (die dus 1 gram palmitinezuur op 100 cc. tetraline bevat). Na een dag werd 40 cc. water toegevoegd en intermitteerend geschud (volgens Briggs [3]). Geen emulsie resulteerde. De helft werd overgegoten in een zelfde Jena-stopflesch, die van te voren met een beetje water bevochtigd was en nu beide fleschjes op dezelfde wijze intermitteerend geschud. Na ongeveer 4 maal een korte schudbeweging gaf de tweede een goede emulsie, terwijl in de eerste flesch na korten tijd de twee vloeistoffen zonder emulsie zich afscheidden. Nadat het water in de eerste flesch ongeveer een uur aanwezig was, kon

1) zie pag. 44.
2) Wa. Ostwald, Kolloid-Z. **6**, 103 (1910).
3) Briggs, J. phys. Chem. **24**, 120 (1920).

ook hiervan op dezelfde wijze een O/W emulsie bereid worden, die zich in niets van de andere onderscheidde. Deze proeven werden verricht onder afkoeling in ijswater.

Iets dergelijks hebben wij ook nog opgemerkt bij een O/W emulsie, van een soort die besproken zal worden in Hoofdstuk IV. Uit gelijke deelen van een 2% agar oplossing als waterphase en 40% vol. metakresol en 60% vol. tetraline als olie phase, ontstond geen O/W emulsie als de glaswand eerst met de olie bevochtigd was en wel als de wand eerst door water was bevochtigd. Deze proeven werden verricht bij 50°.

In het algemeen is de aard van den wand van weinig invloed op de emulgeering, ten minste er is in de litteratuur niets over bekend, wat eigenlijk geen recht van spreken geeft, daar toch in het laboratorium bijna altijd met glazen vaten wordt gewerkt.

Ib INVLOED VAN DEN AARD VAN DEN WAND
Op de stabiliteit

Limburg[1]), vindt bij de bestudeering van verdunde emulsies van paraffineolie in water, dat de glaswand een geringe versnellende werking op de coagulatie heeft.

Hatschek[2]) constateert hetzelfde.

Wel een belangrijke factor bij de emulgeering is de aard van de beweging.

IIa INVLOED VAN DE WIJZE VAN BEWEGING
Op de emulgeering

De eenvoudigste, meest voor de hand liggende methode is wel om door schudden de emulsies te maken. Briggs[3]) vond op toevallige wijze, dat intermitteerend schudden in de meeste gevallen in veel korter tijd en met zeer veel minder schudbewegingen tot een beter resultaat leidt, dan wanneer men continu doorschudt.

Bij emulsies van olies in zeepoplossingen of in gelatine, agar of zetmeel, komt dat verschil nu niet zoo duidelijk uit als wel in het geval, dat een vetzuur als emulgator dient; b.v. is het bovenbeschreven mengsel van 1% palmitinezuur in tetraline een uitstekend voorbeeld. Een O/W emulsie, hiervan gemaakt, is stabiel, een W/O emulsie niet. Door op verschillende wijzen, doch allen continu, met de hand te schudden of wel met een schudmachine, konden we uit het mengsel nooit een emulsie maken. Wel door onderbroken schudden; na een rustperiode van minstens 1 minuut werd met de onderarm krachtig een, of twee keer, geschud,

1) Limburg, diss. Delft (1924).
2) Hatschek, Kolloid-Z. 9, 159 (1911).
3) Briggs, J. phys. Chem. 24, 120 (1920).

dan weer 1 minuut gerust, dan geschud en dit tien maal herhaald, waarna een goede emulsie ontstaan was.

Het beste moment om na de rust weer te schudden was dat, waarop de voorloopig ontstane W/O emulsie bijna geheel ontmengd was; de hoeveelheid van de O/W emulsie werd bij iedere maal grooter en de hoeveelheid ongeëmulgeerde olie kleiner.

De ontstane emulsie heeft na tien dagen nog slechts weinig olie afgescheiden. In een schudmachine ontmengt de emulsie snel, bij een schudtempo van ongeveer 3—4 maal per seconde, met de onderarm geschud (ook 3—4 en hooger per seconde) niet. Wel breekt de emulsie door zacht en langzaam het buisje met de hand heen en weer te bewegen. Worden in de twee vloeistoffen (dus water en een olie, bestaande uit tetraline met 1% palmitinezuur) door een enkele krachtige schudbeweging zoowel de olie in het water als het water in de olie gedispergeerd, dan is een toestand ontstaan, die we weergeven door:

O; W/O; O/W; W;

wordt nu hierna gerust, dan blijft de O/W emulsie, die ontstaan is, bestaan en gaat de W/O emulsie, die geen stabiliteit heeft, te gronde en geeft vergrooting van de twee gescheiden vloeistoflagen, daardoor ontstaat een toestand, die we aangeven door:

O; O/W; W

Doordat nu de niet geëmulgeerde hoeveelheden vloeistof grooter worden, heeft bij de volgende schudbeweging, na de rust, de olie meer kans in het water gedispergeerd te worden tot een O/W emulsie, die niet meer W en O gescheiden teruggeeft. Blijft men echter aan het schudden dan is een groot gedeelte van het water, als het ware dynamisch stabiel, in druppeltjes in de O aanwezig en in dien vorm zal de olie niet stuk geslagen worden in het water. Door deze beweging wordt aan de goede emulsie als het ware de vloeistof onttrokken.

Schudden geeft in den regel geen emulsie met hoogen dispersiteitsgraad. Om nu dezen te vergrooten heeft Briggs [1]) in analogie met de technisch toegepaste homogenisatoren, een homogenisator voor laboratoriumgebruik geconstrueerd. Door een hevel, die twee afgesloten flesschen verbindt, waarvan de eene vacuum wordt gezogen, wordt de ruwe emulsie van de eene flesch in de andere geperst. Op het eind buigt deze hevel om en door een fijn gaatje (ongeveer $^1/_5$ mM.) spuit nu de emulsie loodrecht tegen den wand en wordt de disperse phase daar fijner verdeeld. Briggs past het toe op een emulsie van benzol in water geëmulgeerd met zeep. Een emulsie van dekaline (dekahydronaphtaline) in 1% natrium oleaat, gelijke deelen O en W, die door schudden een deeltjesgrootte van

1) Briggs, J. phys. Chem. **19**, 210 (1915).

ongeveer 40 μ krijgt, was, nadat zij tienmaal door dezen homogenisator was gespoten, gedaald tot ongeveer 5 μ.[1]) Bovendien waren de deeltjes meer gelijk van grootte, waaraan het toestel dan ook zijn naam dankt. Ook hier komt weer te voorschijn hoe verschillend en grillig emulsies zich gedragen als we vernemen dat Kraemer en Stamm[2]) vinden, dat een zelfde benzol emulsie, mits geëmulgeerd met gelatine, bij dezelfde bewerking grover wordt.

Verder constateerden zij, dat alle bestudeerde emulsies (met zeep, gelatine of vetzuur als emulgator) grover worden, indien deze niet door het toestel gezogen doch er door gespoten worden. Men kan n.l. òf de ontvanger evacueeren en de overbrenging door atmosferischen druk laten geschieden òf door druk de vloeistof van de eene flesch naar de andere spuiten.

In de techniek worden homogenisatoren gebruikt b.v. om van melk het ontroomen tegen te gaan (voor gecondenseerde of gesteriliseerde melk). Voor deze toestellen zie b.v. Clayton.[3]) Wordt nu latex, dat een emulsie is, door een dergelijken homogenisator gevoerd, dan blijft zij onveranderd.[4]) In het algemeen kunnen wij dus zeggen, dat een homogenisator aangepast is aan een bepaalde emulsie en voor andere emulsies in den regel niet geschikt is.

Inplaats van den homogenisator van Briggs hebben wij voor emulsies, geëmulgeerd met zeep, met succes gebruik gemaakt van een snelroerende plaat in een verticalen cylinder, een toestel zooals ook gebruikt kan worden om de emulgeerbaarheid van smeeroliën te onderzoeken[5]). Het toestel is afgebeeld in figuur 8. De vloeistoffen kwamen alleen met glas in aanraking.

Dezelfde emulsie bestaande uit gelijke deelen dekaline en 1 % natriumoleaatoplossing, die door schudden alleen tot ongeveer 40 μ te verdeelen was en na tien maal door de homogenisator van Briggs te zijn gebracht een deeltjesgrootte van ongeveer 8 μ had, werd nu na het schudden in dezen roerder gebracht, die 3000 omwentelingen per minuut maakte.



Figuur 8. 1/4 maal de ware grootte.

Het resultaat was:

na 3	minuten	15	μ.
„ 15	„	12	„
„ 25	„	10	„
„ 35	„	8	„

1) voor nauwkeurige bestudeering van resultaten van dit toestel zie Kraemer en Stamm, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2709 (1924) en Stamm en Svedberg, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1582 (1925) ook: Colloid Symp. **2**, 70 (1925) en **3**, 251 (1925).
2) Kraemer en Stamm, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2709 (1924).
3) Clayton, Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung (Berlijn 1924).
4) Van Rossem, particuliere mededeeling.
5) Herschel, Bur. Standards Tech. Papers 86, 1 (1917).

Bij langer roeren bleef de deeltjesgrootte 8 μ.

Opvallend is het gedrag bij het maken van een W/O emulsie, bestaande uit 33 vol % water en 66 vol % paraffineolie, waaraan $^1/_2$ vol % magnesiumpalmitaat was toegevoegd. ($^1/_2$ gram magnesiumpalmitaat is door verhitting opgelost in 100 cc. paraffine olie en daarna afgekoeld). De olie wordt in den roerder gedaan en bij een roersnelheid van 2- en 4000 omwentelingen per minuut bij kamertemperatuur de helft van het volume olie aan water in één minuut toegevoegd.

	Deeltjesgrootte	
	2000/min.	4000/min.
Direct na toevoegen	200 μ.	65 μ.
daarna 2 minuten	130 „	
„ 3 „	75 „	65 „
„ 4 „	65 „	50 „
„ 5 „		
„ 6 „	40 „	
„ 7 „	40 „	50 „
„ 8 „		75 „
„ 9 „	65 „	
„ 10 „	75 „	90 „

Er is dus een minimum in de deeltjesgrootte met den tijd. Vergrooting van de roersnelheid maakt, dat dit punt eerder bereikt wordt doch verandert deze minimale deeltjesgrootte practisch niet.

Iets dergelijks vindt Moore[1]) die lampzwart als emulgator gebruikt voor water in petroleum.

Herschel's[2]) onderzoekingen over de emulgeering van smeerolieën verdienen in dit verband ook de aandacht. Hij vindt n.l. een minimum van de deeltjesgrootte bij verschillende opklimmende roersnelheden als hij even lang roert.

IIb INVLOED VAN DE WIJZE VAN BEWEGING
Op de stabiliteit

Minstens evenzoo groote grilligheid als te voorschijn komt bij de bestudeering van den invloed van beweging op het ontstaan van emulsies, waarbij dus het *verdeelingsproces* én het *stabilisatieproces* een rol spelen, treffen wij bij den invloed van de beweging op de stabiliteit alleen aan.

Wij volstaan met een terugwijzing naar het te gronde gaan van een emulsie, die door schudden was verkregen, door schudden met andere snelheid of door zacht bewegen, het grover worden van hiervoor beschreven emulsies door voortgezet roeren en de vermelding van de typi-

1) Moore, J. Am. Chem. Soc. **41**, 944 (1919).
2) Herschel, Bur. Standards Tech. Papers **86**, 1 (1917).

sche verschijnselen, die Ayres [1]) waarnam, dat van twee ruwe olie emulsies, die zeer stabiel waren, de eene vernield werd door treintransport en de andere door een electrische vibrator aan de tank aan te brengen.

Sheppard [2]) beschrijft een emulsie, die zich door een stoot ontmengde.

Voor verdere litt. aanwijzing zie Clayton [3]).

IIIa INVLOED VAN DE VISCOSITEITEN
Op de emulgeering

Ten einde dit na te gaan hebben Kraemer en Stamm [4]) proeven gedaan door verschillende organische vloeistoffen met water en ook met glycerine in gelijke hoeveelheid te schudden. Het resultaat dat zij vermelden, is, dat als water de andere vloeistof is, altijd dié vloeistof dispersiemiddel wordt, die de hoogste viscositeit heeft.

Glycerine als andere vloeistof, die hooger viscositeit heeft dan de meeste gekozen organische vloeistoffen, wordt echter altijd disperse phase.

Bijzonderheden over hun experimenten vermelden zij helaas niet.

In buisjes van 12 c.M. lang en 12 m.M. inwendige doorsnede met ingeslepen stop, brachten wij gelijke volumina water en een aantal van dezelfde organische vloeistoffen, als Kraemer en Stamm gebruikten zóó, dat de buisjes voor $\frac{2}{3}$ gevuld waren. Het resultaat geven we in tabel V.

Wij zien dus, dat hun regel, dat de vloeistof met de hoogere viscositeit dispersiemiddel wordt, ook bij ons wel opgaat bij langzaam schudden (zacht heen en weer bewegen), indien de viscositeit veel grooter is dan die van water, zooals bij isoamylalcohol, oliezuur (nitrobenzol) en paraffine liquidum, doch bij krachtig schudden in het geheel niet.

Kraemer en Stamm hebben in het geheel aan nog 4 organische vloeistoffen dus totaal aan 12 vloeistoffen, dezen regel opgesteld. Hoe gevaarlijk dergelijke generalisaties zijn, blijkt wel hieruit, dat wij nu uit de resultaten van deze 8 vloeistoffen evengoed kunnen concludeeren, dat bij zeer voorzichtig schudden de organische vloeistof dispersiemiddel wordt; dat bij krachtig schudden echter vloeistoffen met *zeer* veel hooger viscositeit als paraffineolie en oliezuur, disperse phase worden. Onze vloeistoffen waren met bijzondere zorg gezuiverd en meestal werd uitgegaan van Merck's of Kahlbaum's zuiverste producten.

Onverklaarbaar lijkt het ons, dat de emulsie van Kraemer en Stamm met isoamylacohol 15 minuten voor totale scheiding noodig heeft, terwijl bij ons de tijd kleiner dan 1 minuut was. Mogelijk is dit een

1) Ayres, J. Soc. Chem. Ind. **35**, 676 (1916).
2) Sheppard, J. phys. Chem. **23**, 634 (1919).
3) Clayton, Die Theorie enz. pag. 93.
4) Kraemer en Stamm, J. phys. Chem. **30**, 992 (1926).

Tabel V.

Vloeistoffen, die met gelijke hoeveelheid water werden geschud	isoamyl-alcohol	oliezuur	aethylacetaat	nitrobenzol	chloroform	tetrachloor koolstof	benzol	stanolax (= paraffine olie)
Hoofdzakelijk resultaat van Kraemer *en* Stamm	W/O	W/O	O/W	W/O en iets O/W	W/O en O/W	W/O en O/W	O/W	W/O
Tijd voor complete scheiding	15 min.	15 min.	1 min.	1 min.	10 sec.	10 sec.	10 sec.	5 min.
Relatieve viscositeit . .	4.6	zeer viskeus	0.45	1.80	0.55	0.96	0.62	zeer viskeus
Ons resultaat bij zacht schudden	W/O	W/O	W/O	W/O [1])	W/O	W/O	W/O	W/O
Tijd voor complete scheiding	< 1 min.	15 min.	< 1 min.	< 1 min.	< 1 min.	< 1 min.	< 1 min.	5 min.
Ons resultaat bij krachtig schudden	W/O	O/W	W/O	O/W	W/O	W/O	W/O	O/W

1) na een dag staan O/W.

andere isoamylalcohol, maar dan nog doet ons dit onwillekeurig denken aan een verontreiniging, die emulgeerend werkt.

Als zij nu aan hun organische vloeistoffen oliezuur gaan toevoegen, ontstaat altijd O/W en met magnesiumpalmitaat ontstaat altijd W/O. Dit zijn stoffen, die als emulgator werken en aan de ontstane emulsies van hun type groote stabiliteit verleenen [1]), daardoor zegt ons dit feit niets over de verandering van het verdeelingsproces door genoemde stoffen.

Resumeerende, zien wij dus, dat misschien bij een bepaalde manier van schudden de viscositeit een eenvoudige rol bij het verdeelingsproces kan spelen; dat wij echter op grond van de ons bekende feiten tot niets mogen besluiten.

IIIb INVLOED VAN DE VISCOSITEIT
Op de stabiliteit

Stabiliteit is een kwestie van graad.

Een emulsie is stabiel voor eenige secunden, b.v. een van de bovenbesproken emulsies, ontstaan uit een organische vloeistof en water; een andere voor dagen, een emulsie van benzol (met b.v. 1 % oliezuur) in water en een derde voor jaren, een emulsie van dekaline met zeep geëmulgeerd in water.

Op dien bestaanstijd nu heeft de viscositeit van het dispersiemiddel invloed; evenals bij verdunde emulsies [2]), wordt het bestaan gerekt door grootere viscositeit van de buitenphase.

De discussie of boter, waar ongeveer 16 % water in 84 % vet verdeeld is, een echte of onechte emulsie is, heeft geen zin. Men wil hiermede uitdrukken, dat in het geval dat de andere physische factoren dezelfde waren en het botervet een lage viscositeit had, het water zich snel zou afscheiden. De viscositeit van het botervet is echter zeer hoog en daardoor blijft het water er goed in verdeeld. Botervet heeft ook plasticiteit en wij zouden boter dus misschien beter kunnen opvatten als een verdeeling van water in een vaste stof, de deeltjes zijn ten opzichte van elkaar in rust en zullen zich dus ook niet vereenigen.

In een echte emulsie evenwel heeft de viscositeit van de buitenvloeistof invloed op de snelheid van de *irreversibile coagulatie*, d.i. het samenvloeien der bolletjes.

Wij vonden dit bij verdunde emulsies [2]) en het is een uitvloeisel van de theorie van Von Smoluchowski [3]).

Behalve deze functie van de viscositeit komt er bij een emulsie, die wij laten staan, nog een effect bij, n.l. de invloed van de viscositeit op de

1) met deze emulgatoren kunnen meerdere vloeistofcombinaties geheel veranderd worden in emulsies, die dagen tot jaren bestaanbaar zijn.

2) zie Hoofdstuk II.

3) zie b.v. Kruyt in J. Alexander, Colloid Chemistry I, 306 (New-York 1926).

ontroomingssnelheid [1]). Bij deze ontrooming, veroorzaakt door het verschil in soortelijk gewicht, concentreert zich de disperse phase onder of boven in de emulsie en bij grootere concentratie is de uitvlokkingssnelheid grooter, wat ook volgt uit de formule van Von Smoluchowski of m.a.w. de stabiliteit van een emulsie neemt met grootere concentratie af.

Deze ontroomingssnelheid wordt voor de zwaartekracht door de formule van Stokes weergegeven:

$$V = \frac{2r^2 (S_w - S_o)g}{9\eta}$$

r = straal bolletje.
$S_w - S_o$ = verschil in s.g. van disperse phase en dispersiemiddel.
η = viscositeit.
g = gravitatie constante.

dit is dus de bewegingssnelheid veroorzaakt door de zwaartekracht van een bolletje en ook van alle bolletjes, indien zij zich onafhankelijk van elkaar bewegen.

Hebben de bolletjes zich echter aaneengevoegd tot druiventrossen (reversibile coagulatie) dan wordt hun hydrodynamische weerstand kleiner en gaat deze formule niet meer op. Een typisch voorbeeld hiervan is wat O. Rahn [2]) vermeldt:

Melk waaraan gelatine is toegevoegd ontroomt sneller dan gewone melk, niettegenstaande toch de viscositeit van het dispersiemiddel eenige malen zoo groot is geworden. Maar hij kan microscopisch conglomeraten van vetdroppeltjes vinden. De hydrodynamische weerstand is relatief zooveel kleiner dat niettegenstaande de grootere viscositeit, toch de deeltjes sneller opstijgen.

Voor bepaling van deeltjesgrootte met verschillende sedimentatiemethoden is deze factor zeer belangrijk. Men bepaalt alleen de werkelijke grootten van de druppeltjes indien zij geen neiging tot deze reversibile coagulatie vertoonen. Dit is blijkbaar het geval bij de emulsies van Kraemer en Stamm [3]) en Svedberg en Stamm [4]) die respectie-

1) *Ontroomen* is het zich door zwaartekracht of centrifugaalkracht verzamelen van de disperse phase naar boven of beneden, afhankelijk ervan of het soortelijk gewicht van de disperse phase kleiner of grooter is dan dat van het dispersiemiddel; waarbij de structuur evenwel bestaan blijft, d.w.z. de bolletjes vloeien niet samen. *Ontmengen* is het zich als vloeistoflaag afscheiden van de disperse phase als gevolg van het samenvloeien van de bolletjes, ook: *ontemulgeering* of *breken van emulsies* of *irreversibele coagulatie* (Limburg).
Het woord coagulatie wordt verschillend geïnterpreteerd. In bepaalde emulsies zien wij dat de bolletjes zich tot groepen aaneensluiten (Powis l.c., Limburg l.c.) die den vorm hebben van druiventrossen of staphylococcen. Ter onderscheiding van de ontmenging, daar beide verschijnselen zonder verdere aanduiding als coagulatie bestempeld worden, noemt Limburg de druiventrosvorming *reversibile coagulatie*, (de bolletjes zijn door schudden weer van elkaar te scheiden) en de samenvloeiing, *irreversibele coagulatie*.

2) Rahn, Kolloid-Z. **30**, 110 (1925) zie ook Sakurei, Biochem. Z. **149**, 525(1924).

3) Kraemer en Stamm, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2709 (1924) ook in Colloid-symp. **2**, 70 (1925) en **3**, 251 (1925).

4) Svedberg en Stamm, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1582 (1925) ook in Colloid-symp. **2**, 70 (1925) en **3**, 251 (1925).

velijk een sedimentatiemethode, principe Sven Odèén, en een sedimentatiemethode, gecombineerd met meting van verstrooid licht, gebruiken voor deeltjesgrootte-bepaling van emulsies van 5, 10 en 15% en van 1% benzol in water, waarin 0.0005 N kaliumzeep, (is 0.015%) en overeenstemming vinden met microscopische bepalingen. In emulsies waar veel zeep in aanwezig is, b.v. 6% is duidelijk het kleven van de deeltjes waar te nemen.

IV*a* INVLOED VAN DE VOLUMEVERHOUDING
Op de emulgeering

Een kleine hoeveelheid olie in veel water of een kleine hoeveelheid water in veel olie kan bij schudden altijd overgevoerd worden in een verdunde O/W-, respectievelijk W/O emulsie, onder alle omstandigheden, ook als een emulgator voor het omgekeerde systeem aanwezig is. Voorbeelden zijn hiervan in ons eerste hoofdstuk aangegeven. Zonder emulgator zijn deze emulsies alleen zeer verdund mogelijk en zelfs dan nog niet stabiel. Hier bepaalt dus de phasenverhouding het type van de emulsie.

Maar geheel anders wordt dit als de hoeveelheden olie en water meer en meer de verhouding één naderen. Dan is het *niet* de volumeverhouding, die het type bepaalt, doch de *stabiliteit* van de emulsies die ontstaan; de volumeverhouding doet mee door deze emulgeering moeilijker of gemakkelijker te maken en soms te verhinderen.

Schudden wij b.v. een hoeveelheid olie met water en is de hoeveelheid olie grooter dan de hoeveelheid water, dan zal er meer W/O emulsie gevormd worden dan O/W. Is nu de W/O emulsie stabiel en de O/W emulsie instabiel, dan verdwijnt na korten tijd wachten de O/W emulsie. Voor een volgende maal schudden is nu de hoeveelheid van de olie phase, dat is nu de hoeveelheid olie plus het daarin als emulsie opgenomen water, nog grooter geworden dan eerst, ten opzichte van de hoeveelheid water, die verminderd is, en de toestand gunstiger voor het ontstaan van W/O, zoodat snel alles geëmulgeerd is. Wij laten een mogelijken invloed van de verandering van viscositeit van een van de phasen buiten beschouwing.

Beschouwen we nu dezelfde uitgangscombinatie, maar waarbij de O/W emulsie stabiel is, dan is volgens dezelfde redeneering de toestand ongunstiger voor het tot stand komen van een emulsie O/W. Immers er ontstaat slechts weinig O/W en meer W/O. Dit laatste onttrekt W aan de O/W emulsie. Maar als door wachten de W/O emulsie verdwenen is en er een weinig O/W ontstaan is, dan is ook hier de kans iets beter geworden, dat bij de nu volgende keer dat geschud wordt er meer O/W ontstaat, immers een weinig van de olie heeft zich in de waterphase begeven, heeft deze vergroot en overeenkomstig daarmee de oliephase kleiner gemaakt.

Wij beschouwen in het bovenstaande, vloeistofmengsels met een emulgator, die slechts emulgeerende eigenschappen heeft voor één type. Heb-

ben wij een dergelijken emulgator in overmaat, dan is dat type in den regel ook zoo stabiel, dat wij kunnen zeggen: in dat geval wordt de emulgeering bij ongunstige volumeverhouding wat bemoeilijkt.

Ter illustratie nemen wij twee mengsels.

A. Een deel benzol op een deel water, bevattende 2/3% kaliumpalmitaat, op het water berekend en

B. drie deelen benzol op een deel water, bevattende 2% kaliumpalmitaat, op het water berekend,

die wij elk door intermitteerend schudden in de hiervoor beschreven glazen buisjes bij ongeveer 30° willen emulgeeren.

(Om de eindcondities, aangenomen, dat al de zeep zich om de benzoldruppeltjes concentreert, dezelfde te doen zijn, zóó, dat ieder benzoldruppeltje over dezelfde hoeveelheid zeep beschikt, moet de concentratie van de zeep in water in het tweede geval dus ook driemaal zoo groot zijn).

De methode van schudden is in al de gevallen dezelfde: één tot 3 maal een krachtige beweging met den onderarm, waarna gewacht wordt tot de verkeerde emulsie bijna geheel verdwenen is, dat is na één of enkele minuten.

A. is meestal na éénmaal schudden geheel geëmulgeerd,

B. geeft meestal eerst hoofdzakelijk zeer grove W/O en een weinig fijne O/W en is vervolgens eerst na 3 of 4 maal intermitteerend schudden geheel geëmulgeerd.

Anders wordt dit, als de concentratie zeep veel kleiner wordt en wel zoo klein, dat de emulsie slechts geringe stabiliteit heeft.

Bovengenoemde emulsies zijn om zoo te zeggen voor altijd stabiel. Wij nemen nu zeepconcentraties, die hoogstens een stabiliteit, bij rustig staan, aan de emulsie geven voor eenige uren en wel de gevallen:

C. een deel benzol op een deel water met $\frac{0.08\%}{3}$ kaliumpalmitaat.

D. drie „ „ „ „ „ „ „ 0.08% „ .

C. heeft ongeveer 5 maal intermitteerend schudden noodig, en

D. „ „ 25 „ „ „ „ .

Bij C en D is intermitteerend schudden *vereischt*. Bij A en B voert intermitteerend schudden het *snelst* tot het doel, doch noodzakelijk is het niet.

Typisch is nu de wijze waarop deze emulsies tot stand komen; bij C heeft zich direct nadat de beweging is opgehouden soms wel een weinig O/W gevormd, daarentegen bij D niets. Al het water is hier verdeeld in de olie. Laat men nu deze emulsies staan, dan zakken de grove waterdruppeltjes naar beneden, enkele vormen een dun waterlaagje op den bodem, maar van O/W emulsies is niets te zien. De volgende waterdruppels van millimeter-grootte verzamelen zich nu in het grensvlak benzol-water

en zijn daar dan gescheiden van de waterlaag op den bodem door een dun vliesje benzol; dat springt en vormt daarbij veel fijne druppeltjes benzol, die vaak met kracht in het water geslingerd worden. Het effect van deze kleine hoeveelheden O/W emulsies is nu frappant. Zijn zij niet ontstaan bij de eerste maal schudden, dan is ook bij de tweede keer direct na de beweging geen O/W te zien; maar hebben zij zich gevormd dan is er bij de volgende keer schudden een duidelijke vermeerdering van de hoeveelheid O/W emulsie te constateeren. Telkens wordt nu deze hoeveelheid grooter. Voor het geval D waren b.v. 25 schudbewegingen noodig voor totale emulgeering, dit is dus voor 75% benzol in 25% water.

De eerste	10	maal	schudden	emulgeerden ongeveer .	5%
„ tweede	10	„	„	„ „ .	20%
en de laatste	5	„	„	„ de verdere	50%
					samen 75% benzol.

Bij C en D zien wij dus hoe de volume-verhouding, indien deze ongunstig is (bij D), de emulgeering kan bemoeilijken. Een geval, dat zij de emulgeering geheel verhindert, zien wij in het volgende geval E.

E en F zijn hetzelfde als C en D, de zeepconcentratie is echter de helft.

E. een deel benzol op een deel water met $\frac{0.04\%}{4}$ kaliumpalmitaat.

F. drie deelen „ „ „ „ „ „ 0.04% „

E heeft ongeveer 15 maal schudden noodig.

F is ook na 60 maal nog in het geheel niet geëmulgeerd.

Wel kunnen wij bij F de emulsie maken door druppelsgewijze het benzol onder schudden toe te voegen.

Zoowel de emulsies E als F scheiden direct na staan wat benzol af en zijn na 6 uur geheel weer in benzol en water gescheiden.

Voegen wij aan F direct na bereiding, dus als nog al de olie geëmulgeerd is, 10% benzol toe, en schudden, dan scheidt de emulsie zich ook bijna geheel in benzol en een waterige, vrij verdunde emulsie en krijgen wij bij verder schudden een grove verdeeling van water in olie, die niet de minste stabiliteit vertoont.

De *volumeverhouding* heeft dus blijkbaar bij groote zeepconcentraties geen of weinig invloed op de emulsie, die moet ontstaan en kan bij kleinere zeep concentraties het ontstaan van de O/W beïnvloeden, soms verhinderen en al mag zij bij het schudden voorloopig een W/O emulsie doen ontstaan, nooit blijft een stabiele W/O emulsie over.

Met zeep als emulgator zien wij, dat in het geval benzol en water, alleen de O/W emulsies stabiel zijn, dat echter ruwe verdeelingen van de zeepoplossing in de benzol zeer weinig stabiliteit hebben. Nemen wij nu in-

plaats van benzol een olie met hooge viscositeit, die zoowel op de ontrooming als op de coagulatie een vertragenden invloed heeft, en gebruiken wij kleine zeepconcentraties als emulgator, waarbij dus evenals in de gevallen D en F de O/W emulsie met moeite ontstaat en ook niet erg stabiel is, dan is in te zien, dat b.v. door aan een hoeveelheid waterige zeepoplossing langzaam steeds meer olie toe te voegen op een bepaald moment, overeenkomstig aan het toevoegen van extra benzol aan F, de eerst onstane O/W emulsie het niet meer houdt en bij verder schudden een verdeeling van W in O ontstaat, die in dit geval, dank zij de groote viscositeit van het dispersiemiddel, een korter of langer tijd kan bestaan.

Sanyal en Joshi[1]) deden dergelijke proeven en vinden bij 0.02 tot 0.075% natriumoleaat dat zij olyfolie tot 60—70% in water kunnen emulgeeren en dat daarboven W/O ontstaat. Bij een grooter concentratie zeep van 1% ontstaat nog een 90% O/W emulsie en is het ontstaan van de W/O emulsie volgens henzelf twijfelachtig. Zij maken deze emulsie door schudden, (hoe geven zij niet op, toch is dit een belangrijke factor). Dat zij met 1% natriumoleaat geen hooger concentratie O/W kunnen krijgen, ligt niet aan de volumeverhouding, doch aan de zeer groote viscositeit, die aan een dergelijke emulsie eigen is en beweging door schudden bijna verhindert en dus verdere emulgeering ook uitsluit. Benzol, dat een lage viscositeit heeft, geeft geen stabiele W/O emulsie.

Bhatnagar[2]) werkt met olijfolie en met paraffineolie en vindt iets dergelijks. Hij schudt ononderbroken, wat bij een lage zeepconcentratie niet aan de stabiliteit van de O/W emulsie ten goede komt en het onmogelijk maakt, hoogere concentraties O in het W te emulgeeren, ook al door de groote viscositeit van de geconcentreerdere O/W emulsies.

Bhatnagar heeft overmaat oliezuur in de olie en voegt verschillende hoeveelheden loog toe. Oliezuur houdt hij in overmaat.

Bancroft[3]) maakt dan ook de opmerking, dat deze methode eigenlijk meer de capaciteiten van de schudmachine onderzoekt dan den invloed van de volumeverhouding op de emulsies, die ontstaan. Hij maakt ook de opmerking, dat olijfolie als ongedefinieerd chemisch individu, hetwelk bovendien nog wel eens een emulgator zou kunnen bevatten, al zeer ongeschikt is voor deze proeven.

Ook tegen het onderzoek van Robertson[4]) die eveneens olijfolie met oliezuur gebruikt en daar loog bijbrengt, zijn dezelfde bezwaren in te brengen. Hij heeft overmaat loog, werkt met een ongeschikten emulgeeringsmethodiek, zóó, dat het ontstaan van geconcentreerde O/W emulsies, door hun groote viscositeit uitgesloten is.

1) Sanyal en Joshi, J. phys. Chem. **26**, 481 (1922).
2) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **117**, 542 (1920).
3) Bancroft, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 348 (1921).
4) Robertson, Kolloid-Z. **7**, 7 (1910) zie hiervoor ook Clayton, Die Theorie der Emulsionen enz.

Wij concludeeren dus, dat als een emulgator aanwezig is die een bepaald type emulsies beschermt, de invloed van de volumeverhouding O—W zich slechts laat voelen in de snelheid waarmee de emulsie ontstaat doch niet invloed heeft op dat type en dat deze emulgeerende werking wel eens wat op den achtergrond komt als weinig emulgator en groote viscositeit hun, in het eene geval afbrekende, in het tweede geval, stabiliseerende werking doen gelden.

De volumeverhouding speelt wel een rol als bij de emulgeering de emulgator hoort tot diegene, die alleen in bepaalde gevallen voorkomen en zoowel het O/W als het W/O type beschermen. Daarvoor zie Hoofdstuk IV.

IV*b* INVLOED VAN DE VOLUMEVERHOUDING
Op de stabiliteit

In een emulsie komt deze verhouding als concentratie van de disperse phase te voorschijn. De stabiliteit, zonder meer, geeft het vermogen aan, weerstand te bieden aan irreversibile coagulatie bij rustig staan. Nu ontroomen alle emulsies, doordat het soortelijk gewicht van disperse phase en dispersiemiddel meer of minder verschilt en concentreeren daarbij de disperse phase. Zeer geconcentreerde emulsies met 99% disperse phase en 1% dispersiemiddel als Pickering en Schlaepfer, Newman en anderen gemaakt hebben, ontroomen niet, daar hier de concentratie al verder vergroot is dan anders de zwaartekracht zou doen. Maar in het algemeen kunnen wij zeggen, dat alle emulsies, die niet tot deze extremen behooren, na korter of langer tijd, een geconcentreerder emulsie z.g. als „room" afscheiden, waarvan de *concentratie* dan afhankelijk is van *soortelijk gewichtsverschil, gemiddelde deeltjesgrootte* en haar *verdeelingscurve* en de *deformeerbaarheid van de deeltjes.*

Ontroomt een dergelijke room zich, dan gebeurt dit bij een naar bovenstijgende room naar boven, bij een naar ondervallende room naar onderen. Zonder bijzondere maatregelen om gelijke deeltjesgrootte te maken, verkrijgt men alle emulsies zeer polydispers. De grootste deeltjes verzamelen zich nu het eerst boven of onder door hun grootere stijg- of valsnelheid, terwijl ook de allerkleinste hier aanwezig zijn, wat dan samen oorzaak kan zijn, dat hier de concentratie van de disperse phase (door zeer ongelijke deeltjesgrootte) het grootst is. Bovendien wordt dit deel der emulsie het sterkst samengeperst, doordat de in opstijgende of neerdalende richting werkende kracht, veroorzaakt door het soortelijk-gewichtsverschil, van alle deeltjes, hier gecumuleerd is. Deze samenpersende kracht kan nu ook een concentreerenden invloed hebben op de disperse phase n.l. door de deeltjes te deformeeren.

Wij verwachten dus, op de van de emulsie afgewende zijde van de room, de grootste concentratie, wat Pickering[1]) dan ook vindt.

Hij emulgeert olie tot respectievelijk 67, 50 en 33% emulsies in een zeepoplossing van 1%, laat 12 weken staan en vindt respectievelijk in de allerbovenste laag van de room de olieconcentratie op: 85, 87 en 83% (dus practisch gelijk). Deze concentratie daalt langzaam in minder hoog gelegen lagen.

Als een emulsie bij rustig staan ontmengt, dus de disperse phase als vloeistoflaag weer afscheidt, treedt dit in alle gevallen in, aan de van de emulsie afgewende zijde van de roomlaag, dus daar, waar de concentratie van de disperse phase het grootst is, wat ons leidt tot de gedachte, dat de stabiliteit van een emulsie met de concentratie van de disperse phase afneemt.

Proeven over dit verband zijn bij de geconcentreerde emulsies niet gedaan. Om dit na te gaan zou men dus een emulsie niet moeten laten ontroomen doch haar evenals de verdunde emulsies in Hoofdstuk II, als het ware aan de werking van de zwaartekracht moeten onttrekken, door haar langzaam rond te wentelen. Echter bewerkt deze beweging ook weer, dat de stabiliteit in sommige gevallen verandert (b.v. gaan emulsies van tetraline in water, geëmulgeerd met oliezuur en onze juist genoemde zeepemulsies C, D, die bij staan korter of langer goed blijven, bij zachte beweging snel te gronde).

Va INVLOED VAN HET SOORTELIJK GEWICHT
Op de emulgeering

Hierover zijn geen gegevens bekend, hoewel deze factor ook ongetwijfeld zich zal kunnen laten gelden bij het verdeelingsproces. Immers bij de beweging zal dié vloeistof, die een groot soortelijk gewicht heeft, ook een groote kinetische energie hebben, die zich dan bij botsing tegen den wand van het vat zou kunnen doen gelden door de bedoelde vloeistof sterker uiteen te slaan dan een andere vloeistof met kleiner soortelijk gewicht.

Nordlund[2]) vindt, dat kwik en water, niettegenstaande hun hooge grensvlakspanning, bij schudden een fijne emulsie geven (met water als dispersiemiddel). Kraemer en Stamm brengen dit in verband met het hooge soortelijk gewicht van kwik.

Vb INVLOED VAN HET SOORTELIJK GEWICHT
Op de stabiliteit

Zeer zeker heeft bij rustig staan het soortelijk gewichtsverschil belang voor den tijd, gedurende welke een emulsie kan blijven bestaan. Het zal

1) Pickering, J. Chem. Soc. **91**, 2001 (1907).
2) Nordlund, Kolloid-Z. **26**, 121 (1920) en diss. Upsala 1918.

de snelheid van ontroomen bepalen en dus de deeltjes meer of minder snel tegen elkaar leggen. Echter is het belang van deze factor zeer ondergeschikt Per sé onjuist is de mededeeling van Hatschek[1]), dat een systeem stabiel zou zijn als dispersiemiddel en disperse phase hetzelfde soortelijk gewicht hebben. De coagulatiesnelheid wordt heelemaal niet beïnvloed door het soortelijk gewicht. Alleen zou in dat geval de olie zich niet als laag doch in zeer groote druppels afscheiden, die in het dispersiemiddel blijven zweven.

Proeven met een olie, die hetzelfde soortelijk gewicht had als water n.l. een mengsel van dekaline en nitrobenzol, met of zonder emulgator (in Hoofdstuk IV vermeld), gaven dan ook geen principieel verschil met gewoon ontroomende emulsies van zwaardere of lichtere olies. Ook Sheppard[2]) is onjuist als hij dit soortelijk gewichtsverschil als stabiliteitsfactor aanneemt.

VI*a* en *b* INVLOED VAN DE OPPERVLAKTESPANNINGEN VAN DE VLOEISTOFFEN

(tegen lucht). Over dezen invloed, die bij schudden of roeren van het mengsel in tegenwoordigheid van lucht zich zou kunnen doen gelden op de emulgeering en op de stabiliteit is niets bekend.

Wel schijnt voor het geval dat de emulgator ook capillair-actief voor het grensvlak vloeistof-lucht is en zich daar zoo afscheidt dat hij onoplosbaar wordt, de mogelijkheid te bestaan, dat door op deze wijze den emulgator aan de emulsie te onttrekken deze laatste ontmengt[3]). Ramsden[4]) kan n.l. door zacht bewegen met lucht, eiwitoplossingen eiwitvrij maken.

Met deze bewerking gaat samen, dat de emulsie langzaam geschud of bewogen wordt en dit kan bij bepaalde emulsies dan ook de oorzaak van het vernietigen ervan zijn[5]). Wij behoeven in zoo'n geval dus niet direct op de eerstgenoemde onttrekking van den emulgator door adsorptie in het grensvlak lucht-vloeistof te concludeeren, zooals Clayton doet voor die emulsie van Nugent.

VII*a* en *b* INVLOED VAN DE GRENSVLAKSPANNING (OLIE-WATER)

Wat den invloed op het verdeelingsproces aangaat, kunnen wij zeggen, dat verlaging van deze grensvlakspanning waarschijnlijk dit proces bevordert, daar de tegenwerkende kracht bij het grooter worden van het oppervlak kleiner is, echter is deze verlaging zoowel gunstig voor het verdeelen van de olie in het water als van water in de olie[6]).

1) Hatschek, Brit. Assoc. Advancement Sc; Colloid Rept **2**, 16 (1921).
2) Sheppard, J. phys. Chem. **23**, 634 (1919).
3) Clayton, Die Theorie der Emulsionen enz. pag. 94 (1924).
4) Ramsden, Proc. Roy. Soc. **72**, 156 (1903).
5) Nugent, Trans. Farad. Soc. **17**, 703 (1921).
6) Zie ook: Kraemer en Stamm, J. phys. Chem. **30**, 992 (1926).

De met deze grensvlakspanningsverlaging samengaande concentratie van de capillair-actieve stof in dat grensvlak verleent daaraan nog bijzondere eigenschappen, die veroorzaken, dat aan het eene of aan het andere type van emulsies de voorkeur wordt gegeven, tengevolge van de verhooging van de stabiliteit door deze grensvlakconcentratie van één van de types.

Deze invloed op de stabiliteit zullen wij onder de paragraaf over emulgatoren bespreken.

VIII*a* en *b* INVLOED VAN DE ELECTRISCHE LADING (ELECTROKINETISCHE POTENTIAAL)

Over den invloed op het verdeelingsproces is ons niets bekend; wel over den invloed op de stabiliteit die wij onder het hoofd emulgatoren bespreken.

IX*a* INVLOED VAN EMULGATOREN
Op de emulgeering

Tot nu toe hebben wij het belang van een aantal factoren besproken en wel eerst den invloed op het verdeelingsproces en daarna op de stabiliseering van de, door dat verdeelingsproces, ontstane emulsies.

Als wij nu de rol van de emulgatoren zullen nagaan, dan kunnen wij van het eerste, n.l. hun werking op dat verdeelingsproces, niet veel anders zeggen, dan dat wij bij grensvlakspanning-verlagende emulgatoren veronderstellen, dat de verdeeling vergemakkelijkt wordt; echter doordat deze emulgatoren juist hun werking uitoefenen door de stabiliseerende werking op emulsies, wordt bij experimenten de invloed op dit verdeelingsproces gemakkelijk overschaduwd. Zouden wij dus denken met een invloed op dit verdeelingsproces te doen te hebben dan is onze conclusie fout, want de invloed van den emulgator op de daaropvolgende en tegelijkertijd plaatshebbende coagulatie heeft zich reeds doen gelden.

IX*b* INVLOED VAN EMULGATOREN
Op de stabiliteit

In verreweg de meeste gevallen is het deze factor, die bepaalt, welke emulsie voor eenigen tijd zal ontstaan. Zij is het, die het veto geeft, ook al waren alle hiervoor besproken factoren ten gunste van een emulsie; indien de emulsie geen emulgator heeft, die met haar eigenschappen overeenkomt, kan zij niet blijven bestaan. Wel kunnen omgekeerd de andere factoren zoo tegenwerken, dat in het geheel geen emulsie ontstaat.

„Verreweg," zeiden wij, omdat in de meeste gevallen een emulgator slechts bestaandbaarheid verleent aan één type en het omgekeerde type

sneller te gronde doet gaan dan zonder dezen emulgator het geval is [1]). Ons zijn echter gevallen bekend waar dezelfde emulgator zoowel aan het O/W als aan het W/O systeem bestaanbaarheid verleent. In dat geval bepalen de andere factoren het type [2]).

EMULGATOREN ZIJN TE VERDEELEN IN DRIE KLASSEN

Emulgatoren kunnen zeer verschillende dispersiteitsgraad hebben, van moleculaire oplossing af tot suspensie toe. Achtereenvolgens zullen we bespreken:

A. **Emulgatoren, die in moleculaire oplossing zijn**

Alleen bekend voor het type O/W.

B. **Vaste deeltjes, dus suspensies, als emulgatoren**

b.v. kool, calciumcarbonaat, zand, metalen, zouten en basische zouten van zware metalen en veel andere in water of olie onoplosbare stoffen.

Zij emulgeeren òf O in W òf W in O.

C. **Emulgatoren, die in kolloiden toestand zijn**

Hiertoe behooren de meeste van de algemeen bekende emulgatoren. Zeepen, (zoowel van de alkali als van de andere metalen), eiwitten, koolhydraten (voor zoover niet in moleculaire oplossing), harsen, gomsoorten en andere producten van plantaardigen of dierlijken oorsprong.

Zij emulgeeren òf het O/W òf het W/O type.

Die emulgatoren, die onder bepaalde omstandigheden in staat zijn, beide types te vormen, behooren ook hiertoe.

A. Emulgatoren die in moleculaire oplossing zijn

Bekend was dat vetzuren als oliezuur en palmitinezuur, die in olies oplosbaar zijn, een O/W emulsie kunnen doen ontstaan.

Holmes en Williams [3]) hebben deze soort emulsies onderzocht en uitgebreid. Zij vinden, dat de vetzuren die eigenschap hebben in de vetzuurreeks van caprylzuur af, ook de onverzadigde als linolzuur en linoleenzuur maar de vetzuren met minder C-atomen in het geheel niet, terwijl juist methyl- en aethylalcohol ook emulgeerend werken en de hoogere alcoholen niet. Ook phenol en benzonitril hadden emulgeerende eigenschappen. Als

1) Anders is dit bij de verdunde emulsies, waar ook de omgekeerde emulgator stabiliseerend werkt, zie Hoofdstuk II, eerste deel.

2) Dergelijke emulsies worden besproken in Hoofdstuk IV, tweede Deel.

3) Holmes en Williams, Colloid Symp. **2**, 135 (1925) en J. phys. Chem. **29**, 1205 (1925).

olie gebruikten zij benzol: alleen O/W emulsies konden zoo bereid worden

Holmes geeft op, dat er een geval van een W/O emulsie bekend is met een moleculair opgeloste stof, n.l. W in O geëmulgeerd met dammarhars. Wij ontkennen, dat dit moleculair in het benzol opgelost is.

De stabielste van deze emulsies zijn nog wel die met hoogere vetzuren. Ook hun stabiliteit is veel kleiner dan van emulsies met zeepoplossingen, echter kunnen zij toch dikwijls dagen blijven bestaan. Deeltjesgrootten van deze palmitinezuur houdende benzolemulsies zijn gemeten door Stamm[1]).

Wij vonden, dat voor de bereiding van dit soort emulsies intermitteerend schudden, zoo niet noodzakelijk, dan toch gewenscht is. Door zachte beweging worden zij grover en de olie scheidt zich ten slotte als laag geheel af.

Wij vestigen er de aandacht op dat soms de emulgator (als b.v. aethyl- en methylalcohol) in beide phasen oplosbaar is.

Het is noodzakelijk voor deze emulsies, dat de deeltjes een bepaalde lading hebben.

Een emulsie, gemaakt uit een 1 % palmitinezuur oplossing in tetraline (soortelijk gewicht $18^0/4^0$ 0.972) met gelijke deelen water door intermitteerend te schudden onder afkoeling in ijs, was na 10 dagen nog slechts weinig of niet ontmengd.

Wij constateerden, dat toevoeging van zeer kleine hoeveelheden van bepaalde electrolyten deze emulsie snel te gronde deden gaan. Om nu voor een aantal electrolyten de kleinste concentraties te bepalen, die de emulsie na een bepaalden tijd breken, voegden wij telkens aan 2 cc. emulsie nog 1 cc. van verschillend geconcentreerde electrolytoplossingen toe; de concentratie olie werd dus in dit mengsel teruggebracht van 50 % op 33 %.

Na een half uur wachten werd even zacht geroerd, nog eens na 5 minuten en als criterium voor ontmenging genomen als de onderlaag niet zuiver wit, de grenslaag te zien en de olielaag helder was.

De getallen, die wij zoo voor verschillende electrolyten vinden, zijn bij ongeveer 20° C.

voor KCl	20	± 3	m.mol. per Liter
„ $MgCl_2$	3	± 0.6	„ „ „
„ $AlCl_3$	0.012^5	± 0.002^5	„ „ „

Als wij nu op pagina 21 van Hoofdstuk II nagaan wat de hierbij behoorende kataphoresesnelheid van de oliedruppeltjes is, zien wij, dat *die* voor de zeer uiteenloopende concentraties van het een-, twee- en driewaardig electrolyt vrijwel *dezelfde* is en veel lager dan van een emulsie zonder deze electrolyten en wij concludeeren dus, dat deze emulsies alleen stabiel zijn, indien een voldoend groote electrokinetische potentiaal bestaat tusschen de deeltjes en het dispersiemiddel en dat deze emulsies

2) Stamm, Colloid Symp. **3**, 251 (1925).

negatief geladen zijn. Bij kleiner lading breekt een geconcentreerde emulsie (33 % olie) binnen het half uur voor het grootste deel; een verdunde olie emulsie met ongeveer $\frac{1}{40}$ % olie wordt bij verlaging der lading zooals bleek uit Hoofdstuk II ook minder stabiel, doch, dank zij de veel lagere concentratie van de olie, gaat dit ontmengingsproces relatief niet zoo snel en constateeren wij daar, bij verlaging van de electro-kinetische potentiaal, alleen een sneller dalen van de olieconcentratie met den tijd dan van een emulsie waarvan de potentiaal niet verlaagd is.

De getallen, die wij vinden voor een andere emulsie en wel bestaande uit dekaline met 2 % oliezuur (gelijke deelen O en W) zijn:

KCl	30	± 5	m.mol. per Liter
$BaCl_2$	4.5	± 0.7	„ „ „
$KAl(SO_4)_2$	0.005	— 0.010	„ „ „

deze emulsie is dus ook negatief geladen.

Deze verhouding van de „vlokkingswaarden" der verschillende electrolyten geeft ook duidelijk aan, dat wij hier met een capillair-electrisch effect te doen hebben.

Ook de andere emulsies van Holmes zijn slechts bestendig, indien voldoende lading aanwezig is.

Daarvoor hebben wij nog gekozen een emulsie van gelijke deelen paraffinum liquidum en 15 % alcohol oplossing en een emulsie van 10 % benzol geëmulgeerd met benzonitril in 90 % water. De paraffinum liquidum is ook zonder alcohol door intermitteerend schudden geheel in het water te emulgeeren, is dan echter na $1\frac{1}{2}$ uur geheel ontmengd. Met de aethylalcohol daarentegen is zelfs na 30 dagen nog slechts de helft van de olie afgescheiden.

2 cc. van deze emulsie gemengd met 1cc. van een luteocobaltchloride [1]) oplossing, waarbij de eindconcentratie van het chloride 0.1 m.mol per Liter was (berekend op de waterphase), ontmengden in 1 minuut geheel.

Met 0.1 m.mol luteocobaltchloride ontmengden ook bovengenoemde emulsies van tetraline met palmitinezuur en dekaline met oliezuur.

Het benzonitril heeft voor het benzol slechts zwakke emulgeerende eigenschappen. Van de olie, die 10 % benzonitril bevatte zijn slechts 10 deelen geschud met 90 deelen water. Reeds bij het ontroomen begon de emulsie te ontmengen, toch was duidelijk een verschil met benzol zonder benzonitril te zien. Er bleef n.l. na 5 minuten een randje room over. Was

---

1) Luteocobaltchloride geeft in oplossing een driewaardig positief complex cobalt-ion, heeft dus voor negatief geladen deeltjes een sterke ontladende werking. Wij gebruikten het hier liever dan $AlCl_3$ omdat bij het laatste de kans op omlading niet uitgesloten is. Luteocobaltchloride laadt practisch niet om (v. d. Willigen, diss. Utrecht (1927) pag. 31). Zijn formule is: $\}Co(NH_3)_6\{Cl_3$.

0.1 m.mol luteocobaltchloride aanwezig dan gedroeg het zich analoog aan het benzol: na 5 minuten was alles ontmengd.

Verschillende olies als tetraline, dekaline, paraffineolie en benzol en verschillende emulgatoren als palmitinezuur, oliezuur, aethylalcohol en benzonitril geven emulsies, die door wegnemen van de negatieve electrische lading te niet gaan.

Wij concludeeren, dat alle O/W emulsies, waar de emulgator een, hetzij in de olie, hetzij in het water, moleculair opgeloste stof is, slechts bestaanbaar zijn als de electrokinetische potentiaal hoog genoeg is.

Ook zuiver oliezuur is door intermitteerend schudden met gelijke deelen water tot een O/W emulsie te emulgeeren.

Dit is dus de allereenvoudigste emulsie, die wij kennen: de olie is zelf emulgator. Eigenaardig is intusschen dat deze emulsie veel korter tijd kan bestaan dan die uit een inactieve olie, waaraan een paar procent oliezuur is toegevoegd.

Een aantal stoffen heeft dus de eigenschap om toegevoegd aan de olie of aan het water, aan de emulsie, bestaande uit deze olie in water, stabiliteit te verleenen. Veel onderzoekers en speciaal in vroeger jaren, willen dit uitsluitend aan de lagere grensvlakspanning toeschrijven, die de toegevoegde stoffen veroorzaken. Voor het geval (hierboven het eerst vermeld) is deze door ons gemeten, weliswaar niet erg nauwkeurig, maar toch in ieder geval in absolute maat [1]). Wij vonden dat deze was voor het grensvlak tetraline 1% palmitinezuur tegen water bij 18° C.:

18.5 dynes/cM. ± 15%.

In de litteratuur nu, vinden wij voor eenige organische vloeistoffen als de grensvlakspanning tegen water opgegeven:
voor aethylacetaat (30°) 6.27 (Pound); amylalcohol (18°) 4.8; aniline (26°) 4.8; kresol (30°) 4.28 (Reynolds). Deze onderzoekers, die met hetzelfde toestel werkten, dat wij in Hoofdstuk II beschreven, hebben intusschen geen rekening gehouden met den randhoek. Wij nemen op goede gronden aan, dat hun waarden in ieder geval niet meer dan 100% te laag zijn. Ook al is dus de werkelijke grensvlakspanning het dubbele, dan nog hebben deze vloeistoffen een lager waarde dan de 1% palmitinezuur oplossing in tetraline. Geen van deze vloeistoffen geeft echter met water geschud een spoor van een emulsie.

Dus is emulsievorming niet bepaald, door lage grensvlakspanning.

Met grensvlakspanningsverlaging gaat samen een concentratie van

1) zie Hoofdstuk II, pag. 17.

stoffen in het grensvlak. Met Langmuir kunnen wij aannemen, dat in het geval van de olie met palmitinezuur, het palmitinezuur met de carboxylgroepen in het water en met de koolwaterstofketen in de olie steekt, en een laag (b.v. een monomoleculaire) vormt, die in dit geval een zekere rigiditeit aan het oliedruppeltje geeft. Maar van aethylalcohol kunnen wij slechts aannemen, dat het zich in het grensvlak zal concentreeren, de warmtebeweging is van dit kleine molecuul veel grooter, waardoor het geen goed gerichte monomoleculaire laag kan vormen. Wel hebben alle toegevoegde stoffen, die hier als emulgatoren werken, een polaire groep.

Het eenige wat wij dus van dit soort emulgatoren kunnen zeggen, is dat het polaire stoffen zijn, die aan het grensvlak een bepaalde structuur geven, die, gecombineerd met een electrokinetische potentiaal, geconcentreerde emulsies kunnen stabiliseeren.

B Suspensies als emulgatoren

Pickering[1]) is de eerste, die bewust dergelijke emulsies maakte, en door uitgebreide onderzoekingen zijn naam hieraan zoo vast verbond dat men dikwijls spreekt van „Pickering" emulsies[2]).

Hij emulgeert door zijn vloeistoffen door een spuit te persen, een petroleum fractie „Solar destillate" en ook „Whater White" in water tot goede en stabiele emulsies, met behulp van basisch ijzersulfaat (dat het beste van alle is), basische sulfaten van koper en nikkel, (ook van zink en aluminium), ferro- en ferrihydroxyde en ook versch neergeslagen calciumcarbonaat en arsenaat. Lichtere olies en benzine geven veel minder goede emulsies, terwijl ook kalk, silica, basisch cadmiumsulfaat, magnesiumhydroxyde, koperhydroxyde, veel minder goede emulsies doen ontstaan. Loodchloride, loodsulfaat, bariumsulfaat geven in het geheel geen emulsie. Pickering maakte zoo alleen O/W emulsies en onderzoekt ook niet de mogelijkheid voor het ontstaan van W/O emulsis. Newman[3]) maakt de eerste W/O emulsie van water in benzol met magnesiumpalmitaat, dat onoplosbaar in benzol is en daarin een fijne suspensie vormt. Schlaepfer[4]) maakte W/O emulsies van water in petroleum met roet. Moore[5]) maakt ook dergelijke emulsies met kool.

Uit de waarnemingen van Pickering volgt al, dat de vaste stoffen, die als emulgator werken, in het grensvlak gaan en hij voegt er de mededeeling aan toe, dat de deeltjes beter bevochtigd moeten worden door water dan door olie (n.l. voor zijn O/W emulsies).

---

1) Pickering, J. Chem. Soc. **91**, 2001 (1907).
2) Ramsden, Proc. Roy. Soc. **72**, 156 (1903) heeft weliswaar bij emulsies vaste deeltjes in het grensvlak waargenomen en ook de stabiliteit van de emulsies er aan toegeschreven, maar geen uitgebreider onderzoek gedaan.
3) Newman, J. phys. Chem. **18**, 34 (1914).
4) Schlaepfer, J. Chem. Soc. **113**, 522 (1918).
5) Moore, J. Am. Chem. Soc. **41**, 940 (1919).

1. *CONCENTRATIE VAN VASTE DEELTJES IN EEN GRENSVLAK*

Reinders[1]) en Hofmann[2]) hebben proeven gedaan over de verdeeling van fijn verdeelde vaste stoffen tusschen twee onmengbare vloeistoffen en haar grensvlak. Tusschen hun proeven is goede overeenstemming en de conclusie, die wij daaruit kunnen maken, is dat er een vijftal types aan te geven zijn, n.l.

deeltjes, die *alleen in water* blijven (of gaan),
b.v. kaoline bij paraffineolie en water (R) en
calciumsulfaat bij chloroform en water (H)[3]).
deeltjes, die *in water blijven* (of gaan) en *in het grensvlak gaan*,
b.v. calciumfluoride bij paraffineolie en water (R).
bariumsulfaat bij chloroform en water (H).
deeltjes, die *alleen in het grensvlak* gaan[4]).
b.v. loodoxyd bij water en amylalcohol (R).
calciumcarbonaat bij water en benzol (H).
koolstof bij water en benzol (H).
deeltjes die *in de olie blijven* (of gaan) en *in het grensvlak gaan*.
b.v. malachiet bij water en paraffineolie (R).
loodsulfide bij water en amylalcohol (H).
deeltjes, die *alleen in de olie blijven*,
b.v. zwavel bij water en paraffineolie (R).
kwikoxyde bij water en paraffineolie (H).

De aard van de olie heeft invloed, toch verandert het type daardoor niet veel. Wel is van meer of minder belang of de deeltjes eerst in het water of in de olie gesuspendeerd zijn.

Rhumbler[5]) bestudeert de omhulsels van bepaalde lagere diersoorten; hij treft in grensvlakken ook vaste deeltjes aan en doet uitgebreide proeven over dergelijke grensvlakken; hij maakt ze ook uit ongeorganiseerde onmengbare vloeistoffen en vaste stoffen. De verklaring van een en ander wordt in zijn artikelen gegeven door Des Coudres. Ook verschillende levensverrichtingen dezer diertjes kan hij op deze capillaire krachten terugvoeren. Des Coudres[6]) geeft in deze artikelen de verklaring; hij is de eerste, die deze kwestie theoretisch behandelt; hij neemt voor den vorm van het deeltje een cylinder aan. Een duidelijker beeld krijgen wij en meer overeenkomstig met de werkelijkheid, als wij, zooals Reinders doet, een bol aannemen.

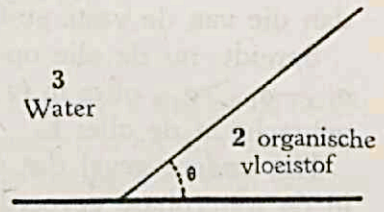
---

1) Reinders, Kolloid-Z. **13**, 235, 19 (1913).
2) Hofmann, Z. phys. Chem. **83**, 385 (1913); hij verwijst ook naar andere onderzoekingen.
3) R is Reinders; H is Hofmann.
4) Natuurlijk is dan niet meer aanwezig dan het grensvlak op kan nemen.
5) Rhumbler, Archiv. f. Entwichlungsmechanik. **7**, 103, 199 (1898).
6) Des Coudres, in een artikel van Rhumbler, pag. 325 en 227.

Nemen wij het geval, dat een deeltje van bolvorm zich in een grensvlak O-W bevindt.

Young [1]) heeft in 1805 al de betrekking gegeven voor twee vloeistoffen, die aan het oppervlak van een vaste stof een randhoek vormen n.l.:

$$\sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2} = \sigma_{2\cdot3} \cos\theta \qquad (1)$$



Figuur 9.

waarin θ de randhoek is en

$\sigma_{1\cdot3}$ de grensvlakspanning: vaste stof-water,

$\sigma_{1\cdot2}$ „ „ : vaste stof-organische vloeistof,

$\sigma_{2\cdot3}$ de grensvlakspanning: water-organische vloeistof.

$\sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2}$ geven wij ook aan door $A_{2\cdot3}$. Deze grootheid wordt door Freundlich [3]) „Haftspannung", door Bartell [2]) „adhesion tension" genoemd.

Voor het geval dat deze „adhesiespanning" grooter is dan de grensvlakspanning van de organische vloeistoffen tegen water, spreidt de organische vloeistof over de vaste stof en verdringt het water, de randhoek is o en de betrekking

$$\sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2} = \sigma_{2\cdot3} \cos\theta$$

gaat niet meer op, daar $\sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2} > \sigma_{2\cdot3}$ en $\cos\theta$ niet hooger waarde dan 1 kan krijgen. Daarom zet Bartell inplaats van $\cos\theta$ een factor K in de formule, die hij „adhesieconstante" noemt. Ook als dus één van de vloeistoffen spreidt, kunnen wij schrijven:

$$\sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2} = K.\sigma_{2\cdot3} \qquad (2)$$

waarin K dan 1 is of grooter.

Young heeft aangetoond, dat de randhoek onafhankelijk is van den vorm van het oppervlak en ook van de zwaartekracht.

Nemen wij nu het geval, dat wij een vaste stof hebben, die met de olie en het water een zekeren randhoek vormt en brengen wij een bolvormig deeltje daarvan in het grensvlak van die olie en het water, dan stelt het zich daar zoo in, dat het grensvlak met de hoek θ aan het deeltje grenst, zooals A in figuur 10 aangeeft. Het bevindt zich dus voor het grootste deel in de olie als de $\theta < 90°$ is.

Is de randhoek 90°, dan bevindt het zich precies op de helft van het grensvlak: B en is de $\theta > 90°$, dan bevindt het zich voor het grootste deel in het water: C.

Uit (1) volgt, dat bij A de grensvlakspanning vaste stof-water grooter

1) Young, Phil. Trans. **95**, 65 (1805).
2) Bartell, Z. physik. Chem. Cohen-Festband **130**, 715 (1927).
3) Freundlich, „Kapillarchemie", pag. 211 (1923) in navolging van I. Traube.

is dan die van de vaste stof tegen olie, het deeltje of de vaste stof is meer hydrophoob of is oleophiel. Bij B zijn beide grensvlakspanningen gelijk, terwijl bij C juist de grensvlakspanning vaste stof-olie grooter is dan die van de vaste stof tegen water; het deeltje is meer hydrophiel.

Spreidt nu de olie op de vaste stof ten koste van het water, is dus: $\sigma_{1\cdot3}-\sigma_{1\cdot2}>\sigma_{2\cdot3}$ of is in (2) $K>1$, dan wordt het deeltje uit het grensvlak gebracht in de olie: E.

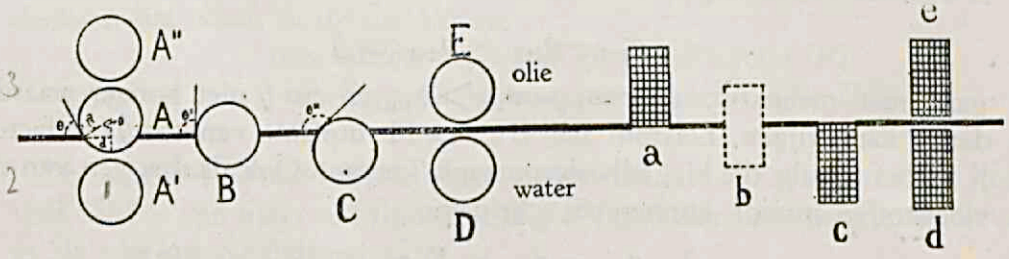
Het andere geval dat $\sigma_{1\cdot2}-\sigma_{1\cdot3}<\sigma_{2\cdot3}$ heeft als gevolg dat het deeltje in de waterphase gevoerd wordt: D.

De posities van de deeltjes hierboven beschreven, komen overeen met de laagste vrije energie van het systeem.

Hebben wij b.v. een suspensie van vaste deeltjes in water, die, als zij in het grensvlak zaten, zich daarin zouden oriënteeren als A, dus met een randhoek θ tegen het O—W grensvlak. Nemen we een deeltje dat zich nog niet in dat grensvlak doch in het W bevindt, zooals A′ aangeeft.

Hoe groot is nu de vermindering van de vrije energie van het systeem als zoo'n deeltje A′ zich in het grensvlak gaat plaatsen?

Het oppervlak van het olie—water grensvlak wordt dan kleiner; het



Figuur 10.

wordt verminderd met een oppervlak van een cirkel, waarvan de straal d is en $d = a \sin \theta$.

De vermindering der vrije oppervlakte energie is daarvan:

$$\pi a^2 \sin^2 \theta \times \sigma_{2\cdot3}. \qquad (3)$$

De vermindering van de vrije energie van het oppervlak van het deeltje A′, als het uit de waterphase geheel of gedeeltelijk in de oliephase komt, is gelijk aan de vermindering van vrije energie van het bolsegment, dat inplaats van in het water, nu in de olie steekt.

De oppervlakte van dit segment is:

$2\pi a\,(a + a\cos\theta)$ en dus de vrije oppervlakte-energievermindering daarvan:

$$2\pi a(a + a\cos\theta) \cdot (\sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2})$$

gecombineerd met (1):

$$2\pi a^2(1 + \cos\theta).\cos\theta\,\sigma_{2\cdot3} \qquad (4)$$

De vermindering van de vrije energie van het geheele systeem is de som van (3) en (4), dus:

$$\pi a^2 \sigma_{2\cdot3}(\sin^2\theta + 2\cos\theta + 2\cos^2\theta) =$$

$$\pi a^2 \sigma_{2\cdot3}(1 + \cos\theta)^2$$

Is θ 180°, dan alleen is deze vermindering o. Dat is b.v. het geval bij D; het deeltje blijft daar in het water. Als de θ tusschen o en 180° is, en het deeltje treedt in het grensvlak, gaat dat met verlaging der vrije energie gepaard. Deze verlaging is het grootst als $\cos\theta = 1$ (als $\theta = o$), dus als een deeltje uit de eene vloeistof geheel in de andere overgaat, b.v. van A′ tot A″.

Wij zien dus, dat ook deze concentratie van vaste deeltjes in plaats van moleculen, in het grensvlak met de idee van G i b b s overeenkomt. Wij kunnen hier nl. zeggen, dat concentratie van de suspensie in het grensvlak samengaat met verlaging der vrije grensvlakenergie.

Natuurlijk mogen we niet aannemen dat de deeltjes altijd rond zijn, echter is in te zien dat dit principieel geen verandering in deze beschouwingen veroorzaakt. Nemen we inplaats van den bol een regelmatig 48-vlak dan is het duidelijk dat ook dit lichaam zich door het instellen van een randhoek in een bepaalde stand in het grensvlak zal plaatsen. Een cylinder zal zich echter van een bol het meest verschillend gedragen.

D en E zijn in figuur 10 aangegeven voor een cylinder als d en e; a en c zijn overeenkomstig A en C; een geleidelijke overgang, zooals we die bij een bol zien, is hier niet.

Het geval waarbij zich het lichaam precies op de helft in het grensvlak bevindt (b) is alleen theoretisch mogelijk, daarvoor is een eisch dat:

$$\sigma_{1\cdot3} = \sigma_{1\cdot2}$$

en als $\sigma_{1\cdot3}$ maar iets grooter is, neemt de cylinder de stand e in en als $\sigma_{1\cdot3}$ iets kleiner is, de stand d.

2. *GRENSVLAKSPANNINGSMETINGEN AAN HETEROGENE GRENSVLAKKEN*[1])

Zijn er nu wel eens metingen gedaan van de grensvlakspanning aan oppervlakken, waarin zich dergelijke deeltjes bevonden? Zeer weinig proeven zijn hierover bekend, en als algemeen resultaat kunnen wij zeggen, dat de grensvlakspanning geen andere was, dan die van het oppervlak zonder de deeltjes. M e a d en M c C o y [2]) maten met den stalagmometer de grensvlakspanning tusschen nujol (paraffine olie) en water met toevoeging van zirconiumstearaat en aluminiumstearaat (dit zijn vetzure zouten van zware metalen, die bij hooge temperatuur in de olie oplossen, bij afkoeling min of meer viskeuze suspensies geven, wat misschien op een solvatatie in de olie wijst; waarschijnlijk zijn zij in analogie met magnesium-

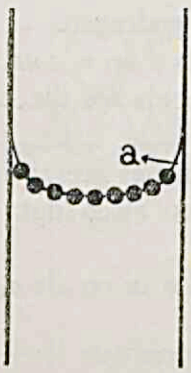
1) zie ook pag. 13.
2) M e a d en McC o y, Colloid Symp. **4**, 53 (1926).

palmitaat in tetraline, bij kamertemperatuur, practisch onoplosbaar in de olie. Het zijn emulgatoren voor het W/O systeem en de deeltjes concentreeren zich in het grensvlak). Zij vinden een verlaging van ongeveer 10%. Gezien het feit, dat dergelijke stoffen de viscositeit van de olie beïnvloeden en de stalagmometrische methode een waarde geeft, die slechts vergelijkende bepalingen toelaat, kunnen wij besluiten, dat deze 10% ook heel goed proeffout kan zijn.

Wij deden proeven met een mengsel van dekaline en nitrobenzol tegen water (soortelijk gewicht 15°/15° 1.006) met en zonder magnesiumpalmitaat (2%) en vonden met den stalagmometer geen verschil in druppelgetal.

Van een $^1/_2$% oplossing van magnesiumpalmitaat werd met de methode van Reynolds (een stijghoogtemethode) de grensvlakspanning bepaald en gevonden, dat magnesiumpalmitaat de grensvlakspanning niet verlaagt. Toch concentreert het magnesiumpalmitaat zich in het grensvlak; het geeft een W/O emulsie en van een emulsie van water in paraffineolie, geëmulgeerd met magnesiumpalmitaat konden wij aantoonen, dat al het magnesiumzout in de grenslaag was gegaan [1]).

Boven zagen wij, dat de neiging van deeltjes om zich in het grensvlak te concentreeren, samengaat met vermindering van de vrije grensvlakenergie en hier vinden wij, dat de gemeten grensvlakspanning, die ons een maat moet geven voor die grensvlakenergie, dezelfde is. De oplossing van deze schijnbare tegenspraak ligt hierin, dat de grensvlakspanning bij dergelijke heterogene oppervlakken geen maat is voor de grensvlakenergie. Immers meten wij met de stijghoogtemethode, dan is de spanning, die wij meten, die van het grensvlak bij a, fig. 11, d.w.z. die van het gewone O—W grensvlak, — wij meten als het ware om de deeltjes heen. Bij een kleine vergrooting van het grensvlak wordt het O—W grensvlak iets vergroot, echter niet genoeg, dat een vast deeltje er bij in het grensvlak treedt en daardoor is het resultaat, dat wij de grensvlakspanning van het zuivere O—W grensvlak meten.



Figuur 11.

Ditzelfde geldt natuurlijk ook voor den stalagmometer.

Adam [2]) op pag. 436, zegt bij een bespreking van de mogelijkheid om oppervlaktespanning te meten:

> „There is every reason, theoretically, to suppose that the average work necessary to drag the molecules required to form a new surface from the interior, should be capable of precise measurement, *provided the areas are so large that the molecules may be treated statistically*". [3])

---

1) Zie Hoofdstuk III pag. 85.
2) Adam, Science Progress **21**, 431 (1927).
3) Cursiveering van mij.

Voor zulke geweldig groote aggregaten als deze deeltjes voorstellen (van de orde van 1 μ) is deze statistische opvatting voor het in het grensvlak treden bij een kleine oppervlaktevergrooting natuurlijk geheel buitengesloten en zullen wij bij grensvlakspanningsmetingen van heterogene oppervlakken die van het homogene vloeistofoppervlak vinden, dus in dit geval van het zuivere O—W grensvlak.

Pickering's opvatting is nu, dat de vaste deeltjes op de eene of andere wijze in het grensvlak treden, wat soms ook microscopisch te zien is en dat dan dit huidje de deeltjes verhindert samen te vloeien en dat voor zijn O/W emulsie de deeltjes beter bevochtigd moeten worden door water dan door olie. Verder zegt hij, zonder eenig experiment, dat dus de grensvlakspanning bij dit soort emulsies niet die rol speelt, die in het algemeen bij studies over emulsies, eraan wordt gegeven [1]).

Wat betreft het laatste is hij onjuist, daar weliswaar de grensvlakspanning niet verandert, maar wel de grensvlakenergie en dit juist verband houdt met het in het grensvlak gaan van de deeltjes.

Maar als de grensvlakenergie nu verlaagd zou worden door dit proces, gaan de deeltjes dan werkelijk ook in het grensvlak?

Opvallend is het, dat geen van de onderzoekers van deze zaken over het grensvlak vloeistof-vloeistof hier aandacht aan heeft geschonken; echter hebben anderen, die het grensvlak vloeistof-lucht (en meestal water-lucht) en de concentratie van vaste deeltjes daarin bestudeerden, zich wel degelijk daarmede bezig gehouden, m.a.w. nog de mogelijkheid verondersteld, dat weliswaar het deeltje zich het best zou thuisvoelen in het grensvlak en er nochtans vanuit de vloeistof niet inkomt.

3. *FLOTATIE*

Met deze vraag komen wij middenin het strijdperk der flotatietheoretici terecht. Wat wij boven —met het oog op emulsies —van randhoeken aan het grensvlak van een vloeistof tegen een grensvlak O—W hebben gezegd, is principieel precies hetzelfde aan een grensvlak lucht-water. Van het in het grensvlak water-lucht gaan van bepaalde vaste stoffen en het niet er in gaan van andere, afhankelijk van den aard van die vaste stof, wordt gebruik gemaakt bij de zoogenaamde flotatieprocédé's ter scheiding van bepaalde mineralen van hun ganggesteenten. Deze flotatieprocédé's berusten er op, dat het fijngemaakte erts in water gesuspendeerd wordt, dan een fijnverdeelde olie (in den ruimsten zin des woords) toegevoegd wordt, of ook wel deze olie met het (gedroogde) erts van te voren gemengd wordt, en door gelijktijdig gasblaasjes door deze suspensie te drijven,

---

1) Pickering, Kolloid-Z. **7**, 11 (1910).

een schuim wordt gemaakt, waarin het erts opgenomen wordt en de ganggesteenten niet. [1])

Meestal zijn het sulfiden, die zich goed voor deze flotatie leenen.

Volgens B a r t s c h is nu het proces dit: het fijngemalen ruwe gesteente wordt in water in suspensie gebracht. Als olie voegt hij oliezuur toe. Het oliezuur omhult het erts meer of minder, het verdringt dus het water van de oppervlakte van het erts, de randhoek van het oliezuur tegen het erts is o of klein. Het ganggesteente laat zich slechts weinig bevochtigen door het oliezuur; het is meer hydrophiel. Strijken nu gasblaasjes door deze suspensie, dan nemen deze het erts — meer of minder omhuld door het oliezuur — op, doordat zich het grensvlak water-lucht met een zekeren randhoek aan dit ertsdeeltje (of het oliezuur omhulsel) instelt, meerdere ertsdeeltjes vereenigen zich zoo om het gasbelltje, stijgen naar boven en verzamelen zich in een stabiel schuim. Deze coagulatie van ertsdeeltjes om lucht- of gasblaasjes heen, wordt nu bij de flotatie „vlokking" genoemd.

Men spreekt van „Adhesionsflockung" of „vlokking door niet geleiders", in tegenstelling met de kolloidchemische vlokking door electrolyttoevoeging.

Het ganggesteente moet in suspensie blijven, mag zich niet in het grensvlak lucht-water verzamelen en zakt door zijn hooger soortelijk gewicht naar beneden.

Principieel zou de olie niet noodzakelijk zijn als de ertsdeeltjes zich ook zonder deze olie in het grensvlak water-lucht concentreerden en het ganggesteente niet, maar juist dit verschillend gedrag wordt door de olie scherp geaccentueerd. In de practijk worden bovendien nog andere stoffen toegevoegd, die het proces verbeteren.

Zooals wij zien, wordt het flotatieproces geheel beheerscht door het al of niet zich concentreeren van deeltjes in het grensvlak water-lucht, de daarmede gepaard gaande vermindering van vrije energie als de randhoek tusschen o en 180° is.

Door toevoeging van sterk hydrophile kolloiden als gelatine, albumine, agar, kan het intreden in het grensvlak verhinderd worden, m.a.w. de bovengenoemde „adhesievlokking" wordt opgeheven. Deze stoffen omhullen ook het ertsdeeltje en door hun groote hydrophilie maken zij als het ware het deeltjesgrensvlak minder scherp, maken het deeltje meer gelijk aan het water en de grensvlakspanning water-deeltje wordt sterk verlaagd, wat als gevolg heeft, dat de randhoek van water-lucht tegen het deeltje kleiner wordt, de adhesie tot het grensvlak wordt kleiner en zelfs bij een randhoek van o ook geheel o.

---

1) Voor samenvattende overzichten zie b.v.: M a y e r, Flotation in: L i e s e g a n g, Kolloidchemische Technologie (Leipzig 1927).
E d s e r, Brit. Assoc. Advancement Sc.: Coll. Report **4**, 263 (1922).
en speciaal voor de theoretische behandeling:
B a r t s c h, Kolloid Chem. Beihefte **20**, 1, 50 (1925).

Hierboven gaven wij weer de opvatting over de theorie der flotatie, zooals die voorgestaan wordt door Glatzel[1]), Reinders[2]), Hofmann[3]), Traube en leerlingen[4]) en Berl[5]). Daar tegenover staan met Callow voorop, anderen, die diens theorie van 1915 verdedigen.

Callow[6]) maakt n.l. de hypothese, dat alle deeltjes, die floteeren kunnen, zooals b.v. lood-, zink-, molybdeen sulfide, in water positief geladen zijn, terwijl de ganggesteenten in water een negatieve lading hebben. De met olie geagglomereerde massa is ook negatief geladen, zoodat de laatste afgestooten worden en de eerste, de floteerbare ertsen, door deze massa worden aangetrokken. Bovendien zijn ook de luchtbelletjes negatief geladen en deze kunnen zich ook met de positieve ertsen vereenigen en stooten de negatieve ganggesteenten af.

Kataphorese proeven van Ryschkewitsch[7]), en van Berl[8]) toonden aan, dat floteerbare ertsen ook negatieve lading hadden en Bartsch sluit geheel de deur voor deze mogelijkheid door aan te toonen, dat bij flotatie een aantal floteerbare mineralen negatief geladen waren (door endosmotische proeven), dat de ganggesteenten ook negatief waren, het oliezuur als emulsie ook (door kataphorese) en het schuim dus de luchtphase, bleek gevoelig te zijn voor kationen, speciaal voor de hoogerwaardige en is dus ook negatief[9]) en niettegenstaande dat, vereenigden zich deze drie negatief geladen phasen en werd een uitstekend schuim verkregen, waarin het erts, omgeven door oliezuur, zich verzamelde en het ganggesteente zonk . De lading speelt dus zeker geen hoofdrol en de theorie van Callow is hiermede verworpen.

Maar toch toonde Bartsch aan, dat deze lading invloed kan hebben. Weliswaar heeft dus de adhesie tot het grensvlak door de grootte van de „Haftspannung" den grootsten invloed, maar als deze klein is, b.v. als Bartsch inplaats van oliezuur, iso-amylalcohol als olie gebruikt, kan hij door toevoeging van 1—5 m. mol ferrocyaankalium, (een negatief opladend electrolyt) de adhesievlokking en dus ook de flotatie van de mineralen, die hij gebruikt, verhinderen.

Als dus de lading een rol kan spelen bij het in het grensvlak gaan der vaste deeltjes in het grensvlak water-lucht, mogen wij naar aanleiding van de groote analogie, die er overigens tusschen de flotatieschuimen en de

---

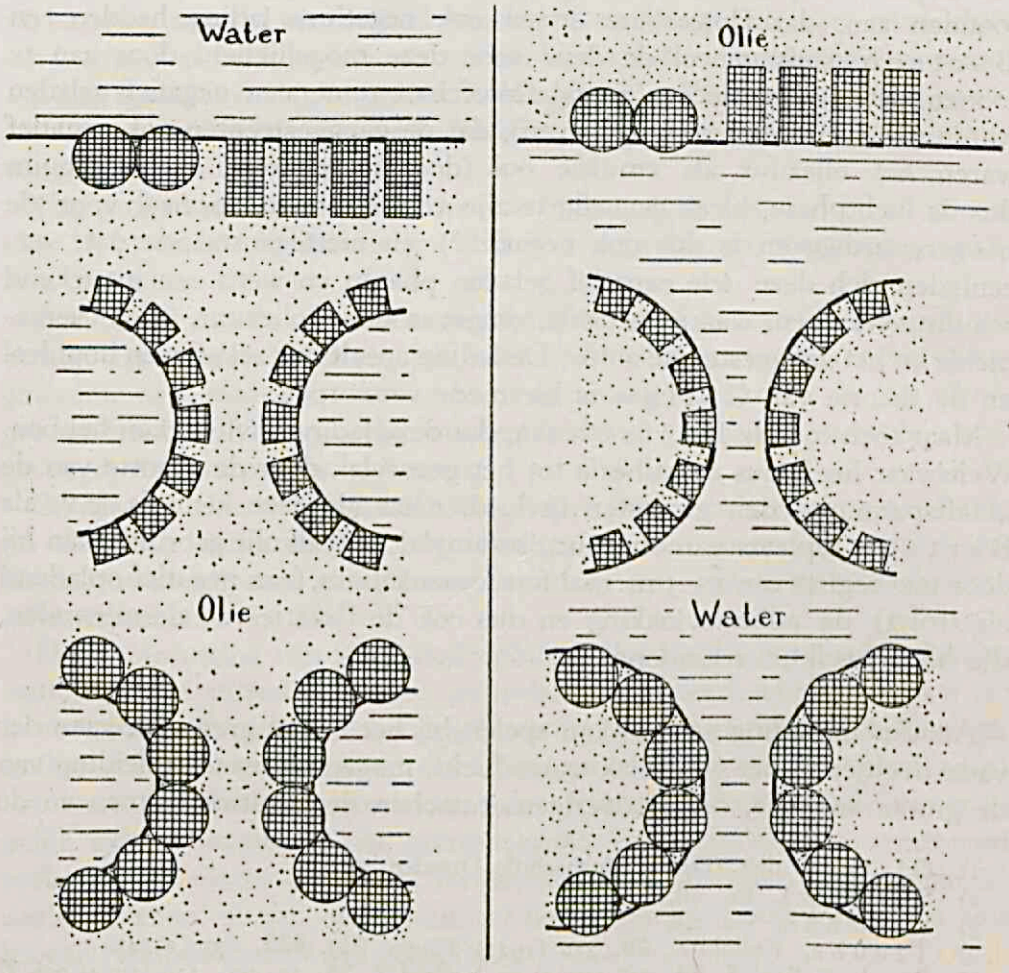
1) Glatzel, diss. Techn. Hochschule Dresden 1908.
2) Reinders, loc. cit.
3) Hofmann, loc. cit.
4) Traube, Kolloid-Z. **29**, 236 (1921); Chem. Ztg. **633**, 673 (1924).
5) Berl, Kolloid-Z. **34**, 328 (1924) en Kolloid-Z. **35**, 34, 106, 110 (1924) ook Z. angew. Chem. **36**, 161 (1923).
6) Callow, Eng. Mining J. **100**, 919 (1915).
7) Ryschkewitsch, Chem. Ztg. **45**, 478 (1921).
8) Berl, Kolloid-Z. **34**, 328 (1924).
9) zie ook McTaggart, Hoofdstuk II, pag. 20

emulsies bestaat, concludeeren, dat ook bij de laatste, de lading invloed zal hebben op de grensvlakconcentratie in het grensvlak olie-water, m.a.w de mogelijkheid bestaat, dat, hoewel aan de energetische condities voldaan is, toch, doordat lading van het grensvlak en van de deeltjes dezelfde en van bepaalde grootte is, geen ophooping van de deeltjes in het grensvak het gevolg is.

4. *THEORIEËN*

De stabiliseerende werking van emulgatoren berust erop, dat zij onder bepaalde omstandigheden verhinderen dat de O—W grensvlakken der emulsiedroppeltjes met elkaar in contact komen.

In fig. 12 is aangenomen dat de emulgatordeeltjes beter bevochtigd



Figuur 12.

worden door olie dan door water. We zien dat zoowel voor het geval dat de deeltjes rond zijn als voor het geval dat zij evenwijdige vlakken hebben, zij zich voor het grootste deel in de olie plaatsen, (zooals hiervoor be-

sproken is op pag. 65). Wordt nu een W/O emulsie gemaakt, dan hebben de waterdruppeltjes aan den buitenkant een pantser van emulgatordeeltjes, dat van dien aard is, dat bij botsing van de waterdruppeltjes slechts deze emulgatordeeltjes elkaar raken en dat de O-W *grensvlakken verhindert samen te komen*, zooals in fig. 12 links. Blijven nu deze vaste deeltjes aan elkaar kleven dan zijn daardoor de waterdruppeltjes wel met elkaar verbonden doch zij vloeien niet samen; de irreversibele coagulatie wordt er dus door verhinderd. Dit is ook nog het geval als een emulgatordeeltje van het eene bolletje ook in het O—W grensvlak treedt van het andere bolletje.

Als van hetzelfde systeem een O/W emulsie gemaakt wordt (fig. 12 rechts) bevinden de O—W grensvlakken zich aan de buitenzijde van de emulsiedruppeltjes en bij botsing der oliedruppeltjes, raken de O—W grensvlakken elkaar, dientengevolge treedt onmiddellijk vereeniging van de oliedruppeltjes op.

De stabiliseerende werking van emulgatoren berust er dus op dat zij de O—W grensvlakken verhinderen elkaar te raken. Wij beelden dit alleen af voor ronde en cylindrische of vierkante vorm van deze stabiliseerende deeltjes, doch het is in te zien dat iedere vorm van deze deeltjes hetzelfde effect zal hebben.

Met een anderen gedachtengang komen we tot hetzelfde resultaat. De deeltjes, die in het grensvlak getreden zijn, vereenigen zich daar tot een min of meer samenhangend membraan. Dit membraan bevat nog porieën, waardoor vloeistof zich kan verplaatsen.

Bartell[1]) doet proeven over de verdringing van de eene vloeistof door de andere in een dergelijk membraan. Hij gebruikt daarvoor een prop van de gepoederde vaste stof, die op een bepaalden fijnheidsgraad is gebracht. In een cylinder („displacement cell") brengt hij de helft van de vaste stof, gedrenkt in de eene vloeistof en de andere helft gedrenkt in de andere vloeistof, tegen elkaar en bepaalt nu den druk, dien hij aan een van beide kanten moet aanwenden om het voortschrijden van de eene vloeistof ten koste van de andere in de vaste prop te verhinderen. Als vloeistoffen gebruikt hij mengbare en onmengbare. Deze laatste hebben speciaal belang voor ons (de andere voor de anomale osmose). Voor deze onmengbare vloeistoffen kiest Bartell water en organische vloeistoffen (als benzol toluol, aniline, tetrachloorkoolstof e.a.). Zijn vaste stoffen zijn kool en silica.

Nu is het interessant dat Bartell weliswaar ook geen grensvlakspanningen vast-vloeistof kan meten, doch wel meet hij het verschil van de grensvlakspanningen van twee vloeistoffen tegen de vaste stof. Nemen we het geval, dat hij kool als vaste stof gebruikt en benzol en water als

1) Bartell, Colloid-Symp. **4**, 234 (1926); Z. physik. Chem. Cohen-Festband **130**, 715 (1927); J. Ind. Eng. Chem. **19**, 1277 (1927) ook zal Colloid-Symp. **5**, (1927) dat in 1928 uitkomt, hoogstwaarschijnlijk een publicatie bevatten.

vloeistoffen. dan verdringt het benzol het water en moet hij op de waterzijde van de cel een druk p plaatsen om evenwicht te krijgen.

$$\text{dan is } p \times z = \sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2},$$

waarin $\sigma_{1\cdot3}$ de grensvlakspanning kool-water is en $\sigma_{1\cdot2}$ die van kool tegen het benzol (de organische vloeistof) (zie pag. 65); z is een factor, die afhankelijk is van de poriëngrootte in de prop. Deze factor kan hij uit andere proeven bepalen.

$\sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2}$ is dus te bepalen; in ons geval vindt hij daarvoor 26.34 dynes per cM. Deze grootheid noemt Bartell de „adhesion tension" of $A_{2\cdot3}$ Volgens (2) op pag. 65 is nu:

$$A_{2\cdot3} = \sigma_{1\cdot3} - \sigma_{1\cdot2} = K_{2\cdot3}\,\sigma_{2\cdot3}$$

$K_{2\cdot3}$ is „adhesion constant"; als zij kleiner dan 1 is geeft zij de cosinus van den randhoek van de benzolzijde gezien, die het vlak benzol-water maakt op het kooloppervlak; daar $\sigma_{2\cdot3}$ bepaald kan worden is deze methode ook in staat den randhoek te meten (in tegenstelling met tot nu toe bekende methoden, schijnt deze randhoek zich hier binnen 6 uur tot een evenwichtspositie in te stellen! [1])). Is $K_{2\cdot3} < 1$ dan geeft dit aan, dat de eene vloeistof (hier benzol) over de kool, ten koste van het water zou spreiden, met een randhoek o en is $K_{2\cdot3} < -1$ dan zou het water over de kool spreiden ten koste van het benzol, ook met een randhoek o.

Bartell vindt dus dat benzol water verdringt uit een prop, bestaande uit kool.

Wanneer we nu aannemen bij emulsies dat het huidje, dat in het grensvlak O—W ontstaat nog poriën bevat, dan is het te vergelijken met een membraan zooals Bartell onderzoekt en het O—W grensvlak zal doordringen tot de waterzijde van het membraan. Volgens onze theorie is nu een W/O emulsie, bestaande uit benzol als olie met kool als emulgator, stabiel, daar toch immers het O-W grensvlak aan de waterzijde van het membraan zich bevindt en daardoor bij botsing der waterdruppeltjes slechts het koolmembraan der druppeltjes tegen elkaar stoot en de O—W grensvlakken beschermd blijven. Omgekeerd zal een O/W emulsie ontmengen daar de kwetsbare plekken — de O—W grensvlakken — juist aan de buitenzijde der emulsiedruppeltjes zijn gebracht en elkaar dus kunnen raken.

Met de methode van Bartell is dus te meten of een stof emulgator voor O/W of W/O zijn zal.

Een zestal organische vloeistoffen, waarvan hij de adhesiontension tegen de kool meet, verdringen water van het kooloppervlak, $K_{2\cdot3}$ is tusschen o en 1; kool zal dus W/O emulsies doen ontstaan. Deze organische vloeistoffen daarentegen worden van silica, als vaste stof, door water verdrongen.

1) Particuliere mededeeling.

$K_{2\cdot3}$ is tusschen o en —1. Silica zal dus O/W emulsies van deze stoffen kunnen stabiliseeren. Vergelijk voor dergelijke emulsieproeven B r i g g s pag. 81.

Is deze adhesieconstante $K_{2\cdot3}$ (dus: $\frac{\sigma_{1\cdot3}-\sigma_{1\cdot2}}{\sigma_{2\cdot3}}$) >1 of <-1, dan spreidt òf de olie òf het water over de vaste stof; dit beteekent dat de vaste stof in de eene vloeistof blijft, niet in het grensvlak gaat, dus ook geen emulgator is.

Als K tusschen o en 1 is, is een W/O emulsie stabiel en als K tusschen o en —1 is, is een O/W emulsie stabiel. In Hoofdstuk IV, tweede deel, bespreken wij emulsies, waarbij aan deze bevochtigingscondities niet voldaan is, en die toch stabiel zijn.

Wij nemen daar dan aan, dat als K een weinig ten ongunste van een bepaald type is, (dus zwak positief voor O/W of zwak negatief voor W/O is) toch dit type op de aanwezigheid van electrische lading kan blijven bestaan.

Wij willen er hier nog op wijzen, dat het ontstaan van geconcentreerde emulsies uit olie en water in tegenwoordigheid van een emulgator door ons wordt verklaard door de *stabiliseerende* werking op de ontstane emulsies van de aldus ontstane huidjes en dat wij den invloed van deze emulgatoren op het *verdeelingsproces* er geheel buiten laten; dit laatste is een kwestie van emulgeeringstechniek, waarbij mechanische en hydronamische kwesties een rol spelen.

ANDERE THEORIEËN

Voornamelijk is het nu de theorie van B a n c r o f t die verkeerde opvattingen verspreid heeft.

B a n c r o f t [1]) maakt geen onderscheid tusschen het verdeelingsproces en het stabiliseeringsproces.

Hij neemt aan, dat een emulgator een huidje vormt tusschen de olie en de waterphase en neemt aan dat dit huidje homogeen is. Nu maakt B a n c r o f t de veronderstelling, dat dit huidje twee grensvlakspanningen heeft n.l. één tegen de waterphase en één tegen de oliephase. Is nu de grensvlakspanning tegen het water grooter dan tegen de olie dan zal het huidje zich krommen om de waterphase en zoo ontstaat een W/O emulsie; in het andere geval als de grensvlakspanning tegen de olie grooter is ontstaat een O/W emulsie.

Wat nu betreft deze grootte van de grensvlakspanningen hebben we gezien, dat werkelijk als b.v. de grensvlakspanning van den emulgator tegen de olie grooter is ook een O/W emulsie ontstaat. Echter zijn de fundamenten van B a n c r o f t ' s theorie geheel fout.

Ten eerste is het zeer de vraag of ooit wel een dergelijk homogeen

1) B a n c r o f t, J. Phys. Chem. **17**, 515 (1913).

huidje tusschen twee grensvlakken aanwezig is. Immers zoo'n huidje wordt opgebouwd uit de oplossing en we kunnen niet aannemen dat het geen porieën zou bevatten; Hildebrand [1]) die in principe dezelfde theorie verdedigt geeft haar echter een uitbreiding op een grensvlak dat opgebouwd is als we in figuur 12, onderaan, geteekend hebben. Hij zegt:

> „if there are enough solid particles to fill the interface the tendency of the interface to contract will cause it to bend .... in the direction of the more poorly wetting liquid, which makes it easy for the latter to become the enclosed phase".

en vergeet daarbij, dat met deze kromming gepaard gaat, dat datzelfde O—W grensvlak (waarvan de oppervlaktespanning die kromming zou veroorzaken) daarbij (gerekend op bv. 1 cM^2 van het totale gevraagde grensvlak) *grooter* wordt, zoodat de grensvlakspanning van *dat* grensvlak juist een neiging tot kromming in de omgekeerde richting tengevolge heeft. Maar de vrije energie vermindering van de emulgator-deeltjes, die bij die kromming meer in de buitenphase komen, veroorzaakt een neiging tot kromming in de richting, die Hildebrand aanneemt. Wij berekenden het totale effect en vonden dat zoo er al een neiging is om te krommen, deze omgekeerd is, als Hildebrand ze aangeeft. (zie pag. 78).

Een huidje (of diaphragma) zooals Bancroft dat aanneemt kan ook een neiging hebben om zich te krommen — natuurlijk moeten we dan een zeker constant oppervlak daarvan nemen. Bancroft [2]) is zeer enthousiast te vinden, dat Gibbs [3]) reeds voor hem van een grenshuidje twee grensvlakspanningen aangenomen heeft en als Bancroft zegt dat uit Gibbs' conclusies volgt dat kromming van het grensvlak daar het resultaat van kan zijn, willen we hem op dat punt niet tegenspreken. Maar wel willen wij er hier de aandacht op vestigen dat Gibbs *steeds een film van bepaalde afmetingen* aan mathematische behandeling onderwierp.

Dit is nu juist het punt dat in Bancroft's redeneering principieel fout is. Wanneer we een vloeistof in de andere verdeelen wordt bij afnemende deeltjesgrootte het grensvlak tusschen de twee vloeistoffen grooter en wel is deze grootte omgekeerd evenredig met den straal der deeltjes. Nu mag misschien de vrije energie van 1 cM^2 van het oppervlak afnemen als dit oppervlak gekromd wordt, maar met die kromming gaat samen dat het totale grensvlak veel grooter wordt, waardoor de vrije energie van het geheele systeem olie-water-emulgator veel sterker zal toenemen dan die vermindering *door kromming* bedraagt.

---

1) Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2780 (1923); Colloid-Symp. **1**, 196 1923), citaat pag. 205.
2) Bancroft, J. phys. Chem. **31**, 1681 (1927).
3) Gibbs, Theory of Capillarity, in: Scientific Papers Vol I Thermodynamics, pag. 219—328.

Voor een berekening hebben wij aangenomen, dat een zeker constant volume V_o van een vloeistof geëmulgeerd werd in een andere vloeistof. Voor de bereidwilligheid van Prof. K r a m e r s ons hiermede te helpen willen wij hem hier ook bedanken. Wij veronderstelden dat er zooveel emulgator aanwezig was, dat het grensvlak altijd volledig daarmee bezet kon zijn. Deze emulgator bestond uit deeltjes van bolvorm met straal a, de randhoek werd aangenomen te zijn θ. De grensvlak energie van dit systeem is nu afhankelijk van den straal der emulsiedruppeltjes, die wij voor de berekening gelijk aannemen en r noemen (a is klein ten opzichte van r). Het totale volume van olie en water samen, gescheiden en in emulsievorm is constant aangenomen. Wij hebben nu de oppervlakte energie berekend van dit systeem (als al de olie tot druppeltjes van straal r was geëmulgeerd) en ontwikkeld naar negatieve machten van r en vinden tot in tweede benadering, dat de oppervlakte energie is:

$$E \times \text{constante} = \frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} \times a \qquad \text{of:} \quad \frac{1}{r}\left(A + B\,\frac{a}{r} \right)$$

waarin $$A = -\frac{1}{2}(1 - \cos\theta)^2 + \frac{\sqrt{3}}{\pi}$$

en $$B = (1 - \cos\theta)^3 \left[\frac{2}{3} - \frac{\pi}{6\sqrt{3}}(1 - \cos\theta)(2 + \cos\theta) \right]$$

Om nu de oppervlakteenergieverandering te berekenen, nemen we dus eerst aan dat alle vloeistof één groote druppel vormt, berekenen dan die uitgangsenergie en zetten dan in de formule de r van de emulsie waarvan we de oppervlaktenergie willen weten. Het verschil is dan de vrije energie verandering. Practisch is voor de uitgangsenergie $r = \infty$; zij is dan o.

Wat is nu de θ, die we in deze formule moeten gebruiken? We hebben aangenomen dat overmaat emulgatordeeltjes in een der phasen was verdeeld, voor dit geval is $\theta = o$. Als dus een deeltje treedt in het grensvlak, zóó, dat het nog met het grootste deel zich in deze phase bevindt, moet de randhoek, van die phase af gezien, in de formule gesubstitueerd worden, *deze is dus* $< 90°$. Gaat het deeltje voor het grootste deel in de andere phase, dan moeten we volgens hetzelfde principe een randhoek θ invullen, die $> 90°$ is.

De term $\frac{A}{r}$ is de uitbreidingsenergie van het grensvlak, dat ontstaat als het vloeistof volume V_o geheel verdeeld wordt in druppeltjes met straal r (het volume van de andere vloeistof doet natuurlijk niet ter zake).

Dit is dus de maat voor de energieverandering van het totale gemengde grensvlak dus de som van de uitbreiding van het O-W grensvlak en van de verandering in vrije energie der emulgatordeeltjes, die uit een vloeistof

daarin treden. De term $\frac{B\,a}{r^2}$ geeft, in eerste approximatie, de verandering in grensvlakenergie als door kromming van het grensvlak de emulgatordeeltjes daarop in andere positie komen. Hij komt pas in tweede benadering in de formule voor de vrije energie van het grensvlak te voorschijn; het effect veroorzaakt door de kromming is dus klein, vergeleken bij de uitbreidingsenergie. Bovendien is hij steeds +, d.w.z. dat er geen krommingsneiging is, doch wel een neiging om een plat vlak te vormen.

Verder leeren we uit deze afleiding; dat er bij de emulgeering van een vloeistof in een andere verhooging van de vrije energie optreedt in de gevallen dat de emulgator van te voren opgelost (verdeeld) is in die phase, die de kleinste grensvlakspanning tegen de deeltjes heeft en dus bij een emulsie dispersiemiddel moet worden, wil de emulsie stabiel zijn; de θ is daar $< 90°$. Dit is n.l. het geval bij de besproken gevallen van emulgeering als b.v. van olies in zeep-, eiwit- en agaroplossingen in water. In die gevallen is „spontane emulgeering" dus thermodynamisch uitgesloten; de A term is daar altijd +, d.w.z. dat de vrije energie van het systeem bij emulgeering stijgt.

Wanneer echter de emulgator van te voren opgelost is in de phase die de grootste grensvlakspanning tegen de deeltjes heeft en dus dispersephase moet worden; wordt deze A term, die groot is t.o.v. de B term (die altijd + is) negatief en nu bestaat dus de mogelijkheid dat „spontane emulgeering" zal optreden; daar $\theta = > 90°$ daalt de energie bij emulgeering. Dan wordt immers de emulgator beter bevochtigd door het dispersie-middel en er komt bij het intreden van de emulgatordeeltjes in het grensvlak zooveel energie vrij, dat nu het O—W grensvlak zich ook wel wat kan uitbreiden (de term $(1-\cos\theta)$ in A wordt > 1). Echter moeten we hier in het oog houden dat de toestand van allerlaagste vrije energie van het geheele systeem, dié is, waarbij het O—W grensvlak klein is en de deeltjes overgegaan zijn in die phase, die de deeltjes het best bevochtigt.

We kunnen dus hier concludeeren dat thermodynamisch in zoo'n geval „spontane emulgeering" theoretisch mogelijk is, dat er echter tegelijk daarmede de mogelijkheid bestaat dat de emulgatordeeltjes zich in de andere phase begeven en dan geen emulsie ontstaat en deze laatste toestand stabieler is. Om dit nog toe te lichten, willen we een dergelijk geval noemen. We nemen b.v. magnesiumpalmitaat dat in water is verdeeld (zooals bekend wordt magnesiumpalmitaat beter bevochtigd door olie dan door water). Bij deze oplossing wordt olie gebracht. Nu is er een verlaging in vrije energie als het O—W oppervlak zich uitbreidt en gelijktijdig daarmede magnesiumpalm. deeltjes in dat grensvlak treden, (zóó, dat het geheel daarmee bezet is) en daar de B term zeer klein is, maakt het weinig verschil voor de vrije energie of het grensvlak om de olie of om de waterphase is.

gekromd. Experimenteel gebeurt er in dit geval niets, de olie blijft zooals zij was. Pas als we gaan schudden ontstaat een emulsie en wel een W/O emulsie. De vrije energie is nu verlaagd maar zou ook verlaagd zijn als een overeenkomstige O/W emulsie was ontstaan; de W/O emulsie resulteert per slot, doordat deze emulsie tegen coagulatie zich verzet en de O/W emulsie van hetzelfde systeem snel samenvloeit. Bij die samenvloeiing, die ontmenging der emulsie tengevolge heeft, scheidt de olie zich als laag af, het magnesiumpalmitaat komt in de olie en zoo bereikt het systeem zijn toestand van de allerlaagste vrije energie.

Omgekeerd kunnen we b.v. een verdeeling van alkalizeep in olie [1]) nemen; dit is het geval bij de z.g. boorolies; om de verdeeling van de zeep in de olie te bevorderen, wordt een weinig alcohol aan de olie toegevoegd. Schijnbaar geeft dit systeem wel spontane emulgeering met water.

Op een waterlaag brachten we een laag smeerolie en onder vermijding van iedere beweging hevelden we hierop de boorolie; deze mengt zich met de smeerolie en nu was na eenige uren staan onder de olielaag duidelijk de troebeling van een emulsie waar te nemen. Na dagen staan werd deze emulsie nog steeds geconcentreerder.

Thermodynamisch is hier *spontane emulgeering* niet uitgesloten; de O/W emulsie met zeep in het grensvlak heeft lager vrije energie dan de water en olie phasen afzonderlijk (als n.l. de zeep van te voren in de olie is verdeeld). Immers de zeep wordt door het water beter bevochtigd en de A term wordt negatief; maar het is waarschijnlijk dat de diffusie van de alcohol uit de boorolie in het water, om zoo te zeggen mechanische roering met zich mee brengt; in ieder geval bewijst deze proef niet, dat spontane emulgeering practisch bestaat. Ten overvloede wijzen we erop, dat al mag dan in dit geval emulgeering met verlaging van vrije energie gepaard gaan, een emulsie niet het thermodynamisch stabielste systeem is. Het systeem met de laagste vrije energie is hier bereikt als de zeep in het water is opgelost en een zoo klein mogelijk aanrakingsvlak tusschen olie en water aanwezig is.

Wij kunnen dus uit deze afleiding de algemeene conclusie trekken dat emulsies geen thermodynamisch stabiele systemen zijn.

We zien dus dat B a n c r o f t's redeneering geheel en al onjuist is. Emulsievorming gaat voor de gevallen, die hij bespreekt — n.l. waarbij de emulgator van te voren opgelost (verdeeld) is in de vloeistof, die bij de emulsie dispersiemiddel wordt — samen met *verhooging* van vrije energie en ook voor gevallen, die wij bespreken gepaard gaande met verlaging dezer vrije energie is er bij een huidje, opgebouwd uit afzonderlijke deeltjes, die zich in het grensvlak ophoopen, een neiging om een plat vlak te vormen, inplaats van een neiging tot kromming.

1) Z.g. „spindelolie".

Alleen in het laatste geval en als er een dergelijk fictief huidje zou kunnen bestaan als Bancroft dat aanneemt, zou de vrije energie van het geheele systeem ook werkelijk iets gunstiger zijn voor de emulsie met die vloeistof als buitenphase, die de kleinste grensvlakspanning tegen dat huidje heeft, als we echter speciale elasticiteitscondities daarvoor aannemen.

Een en ander doet echter niets ter zake, daar emulsies nooit systemen zijn met de allerlaagste vrije energie en bovendien:

Bancroft's theorie geeft in het geheel geen verklaring voor de stabiliteit van een emulsie.

Het is niet in te zien, waarom een emulsie, die om de druppeltjes een huidje bezit, dat zijn kleinste grensvlakspanning tegen het dispersiemiddel heeft, stabieler zou zijn dan een overeenkomstige emulsie, met een huidje, dat zijn grootste grensvlakspanning tegen het dispersiemiddel heeft.

Andere theorieën over emulsies, die minder belangrijk zijn, bespreken we in het laatste hoofdstuk.

5. *OVERZICHT DER EMULSIES*

Pickering kwam reeds tot de conclusie dat voor de O/W emulsies het een vereischte was, dat de vaste deeltjes zich concentreerden in het grensvlak (hoe, laat hij anderen ter verklaring over, hij komt er zelfs toe de zwaartekracht erbij te halen!) en dat alleen die stoffen werkzaam waren, die zich beter door water dan door olie lieten bevochtigen. Als hij meer van den emulgator toevoegt, worden zijn emulsie-druppeltjes ook kleiner, immers is er niet voldoende emulgator beschikbaar, dan zal zich nooit een grooter grensvlak water-olie vormen dan bedekt is met de vaste deeltjes.

Ook vindt hij, dat hoe fijner de vaste stof verdeeld is, des te fijner de emulsie-druppeltjes worden. Een en ander komt dus volkomen overeen met de hierboven afgeleide theorie. Bancroft[1]), in een bespreking van deze emulsies, maakt de opmerking, dat dus stoffen, die zich beter laten bevochtigen door O dan door W en zich in het grensvlak concentreeren, emulgatoren voor W/O emulsies zouden zijn, daar Pickering de opmerking maakt dat zijn emulgatoren beter te bevochtigen zijn door water. Newman[2]) maakt dan ook water in benzol emulsies met magnesiumpalmitaat. Schaepfer[3]) en later ook Moore[4]) maken daarna W/O emulsies met kool als emulgator. Moore vindt dat de grootte der emulsiedruppeltjes varieert met de fijnheid der vaste stof.

Andere onderzoekingen bevestigen ook bovengenoemde resultaten. Briggs[5]) gebruikt een waterige suspensie van ijzeroxyde; Shep-

1) Bancroft, J. phys. Chem. **16**, 475 (1912).
2) Newman, J. phys. Chem. **18**, 34 (1914).
3) Schlaepfer, J. Chem. Soc. **113**, 522 (1918).
4) Moore, J. A. C. S. **41**, 940 (1919).
5) Briggs en Schmidt, J. phys. Chem. **19**, 484 (1915).

p a r d [1]) emulgeert nitrobenzol in zwavelzuur met calciumsulfaat en loodsulfaat, B r i g g s [2]) maakt O/W emulsies met zand — hoe fijner het zand, hoe fijner de emulsie — en W/O emulsies met kwikzilverjodide. Ook G u r w i t s c h [3]) vermeldt dergelijke emulsies.

B h a t n a g a r [4]) heeft loodoxyde, aluminium- en zinkhydroxyde als emulgator en B e c h h o l d [5]) doet proeven met klei, zinkstof en gist en moet bepaalde stoffen als b.v. pyridine, alcohol of electrolyten toevoegen om de emulgeering te doen verloopen of beter te doen verloopen; volgens B e c h h o l d's metingen hebben deze toegevoegde stoffen geen invloed op de grensvlakspanning O—W. De invloed echter op een van de twee andere grensvlakspanningen kan de gevonden verbetering veroorzaken. Verder vindt hij ook hetzelfde feit, dat hoe fijner en hoe meer van het poeder, hoe fijner de emulsie wordt, doch vindt, wat betreft de fijnheid van het poeder een optimum, d.w.z. beneden een zekere grootte wordt de emulgeerende werking niet beter. Iets dergelijks vindt B r i g g s [6]), die benzol tracht te emulgeeren met ijzerhydroxydesol; dit is alleen mogelijk als hij een zwak vlokkend electrolyt toevoegt, waardoor de deeltjesgrootte kan veranderen. Het zelfde moet hij doen om As_2S_3 sol als emulgator te gebruiken. Mogelijk is, dat in deze gevallen en ook in dat van B e c h h o l d de lading van de deeltjes een rol gaat spelen bij het in het grensvlak treden, — zooals wij op grond van de ervaringen bij de flotatie zouden kunnen verwachten [7]).

Wat nu betreft dat optimum voor emulgeerende werking, dat B e c h h o l d vindt en B r i g g s blijkbaar ook, (want hij constateert, dat vergroving van de deeltjes door uitvlokking, de emulgeering pas mogelijk maakt), vinden wij een analoog gedrag bij de stabiliseerende werking van vaste stoffen op schuimen.

B a r t s c h [8]) vindt, dat kolloïden deze stabiliteit niet merkbaar verhoogen. Loodsulfide dat tusschen zeven van 9000 en 12000 mazen per cM^2 bleef liggen, gaf de grootste stabiliteit en dat wat tusschen de zeef 900 en 2500 bleef liggen, weer geringer.

B r i g g s [9]) vindt ook, dat, als er twee soorten vaste deeltjes aanwezig zijn, waarvan de eene O/W en de andere W/O systemen bevordert,

---

1) S h e p p a r d, J. phys. Chem. **23**, 634 (1919).
2) B r i g g s, J. phys. Chem. **24**, 147 (1920).
3) G u r w i t s c h, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung pag. 131. (Berlin 1924), die ook verwijst naar litt. over een petroleum/water emulsie met zand als emulgator.
4) B h a t n a g a r, J. Chem. Soc. **119**, 1760 (1921).
5) B e c h h o l d, Kolloid-Z. **28**, 6 (1921).
6) B r i g g s, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1008 (1921).
7) zie pag. 71.
8) B a r t s c h, Loc. cit. pag. 23.
9) B r i g g s, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1008 (1921).

afhankelijk van de verhouding geen emulsie kan ontstaan en pas als één van de twee in zeer groote overmaat is, *dat* type van emulsie ontstaat dat daarmede overeenkomt. Dit komt ook geheel overeen met de boven gegeven beschouwing over de stabiliteit van deze emulsies. Kool b.v. stabiliseert W/O emulsies, het beschermt de deeltjes tegen samenvloeiing; doordat het koolmembraan in het grensvlak, door olie bevochtigd wordt, botsen slechts deze buitenste kooldeeltjes tegen elkaar, terwijl de O—W grensvlakken geen gelegenheid krijgen om met elkaar in contact te komen. Wanneer wij echter een deel der kool vervangen door silica, zullen op die plaatsen, waar deze silica in het grensvlak is getreden, de O—W grensvlakken wel gelegenheid krijgen bij botsing der waterdruppeltjes zich te vereenigen. Immers silica is beter te bevochtigen door water dan door olie, het deel dat in de olie steekt, is slechts klein en de O—W grensvlakken zijn daar niet beschermd. Zoo vindt hij, dat water in petroleum geëmulgeerd met 0.8 gram kool, niet geëmulgeerd wordt als 0.1 gram silica (SiO_2) daarbij aanwezig is en omgekeerd, 1 deel kwikjodide reeds de emulgeering van 20 deelen silica tegenwerkt.

Het stabiliseerend karakter van de vaste deeltjes wordt dus bepaald door de grootte van den randhoek, voor het geval dat zij rond zijn en door de adhesiespanning ($\sigma_{1.3}—\sigma_{1.2}$), als zij evenwijdige vlakken hebben. In dat laatste geval is het onverschillig wat de $\sigma_{2.3}$ (de grensvlakspanning olie-water) is, binnen zekere grenzen, daar de *grootte* van het olie-water oppervlak toch niet afhankelijk is van de positie, die de deeltjes erop innemen.

De randhoek, die zeer lastig te bepalen is, is niet altijd dezelfde, d.w.z. er is een verschil in de metingen bij vooruitschrijdende of achteruitgaande beweging van het vloeistofgrensvlak over de vaste stof, m.a.w. hij is er in meer of mindere mate afhankelijk van wat de vloeistof is, die de vaste stof het eerst heeft bevochtigd.

Uit de proeven van Hofmann en Reinders komt dit ook te voorschijn bij een aantal vaste stoffen (niet bij allemaal). Is b.v. koolstof verdeeld in paraffineolie en wordt het daarna geschud met water, dan blijft het in de olie en komt niet in het grensvlak; wordt echter eerst een watersuspensie van de kool gemaakt, en deze met de olie geschud, dan gaat het uit het water in de olie, maar ook blijft een deel in het grensvlak hangen (bij Hofmann blijft al de kool in het grensvlak). Hetzelfde geldt voor kwikzilverjodide, ook een stof, die zich beter door olie laat bevochtigen dan door water. Het omgekeerde vinden zij beiden voor gips, (dat zich beter door water laat bevochtigen, dus meer hydrophiel is), en als het eerst in water gesuspendeerd is, daarin blijft, terwijl als het in de olie gesuspendeerd is, wel in het water overgaat doch er gaat ook een deel in het grensvlak.

Aansluitend hieraan zijn de proeven van Scarlett, Morgan

en Hildebrand[1]). Als zij benzol schudden met een suspensie van glaspoeder in water, concentreeren de glasdeeltjes zich niet in het water-benzol grensvlak en bijgevolg ontstaat ook geen emulsie. Om een emulsie te maken, is het noodzakelijk, dat het glaspoeder droog in het benzol gesuspendeerd wordt en dit geeft dan met water een O/W emulsie.

Een andere mogelijkheid is er, n.l. dat de gelijknamige lading van het grensvlak en de deeltjes, door haar afstootende werking, de laatste uit het grensvlak houdt, zooals wij dit bij de flotatie hebben gezien.

Uit de proeven van Scarlett c.s., die een aantal fotografieën geven van dergelijke emulsiedruppeltjes, is met eenige verbeelding ook wel te zien, dat de emulgatordeeltjes voor het grootste deel in de buitenphase zich bevinden. Zij bevestigen echter deze opvattingen beter door op de vaste stof te bepalen, dat de randhoeken van het water-olie grensvlak voor de waterzijde, in de gevallen dat O/W emulsies ontstaan, kleiner dan 90° zijn en als W/O emulsies ontstaan, grooter dan 90° zijn.

6. *GEVOELIGHEID VOOR ELECTROLYTEN*

In analogie met de gevoeligheid van de emulsies met moleculair opgeloste stoffen als emulgator voor electrolyten, die een grooten invloed hebben op de lading, — vragen wij ons af of ook voor deze emulsies een bepaalde minimale electrokinetische potentiaal noodig is, om de emulsies stabiel te doen zijn.

Wat dit betreft gedragen de verschillende emulsies zich zeer uiteenloopend.

Wij maakten een emulsie met calciumcarbonaat als emulgator.

De bereiding van het calciumcarbonaat in fijnverdeelden toestand geschiedde als volgt: gelijke deelen van een 10% calciumchloride oplossing en een 10% natriumcarbonaatoplossing werden bij elkaar gevoegd, waardoor een geleiachtig neerslag ontstaat. Hierbij is dan natriumcarbonaat in overmaat. Snel werd dit neerslag uitgewasschen tot het waschwater geen troebeling meer met zilvernitraat gaf.

2 gram van dit neerslag werden nu met de hand geschud met 40 cc. water en 20 cc. pharoline (een petroleumfractie): deeltjesgrootte ongeveer 80μ.

Door in het in figuur 8 beschreven toestel 5 minuten met 2000 toeren per minuut te roeren, werd de emulsie fijner en had daarna een gemiddelde deeltjesgrootte van 25μ. Microscopisch waren kristalletjes van het carbonaat ter grootte van 1—5μ waar te nemen.

Het bleek nu, dat toevoeging van kleine hoeveelheden KCl, $BaCl_2$ en luteocobaltchloride tengevolge hadden, dat de emulsie na den bepaalden tijd (hier ook een half uur evenals op pag. 60) veel grover was geworden en zich in de emulsie, bestaande uit deeltjes van 1/40 mM., deeltjes van

1) Scarlett, Morgan en Hildebrand, J. phys. Chem. **31**, 1566 (1927)

1—2 mM. hadden gevormd en meestal ook een olielaag zich had afgescheiden. Hiermede ging samen dat calciumcarbonaat uit de oliedruppeltjes op den bodem zakt. De waarden, die wij zoo vonden en waarvan de hoogste, die is waarbij de emulsie grover werd en de laagste, die waarbij de emulsie niet zichtbaar veranderd was, zijn (eindconcentratie, betrokken op de waterphase):

voor KCl 11—43 m-mol/L
voor $BaCl_2$ 3—5.6 m-mol/L
voor luteocobaltchloride 0.04—0.13 m-mol/L

De toeneming van gevoeligheid met de hoogerwaardigheid van het kation duidt op een negatieve lading en op invloed van die lading op de stabiliteit.

Andere emulsies behoorende tot deze zelfde soort n.l. ook geëmulgeerd met vaste deeltjes, bleven onveranderd als negatief of positief afladende electrolyten werden toegevoegd, daartoe behoorden b.v.:

Een emulsie, zooals Pickering die al beschrijft, waarbij basisch kopersulfaat als emulgator dient; dit werd eveneens gemaakt uit kopersulfaat en calciumhydroxyde. Dit neerslag werd, nadat het in de waterige oplossing ontstaan was, geschud met paraffineolie, waardoor een stabiele emulsie resulteerde. Ook bentoniet (een magnesium calcium aluminium silicaat) en zand, beide fijngewreven in water en geschud met pharoline gaven emulsies, die ongevoelig waren voor electrolyt. Typisch is het geval van glaspoeder. Hiermede was een emulsie gemaakt, door het poeder eerst met benzol te wrijven en daarna met water te schudden. De emulsie, die ontstond, was heel instabiel, na een uur was alle olie in een laag afgescheiden. Werd echter, direct na ontstaan, 1 m-mol luteocobaltchloride toegevoegd, dan bleef na verloop van tijd een gedeelte als emulsie, zij het ook zeer grof, over; terwijl toch de glassuspensie in het water, doordat zij door het luteocobaltchloride ontladen was, onmiddellijk vlokte en op de bodem zonk, en in het geval geen luteo was toegevoegd lang als suspensie bestaan bleef.

Over het belang van de electrische lading kunnen wij dus geen andere uitspraak doen, dan dat deze van invloed op deze emulsies kan zijn.

7. *AARD VAN DE GRENSLAAG*

Hebben zich nu vaste deeltjes in het grensvlak opgehoopt, dan is te verwachten dat dat microscopisch te zien zal zijn als de deeltjes niet te klein zijn. Werkelijk is dan ook microscopisch waar te nemen, dat in veel gevallen de deeltjes zich daarover verdeelen.

Rhumbler[1]) merkt op, dat glas en kwartsdeeltjes zich in het grens-

1) Rhumbler, Archiv. f. Enkwicklungs mechanik **7**, 103, 199 (1898).

vlak water-chloroform verdeelen als vaste deeltjes, die in de omhulsels van bepaalde lagere dieren te zien zijn.

Scarlett geeft in zijn artikel een aantal microfotografieën.

In sommige gevallen, als in de Pickering emulsie met basisch kopersulfaat, zijn de deeltjes te klein om gezien te worden met het microscoop. De calciumcarbonaatkristalletjes van de emulsie beschreven op pag. 83 zijn wel waarneembaar, maar als de emulsie eenigen tijd oud is, is het typisch om te constateeren, dat er veel minder kristalletjes te zien zijn dan direct na het maken. Door in een polarisatie microscoop met gekruiste nicols de emulsie te bezichtigen, ziet men hier en daar nog wel eenige kristalletjes, doch verreweg het grootste deel van het oppervlak schijnt onbedekt te zijn. Toch vereenigen de druppeltjes zich niet als zij elkaar raken, deze emulsie was na een half jaar nog goed (petroleum was als olie gebruikt). Een emulsie, die uit tetraline en water bestond, was gemaakt met hetzelfde calciumcarbonaat door te schudden. Zij was niet door roeren fijner dispers gemaakt en bevatte na dien tijd druppels van millimetergrootte. Zij werd uitgegoten op een voorwerpglas. Duidelijk was een witachtig huidje te zien tusschen de tetraline en het water, dat elastisch was. Met het microscoop was niet anders waar te nemen, dan dat hier en daar verspreid, zich kristalletjes van het carbonaat vertoonden, het huidje gaf een anderen indruk dan een grensvlak tetraline-water, maar van een fijnere structuur was niets te zien. De grootte van de calciumcarbonaat kristalletjes zooals zij genomen zijn vóór de emulsie gemaakt werd, varieerde tusschen 1 en 5μ, deze waren dus microscopisch wel te zien.

Iets dergelijks merken wij op bij het emulgeeren van water in olies met magnesiumpalmitaat. Bij hoogere temperatuur in de olie opgelost en afgekoeld geeft het een fijne suspensie. In paraffineolie zijn b.v. deeltjes van ongeveer 5μ duidelijk te zien; zij lichten tusschen gekruiste nicols.

Microscopisch is in de gemaakte W/O emulsie evenwel niets van deeltjes te zien, ook niet tusschen gekruiste nicols.

Een emulsie van 33% water in 66% paraffineolie, waarin berekend op de olie 2% magnesiumpalmitaat, gaf na krachtig roeren een W/O emulsie met een deeltjesgrootte van ongeveer 15μ. Rekenen wij nu met de doorsnede die Adam bepaalt voor het palmitinezuurmolecuul, als dit in een monomoleculaire laag spreidt, dan vinden we dat hier ongeveer een 40-moleculaire laag aanwezig is. In het serum van de vloeistof was niets meer aanwezig. Zie pag. 68. Het magnesiumpalmitaat werd bereid als in Hoofdstuk II aangegeven.

Nu zijn er twee mogelijkheden om dit eigenaardig gedrag van het calciumcarbonaat en het magnesiumpalmitaat te verklaren. Wij zouden kunnen aannemen, dat de optische condities aan het grensvlak zoo anders zijn, dan in de vloeistof, dat het dubbelbrekingsverschijnsel daardoor verdwijnt en ook de in de vloeistof zichtbare kristalletjes hier onzichtbaar

worden. Maar het optreden van een zoo elastisch huidje als het calciumcarbonaat vertoont, is er niet mee te verklaren. Het is dan ook mogelijk dat er een soort spreiding of rekristallisatie van de vaste stof optreedt, waarvan dan een dergelijk homogeen huidje het gevolg is [1]).

Magnesiumpalmitaat geeft b.v. een huidje, dat plasticiteit [2]) heeft. In een emulsie van water in nitrobenzol konden meerdere druppeltjes waargenomen worden, die niet rond waren; een dergelijk huidje moet zich dus gedragen als een samenhangende vaste stof, daar toch altijd de oppervlaktespanning er naar zal streven het druppeltje rond te maken.

c. Emulgatoren, die in kolloiden toestand zijn

Algemeen bekende en gebruikte emulgatoren behooren hiertoe.

We noemen hiervan: zeepen, waaronder wij verstaan alle alkalizouten van hoogere vetzuren, harszuren, gesulfoneerde vetzuren; eiwitten, als gelatine, albumine, caseïne, lecithine; gomsoorten als arabische gom, tragacanth; koolhydraten als zetmeel, agar, die allen O/W emulgatoren zijn en van de W/O emulgatoren, behoorende tot de kolloiden noemen wij: cholesterine, dammarhars, asphalt en rubber.

Wij willen er op wijzen, dat principieel dit soort tot hetzelfde type behoort als de emulgatoren in de vorige afdeeling beschreven. De kolloide deeltjes verzamelen zich in het grensvlak, bevinden zich daar in een aaneengesloten laag en kunnen onder omstandigheden een aaneengesloten huidje vormen. In beide gevallen gaat de betrekking op, dat de vloeistof die de grootste grensvlakspanning tegen den emulgator vertoont, de disperse phase is en die met de kleinste grensvlakspanning het dispersiemiddel. Adsorbeert een stof nu b.v. water, als gelatine of andere eiwitten en hydrophile kolloiden dat doen, dan is haar grensvlakspanning tegen het water laag en tegen de olie hoog en de stof kan een emulgator voor O/W emulsies zijn.

Omgekeerd zijn stoffen, die meer affiniteit tot de olie vertoonen, emulgatoren voor W/O systemen, en hier komt nu Bancroft's [3]) generalisatie te voorschijn, die zegt, dat stoffen, die in water kolloidaal oplossen en door olie geprecipiteerd worden, O/W emulsies geven en die in olie kolloidaal oplossen en in water niet, W/O emulsies, wat tot nu toe experimenteel ook altijd bevestigd is.

---

1) In dit verband verdient ook de publicatie van Gorter en Grendel, Trans. Farad. Soc. **22**, 477 (1926) de aandacht, die vinden, dat eiwitoplossingen (van kolloidaal karakter) kunnen spreiden op water tot lagen van moleculaire afmetingen.

2) Wij maken gebruik van de terminologie van Bingham, die in zijn boek „Fluidity en Plasticity" bruikbare definities geeft.

3) Bancroft, J. phys. Chem. **17**, 515 (1913).

Grensvlakspanning van het grensvlak oliephase-waterphase

In tegenstelling met de suspensies verlagen de kolloide emulgatoren wel de grensvlakspanning van het olie-water grensvlak.

Ook spreiden deze stoffen als zij in het grensvlak gebracht worden zich daarover uit [1]). Adam [2]) zegt nu dat deze grensvlakspanningsdaling niet anders is dan de twee dimensionale osmotische druk van deze oppervlaktelaag. Begrijpelijk is nu ook in dezen gedachtengang, dat de suspensies, die zich in het grensvlak concentreeren, geen grensvlakspanningsdaling geven, immers deze deeltjes en hun „moleculair gewicht" zijn zooveel grooter en dus hun moleculaire concentratie zooveel kleiner, dat deze twee dimensionale osmotische druk tot o nadert.

De allerbekendste van deze emulgatoren is misschien wel zeep en het is Donnan [3]), die in 1899 aangetoond had, dat de emulgeerende werking van loog of althans basisch reageerende stoffen of triglyceriden toe te schrijven was aan de grensvlakspanning-verlagende werking van de daarbij ontstaande zeepen. Later vindt hij in samenwerking met Potts [4]) een zeer goed verband tusschen deze grensvlakspanning-verlagende werking en het emulgeerend vermogen van natriumzouten van verschillende verzadigde vetzuren.

De sterke grensvlakspanningsdaling van de zeepen begint bij natriumcapronaat (met 8 koolstofatomen); hier heeft Krafft ook een abnormaal moleculair gewicht gevonden en hier is ook een ultramicroscopisch beeld te zien; de emulgeerende werking is hier nog zwak en is pas sterk bij natriumlaurinaat (12 koolstofatomen), daar is de grensvlakspanning nog lager en het kolloidale karakter meer uitgesproken.

Hillyer [5]) heeft het eerst gewezen op de emulgeerende werking ter verklaring van de *waschwerking van zeep* [6]) (die daarvoor emulgeerende werking en ook nog het bevochtigend vermogen en de smerende werking aanwijst). Hij deed ook dergelijke proeven als Donnan uitvoerde. Donnan verklaart de stabiliteit van emulsies in verband met de lage grensvlakspanning, doordat volgens Gibbs met grensvlakspanningsverlaging, ophooping in het grensvlak gepaard gaat en dit aanleiding geeft tot het ontstaan van een huidje, dat aan het samenvloeien weerstand biedt.

Nu is bij emulsies altijd groot belang gehecht aan een lage grensvlakspanning tusschen olie en water en Clayton [7]) gaat zelfs zoover om

1) zie Grendel en Gorter, Trans. Farad. Soc. **22**, 477 (1926) over spreiding van eiwitten in het grensvlak water-lucht.
2) N. K. Adam, Science Progress, **21**, 431 en 621, speciaal pag. 622 (1927).
3) Donnan, Z. phys. Chem. **31**, 42 (1899).
4) Donnan en Potts, Kolloid-Z. **7**, 208 (1910).
5) Hillyer, J. Am. Chem. Soc. **25**, 511 (1903) en pag. 524 en 1256.
6) zie ook: Spring, Kolloid-Z. **4**, 160 (1909); **6**, 11, 109, 164 (1910).
7) Clayton, Die Theorie der Emulsionen enz. pag. 9 (Berlijn 1924) Trans. Farad. Soc. **16**, Appendix 24 (1921).

zonder nader commentaar de emulgeerbaarheid van olies te meten door het druppelgetal met den stalagmometer tegen water als maat te nemen.

De grensvlakspanning zelf zegt niets over emulgeerend vermogen; immers twee vloeistoffen, die zich dicht bij hun kritisch mengpunt bevinden hebben ook zeer lage grensvlakspanning [1]); toch ontstaat zonder meer geen stabiele emulsie.

De grensvlakspanningsdaling, die een bepaalde toegevoegde stof te voorschijn roept, mag dan misschien al iets uitwijzen over de concentratie van die vaste stof in het grensvlak, doch dat doet ook niet ter zake, daar er positief capillair-actieve stoffen zijn, die de bepaalde olie toch niet emulgeeren, doch het is de aard en de concentratie van die stof in het grensvlak, die het emulgeerend vermogen voor een zekere emulsie bepaalt en voor deze aard van de capillair-actieve stof is de grensvlakspanningsdaling geen maat.

Als wij kolloiden opvatten als te zijn oplossingen met zeer hoog moleculair gewicht, dan is daardoor de difussiesnelheid zeer klein en daardoor de tijd om zich tot een evenwichtsconcentratie in het grensvlak in te stellen, zeer groot. Experimenteel wordt dit ook gevonden. Van de vele onderzoekingen noemen wij Metcalf [2]), die peptonhuidjes op water onderzoekt en vindt, dat deze huidjes na dagen nog steeds steviger worden, Shorter [2]), die van saponine en eiwitoplossingen constateert dat, gemeten met een oscillatiebalans, de oppervlakte-elasticiteit over 10 tallen dagen verandert en Schütt [4]), die vindt, dat de viscositeit en de plasticiteit van allerlei kolloide oplossingen aan de lucht over langen tijd zich steeds wijzigen. Ook schijnt het proces niet altijd, of liever gezegd, bijna altijd niet, reversibel te zijn, de stoffen scheiden zich dan in zoo'n toestand af, dat zij later niet weer in de vloeistof oplossen. (Ramsden) [5]).

Wilson en Ries [6]) doen dergelijke onderzoekingen ook aan een olie-water grensvlak en vinden geen principieel verschil met water-lucht grensvlak, doch zeggen wel, dat grootere concentraties noodig zijn om een plastisch huidje te vormen. (zij gebruiken een oplossing van natriumstearaat in water en als olie nujol).

Door de groote tijden, die noodig zijn om een evenwichtsconcentratie te bereiken, hebben grensvlakspanningsbepalingen met de dynamische methoden geen zin. Met de methode van du Nouy vinden zij bovendien een minimum van de grensvlakspanning met den tijd van zeepoplossingen tegen lucht, doordat, wanneer een plastisch huidje ontstaan is, dit de grensvlakspanning helpt om zich te verzetten tegen vergrooting

---

1) zie ook pag. 62.
2) Metcalf, Z. physik. Chem. **51**, 1 (1905).
3) Shorter, Phil. Mag. (6), **17**, 560 (1909) en (6), **27**, 718 (1914).
4) Schütt, Ann. d. Physik. **13**, 712 (1904).
5) Ramsden, Proc. Roy. Soc. **72**, 156 (1903) zie ook pag. 57.
6) Wilson en Ries, Coll. Symp. **1**, 145 (1923).

van het oppervlak en wij dus een hoogere grensvlakspanning vinden dan de ware.

Met het bloote oog zichtbare huidjes zijn opgemerkt door Holmes[1]). Hij brengt water bij een oplossing van dammarhars in benzol. Na eenigen tijd kan men een witachtig huidje zien ontstaan dat met den tijd duidelijker wordt. Bij beweging komen er rimpels in, ook ziet men dat door deze beweging, witte vlokken van het huidje in de benzol gaan en er daarna weer in oplossen. Ook Winkelblech[2]) vermeldt zichtbare huidjes.

Zooals we reeds op pag. 72 vermeldden geven deze huidjes stabiliteit aan een bepaald type van emulsie, doordat de stof, waaruit het huidje bestaat òf beter door water òf beter door olie wordt bevochtigd. In verband met de resultaten van Bartell (zie pag. 73) kunnen we verwachten, dat, het grensvlak O—W dan doordringt tot een van beide zijden van dit huidje. Doet het dit dan is het huidje instaat om aan een O/W of W/O emulsie stabiliteit te geven. Het omhult n.l. de emulsiedruppeltjes. Dringt nu het O—W grensvlak tot op den binnenkant van het membraan door dan blijven bij botsing de O—W grensvlakken van elkaar gescheiden en samenvloeiing der druppeltjes heeft niet plaats. Dit is wel het geval als het O—W grensvlak juist aan den buitenkant van het huidje zich bevindt. Een van beide emulsies is dus stabiel en dit wordt bepaald door de bevochtigingscondities van het huidje, dat zich tusschen olie- en waterphase bevindt.

1) Holmes, J. phys. Chem. **29**, 1205 (1925).
2) Winkelblech, Z. angew. Chem. **19**, 1953 (1906).

HOOFDSTUK IV

OMKEERING VAN EMULSIES

EERSTE DEEL

DOOR VERVANGING VAN EEN EMULGATOR VAN HET EENE TYPE DOOR EEN VAN HET ANDERE TYPE

Bij aanwezigheid van twee tegengestelde emulgatoren ontstaan slechts emulsies als een van beide in overmaat aanwezig is — verklaring door de theorie — soms helpt een tegengestelde emulgator aan de emulgeering — de kataphoresesnelheid is onafhankelijk van de aanwezigheid van een W/O emulgator — omkeering van emulsies is niet te verklaren, zooals Clowes en Bhatnagar dat doen.

Overzicht

Van ouds is bekend, dat olieën van plantaardigen en dierlijken oorsprong met basisch reageerende stoffen, emulsies van olie in water kunnen vormen. In 1899 toonde Donnan [1]) aan, dat dit veroorzaakt werd door de daarbij gevormde alkalizeepen.

Newman [2]) constateerde dat magnesiumzeep, dus een magnesiumzout van vetzuren, in staat is om een water in olie emulsie te doen ontstaan. Zoo'n magnesiumzeep kan gemaakt worden door aan een waterige alkalizeep oplossing een oplosbaar magnesiumzout b.v. magnesiumchloride toe te voegen. In water onoplosbare magnesiumzeep slaat dan neer. Hetzelfde geldt voor aardalkali metalen en zware metalen.

Door dus nu aan een emulsie van olie in water, geëmulgeerd met een alkalizeep, een oplossing van zoo'n aardalkali- of zwaarmetaal-zout toe te voegen, tast men den emulgator van het systeem aan, waardoor de emulsie, bij voldoende hoeveelheid, breekt en zich in twee lagen scheidt. Door nu weer te schudden of op andere wijze de vloeistoffen in elkaar te verdeelen, bewerkt men dat de ontstane aardalkalizeep, die aan water in olie emulsies stabiliteit verleent, ook een W/O emulsie doet ontstaan.

PROEVEN OVER HET ANTAGONISME VAN ALKALIZEEPEN TOT ANDERE ZEEPEN

Clowes' Proeven

Clowes [3]) is nu op deze wijze te werk gegaan:

1) Donnan, Z. physik. Chem. **31**, 42 (1899).
2) Newman, J. phys. Chem. **18**, 34 (1914).
3) Clowes, J. phys. Chem. **20**, 407 (1916).

Zijn gelukkige keuze viel op olijfolie, met een overmaat oliezuur, als oliephase — gelukkig, omdat juist olijfolie een mooi beeld van bovengaand proces schijnt te geven, minder gelukkig, omdat olijfolie een weinig gedefinieerd product is.

Door toevoegen van natriumhydroxyde, ontstaat dan natriumoleaat, dat bij schudden de olie in water emulgeert. Ten einde de condities voor het ontstaan van O/W en W/O emulsies dezelfde te doen zijn, zijn gelijke deelen O en W genomen. Nu voegt hij calciumchloride toe. De eerste hoeveelheid verandert aan het type niets, wanneer echter op 4 mmol NaOH, 1 mmol $CaCl_2$ is toegevoegd, wordt de emulsie instabiel en nu ontstaat door schudden geen emulsie meer. Wat is er dan, behalve de olie met de overmaat oliezuur en het water, in het systeem aanwezig?

1°. 2 mmolen natriumoleaat,
2°. 2 „ natriumchloride,
3°. 1 „ calciumoleaat,

met andere woorden: er zijn aequivalente hoeveelheden natrium- en calciumzeep aanwezig. Toevoeging van iets meer calciumchloride doet nu een W/O emulsie ontstaan, die met wat loog weer O/W geeft, en met calciumchloride weer W/O. Op deze wijze heeft Clowes eenzelfde emulsie een groot aantal malen van type doen veranderen.

Is er dus meer calciumzeep dan natriumzeep, dan ontstaat een W/O emulsie, in het omgekeerde geval, een O/W emulsie.

Behalve dat, zooals wij reeds boven vermeldden, Clowes in de olijfolie oliezuur in overmaat heeft, dat zooals wij in Hoofdstuk III zagen een emulgator voor O/W emulsies is, maakt hij er nog een complicatie bij, die tot gevolg heeft, dat wij bij deze proeven geen juist beeld krijgen van de werking van twee tegenovergestelde emulgatoren, die in verschillende hoeveelheden en verhoudingen aanwezig zijn. Immers als het $CaCl_2$ aan de natriumzeep-oplossing wordt toegevoegd, ontstaat behalve de gewenschte calciumzeep ook nog een gelijke aequivalente hoeveelheid natriumchloride.

Er zullen in dit deel nog proeven besproken worden, waarbij deze complicaties vermeden zijn.

Bhatnagar's Proeven

Bhatnagar[1]) voert dezelfde complicatie in, bij zijn eerste onderzoek, waar hij dezelfde proeven doet als Clowes, met paraffineolie, in plaats van olijfolie.

Hij geeft ook een scherp inversiepunt op, waar weinig KOH, O/W geeft en weinig $BaNO_3$, W/O. Dit ligt op een punt, waar de verhouding van kaliumhydroxyde tot bariumzout in aequivalenten ongeveer 5 tot 1 is,

1) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **117**, 542 (1920).

terwijl Clowes tusschen NaOH en calciumchloride een verhouding vindt van 4 tot 1.

In een volgende publicatie werkt hij [1]) weliswaar met zuivere olie, dus zonder oliezuur in overmaat en voegt dan verschillende zeepen toe, doch maakt ook weer zijn tegengestelden emulgator door toevoeging van zware-metaalzouten, en doet dus ook weer overbodig alkalizout ontstaan. Behalve de zouten van aardalkalimetalen gebruikt hij ook lood-, nikkel-, aluminium- en chroomzouten. Wanneer hij de benoodigde hoeveelheid lood- en nikkelzout vergelijkt met de hoeveelheid aardalkalizout, vindt hij, dat de hoeveelheden van deze tweewaardige metaalzouten ongeveer gelijk zijn.

Echter vindt hij nu, in tegenstelling met het vermelde in zijn vorige publicatie, dat al deze tweewaardige zouten in zoo'n concentratie aanwezig moeten zijn, dat ongeveer al de natriumzeep tot aardalkali of zwaarmetaalzeep is omgezet, waarna dan pas de W/O emulsie ontstaat. Nu zijn deze hoeveelheden weer afhankelijk van het vetzuur, waarvan de zeep gemaakt is en ook van de concentratie dezer zeep, maar alle resultaten komen er wel op neer, dat de natriumzeep bijna heelemaal omgezet moet zijn tot zwaar metaalzeep om de emulsie van type te doen veranderen. Er moet dus veel meer zwaar-metaalzeep ontstaan zijn, dan nog natriumzeep aanwezig is, terwijl in zijn eerste publicatie bij het inversiepunt ongeveer aequivalente hoeveelheden aanwezig zijn.

De zouten van de driewaardige metalen aluminium en chroom moeten om tot het inversiepunt te komen in iets meer dan de halve aequivalente hoeveelheid van de zeep toegevoegd zijn. Er is dus dan in het inversiepunt iets meer zwaar-metaalzeep aanwezig dan er nog alkalizeep over is.

Op deze plaats willen wij er de aandacht op vestigen, dat geen van de emulsies die Clowes en Bhatnagar onderzoeken, spontaan, dus zonder beweging, van type veranderen.

Door toevoeging van het agens, dat den emulgator van het bestaande systeem aangrijpt en een emulgator voor het andere systeem doet ontstaan, ontmengt de emulsie. Alleen door daarna te schudden is het mogelijk de omgekeerde emulsie te doen ontstaan.

Bhatnagar controleert of hij aan het inversiepunt is gekomen door het electrisch geleidingsvermogen van het systeem te meten, een methode door Clayton bedacht [2]). Een O/W emulsie heeft als dispersiemiddel water, dat, meestal door aanwezige ionen een goed geleidingsvermogen bezit, terwijl een W/O emulsie, olie als dispersiemiddel heeft en daardoor aan den stroom, die door deze olie zijn weg moet vinden, evenals de meeste olies, een zeer hoogen weerstand biedt.

---

1) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **119**, 61 (1921) en Trans. Farad. Soc. **16**, App. 27 (1921).

2) Clayton, Brit. Assoc. Advancement Sc. Coll. Report **2**, 114 (1921 2de druk).

Zoolang Bhatnagar nu een goed geleidingsvermogen mat, beschouwde hij het systeem als een O/W emulsie; zonk plotseling de stroomsterkte op ongeveer o, dan beschouwde hij het systeem als een W/O emulsie. Met de mogelijkheid, dat hij intermediair een O/W/O of W/O/W [1]) emulsie in handen had, hield Bhatnagar geen rekening. Een O/W/O emulsie, die dus als buitenphase olie heeft, gedraagt zich wat het geleidingsvermogen betreft als een W/O emulsie en een W/O/W emulsie als een O/W emulsie.

Nu bestaat de mogelijkheid, dat van een O/W emulsie, door toevoeging van oplosbare twee- of driewaardige metaalzouten, veel omgezet is tot een W/O emulsie, dat echter groote druppels van deze emulsie verdeeld blijven in W. Gemeten met het electrisch geleidingsvermogen geeft deze W/O/W emulsie ongeveer denzelfden weerstand als de oorspronkelijke O/W emulsie en Bhatnagar beschouwt het systeem dientengevolge als een O/W systeem.

Dat hij dergelijke mengsels van emulsies in handen had, blijkt wel uit zijn uitlating over de andere methoden om het type te bepalen, toegepast op zijn emulsies. Hij zegt dan op pag. 543 van zijn eerste publicatie [2]), dat het onmogelijk was met de twee andere methoden ter typebepaling n.l. de druppelmethode en de kleurmethode, het inversiepunt te vinden. Wij hebben de ervaring bij emulsies, die wel een scherp inversiepunt vertoonen, dat deze methoden wel degelijk bruikbaar zijn (n.l. de emulsies in het tweede deel van dit Hoofdstuk besproken met gelatine als emulgator). Het feit, dat Bhatnagar met de andere methoden geen kritisch omkeerpunt kon vinden, wijst er op, dat het niet aanwezig was. Dit feit, gezien in verband met de resultaten van Parsons en Wilson [3]), (ook met paraffineolie en zeepen, die tegengestelde emulgeerende werking hadden) en met onze eigen proeven (met een andere olie), brengt ons er toe te besluiten, dat het algemeene resultaat van Bhatnagar's proeven niet juist is, n.l. als zou er een omkeerpunt zijn tot waar toe een O/W emulsie scherp zou blijven bestaan en waar voorbij een zuivere W/O emulsie zou optreden als langzamerhand de emulgator van het O/W systeem (de alkalizeep) wordt vervangen door een voor het W/O systeem of omgekeerd, (de aardalkalizeep of zware-metaalzeep).

Daarentegen heeft hij in plaats van zuivere O/W en W/O emulsies, in de buurt van zijn door het geleidingsvermogen aangegeven inversiepunt, mengsels van emulsies in handen gehad.

Het punt waar nu zoo'n W/O/W emulsie (of misschien nog ingewikkelder systeem) overgaat in een O/W/O emulsie, komt in het geleidings-

---

1) Voor deze teekens zie Hoofdstuk I.
2) Bhatnagar, Journ. Chem. Soc. **117**, 542 (1920).
3) Parsons en Wilson, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1116 (1921).

vermogen op dezelfde manier te voorschijn en wel als een plotselinge val, als wanneer het systeem O/W direct in W/O zou overgegaan zijn.

Het resultaat van dergelijke metingen heeft geen nut, daar een groot aantal onbekende factoren hun invloed doen gelden als: wijze van schudden en viscositeit van de olies.

Wij vestigen er hier nog de aandacht op, dat in deze gevallen twee en wel twee tegengestelde emulgatoren aanwezig zijn.

Andere Proeven

Parsons en Wilson[1]) hebben op dit gebied de beste proeven gedaan; zij vermijden de aanwezigheid van bijproducten door dubbele omzetting ontstaan, door hun magnesiumoleaat, niet door dubbele omzetting (in de emulsie) te doen ontstaan, doch door het magnesiumoleaat als zoodanig toe te voegen en wel meestal aan de olie. Nujol werd als olie gebruikt. Het natriumoleaat werd aan de waterphase toegevoegd. Zij gebruikten ook gelijke hoeveelheden olie en water en varieerden de verhouding van magnesiumoleaat tot natriumoleaat van 25 tot 0.54. Alleen als er 10 maal zooveel magnesiumoleaat als natriumoleaat aanwezig was, ontstond een goede W/O emulsie en een O/W emulsie kon slechts ontstaan als er niet meer dan evenveel magnesiumoleaat als natriumoleaat in het systeem was.

Tusschen de verhoudingen van magnesiumoleaat tot natriumoleaat als 10 en 1 ontstond dus slechts een mengsel van emulsies.

Van een scherp inversiepunt is dus geen sprake.

Ook doen zij nog eenige proeven als Bhatnagar doet, door magnesiumzouten aan O/W emulsies, die zeep bevatten, toe te voegen. Ook hier komt geen scherp inversiepunt te voorschijn.

Dit is een vrijwel directe tegenspraak van Bhatnagar's experimenten. (Parsons gebruikt andere concentraties van de zeepoplossing en magnesiumzouten, terwijl Bhatnagar barium en strontiumzouten gebruikt).

Experimenteel Gedeelte

Onze experimenten over dit antagonisme tusschen tegengesteld werkende emulgatoren zijn gedaan met een olie, bestaande uit een mengsel van dekaline (soortelijk gewicht 0.89) en nitrobenzol (soortelijk gewicht 1.20). Dat mengsel moest een soortelijk gewicht hebben van ongeveer 1, omdat het ons plan was ook kataphoresemetingen er mede te doen in de cuvet van Van der Grinten. Daar de te bereiden emulsies deeltjes hadden van ongeveer 10 μ en de hoogte van de cuvet slechts 1 mM. was, moest de gebruikte olie, wilde de emulsie niet te snel ontroomen — zoo-

---

1) Parsons en Wilson, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1116 (1921).

dat binnen te korten tijd geen deeltjes meer in het midden van de cuvet aanwezig waren — een soortelijk gewicht van ongeveer 1 hebben. Om andere redenen n.l. om kataphoresesnelheid van water in olie te meten, wilden wij een olie met hooge dielectriciteitsconstante hebben; nitrobenzol was, met zijn hoog soortelijk gewicht en zijn hooge dielectriciteitsconstante geschikt om met dekaline een mengsel te geven met soortelijk gewicht 1. Het soortelijk gewicht van 43.4% nitrobenzol in dekaline (vol %, dus 43.4 cc. nitrobenzol en 56.6 cc. dekaline) was bij 15°/15° 1.003

Op magnesiumpalmitaat, dat door zoovele onderzoekers wordt gebruikt inplaats van barium- of calciumpalmitaat, viel ook onze keuze en wel om de volgende reden.

Griffin[1]) heeft aangetoond, dat een natriumzeepoplossing met olie geschud ten eerste een laagje zeep op het grensvlak afzet, maar ten tweede, dat de zeep op een dergelijke wijze gehydrolyseerd werd, dat vetzuur ervan in de olie oploste en de waterphase nog wat meer basisch werd. Voor het geval, dat wij nu zeepen van aardalkalimetalen zouden gebruiken, waarvan het hydroxyde ook oplosbaar is in water, bestaat dus ook de kans, dat zich een gedeelte van de stof op die wijze hydrolyseert en dat er wat vetzuur in de olie, wat base in de waterphase oplost. Dit zou — daar vetzuren op zichzelf ook emulgatoren zijn— tot complicaties kunnen leiden, Een stof als magnesiumpalmitaat kan geen oplosbaar hydroxyde geven en in het dispersie middel van een W/O emulsie, bestaande uit 33% water geëmulgeerd in 66% olie, waarin (op de olie berekend) 2% magnesiumpalmitaat was gebracht, kon door uittrekken van de olie met alcohol en daaropvolgende titratie, geen vetzuur geconstateerd worden. Wat dit betreft is magnesiumpalmitaat dus geschikt, daar het niet ontleed wordt.

Als O/W emulgator gebruikten wij kaliumpalmitaat, dat gemaakt werd als in Hoofdstuk II, pag. 22, vermeld.

Gelijke deelen olie en water werden telkens gebruikt.

Een waterige 2% kaliumpalmitaat oplossing kon door schudden met olie slechts een emulsie vormen, die eenige uren stabiel was, als deze olie hoogstens 0.5% magnesiumpalmitaat bevatte. Was er meer magnesiumpalmitaat in de olie, dan was de emulsie na korten tijd voor een groot gedeelte ontmengd en vertoonde zij microscopisch in de oliedruppeltjes weer waterdeeltjes en behoorde dus niet tot een zuivere O/W emulsie.

De verhouding, van kaliumpalmitaat tot magnesiumpalmitaat, waarbij het nog mogelijk was een O/W emulsie door schudden te bereiden, die eenige uren stabiel was, is dus als 4 : 1 of in aequivalenten omgerekend als 4 : 1.1 aequivalent. Op deze grens is dus 79% kaliumpalmitaat en 21% magnesiumpalmitaat aanwezig.

Is 2% magnesiumpalmitaat in de olie verdeeld, dan kan een W/O

---

1) Griffin, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1648 (1923).

emulsie, die eenige uren kan bestaan, alleen gemaakt worden als niet meer dan 0.5% kaliumpalmitaat in het water is opgelost. Die verhouding is dus ook 4 : 1 in procenten, of 4.4. : 1 in aequivalenten. Hier is dan 18% kaliumpalmitaat en 82% magnesiumpalmitaat aanwezig.

De deeltjes van de emulsies, die zoo door schudden ontstonden waren zeer groot, van de orde van 50 μ.

Het bleek, dat in het geval wij door roeren (in het roertoestel op pag. 45) de emulsies trachtten fijner te maken, de hoeveelheid van de tegengestelde emulgator nog kleiner genomen moest worden, daar anders de emulsies vlokten en zich mengsels van emulsies vormden. Bovengenoemde O/W emulsie waar de verhouding van kaliumpalmitaat tot magnesiumpalmitaat in aequivalenten was als van 4 : 1.1 en die uren stabiliteit bezat, werd door krachtig roeren niet fijner, doch gaf vlokking, waardoor mengsels van emulsies ontstonden. Een emulsie, die op 2% kaliumpalmitaat in het water, 0.2% magnesiumpalmitaat in de olie bevatte, kon door sterk roeren wel tot een kleiner deeltjesgrootte gebracht worden en wel van ongeveer 50 μ tot gemiddeld 10 μ. De verhouding van kaliumpalmitaat tot magnesiumpalmitaat is daar als 10 : 1.

In overeenstemming hiermede is, dat men aan een grove O/W emulsie, die als stabilisator alleen kaliumpalmitaat bevatte, veel meer magnesiumchloride oplossing kon toevoegen dan aan een door roeren fijner gemaakte emulsie. Zoo verdroeg een O/W emulsie, ook weer bestaande uit het mengsel van nitrobenzol met dekaline, door schudden geëmulgeerd met gelijke deelen van een 2% kaliumpalmitaatoplossing, de halve aequivalente hoeveelheid van een magnesiumchloride oplossing, zonder van type te veranderen; terwijl dezelfde emulsie, die daarvoor door roeren van een gemiddelde deeltjesgrootte van 40 μ teruggebracht was op 7 μ, bij 0.28 aequivalent magnesiumchloride direct al vlokte en als buitenphase olie had, waarin echter weer druppels van een O/W emulsie zich bevonden.

Resultaten

De besproken resultaten van Parsons en Wilson en die van ons zijn schematisch uitgezet in figuur 13.

Op de abscis zijn uitgezet de procenten Na oleaat of K palmitaat van de gezamenlijke emulgatoren, dus van de totale hoeveelheid alkalizeep en magnesiumzeep samen, alles in aequivalenten uitgerekend.

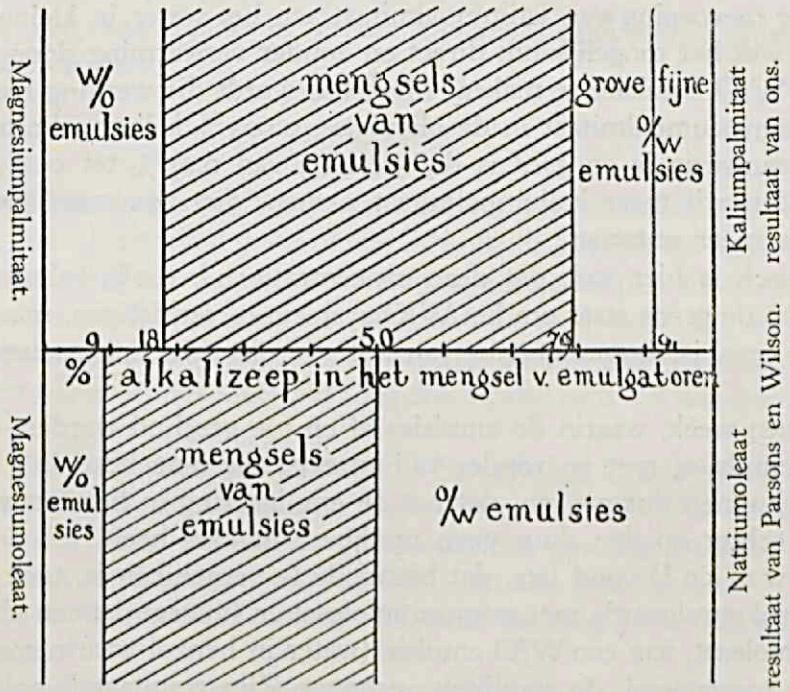
Zooals wij boven aangaven, zijn W/O emulsies bij Parsons mogelijk als de verhouding van magnesiumoleaat tot natriumoleaat niet kleiner is dan 10 : 1; m.a.w. de grens van het W/O gebied ligt bij 9% natriumoleaat.

De andere grens van het gebied „mengsels van emulsies" ligt bij de verhouding 1 : 1, dus als 50% natriumoleaat en 50% magnesiumoleaat aanwezig zijn.

Onze grens van het W/O gebied ligt bij 18% kaliumpalmitaat en voor het O/W gebied bij 79%; echter waren fijnere emulsies slechts mogelijk bij een verhouding als 10 : 1, of bij 91% kaliumpalmitaat.

Principieel komt het resultaat van Parsons en Wilson dus op hetzelfde neer als het onze, n.l. er is met zeepen van tegengestelde

Gelijke deelen van een oliemengsel (43.4 vol % nitrobenzol en 56.6% dekaline) en water.



Gelijke deelen paraffineolie en water.

Figuur 13. Bestaansgebieden van O/W en W/O emulsies bij aanwezigheid van tegengestelde emulgatoren, zooals Parsons en Wilson die vinden en zooals wij deze vinden met een andere olie.

emulgeerend karakter geen sprake van een scherp inversiepunt, waar door geleidelijke vervanging van den eenen emulgator door den anderen een O/W emulsie ineens overgaat in een W/O emulsie, doch er is een heel gebied, waar mengsels van emulsies optreden, b.v. O/W/O of W/O/W.

Medewerking van den tegengestelden Emulgator bij het ontstaan van een Emulsie

Zeer eigenaardig is, dat kleine concentraties kaliumpalmitaat, aan magnesiumpalmitaat toegevoegd, het ontstaan van W/O emulsies bevorderen.

Aan de olie, die wij gebruikten (43.4 vol % nitrobenzol en 56.6 % deka-

line) was 2% magnesiumpalmitaat toegevoegd en door verwarming opgelost, waarna bij afkoeling het magnesiumpalmitaat zich als een zeer fijne suspensie afscheidde. Werd deze olie bij kamertemperatuur met gelijke deelen water geschud, dan ontstond slechts een grove W/O emulsie; van de waterdruppeltjes waren velen met het bloote oog te zien en van millimeter-grootte, en de emulsie ontmengde ook een weinig. Wanneer men echter laat staan en af en toe schudt worden de deeltjes veel fijner, hetgeen nog door verwarming bevorderd wordt.

Door toevoeging van kaliumpalmitaat aan het water, in kleine hoeveelheden was het mogelijk om direct en zonder verwarming door schudden fijnere W/O emulsies te maken. *Merkbaar* wordt die werking reeds als op 2% magnesiumpalmitaat in de oliephase, 0.005% kaliumpalmitaat in het water aanwezig is en *goed* is die werking van 0.05% tot 0.2%.

Zouden wij meer kaliumpalmitaat nemen, dan zou geen goede W/O emulsie meer ontstaan.

Typisch is hier wel, dat deze concentratie n.l. 0.2% kaliumpalmitaat juist op de grens staat om het W/O systeem te vernietigen, maar voordat dit het geval is, de emulgeering van water in olie door magnesiumpalmitaat helpt.

Na een week, waarin de emulsies af en toe geschud werden, waren de W/O emulsies, met en zonder kaliumzeep, alle hetzelfde.

Wij kunnen dus zeggen, dat het de emulgeering in het eerste moment helpt, echter op den duur geen merkbare invloed heeft.

Newman[1]) vond iets, dat hiermede te vergelijken is, toen hij water in benzol emulgeerde met magnesiumoleaat en hij zegt dat een klein beetje natriumoleaat, aan een W/O emulsie (water in benzol waarin magnesiumoleaat) toegevoegd, de stabiliteit verhoogt. Zijn resultaat is ook in overeenstemming met het onze, daar de W/O emulsie, door schudden gemaakt, bij kamertemperatuur een weinig water afscheidde. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat de kleine deeltjes, die zoo ontstaan zijn, meer weerstand tegen ontmenging bieden dan de grootere.

ANDERE ONDERZOEKINGEN OVER EMULSIES WAARAAN TWEE TEGENGESTELDE EMULGATOREN ZIJN TOEGEVOEGD

Corran en McLewis[2]) hebben proeven gedaan over emulsies van olijfolie en water, waaraan zij lecithine (den emulgator voor O/W) en cholesterine (den emulgator voor W/O) toevoegden. Hun W/O emulsies zijn zeer instabiel en na een half uur bijna geheel ontmengd. Zij vinden een inversiepunt voor het geval dat de cholesterine in de olie en de lecithine in het water is opgelost (als de hoeveelheden olie en water gelijk zijn),

1) Newman, J. phys. Chem. **18**, 34 (1914) spec. pag. 48.
2) Corran en McLewis, Biochem. J. **18**, 1364 (1924).

liggende tusschen een verhouding van cholesterine tot lecithine als van 1 : (1—2). Worden de beide emulgatoren van te voren in water gebracht dan ligt het inversiepunt bij een verhouding van 1 : 8.

Briggs heeft van typische suspensies als emulgator, de „antagonistische" werking op de emulgeering beschreven, wat wij reeds in Hoofdstuk III [1]) vermeldden. Silica en kool werken elkaar tegen, de eerste is emulgator voor O/W, de tweede voor W/O.

Pas als een van beide in groote overmaat aanwezig is, ontstaat een emulsie, anders niet.

THEORIEËN

De verschillende bevochtigingscondities van de microscopische deeltjes (als in dit laatst besproken geval of van de kolloide deeltjes als bij de cholesterine en lecithine en de natrium- en magnesiumzeepen in de emulsies van Clowes, Bhatnagar en Parsons), voor olie en water, zullen bepalen of deze emulgeerende deeltjes zich in het grensvlak O—W verzamelen (doen zij dat niet, wat mogelijk is, dan zijn het ook geen emulgatoren).

Verder zullen de deeltjes, die beter te bevochtigen zijn door water voor het grootste deel in de waterphase liggen, waardoor de O/W emulsie beschermd wordt en in het andere geval voor het grootste gedeelte in de oliephase gaan en daardoor juist de W/O emulsie beschermen.

Voor een en ander zie Hoofdstuk III, waar ook nog andere factoren besproken zijn.

Zoo moeten wij ons dus voorstellen, dat het emulgeerend karakter van de magnesium-, aardalkali- en zware metaalzeepen van deze bevochtigingscondities afhankelijk is. Deze zijn nu weer bepaald door de grensvlakspanningen van de deeltjes tegen de olie en het water. Van eenigen *directen* samenhang met het feit, dat genoemde emulgatoren W/O systemen stabiliseeren en de twee-, drie- en vierwaardigheid van de ionen, die hun metaal kunnen geven, is geen sprake.

Volgens onze opvatting wordt het ontstaan van W/O emulsies bij toevoeging van $CaCl_2$ verklaard, doordat in het heterogene systeem olie, water, natriumzeep en calciumchloride, zooveel calciumzeep wordt gevormd, dat een W/O emulsie kan ontstaan, terwijl door toevoeging van natriumhydroxyde weer natriumzeep wordt gevormd en bij voldoende hoeveelheid, na schudden een O/W emulsie ontstaat.

Het ontstaan van verschillende hoeveelheden natrium- en calciumzeep willen wij weergeven door een evenwichtsreactievergelijking:

---

1) Briggs, pag. 82, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 1008 (1921).

$$\text{Na oleaat} + \text{caCl} \rightleftarrows \text{ca oleaat} + \text{NaCl}$$

en:

$$\text{ca oleaat} + \text{NaOH} \rightleftarrows \text{Na oleaat} + \text{caOH}$$

De hoeveelheden natriumoleaat en calciumoleaat hangen dus af van dit veelphasig evenwicht (de zeepen zijn slecht oplosbaar in water) en bovendien bevat het systeem twee praktisch onmengbare vloeistoffen.

Anders denken Clowes en Bhatnagar hierover. Clowes vat het op als een antagonisme tusschen $CaCl_2$ en NaOH en verdeelt de electrolyten in twee groepen [1]):

> „Electrolytes appear to be divided roughly into two main antagonistic groups as regards the effect they exert on the equilibrium of emulsions. The first consists of salts of di- and trivalent cations etc., which possess a more reactive or more readily adsorbed cation and appear to promote the formation of emulsions of water in oil; the second consists of alkalies, salts of monovalent cations and of di- and trivalent anions which possess a more reactive or more readily adsorbed anion and appear to exert the reverse effect promoting the formation of emulsions of oil dispersed in water".

Als bioloog ziet hij in de tegenwerking van calcium ionen op de natriumzouten een analogie met vele biologische verschijnselen. Tarwe groeit goed in een oplossing van 0.12 M. NaCl, waaraan 0.0012 M. $CaCl_2$ is toegevoegd, terwijl het in 0.12 M. NaCl of 0.0012 M. $CaCl_2$ niet groeit. Deze verhouding van 100 : 1 (of 2) molen NaCl tot $CaCl_2$ komt bij vele biologische processen te voorschijn. Dit is ook ongeveer de verhouding waarin genoemde zouten in zeewater voorkomen. Een zeewier „Laminaria" had een zekeren constanten weerstand voor den electrischen stroom; toevoeging van NaCl verminderde die weerstand en van $CaCl_2$ verhoogde haar [2]).

De biologische antagonismen tusschen b.v. $CaCl_2$ en NaCl schijnen terug te brengen te zijn op veranderingen van permeabiliteit van membranen. Met alleen NaCl worden zij meer permeabel, volgens Clowes doordat er dan een O/W emulsie gevormd wordt, die, daar water het dispersiemiddel is, gemakkelijk doorgankelijk is voor stoffen in water opgelost; met $CaCl_2$ alleen wordt er een W/O emulsie gevormd, die dien doorgang absoluut verhindert. De permeabiliteit, die gewenscht is voor de optimale levenscondities, ligt tusschen deze twee in en is bereikt als op ongeveer 100 molen NaCl 1 tot 2 mol $CaCl_2$ aanwezig zijn, dat is

1) Clowes, J. phys. Chem. **20**, 448 (1916); voor andere publicaties van Clowes over deze antagonismen zie: Proc. Soc. exper. biol. and medic. **21**, 1 (1913) en Kolloid-Z. **15**, 123 (1914).

2) voor deze feiten zie b.v.: Weiser, Coll. Symp. **4**, 354 (1926).

dus volgens Clowes als O/W emulsie en W/O emulsie in bepaalde verhouding aanwezig zijn.

Clowes verklaart al deze biologische verschijnselen als emulsie omkeeringen en breidt zijn hypothese, opgesteld aan emulsies van olie en water, geëmulgeerd met zeepen, dus zonder verder commentaar uit op alle emulsies.

Seifriz [1]) nu vindt dat dit ongeoorloofd is. Het grootste aantal van de kolloide emulgatoren, die O/W emulsies vormen, laten zich door $BaCl_2$ of $CaCl_2$ niet omkeeren en nooit geeft NaCl in deze gevallen O/W emulsies uit W/O emulsies, wat volgens Clowes bij de zeepen wel het geval is en volgens zijn hypothese ook bij andere emulsies zoo zou moeten zijn ter verklaring der permeabiliteitsverschijnselen, daar deze wel gevoelig zijn voor natriumchloride.

In volgende publicaties bestudeert Seifriz [2]) het gedrag van emulsies uit verschillende petroleum-fracties met caseïne als emulgator. Deze systemen geven afhankelijk van het soortelijk gewicht O/W of W/O emulsies. In het gedrag van toegevoegde electrolyten treedt ook in het geheel geen antagonisme, zooals Clowes bedoelt, te voorschijn. Bariumhydroxyde en thoriumnitraat brengen in gevallen omkeer van W/O emulsies tot O/W emulsies teweeg.

Beide publicaties van Seifriz zullen wij in het tweede deel van dit hoofdstuk nog nader bespreken, evenals het hier volgend resultaat van Bhatnagar.

Bhatnagar kan uit zijn proeven over O/W en W/O emulsies (evenals bij Clowes gestabiliseerd met zeepen) en uit emulsies, waar hij vaste deeltjes als emulgator gebruikt (Pickering emulsies)[3]) *toevalligerwijze* bevestiging vinden van Clowes' hypothese over de tegenwerking van positieve en negatieve ionen, echter niet onvoorwaardelijk want hij brengt de bevochtiging erin en zegt:

> „That all emulsifying agents having an excess of negative ions adsorbed on them and wetted by water will yield oil-in-water emulsions, whilst those having an excess of adsorbed positive ions and wetted by oil will give water-in-oil emulsions".

Ten aanzien van een latere publicatie van Ghosh en Dhar [4]) kunnen we met de vermelding volstaan.

Zoowel Clowes als Bhatnagar zijn vaag in hun uitdrukkingen; het is niet erg duidelijk wat zij nu eigenlijk als direct gevolg aanzien van

1) Seifriz, Am. J. physiol. **66**, 124 (1923).
2) Seifriz, J. phys. Chem. **29**, 587, 738, 834 (1925).
3) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **119**, 1760 (1921).
4) Ghosh en Dhar, J. phys. Chem. **30**, 294 (1926).

hun gezegde dat positieve of negatieve ionen geadsorbeerd worden. Waarschijnlijk bedoelt Bhatnagar, dat dus — gegeven dat de bevochtigingscondities van den emulgator gunstig zijn voor O/W — er bovendien negatieve ionen door geadsorbeerd moeten worden en daardoor de electrokinetische potentiaal van het deeltje negatief moet zijn en dus een positief geladen O/W emulsie niet zou kunnen bestaan. Maar het is de vraag of Bhatnagar ook bedoelt of het voor een W/O emulsie — als aan de bevochtigingscondities van den emulgator daarvoor voldaan is — vereischt is dat de olie positief geladen is.

Uit onze ervaringen, vermeld in Hoofdstuk III onder „emulgatoren" en uit de proeven hieronder beschreven en die in het tweede deel van dit hoofdstuk vermeld zijn, willen we concludeeren:

dat voor geconcentreerde emulsies, als regel [1]), een eisch voor stabiliteit is dat de bevochtigingscondities van den emulgator overeenkomen met het type m.a.w. dat de emulgator geschikt is voor die emulsie

dat de lading soms geen rol speelt (inactieve olie geëmulgeerd in gelatine opl.),

dat de lading soms stabiliteit verhoogt (sommige Pickering emulsies),

dat de lading soms noodig is voor stabiliteit (olies geëmulgeerd met moleculair opgeloste stoffen),

doch dat het alleen maar om de grootte van die lading gaat en nooit om het teeken.

Uit de onderzoekingen in dit hoofdstuk vermeld blijkt, dat een scherp overgangspunt van O/W in W/O emulsies, als tegengestelde emulgatoren aanwezig zijn, niet bestaat.

Op grond van onze theorie over de stabiliteit van geconcentreerde emulsies mogen we dat ook verwachten.

Een emulgator beschermt een O/W emulsie, doordat zij op zoodanige wijze in het O/W grensvlak komt te liggen, dat zij de O—W grensvlakken verhindert om elkaar te raken. Deeltjes, van welken vorm ook, die beter bevochtigd worden door water dan door olie, bevinden zich — eenmaal in het grensvlak getreden — voor het grootste deel in de waterphase. Daarbij sluiten ze zich aaneen en het O—W grensvlak is beschermd als een O/W emulsie gevormd wordt, doordat bij botsing van de oliedruppeltjes slechts de emulgatordeeltjes elkaar raken. Het O—W grensvlak bevindt zich aan de oliezijde van de emulgatordeeltjes. Een W/O emulsie, van hetzelfde systeem gemaakt, heeft echter de kwetsbare plekken aan den buitenkant der waterdruppeltjes, waardoor deze bij botsing zich vereenigen.

Als nu een kleine hoeveelheid van een tegengestelde emulgator aan een stabiele emulsie wordt toegevoegd, dan zal van de emulsie een klein deel van het oppervlak kwetsbaar worden — aangenomen, dat ook deze emul-

1) Zie voor uitzonderingen het tweede deel van dit Hoofdstuk IV, pag. 115.

gator zich een plaats in het grensvlak kan veroveren. Botsing van twee druppeltjes met de beide kwestbare plekken tegen elkaar, geeft tot samenvloeiing aanleiding. Hierdoor kan de geheele emulsie instabiel worden. Het is dus te verwachten, dat mengsels van emulgatoren geen emulsies doen ontstaan: de tegenwoordigheid van den verkeerden emulgator maakt de druppeltjes kwetsbaar. Pas bij groote overmaat van één emulgator, als het kwetsbare deel van het oppervlak klein is geworden, kan een emulsie stabiel zijn.

METING VAN DE KATAPHORESESNELHEID VAN GECONCENTREERDE OLIE-WATER EMULSIES, GEËMULGEERD MET KALIUMPALMITAAT, OOK MET TOEVOEGING VAN MAGNESIUMPALMITAAT

In het geval dat een O/W emulsie door geleidelijke toevoeging van magnesiumpalmitaat aan de olie te gronde gaat, hebben wij de verandering van kataphoresesnelheid, als maat voor de lading (electrokinetische potentiaal) nagegaan.

De emulsies waren O/W emulsies van een oliemengsel, dat ongeveer een soortelijk gewicht van 1 had, n.l. 1.003 bij 15°/15°, bevattend 43.4 vol. % nitrobenzol en 56.6% dekaline.

Zij zijn gemaakt door de olie (zonder of met magnesiumpalmitaat) te schudden met gelijke deelen waterige kaliumpalmitaatoplossing (van 0.2 tot 6%) en, daar de deeltjes dan te grof zijn, in het roertoestel, figuur 8 met 2 tot 4000 toeren, korter of langer tijd, (ongeveer 2—20 minuten) te roeren. Dan varieerde de deeltjesgrootte (gemiddeld) van 7—15 μ.

Deze emulsies, die dus 50% olie bevatten, waren veel te geconcentreerd om het in de cuvet van Van der Grinten mogelijk te maken met het microscoop door de ongeveer 1 mM. dikke laag heen te zien. Om toch de deeltjes in hun eigen milieu te houden, werden de emulsies gecentrifugeerd, waardoor een deel van de disperse phase zich afscheidde. De emulsie ontroomde dan in de centrifuge, de oliedruppeltjes concentreerden zich daardoor, maar de emulsie ontmengde niet. In het zoo afgescheiden dispersiemiddel werd nu ongeveer 1% van de emulsie gebracht en op die manier een verdunde emulsie gemaakt met ongeveer $^1/_2$% olie, waarin de oliedruppeltjes zich in hetzelfde milieu bevonden als in de geconcentreerde emulsie, terwijl het nu wel mogelijk was om met het microscoop er door heen te zien.

Van de emulsie zonder kaliumpalmitaat was het natuurlijk niet mogelijk een geconcentreerde emulsie te maken, doch ook niet noodig, daar het dispersiemiddel daar, onafhankelijk van de concentratie van de olie, een verzadigde oplossing van olie in water is. Door schudden maakten wij een verdunde emulsie van de olie in een verzadigde oplossing van nitrobenzol in water en maten daarvan de kataphoresesnelheid.

Van eenige optimum concentratie voor het kaliumpalmitaat, waar de emulgeerde werking veel sterker zou zijn, dan bij hooger of lager concentratie zooals Donnan en Potts[1]) dat vinden, bleek ons niets. Een dergelijk maximum vinden zij bij lage zeepconcentraties zooals, $\frac{1}{300}$ N (1% kaliumpalmitaat is ongeveer $\frac{1}{30}$ N) en wordt waarschijnlijk veroorzaakt, doordat zij hun emulsies op een bepaalde manier van schudden maken, zoodat zij meer den invloed van een bepaalde schudwijze nagingen, dan het emulgeerend vermogen der zeepoplossingen.

De kataphoresemetingen werden dan op precies dezelfde manier gedaan als van de verdunde O/W emulsies, in Hoofdstuk I eerste deel vermeld. Doch daar werden de kataphoresesnelheden van deeltjes van 10 μ gemeten en opgegeven en hier die van deeltjes van 5 μ.

Ook werd weer bij kamertemperatuur gemeten en de snelheid op 15° teruggebracht door alleen rekening te houden met de viscositeits-verandering van water. Het potentiaal verschil was 10 Volt over 4 cM. en de tijd werd gemeten, die de deeltjes in het midden van de hoogte van de cuvet noodig hadden om 125 μ af te leggen.

Twee emulsies, die 0.1 en 0.167% magnesiumpalmitaat bevatten, werden op dezelfde wijze gemaakt. Het magnesiumpalmitaat was weer door verwarming in de olie opgelost en de suspensie, die bij afkoeling ontstond, werd als olie gebruikt. De olie, die 0.5% magnesiumpalmitaat bevatte kon echter in 1.8% kaliumpalmitaatoplossing niet in een homogene O/W emulsie overgevoerd worden; door schudden ontstaan slechts vlokken van een W/O emulsie in het water verdeeld. Ook bij verwarming kon geen emulsie gemaakt worden; echter ontstond daarbij in de waterige phase een emulsie, die fijn genoeg was (10 μ) om er de kataphoresesnelheid van te meten en dit resultaat is ook vermeld. In dit geval hebben wij geen zekerheid, dat werkelijk de opgegeven concentraties magnesium- en kaliumpalmitaat ook te vergelijken zijn met de andere metingen, daar door het ontmengen en afscheiden van de oliephase en het ontstaan daarin van een W/O emulsie wel veranderingen in de concentraties van genoemde stoffen hebben kunnen plaats vinden.

In tabel VI is nu aangegeven de samenstelling van de olie- en waterphase van de verschillende emulsies en daarachter de kataphoresesnelheid van die emulsie in μ per Volt/cM. per secunde voor 15° C.; in figuur 14 is afgebeeld de kataphoresesnelheid in afhankelijkheid van de zeepconcentratie; door × is aangegeven de kataphoresesnelheid van die emulsies,

---

1) Donnan en Potts, Kolloid-Z. **7**, 208 (1910).

die alleen met kaliumpalmitaat waren gemaakt, met ⊙ de snelheid van emulsies, waaraan ook nog magnesiumpalmitaat was toegevoegd.

Wij zien, dat de emulgeerende werking van zeepen volstrekt niet berust op verhooging van de lading, zooals wel eens wordt aangenomen. Kleine concentraties zeep brengen wel een vergrooting van de snelheid

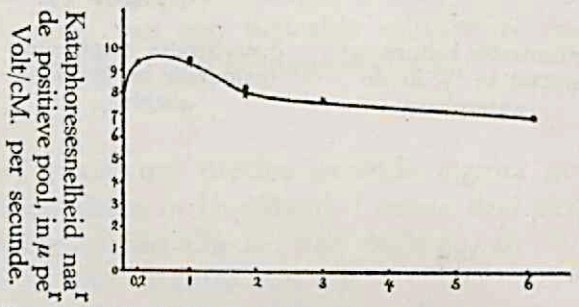
Tabel VI.

concentratie kalium-palmitaat in % in de waterphase	concentratie magnesium-palmitaat in % in de oliephase	kataphoresesnelheid in μ's per sec. per Volt/cM.	
			gemiddeld
0	0	7.9 8.0	8.0
0.2	0	9.4 9.3	9.4
1	0	9.6 9.2	9.2
		9.3 9.0	
1	0.1	9.2 9.6	9.4
1.8	0	7.9 7.9	7.9
1.8	0.167	8.2 7.9	8.0
1.8	0.5	8.1 8.4	8.2
2	0	7.6 7.1 7.3	7.3
3	0	8.0 7.7 7.4	7.6
6.1	0	7.0 6.8 6.8	6.9

Kataphoresesnelheid van de olie in emulsies van gelijke deelen olie (met en zonder magnesiumpalmitaat) en waterige kaliumpalmitaat oplossing.
De lading is altijd negatief. Zie figuur 14.

teweeg, maar de grootere zeepconcentraties verlagen deze snelheid zelfs beneden die van de zuivere olie. Verder is het een eigenaardig resultaat

dat de kataphoresesnelheid bij *toevoeging* van *magnesiumpalmitaat* aan de olie *geen verandering* ondergaat [1]). Magnesiumpalmitaat in iets grootere hoeveelheid toegevoegd, is oorzaak dat een goede O/W emulsie niet ontstaan kan. Blijkbaar is dit vernietigen der emulgeerende werking van het kaliumpalmitaat dus niet een kwestie van lading — want de lading zonder en met deze stof is dezelfde — doch moeten we de oorzaak daarvan zoeken in het kwetsbaar worden van het oppervlak der oliedruppeltjes, zooals we dat op pag. 102 bespraken. Magnesiumpalmitaat in het grensvlak der oliedruppeltjes maakt, dat twee van die druppeltjes, die elkaar daar raken, samenvloeien, omdat het O—W grensvlak van ieder oliedruppeltje daar aan de buitenkant van het grenshuidje zich bevindt.



Figuur 14. Kataphoresesnelheid van oliedeeltjes in O/W emulsies in afhankelijkheid van de kaliumpalmitaatconcentratie:
bij de punten gemerkt × is alleen kaliumpalmitaat toegevoegd;
bij de punten gemerkt ⊙ is behalve de vermelde hoeveelheid kaliumpalmitaat ook nog magnesiumpalmitaat aanwezig, zie tabel VI.

Behalve de omkeering van emulsies, veroorzaakt door het vervangen van een emulgator door een emulgator van tegengesteld type, hebben we voor het verband in dit deel ook besproken eenige proeven, waarbij de emulgator, niet door vernietiging of verwisseling, doch door verandering, omkeering van emulsies, kan doen plaatsgrijpen, n.l. de resultaten van Bhatnagar (met vaste deeltjes) en die van Seifriz. Van dergelijke omkeeringen geeft het tweede deel van dit hoofdstuk een beschrijving.

---

1) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **119**, 1760 (1921) vermeldt op pag. 1768 hetzelfde feit; echter geeft hij niet één experiment.

HOOFDSTUK IV

OMKEERING VAN EMULSIES

TWEEDE DEEL

DOOR VERANDERING DER EIGENSCHAPPEN VAN DE EMULGEERENDE STOF

Gelatine als emulgator, zoowel voor O/W als W/O emulsies — sommige van die emulsies zijn bestendig op hun electrische lading — ook andere lyophile kolloiden, die zich in het grensvlak concentreeren vormen, als de olie bepaalde eigenschappen bezit, de beide emulsies. In tegenstelling met de emulsies besproken in het vorige deel bestaat hier een scherp overgangspunt tusschen O/W en W/O emulsies — mengsels van emulsies treden hier bij uitzondering op.

Inleiding

W. C. Reynolds [1]) vermeldt in een artikel over grensvlakspanning, dat hij in Januari 1920 voor de Faraday Society een demonstratie hield van emulsies, die bij verwarming omkeerden en waarvan verschillende daarna bij verlaging van temperatuur het oorspronkelijke type emulsie weer teruggaven, terwijl andere tot het omgekeerde type bleven behooren. In de litteratuur wordt verder over den inhoud dezer lezing niets opgegeven en het was daarom dat wij inlichtingen aan Dr. Reynolds persoonlijk vroegen. Hierop kregen we een uitvoerig antwoord en tevens monsters van een 6-tal van deze emulsies en de daarvoor gebruikte olie. Laten we toegeven dat we zeer sceptisch tegenover deze kwestie stonden daar het ons altijd gebleken was, dat een bepaalde emulgator één type van emulsies doet ontstaan en hier zouden we twee emulsies in handen hebben met precies dezelfde samenstelling, waarvan de een door verwarming tot omkeering werd gebracht en bij kamertemperatuur ook tot dat type bleef behooren. We zullen hier de hoofdzaken van zijn antwoord weergeven.

Al deze emulsies waren gemaakt van een olie, bestaande uit een mengsel van kresol, hoogere phenolen en koolwaterstoffen met water.

Van emulsies A en B bestond de waterphase uit een 3% gelatine oplossing en hun samenstelling was 50 vol. dln. olie en 50 dln. water. Werd de olie langzaam aan het water onder schudden toegevoegd, dan ontstond

1) Reynolds, J. Chem. Soc. **119**, 460 (1921).

de O/W emulsie A; in omgekeerde volgorde geëmulgeerd — dus als het water langzaam aan de olie werd toegevoegd — ontstond B een W/O emulsie. B gaf door haar eenige minuten op 100° te verhitten, na schudden een O/W emulsie en deze was volkomen identiek met A. Door A in een mortier te wrijven, bij lage temperatuur, ontstond weer de W/O emulsie terug.

Hetzelfde gaven de 2 emulsies E en F, respectievelijk O/W en W/O, die als waterige phase een 15% lijmoplossing bevatten.

Zoowel met het electrisch geleidingsvermogen als met de druppel- en de kleurmethode hebben wij deze resultaten gecontroleerd en volledig juist gevonden. De emulsies behooren niet tot een gemengd type W/O/W of O/W/O, doch zijn alle zuivere specimen van O/W of W/O emulsies.

Voordat we nu onze proeven over dergelijke emulsies, echter met meer chemisch gedefinieerde producten, vermelden, willen we onze opvatting over deze zaken weergeven en de vraag, die we eerst moeten beantwoorden, is: wat doet kresol met gelatine? Gelatine geeft met gewone, in actieve olies O/W emulsies en nooit W/O emulsies en het is dus waarschijnlijk dat het kresol dit eigenaardige gedrag zal veroorzaken.

Bungenberg de Jong[1]) bestudeert in een reeks artikelen de looiing en gaat den invloed van tannine na op b.v. gelatine. Hij vindt, dat phenolen op analoge wijze op gelatine reageeren als tannine[2]) en schrijft de werking van al deze stoffen toe aan hun gemeenschappelijk phenolkarakter.

Gelatine behoort tot de lyophile kolloiden, dat zijn kolloiden, die hun stabiliteit ontleenen aan twee factoren n.l. ten eerste aan de electrische lading en ten tweede aan de hydratatie. Ieder voor zich kunnen deze factoren stabiliteit aan het gelatinesol verleenen; worden beide weggenomen, dan pas is het gelatinesol instabiel en vlokt uit. Met de electrische lading wordt bedoeld de electrokinetische potentiaal —, die b.v. ook bij de verdunde emulsies in Hoofdstuk II de stabiliteit beheerschte — echter in tegenstelling met deze emulsies kunnen we het gelatinesol ontladen zonder dat het snel te gronde gaat. Dit wordt veroorzaakt door die tweede stabiliteitsfactor *de hydratatie*[3]) — het kenmerk der lyophile kolloïden —. We zouden deze hydratatie kunnen opvatten als een wateradsorptie. Door adsorptiekrachten heeft zich zooveel water met het deeltje vereenigd dat daardoor de vlokking — het vereenigen van twee deeltjes bij botsing —

---

1) Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim. **42**, 437 (1923), **43**, 35 (1924), en **46**, 727 (1927).

2) Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim. **43**, 35 (1924).

3) over de hydratatie en lading van gelatine zie: Tendeloo diss. Utrecht (1925) pag. 79 en volgende.

verhinderd wordt. Nu kunnen we gelatine dehydrateeren door het dispersiemiddel te veranderen n.l. door aan een waterige gelatineoplossing, alcohol toe te voegen; is de gelatine nu nog geladen dan blijft het sol als zoodanig bestaan maar pas bij wegnemen van den tweeden stabiliteitsfactor, de lading, vereenigen de kolloïde deeltjes bij botsing; na eenigen tijd is het sol uitgevlokt. Echter toont de Jong aan, dat ook door tannine toe te voegen de hydratatie verminderd wordt. De hydratatie kan zooals bovengezegd is, opgevat worden als een wateradsorptie; de deeltjes zijn daarbij niet onbelangrijk grooter geworden en dit uit zich in de groote viscositeit van het gelatinesol. Zoowel door toevoeging van alcohol als van tannine en phenolen, wordt de relatieve viscositeit belangrijk verminderd, waaruit dus geconcludeerd wordt, dat de hydratatie is verminderd. Er is echter een principieel verschil in deze twee soorten van hydratatie. Van alcohol moet ongeveer 50 vol % aan het sol toegevoegd worden, terwijl $\frac{1}{10}$ % tannine reeds een duidelijke vermindering der relatieve viscositeit geeft. De alcohol werkt in het dispersiemiddel en onttrekt daar a.h.w. het water aan de gelatinedeeltjes, de tannine daarentegen wordt op het deeltje geadsorbeerd en verdringt dan gelijktijdig van het oppervlak het water. Als de gelatine geladen is, kan het zoowel door alcohol als door tannine of phenolen gedehydrateerd worden, zonder zijn stabiliteit als sol te verliezen; wordt nu na deze hydratie de lading weggenomen dan zijn geen van beide stabiliteitsfactoren meer aanwezig en de gelatine vlokt uit.

De dehydrateerende werking van phenol vergeleken met die van tannine is slechts klein. Echter is er bij de tusschenliggende phenolen een geleidelijke opklimming in dit dehydrateerend karakter waar te nemen (phenol — diphenolen — triphenolen — digalloylglucosen — tannine (op te vatten als penta digalloylglucose)).

Zuivere gelatine is ongeladen als het zich bevindt in een waterphase waaraan zooveel zuur (b.v. zoutzuur) is toegevoegd dat de p_H 4.7 is. Zij heet dan „iso-electrisch". Meer zoutzuur veroorzaakt een positieve lading en NaOH, bij dit iso-electrisch punt toegevoegd, een negatieve lading.

Ongeladen gelatine is minder gehydrateerd dan die in geladen toestand en de ongeladen gelatine wordt door phenolen relatief meer gedehydrateerd dan de geladene.

Het hierboven gegeven, kort, gedeeltelijk uittreksel van genoemde publicaties van Bungenberg de Jong stelt ons nu in staat alle proeven over emulsies, die hieronder volgen, in verband met onze theorie te verklaren.

Dat kresol en gelatine iets met elkander doen blijkt daaruit dat wanneer we gelatine met kresol overgieten en eenigen tijd laten staan, na affiltreeren

een heldere vloeistof ontstaat [1]), die toegevoegd water kan emulgeeren tot een W/O emulsie.

In de zuivere kresol is het niet mogelijk W in O te emulgeeren.

Wij willen hier n.l. veronderstellen, dat evenals gelatine in water zwelt, d.w.z. water adsorbeert en daardoor de gelatine als het ware met een watermantel voorziet en zich in het water verdeelt (kolloidaal oplost), ook de gelatine de kresol adsorbeert en daarna in de kresol als lyophiel kolloid oplost. Dit komt ook overeen met het gedrag van phenol dat aan een waterige gelatine oplossing toegevoegd wordt. Het blijkt, dat daar de gelatine wat phenol adsorbeert, maar tegelijkertijd een gedeelte van het geadsorbeerde water loslaat.

Zooals reeds gezegd bestond de oliephase van Reynolds in hoofdzaak uit een mengsel van kresol met koolwaterstoffen. Wij gebruikten bij onze verdere proeven een mengsel van m-kresol met tetraline als oliephase.

Wij hebben hier dus het geval dat een kolloide stof kan oplossen tot een lyophiel kolloid, zoowel in de waterphase als in de oliephase der emulsie.

Zooals in Hoofdstuk III uiteengezet berust de stabiliteit van emulsies erop, dat in een stabiele emulsie de O—W grensvlakken van ieder bolletje, bij botsing elkaar niet kunnen raken. In het grensvlak moet de emulgator zich concentreeren tot een soort van membraan. In dit membraan zijn grootere of kleinere openingen aanwezig. Immers zoo'n huidje is ontstaan, doordat deeltjes vaste stof, van microscopisch zichtbare grootte tot kolloidale afmetingen, zich tegen elkander leggen. Het is nu afhankelijk van de grootte der grensvlakspanningen van de emulgeerende stof tegen de olie en tegen de waterphase of het O—W grensvlak in de poriën aan de water of aan de oliezijde komt te staan.

Volgens Bartell [2]), die de verdringing van de eene vloeistof door de andere in proppen van silica en kool onderzoekt, hangt dit samen met de „wetability" van de vaste stof (den emulgator) voor olie en voor water. Heeft deze vaste stof een grootere grensvlakspanning tegen olie dan tegen water, dan zal het water de olie in deze poriën verdringen, totdat het O—W grensvlak aan de oliezijde van het membraan is gekomen. Wordt nu in dit geval een O/W emulsie gemaakt, waarbij dus druppeltjes van olie — omgeven met dit huidje — in de waterphase zich bevinden, dan komen bij botsing van twee waterdruppeltjes slechts de emulgatordeeltjes in aanraking en hoogstens kunnen deze aan elkaar blijven kleven, wat leidt tot, wat Limburg noemt, reversibile coagulatie. De O—W grensvlakken bevinden

---

1) Over het gedrag van lyophile kolloiden met polaire organische vloeistoffen zie: Stocks, Brit. Assoc. Advancement Sc. Colloid Repts. **1**, 74 (1917).

2) Bartell, Coll. Symp. **4**, 234 (1926) ook waarschijnlijk in dl. **5** (1927). Bartell, Z. phys. Chem. Cohen Festband. **130**, 715 (1927) zie ook pag. 73.

zich echter aan de oliezijde van het membraan — bij botsing van de oliedruppeltjes blijven deze grensvlakken altijd door de tusschenliggende membranen gescheiden, waardoor vereeniging van deze grensvlakken is buitengesloten en de emulsie niet ontmengt. Is echter van ditzelfde systeem een W/O emulsie gemaakt dan bevinden zich dus waterdruppeltjes in de olie als dispersiemiddel. Het O—W grensvlak bevindt zich aan de oliezijde d.i. dus de buitenzijde van het water druppeltje en nu is bij botsing van twee dezer druppeltjes de kans groot dat deze O—W grensvlakken tegen elkaar komen. Dan vereenigen die zich direct en het onmiddellijke gevolg is, dat er een lichaam ontstaat uit twee bollen water, verbonden door een dun buisje eveneens gevuld met water; het geheel is omgeven door het membraan. De totale grensvlakenergie — hoe ingewikkeld het membraan ook is opgebouwd — is altijd positief, waardoor zich dit lichaam snel zal vervormen tot een grootere bol, daar dan het oppervlak voor hetzelfde volume kleiner is.

Als dus de emulgeerende stof beter bevochtigd wordt door water dan door olie (wat inhoudt dat de grensvlakspanning tegen de olie grooter is dan tegen water) kan een O/W emulsie blijven bestaan en een W/O emulsie ontmengt.

In het omgekeerde geval, dus als de grensvlakspanning tegen water grooter is dan tegen olie, is de W/O emulsie stabiel.

Wanneer we nu terugkeeren tot onze gelatine rijst de vraag, dien we moeten beantwoorden, wat is de grensvlakspanning daarvan tegen het water en tegen de olie? Hierop kunnen we geen antwoord geven, echter wel kunnen we iets qualitatiefs zeggen over het verschil dier twee grensvlakspanningen in het algemeen.

Als een stof zooals de gelatine in waterige oplossing water adsorbeert of als zij gehydrateerd wordt, wordt zij a. h. w. meer gelijk aan de waterphase en daarmee gaat vermindering van de grensvlakspanning van de gelatine tegen water gepaard. Evenzoo wordt de grensvlakspanning van gelatine tegen kresol kleiner hoe meer kresol door de gelatine geadsorbeerd wordt.

De gelatine, hoewel altijd opgelost in water gebruikt, is bij onze emulsies ook met kresol in aanraking en nu is er een strijd tusschen het water en de kresol wie van beide door de gelatinedeeltjes relatief het meest wordt geadsorbeerd. Wordt het water meer geadsorbeerd dan kan de grensvlakspanning van gelatine tegen water lager worden dan tegen kresol en de gelatine is geschikt om na in het grensvlak getreden te zijn aan een O/W emulsie stabiliteit te geven. Wordt de kresol meer geadsorbeerd, zoo, dat haar grensvlakspanning tegen gelatine lager is dan die van water, dan kan de gelatine een W/O emulsie stabiliseeren. Wij hebben het nu in de hand om deze condities te wijzigen. Door aan het kresol als oliephase een inactieve olie, als tetraline toe te voegen, verminderen we de kresoladsorptie

ten gunste van de wateradsorptie en door de lading van gelatine in de waterphase te varieeren, door verschillende hoeveelheden NaOH of HCl toe te voegen, veranderen we, ten eerste de hydratatie van de gelatine en ten tweede veranderen we de verhouding van deze hydratatie tot de kresoladsorptie. (Zie hiervoor pag. 109).

EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Proeven over het ontstaan van O/W en W/O emulsies en hun overgang in elkaar,

wanneer de olie bestaat uit verschillende concentraties meta-kresol en tetraline en de waterphase uit een 3% iso-electrische gelatine-oplossing waaraan varieerende hoeveelheden natriumhydroxyde of zoutzuur zijn toegevoegd.

Het gebruikte tetraline was hetzelfde product als beschreven is op pag. 9 Het meta-kresol bestond uit een door gefractioneerde vacuumdestillatie gezuiverd product van Kahlbaum. De concentraties van kresol en tetraline zijn in volume procenten opgegeven. De iso-electrische gelatine werd gemaakt volgens de methode van Loeb[1]) uit een goed handelsproduct.[2]) Door de gelatine bij kamertemperatuur in het water te laten zwellen en daarna in een waterbad op 60° te verwarmen werd zij opgelost. De oplossing werd gefiltreerd door een aschvrij filter en daarna geconserveerd door $\frac{1}{10}$ % kresol toe te voegen. Vóór toevoeging van deze kleine hoeveelheid kresol constateerden we, dat de p_H 4,7 was en dus werkelijk de gelatine iso-electrisch was.

Gelijke deelen olie en waterige 3% gelatine-oplossing werden gebruikt; aan deze gelatineoplossing werden de aangegeven hoeveelheden electrolyt toegevoegd; het aantal mmolen per Liter waterphase is in de figuren opgegeven.

De gelatine-oplossing gelatineert bij kamertemperatuur, daarom zijn al deze emulsies gemaakt bij 50° C.

Bij de bereiding van de O/W emulsies werd aan de waterphase langzaam onder schudden de olie toegevoegd. Om de W/O emulsies te bestudeeren werden de vloeistoffen in omgekeerde volgorde geëmulgeerd.

Het type der emulsie werd bepaald door de druppelmethode en door onder het microscoop de emulsie samen te laten vloeien met een druppel olie of water.

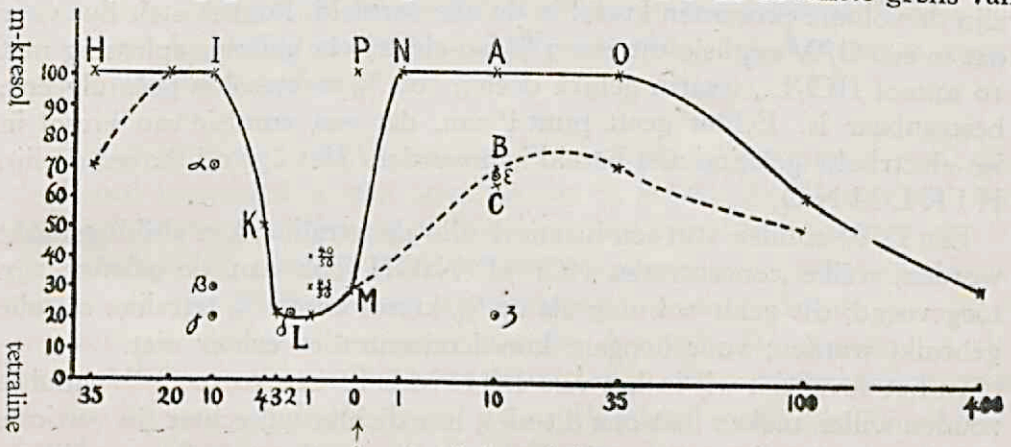
Als nu water (dus 3% gelatine-opl.) gedruppeld wordt in 100% kresol, wordt deze kresol in die mate door de gelatine geadsorbeerd, dat de grensvlakspanning dezer kresol tegen het gelatinedeeltje kleiner wordt dan van dat deeltje tegen water, waardoor een W/O emulsie stabiel kan zijn.

---

1) Loeb, J. general physiolog. **1**, 237 (1918) zoutzuur methode.
2) z.g. F_0 extra der Lijm- en Gelatinefabriek „Delft".

Omgekeerd blijft bij gebruik van tetraline als olie de hydratatie van de gelatine overheerschend en een W/O emulsie kan niet ontstaan, inplaats daarvan krijgen we door water in olie te druppelen een zeer grove verdeeling van water in olie en als voldoende water aanwezig is, ontstaat plotseling een O/W emulsie.

In figuur 15 geeft nu de lijn H I K L M N A O de bovenste grens van



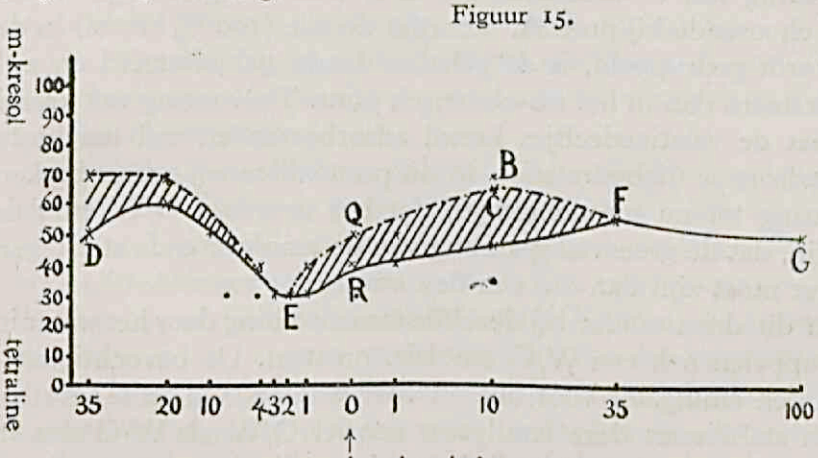
iso-electrische gelatine

NaOH in m-molen ← → HCl in m-molen/L.

——— *bovenste grens* van het bestaansgebied der O/W emulsies;

- - - - - - - - stabiliteitsgrens voor drie dagen; daarboven na dien tijd geheel of gedeeltelijk ontmengd.

Figuur 15.



iso-electrische gelatine

NaOH in m-molen/L. ← → HCl in m-molen/L.

——— *onderste grens* van het bestaansgebied der W/O emulsies;

- - -~- - - *bovenste grens* waar W/O emulsies bij 100° overgaan in O/W emulsies.

Figuur 16.

het gebied aan, waarin het mogelijk is door langzaam en onder schudden olie in water te druppelen, 50/50 O/W [1]) emulsies te maken.

Op de abscis is uitgezet bij 0 iso-electrische gelatine en naar rechts de HCl concentratie in m.molen/Liter en naar links de NaOH concentratie

1) Deze notatie geeft dus aan 50 volume deelen olie en 50 volume deelen water tot een O/W emulsie gemaakt.

in m.molen per Liter (beide zijn direct voor de emulgeering aan de gelatine toegevoegd). Om de figuur overzichtelijker te maken, zijn de vierkantswortels van deze concentraties afgezet doch de werkelijke concentraties in cijfers er bij vermeld.

Op de ordinaat zijn aangegeven de samenstellingen van de olies, n.l. zijn de volume procenten kresol in de olie vermeld. Punt A stelt dus voor dat er een O/W emulsie uit een 3 % iso-electrische gelatine oplossing met 10 m.mol HCl/L., waarin gelijke deelen 100 % m-kresol is geëmulgeerd, bestaanbaar is. Echter geeft punt P aan, dat een emulsie van kresol in iso-electrische gelatine niet bereid kan worden. Het ligt n.l. boven de lijn H I K L M N O,

Een O/W emulsie van een inactieve olie als tetraline, kan altijd gemaakt worden, welke concentraties HCl of NaOH ook aan de gelatine zijn toegevoegd; dit geldt ook nog als 20 % kresol en 80 % tetraline als olie gebruikt worden; voor hoogere kresolconcentraties echter niet.

In het geval dat wij in het vak I P N M L K een 50/50 O/W emulsie zouden willen maken lukt ons dit niet; hoe dichter wij echter (in verticale richting gerekend) tot deze lijn naderen, hoe verder ons dit mogelijk is, zoo geven 2 punten in dit gebied aan, dat daar hoogstens 40/50 en 45/50 emulsies O/W gemaakt kunnen worden.

Voor bespreking van verschillende van deze emulsies gaan wij uit van die emulsie behoorende bij punt A. Voordat de olie (100 % kresol) in de waterphase wordt gedruppeld, is de gelatine daarin gehydrateerd en wel sterker gehydrateerd dan in het iso-electrisch punt. Toevoeging van kresol veroorzaakt dat de gelatinedeeltjes kresol adsorbeeren en wel ten koste van de wateradsorptie (dehydratatie). In dit punt willen wij echter breken met de opvatting tot nu toe gehuldigd, dat het voor een O/W emulsie noodig zou zijn, dat de grensvlakspanning van de emulgeerende stof tegen het water lager moet zijn dan die van den emulgator tegen de olie.

We moeten dit doen omdat bij dezelfde samenstelling door het water in de olie te druppelen ook een W/O emulsie, ontstaat. De bevochtigingscondities van den emulgator voor olie en voor water zijn in beide gevallen dezelfde, toch stabiliseert deze emulgator zoowel O/W als W/O dus in één van de twee gevallen is het de disperse phase, die de emulgator beter bevochtigt, inplaats van het dispersiemiddel.

De eindcondities van beide 50/50 emulsies moeten we als dezelfde aannemen, ook al zal, bij het ontstaan, door oplossing van een kleine hoeveelheid m-kresol in het water [1]) (als tetraline aanwezig is, dat niet oplost) als nog slechts een deel der olie is toegevoegd, de kresolconcentratie in de olies als olie in water wordt gedruppeld anders zijn, dan van de olies als water in de olie wordt gedruppeld. Echter als beide emulsies gemaakt zijn en in beide, olie en water in gelijke volumina aanwezig zijn, zal de evenwichtstoestand, wat de samenstelling van de olie- en waterphase betreft, voor beide emulsies dezelfde zijn.

1) De oplosbaarheid van m-kresol in water is bij 50° 2.7 en bij 100° 5.5. Sigdwick, Spurell, Davies, J. Chem. Soc. **107**, 1202 (1915).

De oorzaak dat deze emulsie A niettegenstaande de bevochtigingscondities ongunstig zijn, toch stabiel is, wordt gevonden in het feit, dat deze emulsie electrische lading heeft. De gelatine is door toevoeging van het HCl positief geladen. Limburg [1]) toonde aan dat oliedruppeltjes geëmulgeerd in water met gelatine hetzelfde teeken van lading hebben als de gelatine alleen, m.a.w. de oliedruppeltjes zijn hier ook positief geladen. *Deze lading is het nu die aan de emulsie, niettegenstaande haar emulgator beter bevochtigd wordt door de disperse phase dan door het dispersiemiddel, stabiliteit verleent.*

Nemen we nu een O/W emulsie in een lager gelegen punt 3, waar dus de kresol vermengd is met tetraline (20 % kresol, 80 % tetraline) dan zal de inactieve tetraline de werking van het kresol verminderen m.a.w. de hydratatie zal niet zoo sterk verminderd worden, wat tengevolge heeft dat nu de grensvlakspanning emulgatordeeltje-water kleiner dan bij A en emulgatordeeltje-olie grooter dan bij A wordt. We nemen aan, dat hier nu de grensvlakspanning emulgatordeeltje-olie ook werkelijk grooter is dan die van dat deeltje tegen water. Hierdoor wordt dan veroorzaakt dat het olie-water grensvlak de poriën van het membraan indringt en aan de oliezijde blijft staan en dus, daar wij een O/W emulsie hebben, aan de binnenzijde van het membraan komt.

Deze emulsie heeft dan ook grooter bestendigheid dan A en grooter viscositeit, tengevolge van de verhoogde hydratatie.

De stippellijn in fig. 15 is de grens waarbeneden de O/W emulsies na drie dagen nog stabiel zijn en waarboven de emulsies in dien tijd veel olie hebben afgescheiden.

Het gebied waar zich nu zoowel O/W als W/O emulsies kunnen vormen is vrij groot. In fig. 15 gaven we met de lijn H I K L M N O de hoogste grens waar O/W emulsies ontstaan kunnen, als langzaam O in W water, onder schudden, wordt gedruppeld. In Fig. 16 geven we met de lijn DERFG de onderste grens van het gebied waar W/O emulsies kunnen ontstaan, als langzaam W in O wordt geëmulgeerd. Wat dus tusschen die twee lijnen in ligt, is het gebied waar beide emulsies kunnen bestaan. Het punt E zou moeten samenvallen met het punt L; dat het dit niet doet, wordt veroorzaakt door het feit, dat we geen onderzoekingen deden in nauwer grenzen dan 10 % verschil in kresolconcentratie. L was zoo het hoogste grenspunt waar nog O/W en E het laagste, waar nog W/O ontstond.

De geheele curven werden niet bepaald met kleiner trappen in de kresolconcentratie dan vermeldde 10 %, echter wel tusschen E en L en daar ontstond *altijd* een emulsie. We kunnen dan ook verklaren dat er in het geheele terrein, dat de figuren 15 en 16 bestrijken, altijd wel een emulsie, soms twee

---

1) Limburg, diss. Delft (1924) pag. 85.

(dus O/W en W/O), gevormd werd. Nooit ontmoetten we twee vloeistoffen, die geen emulsie gaven.

Bij A hebben wij *aangenomen*, ter duidelijke verklaring en om de gedachten te bepalen, dat de bevochtigingscondities voor het O/W systeem ongunstig en bij 3 dat zij gunstig waren; echter is het duidelijk, dat als wij eenzelfde emulgator in dezelfde omstandigheden, zoowel een O/W als een W/O emulsie zien stabiliseeren, voor een van beide emulsies de bevochtigingscondities ongunstig zijn. De emulsie moet dus nog een stabiliteitsfactor hebben. Deze *stabiliteitsfactor* is nu *de electrische lading*.

Behalve dat wij nu het ontstaan van O/W of W/O emulsies kunnen varieeren door met meer of minder kresol in de olie te werken, waardoor dus in het eene geval de gelatine meer kresol adsorbeert dan water, in het andere geval deze hoeveelheden anders zijn, kunnen wij deze adsorptie ook nog veranderen door bij andere temperatuur te werken.

Bungenberg de Jong[1]) vindt dat de adsorptie van phenolen aan lyophile kolloïden, ten opzichte van die van water, bij hooger temperatuur vermindert.

Verhitten wij nu de W/O emulsie B bij 100°, dan mag weliswaar de adsorptie zóó veranderen, maar de kresoladsorptie blijft grooter dan de wateradsorptie[2]) en de emulsie blijft van het type W/O.

Anders wordt dit bij een W/O emulsie, die 5% meer tetraline bevat: punt C. Gaan wij deze W/O emulsie verhitten op 100°, dan neemt de hydratatie ten opzichte van de kresoladsorptie zoo toe of ook de kresoladsorptie neemt zoover af, dat nu de W/O emulsie instabiel wordt en vlokt. Daarbij scheiden zich dan de olie en het water als vloeistoflagen af. Wordt hierna even geschud, dan ontstaat een goede O/W emulsie, die dan bij afkoeling bestaan blijft, daar de samenstelling van de O/W emulsie C ook ligt in het gebied in figuur 15 waar O/W emulsies stabiel zijn.

Alle water-olie emulsies in het gebied dat in figuur 16 geharceerd is, gedragen zich nu als C en geven dus bij verwarming O/W emulsies. Als criterium werd genomen, dat als een emulsie na 6 minuten op 100° te zijn verwarmd nog niet vlokte en bij schudden het W/O type bleef behouden, zij niet tot dit gebied zou behooren.

Doordat de hydratatie van de emulsies in dit gebied, bij lager kresol-

---

1) Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chem. **42**, 437 (1923).

2) Dit is een simplistische wijze van uitdrukken, waarin wij het gevolg van dit proces niet vermelden. Hieraan moet toegevoegd worden: dat de kresoladsorptie zoo groot blijft t.o.v. de water adsorptie, dat de grensvlakspanning gelatinedeeltje-olie, kleiner blijft dan die van gelatinedeeltje-water, waardoor het O/W grensvlak aan de binnenzijde van het membraan blijft.

Ook wanneer wij in het vervolg voor het omgekeerde effect b.v. vermelden dat tengevolge van een hoogere kresolconcentratie, de kresoladsorptie toeneemt en die van het water afneemt, met het resultaat dat daardoor het ontstaan of bestaan van een W/O emulsie bevordert en het bestaan of ontstaan van een O/W emulsie, tegengewerkt wordt, moet een dergelijke redeneering ingevoegd worden.

concentraties al grooter is, draaiden deze emulsies bij verwarming sneller, —dikwijls al binnen 1 minuut — om. De emulsies in het gebied EQR. draaiden bij verhitting ook om, echter zijn deze O/W emulsies bij 50° (of bij kamertemperatuur) niet stabiel (zie figuur 15). Wij lezen uit de figuren dus af, dat als deze O/W emulsies bij 100° ontstaan zijn, zij bij afkoeling vlokken en dan bij schudden weer W/O geven.

De W/O emulsies in het gebied boven de streep-stippellijn bleven bij verwarming op 100° onveranderd.

Als de emulsies bij 50° waren gemaakt, werden zij daarna bij kamertemperatuur gebracht. Er bleek geen verschil te bestaan, wat het type betreft, tusschen de waarnemingen bij 50° en bij kamertemperatuur.

Vervolgen wij nu de lijn ANMLKIH.

Bij A is de O/W emulsie stabiel op de electrische lading van de oliedruppeltjes, terwijl de kresoladsorptie grooter is dan de hydratatie. Nemen wij echter de zuivere iso-electrische gelatine, dan komen wij niet hooger dan M. Immers bij dit punt is de lading verminderd en nu moet het *huidje* stabiliteit aan de emulsie geven d.w.z. nu moet wel degelijk de emulgator beter door het dispersiemiddel bevochtigd worden dan door de disperse phase.

Wij zakken bij vermindering der lading dan ook ineens van N bij 100% m-kresol op 30% m-kresol, om de hydratatie zoo groot te maken, dat zij het van de kresoladsorptie wint, om te bewerkstelligen, dat het gelatinedeeltje nu beter bevochtigd wordt door water dan door olie. Wij zien dus, dat, hoe kleiner de lading, hoe grooter de hydratatie moet worden, om de emulsie stabiel te houden.

In de figuur 15 valt echter het punt, waar de grens van het O/W gebied het laagst ligt, niet samen met het iso-electrisch punt. Dit wordt veroorzaakt, doordat de m-kresol iets oplosbaar is in water (2—3%) en daarin een weinig zuur reageert. Wij bereiken dus het laagste punt pas, als wij een weinig NaOH en wel 2 mmol hebben toegevoegd. Precies hetzelfde kon de Jong ook constateeren voor het geval, dat hij tannine aan de gelatine toevoegde. Het werkelijk iso-electrisch punt bereikte hij pas als een weinig loog was toegevoegd.

Verdere Bijzonderheden

De deeltjes werden bij deze emulsies kleiner, naarmate we meer het overgangsgebied naderden. Zuivere tetraline met gelatine geeft O/W emulsies, die deeltjes van ongeveer 40 μ hebben en de W/O emulsies van zuiver kresol hebben een deeltjesgrootte van 20 μ. Echter in de buurt van de overgangsgebieden worden de deeltjes van de orde van 5 tot 8 μ, wat voor emulsies, die door schudden gemaakt zijn, fijn te noemen is. Verder verdient het de aandacht dat alleen emulsies, bevattend 20% kresol, bij af-

koeling gelatineerden. Zooals reeds gezegd, hadden alle emulsies (bij 50°) hooger viscositeit naarmate minder kresol aanwezig was. Dit laat zich dus makkelijk uit de hydratatie verklaren.

We maakten er reeds melding van, dat in het geheele gebied altijd wel een emulsie ontstond. Eigenaardig is het, dat er huidjes ontstaan die beide emulsies kunnen bestendigen en toch ontstond nooit als eindproduct een mengsel van emulsies. Als b.v. olie in water wordt gedruppeld is bij de eerste druppels, water in groote overmaat en dan ontstaat een O/W emulsie, doordat de volumeverhouding ten gunste van een O/W emulsie is; wordt nu druppelsgewijze verder geëmulgeerd dan wordt de O/W emulsie geconcentreerder. Een druppel olie aan een dergelijke geconcentreerde emulsie toegevoegd, wordt op dezelfde wijze in deze geconcentreerde emulsie geëmulgeerd als in dezelfde hoeveelheid water, vooropgesteld *dat de ontstane emulsie* stabiel is. Hebben we dus b.v. een emulsie, van 40 deelen olie in 50 deelen water gemaakt en voegen we hieraan nog 10 deelen olie toe, dan wordt de olie in het water geëmulgeerd alsof 10 deelen olie met 90 deelen water geschud werden.

Het type emulsie dat ontstaat is dus afhankelijk van de andere, in Hoofdstuk III genoemde, factoren, als de emulgator geschikt is om aan beide emulsies stabiliteit te geven. Speciaal de *volume verhouding* der vloeistoffen heeft invloed en we willen aan een reeds ontstane emulsie — mits stabiel — dezelfde functie toekennen als aan het dispersiemiddel alleen.

Samenvatting

Met gelatine, opgelost in water, kunnen W/O en O/W emulsies gemaakt worden. Kresol wordt geadsorbeerd door de gelatine en verlaagt daarbij de grensvlakspanning van deze gelatine tegen de olie, waarin het kresol zich bevindt en maakt de gelatine tegen water meer lyophoob, doordat zij de wateradsorptie vermindert, waardoor de grensvlakspanning van gelatine tegen water hooger wordt. Tetraline daarentegen is t.o.v. gelatine inactief; de gelatine blijft gehydrateerd en heeft tegen de waterphase lagere grensvlakspanning dan tegen de olie.

Zuivere kresol bevochtigt dus de gelatinedeeltjes beter dan water
en „ tetraline „ „ „ „ minder „ „

Dit zijn juist de condities, die maken dat in het eerste geval een W/O emulsie ontstaat en in het tweede een O/W emulsie. Bij het gebruik van mengsels, bestaande uit verschillende verhoudingen kresol en tetraline, komt er dus een punt, waar de grensvlakspanning van het emulgatordeeltje tegen de olie (bevattend kresol en tetraline) dezelfde is als tegen water. Dit zou dan de scheidingslijn zijn tusschen de O/W en W/O gebieden, die in figuur 16 b.v. wordt aangegeven door D E R F G. Is meer kresol

aanwezig dan moesten alleen W/O emulsies ontstaan en is minder kresol (dus meer tetraline) aanwezig, dan alleen O/W emulsies.

Echter, het bestaansgebied van de O/W emulsies wordt uitgebreid door de electrische lading en deze veroorzaakt, dat het gebied der O/W emulsies een groote uitbreiding krijgt over dat der W/O emulsies heen en dus in die uitbreiding zoowel O/W en W/O emulsies kunnen gevormd worden. Zeer juist liggen deze gebieden dan ook bij die concentraties waar de gelatine geladen is, over elkaar heen.

Bij E waar de gelatine in water ongeladen is en de O/W emulsies dat dus ook zijn, houdt het O/W gebied op waar het W/O gebied begint. Rechts daarvan is de gelatine geladen en het O/W gebied strekt zich meer en meer over het W/O gebied uit. Er is daar HCl aan de gelatine toegevoegd, waardoor de gelatine positief geladen is en dus de emulsies ook. Die emulsies, die zich dus over het W/O gebied bevinden, moeten dus bij het wegnemen van de lading ook vlokken. Hieronder geven we de vlokkingswaarden op voor de emulsies A ε en ζ, in figuur 15.

Bij 2 cc. van de emulsie werd 1 cc. electrolytoplossing gevoegd en na 20 minuten het resultaat beoordeeld. De opgegeven concentraties, in m-molen per Liter, (eindconcentratie betrokken op de waterphase) zijn de kleinste concentraties, waardoor de emulsies in een olie- en waterlaag gescheiden worden (na 20 minuten).

	Emulsie	A	ε	ζ
electrolyt	KCl	—	13 —20	—
	K_2SO_4	0.75—1	1.2— 1.8	>120
	$K_3Fe(CN)_6$	0.25—0.40	1.1— 1.5	2.5—4.5
	$K_4Fe(CN)_6$	—	0.5— 1.1	—
	$BaCl_2$	—	6 —10	—

Uit de kaliumsulfaat getallen blijkt dat A en ε electrolyt-gevoelig zijn en ζ minder en uit de waarden voor verschillende zouten bij ε, blijkt het electrocapillair karakter uit den invloed van de valentie.

De emulsies A en ε zijn dus op hun positieve lading stabiel en A is gevoeliger dan ε.

Gaan we nu in de figuur 15 verder naar rechts dan zal bij hoogere HCl concentratie de lading weer afnemen. We zien dan ook dat bij 100 m-mol HCl de bovenste bestaansgrens van het O/W gebied daalt en samen komt te vallen met de lijn F G in figuur 16. In analogie wordt ook het geharceerde gebied bij afneming van de lading kleiner en is bij F, 35 m-mol HCl, verdwenen.

Links van het punt ε moeten dus in analogie, de O/W emulsies α, β en γ

negatief geladen zijn en in afnemende mate gevoelig voor ontlading door kationen; de emulsie δ moet ongevoelig voor electrolyten zijn.

De vlokkingswaarden van deze emulsies zijn nu:

Emulsie	α	β	γ	δ
KCl	20 —30	—	—	—
$BaCl_2$	2 — 2.7	6.5—10	$>$ 90	$>$ 90
Luteo-cobaltchloride	1.1— 1.7	—	$>$ 8	—
K_2SO_4	—	—	—	$>$ 90
$K_3Fe(CN)_6$	—	—	—	$>$ 8

Emulsies γ en δ zijn dus ongevoelig voor ontlading, α en β zijn negatief geladen; α is gevoeliger dan β. Bij de vlokking van de emulsie β waren in het microscoop duidelijk huidjes van gecoaguleerde gelatine waar te nemen. Evenals met HCl zouden we bij verdere toevoeging van NaOH verwachten dat de lading der O/W emulsies weer afneemt en daardoor hun bestaansgebied zal inkrimpen. Proeven met meer NaOH kunnen echter niet gedaan worden, omdat de m-kresol dan in het water gaat oplossen door de vorming van phenolaat.

Proeven met een mengsel van ortho-, meta- en para-kresol en met orthokresol alleen, zijn ook gedaan, echter gaf met iso-electrische gelatine de m-kresol het mooiste beeld.

Woodman[1]) beschrijft proeven over twee types van emulsies, die zich vormen met kresol (mengsel van o-, m- en p-) en gelatine oplossingen (handelsgelatine en ook iso-electrische). Hij varieert de lading van de gelatine niet en bevindt zich in een gebied, dat we in de figuren 15 en 16 zouden aanduiden als om het iso-electrisch punt, dus ongeveer bij N of I. Een enkele maal voegt hij toluol toe aan de kresol. Hij tracht resultaten te verzamelen over het emulgeeringsmechanisme, in plaats van over stabiliteit, wat dan ook tot geen gevolg leidt.

Proeven over dezelfde Systemen, als hiervoor beschreven, met toevoeging van Oliezuur

Het bestaan van een gebied, waar in de vorige proeven zoowel O/W als W/O emulsies grootere of kleinere stabiliteit bezitten, werd door ons verklaard, doordat behalve de bevochtigingscondities, de lading ook als stabiliteitsfactor kan optreden en wij toonden ook aan, dat de O/W emulsies in dat gebied bij wegneming van die lading zich snel ontmengden. Over de lading der W/O emulsies hebben wij geen woord gesproken, ook om-

1) R. M. Woodman, J. phys. Chem. **30**, 658 (1926).

dat wij daar niets van weten. Wel weten wij, dat zij in geen *eenvoudig* verband staat met die van olie in water (zie Hoofdstuk II, 2de deel).

In analogie met de proeven over kataphorese in W/O emulsies gedaan in het eerste hoofdstuk, hebben wij onderzocht of oliezuur ook aan deze olie toegevoegd door ontlading van de W/O emulsies het bestaansgebied zou verkleinen.

Aan de olie werd nu inplaats van 10 vol. % tetraline, 10 vol. % oliezuur toegevoegd. Als wij dus vermelden, dat een olie met 30% kresol gebruikt is, bedoelen wij, dat behalve die 30 vol. % m-kresol ook nog aanwezig waren, 10 vol. % oliezuur en 60 vol. % tetraline.

Het resultaat leverde, wat deze ladingskwestie betreft, niets op. Het gevolg van de oliezuur-toevoeging was, dat de emulsies die in overgangsgebieden moesten ontstaan, dikwijls niet zoo scherp een zuiver een bepaald emulsietype vertoonden als in de gevallen hiervoor besproken, zonder oliezuur. Wij bedoelen, dat in het geval van de O/W emulsies, in de oliedeeltjes nog wel eens wat kleinere waterdruppeltjes te zien waren en omgekeerd in de W/O emulsies nog wel eens kleine oliedeeltjes in de waterdruppels zich bevonden.

In het algemeen waren deze emulsies met oliezuur niet zoo fijn verdeeld en homogeen en waren zij ook niet zoo gemakkelijk tot omkeering te brengen als de emulsies zonder oliezuur.

De curve voor het ontstaan van O/W emulsies is analoog aan die in figuur 15 voor O/W emulsies, waar geen oliezuur aan is toegevoegd, dus, als de kresolconcentratie dezelfde was, deed het er niet toe of 10% van de tetraline (op de geheele olie berekend) was vervangen door oliezuur.

Het W/O gebied daarentegen had zich iets uitgebreid. Bij 2 mmol NaOH kon ook beneden 30% kresol geen W/O emulsie gemaakt worden, echter liep de grenslijn links en rechts van dit punt iets lager dan de lijn D E R F in figuur 16 en wel bleef zij bij iso-electrische gelatine, bij 30% meta-kresol en bij iso-electrische gelatine met 10 m-mol HCl, bij 35%. Links van E was zij ook bij 4 en 7 m-mol NaOH nog bij 30% m-kresol. Voor een en ander zijn in de figuur 16, punten neergezet.

Het is eigenaardig, dat oliezuur, dat op zich zelf een emulgator is voor O/W systemen, bij toevoeging aan deze emulsies toch niet het ontstaan van O/W systemen bevordert en zelfs het omgekeerde bewerkstelligt. Oliezuur breidt n.l. het W/O gebied iets uit.

Proeven met andere lyophile kolloïden

Als ander lyophiel kolloïd, dat phenolen adsorbeert en waarvan dus te

verwachten was, dat het zich zoo zou gedragen als de gelatine, hebben we agar gekozen.

Bungenberg de Jong[1]) toont hiervan aan, dat het in waterige oplossing phenol adsorbeert en daarbij gedehydrateerd wordt en zich dus op dezelfde wijze gedraagt als gelatine.

Agar is emulgator voor inactieve olies in water. Wanneer nu door toevoeging van kresol, deze agar dit op haar oppervlakte adsorbeert en daarbij de hydratatie verminderd wordt, bestaat de mogelijkheid, evenals bij gelatine dat daarbij de grensvlakspanning van het emulgatordeeltje (agar) tegen olie lager wordt, dan van dat deeltje tegen water, omdat het door dit adsorptieproces a.h.w., meer gelijk wordt aan de kresol (olie) en meer gaat verschillen met het water. Als een waterige 2% agaroplossing in kresol wordt gedruppeld, ontstaat een goede W/O emulsie. Tetraline geeft alleen een O/W emulsie en bij deze proeven hebben we weer zooals bij gelatine de bestaansgebieden van O/W en W/O emulsies bestudeerd.

De agar, die we gebruikten was gezuiverd door herhaaldelijk met koud gedestilleerd water te wasschen; zij bevatte daarna 2% asch. De oplossing werd gemaakt door bij 50° de agar in water te laten zwellen en bij 100° te koken. Omdat na verloop van tijd een troebeling van verontreinigingen in het sol ontstaat,werd het een dag bij 50° bewaard en daarna door filtreerpapier 520 A van Schleicher en Schüll gefiltreerd[2]). Bij 50° gelatineert het en is daarna pas weer tot sol te brengen bij verwarming op 90°. Om gelatineering buiten te sluiten werden de emulgeeringsproeven bij 60° gedaan.

Het bleek nu, dat de agar zich anders gedroeg dan de gelatine. Altijd werden ook weer gelijke deelen olie en water genomen. We beschouwen ook hier een emulsie pas als ontstaan als al de olie in het water of al het water in de olie is geëmulgeerd. Er is n.l. geen verandering van de emulsiegebieden met de lading, in die mate als bij gelatine het geval is.

In figuur 17 zijn onze resultaten uitgezet. De agar oplossing moeten we als negatief geladen beschouwen (het was een product, waarvan vroeger door de Jong de lading was aangetoond). Om nu ook met een ongeladen sol te werken werden aan de 2% oplossing verschillende hoeveelheden $BaCl_2$ en $AlCl_3$ toegevoegd; de concentraties daarvan zijn in m-molen in figuur 17 aangegeven en wel $BaCl_2$ links en $AlCl_3$ rechts. Deze electrolyten maken de lading minder negatief.

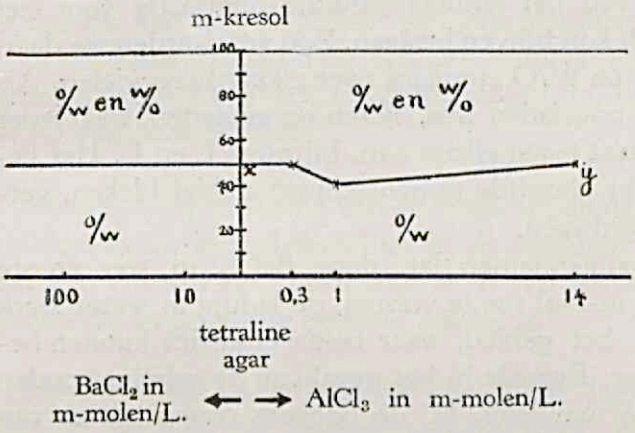
O/W Emulsies

Het resultaat is nu, dat in het geheele gebied van figuur 17, O/W emulsies te maken zijn door olie in het water onder schudden toe te voegen, dus iedere olie, zoowel zonder kresol en dus alleen uit tetraline bestaande of

1) Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim. 42, 437 (1923).
2) de Jong, diss. Utrecht 1921.

kresol alleen, geeft met een 2% agar oplossing ook als daar electrolyten aan zijn toegevoegd, — in een dergelijke concentratie dat ontlading bijna of geheel heeft plaats gehad, — een O/W emulsie.

De deeltjes dezer emulsies zijn nu van de emulsies, gemaakt met tetraline alleen, vrij groot, ongev. 70 μ. Hoe meer kresol aanwezig is des te kleiner worden de deeltjes; bij 100% m-kresol varieert de deeltjesgrootte tusschen 10 en 25 μ. De emulsies gelatineerden alle bij kamertemperatuur en zijn ook bij 60° stabiel voor zoolang we die emulsies op die temperatuur gehouden hebben (eenige uren). Als de emulsies bij lager temp. gegelatineerd zijn, kunnen de oliedruppeltjes niet meer bewegen en doordat geen botsing plaats heeft, grijpt dan ook geen verandering in de emulsie meer in.



Figuur 17. Bestaansgebieden der O/W en W/O emulsies, van een 2% agar oplossing en olies van de aangegeven samenstelling.

W/O Emulsies

De onderste grens van het gebied waar W/O emulsies kunnen ontstaan, is de lijn, die uitgaat van de ordinaat bij 50% m-kresol. Zooals we zien oefent $BaCl_2$ zelfs in een concentratie van 100 m-mol geen invloed op het ontstaan van deze emulsies uit en $AlCl_3$ doet deze lijn iets lager en daarna hooger loopen. De deeltjes van deze emulsies waren groot en de emulsies dichter bij de grenslijn gelegen, waren weinig stabiel en grover; vaak konden we met het bloote oog deeltjes waarnemen. Als criterium voor stabiliteit werd genomen, dat de emulsies na 10 minuten nog niet begonnen waren te ontmengen.

Verder ontstonden als we W/O emulsies trachtten te maken, in het gebied beneden deze grenslijn slechts grove verdeelingen van water in olie, in het water was dan weer olie gedispergeerd; echter ontstond niet, zooals we dat bij de gelatine waarnamen door schudden van dit slechte mengsel van emulsies een zuivere O/W emulsie. Het schijnt of het emulgatorhuidje dat zich eenmaal gevormd heeft, grooter plasticiteit heeft dan dat van gelatine. Dit komt ook tot uiting in de vorm der olie- en waterdruppeltjes. De emulsies geëmulgeerd met gelatine, hetzij O/W, hetzij W/O, hadden allen zuiver ronde deeltjes, terwijl bij de agaremulsies eigenaardig gedeformeerde vormen optraden.

Als de W/O emulsies op 100° werden verhit, volgde in geen enkel geval

omdraaiïng tot O/W type, ook de O/W emulsies ondergingen geen verandering.

Principieel is er nu een groot verschil in het gedrag der agar en der gelatine als emulgatoren.

Emulsies van agar, zonder electrolyttoevoeging, kunnen we direct vergelijken (daar agar geladen is) met de emulsies, die ontstonden van isoelectrische gelatine, waaraan NaOH of HCl was toegevoegd (zie de figuren 15 en 16). Deze gelatine was dan geladen en dit veroorzaakte dat, ook al wade bevochtigingscondities van het emulgatorhuidje ongunstig voor het ren O/W systeem, dit toch kon blijven bestaan. Zoo verklaarden we daar, dat de gebieden voor O/W en W/O emulsies over elkaar heen vielen. Als de gelatine echter in water ongeladen was, sloten de gebieden, waar ieder der emulsies kon bestaan juist tegen elkaar aan, bij punt E en L. Het gebied waar beide emulsies (bij dezelfde samenstelling) stabiel bleken, verdween dus als de lading verdween.

Bij de agar kunnen we wel aannemen dat, door $BaCl_2$ in zoo groote concentraties als 10 en 100 m-mol toe te voegen, de lading in water sterk verminderd werd. Echter het gebied, waar beide emulsies kunnen bestaan, verandert er niet door. Evenals in het geval van de gelatine zouden we verwachten dat de O/W emulsies, bij de hoogere concentraties van kresol in de olie, niet stabiel zouden zijn. De hoogste bestaansgrens der O/W emulsies zou dus moeten dalen en bij een electrolytconcentratie, waar het O/W systeem ongeladen is, de lijn x y moeten raken. Echter blijkt dit niet het geval.

Teneinde nu toch het bestaan van deze emulsies, ook als zij ongeladen in water zijn, te kunnen verklaren, nemen we aan dat de bevochtigingscondities van de agar over het geheele gebied waar O/W emulsies ontstaan, gunstig zijn voor O/W emulsies. De kresol in de olie, vermengd met tetraline, wordt geadsorbeerd door de agardeeltjes. Hierdoor wordt de grensvlakspanning van die deeltjes tegen de olie kleiner; tegelijkertijd wordt water door die deeltjes minder geadsorbeerd en haar grensvlakspanning, tegen de deeltjes, wordt grooter. Hoe meer kresol in de olie, hoe meer de grensvlakspanning agar-water nadert tot die van agar-olie, doch de eerste blijft kleiner, zelfs als de olie uit 100 % kresol bestaat.

De O/W emulsies zijn dus bestendig op grond van het feit dat het huidje beter te bevochtigen is door water dan door olie.

En de W/O emulsies zijn in dit geval (n.l. van de agar) bestendig op de electrische lading, die de waterdeeltjes in de olie hebben.

Evenals we bij de gelatine aannemen, dat het bestaansgebied der O/W emulsies uitgebreid wordt als de oliedruppeltjes electrische lading hebben, nemen we hier aan, dat het bestaansgebied der W/O emulsies uitgebreid wordt door electrische lading der waterdruppeltjes in de olie.

VERKLARING

Als algemeene verklaring, zoowel voor het ontstaan en gedrag van de emulsies met de gelatine, als voor die met de agar geven we de volgende.

Met emulgatoren, die lypohilie vertoonen, zoowel tot de water- als tot de oliephase, kunnen twee types emulsies gemaakt worden.

Nemen we aan, dat de waterdruppeltjes in de olie en de oliedruppeltjes in de waterphase, *ongeladen* zijn dan is *alleen* een O/W emulsie mogelijk als de grensvlakspanning van den emulgator tegen de waterphase kleiner is dan die van den emulgator tegen de oliephase.

Is de grensvlakspanning van den emulgator tegen de waterphase echter grooter dan die van den emulgator tegen de oliephase, dan kunnen alleen W/O emulsies bestaan.

Maar zoowel de lading van de oliedruppeltjes, in de waterphase verdeeld, als die van de waterdruppeltjes in de oliephase, kan het mogelijk maken, dat een emulsie ook bestendig is in een gebied, waar zonder die lading alleen de omgekeerde emulsie stabiel is.

Echter willen we er hier op wijzen, dat deze stabiliseering door lading beperkt zal zijn. De bevochtigingcondities zullen niet al te zeer in het nadeel van de aldus te stabiliseeren emulsie mogen zijn. Immers zien we dat een emulsie, die lading heeft, waarvan echter een deel van het oppervlak is ingenomen door een emulgator die sterk omgekeerde bevochtigingscondities vertoont, toch vlokt. Hier bedoelen we het op pag. 103 en volgende besproken gedrag van een O/W emulsie, geëmulgeerd met kaliumpalmitaat, waaraan magnesiumpalmitaat is toegevoegd. De lading is onveranderd door deze toevoeging en de emulsie vlokt uit.

Uitbreiding.

De Jong[1]) vindt bij zijn proeven over adsorptie van phenolen, dat de diphenolen in sterker mate dehydrateeren dan phenol. Op onze proeven toegepast, zou dat beteekenen dat de W/O grens der emulsies uitgebreid wordt tot op lager concentraties dezer diphenolen, als inplaats van kresol deze stoffen zouden gebruikt worden.

Tannine, dat nog sterker werking heeft dan deze diphenolen, is niet bruikbaar, daar het in inactieve olies als b.v. tetraline niet oplost.

Echter moeten we de aandacht erop vestigen, dat toch geen volkomen analogie behoeft op te treden daar de aard der dehydratatie een andere is. Immers in zijn geval lost hij de stoffen in het water op en dan kunnen

1) Bungenberg de Jong, loc. cit.

zij hun werking in waterige oplossing op de lyophile kolloïden uitoefenen. In ons geval concentreeren deze kolloïden zich bovendien nog in het grensvlak olie-water en komen daar met de olie in aanraking; in deze olie is de dehydrateerende stof aanwezig; hier zal dus ook nog adsorptie en dehydratatie plaats hebben.

Zoowel de *homogene dehydratie en adsorptie*, die de Jong bestudeert, als deze *heterogene dehydratatie* hebben bij de emulsies hun belang.

Over de lading der waterdruppeltjes in de olies is niets bekend en ook wij deden geen proeven. Daarvoor zal het noodig zijn — om met succes kataphoresesnelheden te meten, — dat de olie een hooge dielectriciteitsconstante heeft [1]). Inplaats van tetraline kan nitrobenzol genomen worden, dat evenals deze vloeistof alleen O/W emulsies vormt en tegelijkertijd een hooge dielectriciteitsconstante heeft.

Andere emulsies, die zoowel in den O/W als in den W/O vorm kunnen ontstaan.

Zetmeel.

Een 10 % oplossing van amylum solubile gaf door druppelen in m-kresol, terwijl geschud werd, bij kamertemperatuur, een W/O (50/50) emulsie met deeltjes van ongeveer 20 μ.

m-Kresol in deze waterige oplossing gedruppeld gaf een O/W emulsie met deeltjes van ongeveer 10 μ.

Deze emulsie bleef ook bestaan bij toevoeging van 10 m-mol $BaCl_2$ en 1 m-mol $AlCl_3$. Deze electrolyten werden langzaam toegevoegd, zoodat dus ook de emulsie bij lagere concentraties van $BaCl_2$ en $AlCl_3$ bestendig waren.

Zetmeel is dus in zijn gedrag te vergelijken met agar.

Voor dit soort emulsies is het een eisch dat de olie aan het lyophile kolloïd wordt geadsorbeerd of beter dat er eenige wisselwerking tusschen de olie en het lyophile kolloïd aanwezig is.

Voor het agar- en gelatine sol met phenolen is dit aangetoond door Bungenberg de Jong [2]); voor andere lyophile kolloïden zie men b.v. Stocks [3]). In het algemeen kunnen we zeggen dat door deze lyophile kolloïden polaire organische stoffen worden geadsorbeerd.

Dat is de reden geweest dat we hieronder de resultaten geven van een aantal polaire organische vloeistoffen met iso-electrische gelatine (evenals bij het onderzoek met kresol en tetraline, volgens Loeb, met HCl iso-

1) zie pag. 33.
2) Bungenberg de Jong, loc. cit.
3) Stocks, Brit. Assoc. Advancement Sc. Colloid Repts **1**, 46 (1917).

electrisch gemaakt). Telkens zijn ook weer gelijke deelen olie en water voor de emulsies gebruikt. De emulsies zijn gemaakt door onder schudden bij 50° C, olie in water te druppelen of water in olie.

Met iso-electrische gelatine geeft

oliezuur	een	O/W	emulsie	(deeltjes	ong.	50 μ)	en	*geen*	W/O	emulsie	
nitrobenzol	„	O/W	„	„	„	40 μ	„	„	„	„	
benzonitril	„	O/W	„	„	„	50 μ	„	*een*	W/O	„	(zeer instabiel)
benzylcyanide	„	O/W	„	„	„	40 μ	„	„	W/O	„	(deeltjes ong. 100μ)
benzaldehyd	„	O/W	„	„	„	15 μ	„	„	W/O	„	„ „ 40μ
aniline	„	O/W	„	„	„	12 μ	„	„	W/O	„	„ „ 40μ

De eerste vijf van deze O/W emulsies waren na korten tijd bij kamertemperatuur gegelatineerd; wat blijk geeft, dat genoemde organische vloeistoffen niet sterk dehydrateerend werken. De aniline emulsie gelatineerde pas na 2 tot 3 dagen; zij blijft bestaan, ook bij toevoeging van 50 m-mol/L K_2SO_4 (in de waterphase).

De W/O emulsies van benzylcyanide, benzaldehyd en aniline waren na 3 dagen alle slecht d.w.z. voor een gedeelte ontmengd en klonterig.

In het geval van de W/O emulsie van aniline konden we een zeer eigenaardig verschijnsel waarnemen.

Brengen we van deze emulsie een druppel op een voorwerpglaasje en laten die samenvloeien met een waterdruppel, dan schijnt het in het microscoop gezien alsof de waterdruppels uit de W/O emulsie, gemetamorfoseerd als oliedruppels, in het water overgaan. Het verschijnsel speelt zich in het grensvlak der vloeistoffen tegen lucht af. Wat we daar waarnemen is zeer typisch. Het microscoop is ingesteld op het vloeistof-lucht grensvlak en we zien de scheiding tusschen de aniline (met de waterdruppeltjes erin) en het water. Een waterdruppeltje van de W/O emulsie snelt naar de grenslijn, beweegt zich er door heen en maakt nu in het water den indruk van een druppeltje. Plotseling zien we een schokje en het oliedruppeltje is gevormd. Helaas duurt een en ander te kort om duidelijk waargenomen te worden. Als eenigste reconstructie van het mechanisme dat we slechts gebrekkig waarnamen, kunnen we zeggen, dat we de indruk kregen, dat het waterdruppeltje, terwijl het door de grenslijn ging, zich omhulde met een laagje olie en dus in het water-lucht grensvlak komt, als een oliedruppeltje, waarin een iets kleiner waterdruppeltje. Nu breekt dat oliehuidje en door de grensvlakspanning vormt zich snel uit dat manteltje een oliedruppeltje — dit proces maakte den indruk van het schokje —. Dat zich dit slechts aan het vloeistof-lucht grensvlak manifesteert, volgt uit het feit, dat de W/O emulsie in water gegoten, daarin onveranderd als vloeistoflaag blijft liggen.

ANDERE PROEVEN OVER DEZE OMKEERING

Proeven van Bhatnagar[1])

Waterige suspensies van zinkhydroxyde, loodoxyde, aluminiumhydroxyde en hars geven alleen W/O emulsies, indien geschud met paraffine olie (gelijke deelen olie en water). Toevoeging van KCl of K_2SO_4 (tot ongeveer 50 m-mol) verandert aan deze emulsies niets. Toevoeging van

---

1) Bhatnagar, J. Chem. Soc. **119**, 1760 (1921).

KOH en K_3PO_4 (20 tot 80 m-mol/L) doet deze emulsies omkeeren tot het O/W type.

Waterige suspensies (kolloïde oplossingen?) van lecithine, monovalente zeepen en caseïne geven O/W emulsies, die bij toevoeging van aluminium-thorium, of ook wel ijzerzouten in W/O emulsies overgaan. Ook geven de op bovenbeschreven wijze uit W/O emulsies ontstane O/W emulsies met deze zouten weer de eerste emulsies terug.

Dus: „negatief opladende electrolyten, als KOH en K_3PO_4, doen O/W emulsies ontstaan en positief opladende electrolyten, als Al, Th en Fe zouten bevorderen het ontstaan van W/O emulsies". Dit is ongeveer de redeneering van Bhatnagar, waarvan we op pag. 101 een citaat geven.

Onze opvatting hierover is een andere:

Kaliumhydroxyde reageert basisch, kaliumorthophosphaat, hoewel minder, ook. Zinkhydroxyde, loodoxyde en aluminiumhydroxyde gaan met basen in oplossing; de hars, die Bhatnagar gebruikte reageerde zuur, zij geeft met basen een soort zeep.

Door de kleine hoeveelheid loog, aan de emulsie toegevoegd, vormt zich op de deeltjes van zink-, lood- en aluminiumhydroxyde een weinig zinkaat, plumbaat, aluminaat, dat de grensvlakspanning tegen water verlaagt. Is van het suspensiedeeltje eerst de grensvlakspanning tegen water hooger dan tegen olie, waardoor de W/O emulsie bestendig is, dan wordt door toevoeging van een weinig kaliumhydroxyde de grensvlakspanning van het deeltje tegen water kleiner dan die tegen olie. De emulsie vlokt en een O/W emulsie is stabiel. Bij de hars vormt zich met het KOH een kaliumzeep, die òf als zoodanig emulgeert òf ook wel de grensvlakspanning van het hars tegen water dermate verlaagt, dat nu het harsdeeltje door voor het grootste deel in de waterphase te treden, een O/W emulsie beschermt.

Worden nu aan deze O/W emulsies Al, Th of Fe zouten toegevoegd, dan wordt het effect van het natriumhydroxyde door de vorming van onoplosbare hydroxyden, verminderd of (en) de O/W emulsies ontladen, waardoor zij vlokken en de oorspronkelijke W/O emulsies teruggeven.

Een O/W emulsie, gemaakt van monovalente zeepen, geeft de W/O emulsie zooals we in het eerste deel van dit hoofdstuk bespraken, door de vorming van Al, Th of Fe zeepen, die emulgatoren voor W/O zijn.

Caseine en *lecithine* zijn eiwitten. Het te gronde gaan van de O/W emulsies, hiermede gestabiliseerd, kan zoowel zijn oorzaak hebben in het ontladend effect dezer electrolyten als in het zwak zure karakter, dat de laatste vertoonen, evenals beide effecten bij de gelatine emulsies, hiervoor besproken, van invloed zijn.

Het is wel mooi om een eenvoudige regel te hebben, waaraan emulsies gehoorzamen, de systemen zijn echter dermate gecompliceerd en verschillend van elkander, dat voor ieder geval weer een andere verklaring past. Men kan geen plattegrond van een groote stad geven met twee lijnen.

Proeven van Seifriz

Dat werkelijk de toestanden bij de emulsies niet zoo eenvoudig zijn als Bhatnagar hierboven aanneemt, komt duidelijk bij proeven van Seifriz te voorschijn [1]). Hij werkt met een groot aantal verschillende stoffen, die alle waarschijnlijk lyophile kolloïden zijn en vindt, dat de regel als zou $BaCl_2$ O/W emulsies tot W/O emulsies maken, niet opgaat bij een gedeelte daarvan, als saponine, arabische gom, albumine en lecithine, doch wel voor caseïne, gliadine, cholesterine en cephaline.

Ook in een volgende publicatie [2]) vindt hij voor caseïne een gedrag, dat in het geheel niet met Bhatnagar's regel overeenkomt (en dus ook niet met die van Clowes).

Hij vindt, dat het petroleumfracties tot een s.g. van 0.828 emulgeert tot O/W en met een s.g. hooger dan 0.857, W/O emulsies stabiliseert. Daartusschen ontstaan geen goede emulsies. Iets dergelijks vonden we bij de gelatine, waar door geleidelijke vervanging van de eene vloeistof door de andere — van tetraline door kresol — de O/W emulsies plaats maken voor W/O emulsies.

Bij kresol konden we de eigenaardige werking verklaren op grond van de dehydrateerende werking van deze stof als phenol. Moeilijker is dit (om) aan te nemen voor de petroleumfracties met een s.g. hooger dan 0.857 (eigenaardig is ook, dat een olie, bevattend paraffinen een identiek gedrag had als de door Seifriz gebruikte naphteen houdende olie van hetzelfde s.g.). Echter moeten we in het oog houden wat wij op pag. 126 zeiden, aangaande de heterogene dehydratatie. Deze olies zijn wel als absoluut onoplosbaar op te vatten en hier zal dus de homogene dehydratatie m.a.w. de werking op het caseïne in de oplossing, geen rol spelen, zooals bij het kresol, dat in water oplosbaar is, wel het geval is. De observaties, die Seifriz maakt van zichtbare huidjes bij het vlokken van emulsies, komen overeen, met wat wij zagen bij vlokkende gelatine emulsies, pag. 120.

Het is te betreuren dat Seifriz zijn vondst niet overbracht op meer gedefinieerde systemen en de verschijnselen niet systematisch, aan eenvoudiger voorbeelden, naging. In zijn feitenmateriaal is geen weg te vinden. Zoo vond hij b.v. bij toevoeging van $Ba(OH)_2$ aan een olie, — die met een

---

1) Seifriz, Am. J. Physiol. **66**, 124 (1923).
2) Seifriz, J. phys. Chem. **29**, 587, 738, 834 (1925).

waterige caseineoplossing geen emulsie gaf — dat een W/O emulsie ontstond; bij verdere toevoeging ging de emulsie over in het O/W type. NaOH gaf dikwijls ditzelfde effect. $Th(NO_3)_4$ veroorzaakte soms het ontstaan van O/W emulsies.

Seifriz geeft voor deze proeven de p_H van de caseïne, waarvan hij uitging, niet op.

Wij willen naar aanleiding van deze proeven eens een voorbeeld geven van de hiervoor besproken gelatine emulsies, waar zonder schema ook geen duidelijk beeld te voorschijn komt (zie figuur 15 en 16):

olie: 40% kresol, 60% tetraline;

water: 3% gelatine, die 4 mmol NaOH bevat.

Bij schudden hiervan bij 50% ontstaat, als de olie langzaam toegevoegd wordt, een O/W emulsie. Voegen we hieraan zoutzuur toe, dan bewegen we ons dus in de figuur 15 naar rechts en we snijden de bestaansgrens voor het O/W gebied tusschen K en L, zoodat de emulsie vlokt en bij schudden W/O geeft. We zijn dus nu in het bestaansgebied in figuur 16 van W/O emulsies. Bij verder toevoegen van HCl bewegen we ons dus nog meer naar rechts, tot de bestaansgrens van het W/O gebied gesneden wordt tusschen R en F; bij schudden gaat de W/O emulsie over in O/W en deze O/W emulsie scheidt zich in twee lagen bij nog grooter concentraties HCl (tusschen 100 en 400 m-mol). Dus we nemen waar dat een O/W emulsie W/O geeft dan weer O/W en tenslotte deze emulsie breekt.

Seifriz' waarnemingen zijn met dit speciale geval vergelijkbaar en het is niet te verwachten dat zonder volledig schema uit zulke speciale waarnemingen een verklaring over emulsies en emulsie-omkeer gegeven kan worden.

Wel kunnen we vaststellen dat de omkeeringen, die Seifriz bestudeert, te verklaren zijn, door verandering van de bevochtigingscondities van de caseïne en de andere emulgatoren, door toegevoegde stoffen en door den invloed, dien deze stoffen op de lading der disperse phase hebben.

VERGELIJKING DER OMKEERING VAN EMULSIES DOOR VERVANGING VAN DEN EENEN EMULGATOR DOOR EEN EMULGATOR VAN ANDER TYPE EN DE OMKEERING VAN EMULSIES DOOR GELEIDELIJKE VERANDERING DER OPPERVLAKTECONDITIES VAN DENZELFDEN EMULGATOR

Bij de eerstgenoemde omkeering is geen scherp inversiepunt (b.v. bij geleidelijke vervanging van natriumzeep door magnesiumzeep of van silica door kool, zooals in het eerste deel van dit hoofdstuk besproken); eerst als een van beide emulgatoren in groote overmaat is, wordt de mogelijkheid geschapen, dat een emulsie van het goede O/W of W/O type ontstaat. We vermeldden dit reeds in het eerste deel van dit hoofdstuk en ook dat dit overeenkomt met de theorie (zie pag. 102).

Emulsies besproken in het tweede deel van dit hoofdstuk, daarentegen, geven als regel een scherp overgangspunt. We bedoelen dat òf een O/W òf een W/O emulsie ontstaat en gemengde emulsies W/O/W of O/W/O als regel niet voorkomen. Ook dit is overeenkomstig de theoretische opvattingen. Beschouwen we de opvatting als zou de emulgator een membraan vormen tusschen de twee vloeistoffen. In dit membraan nemen we poriën aan, waardoor de vloeistoffen met elkaar in contact komen. Als de grensvlakspanning van de emulgeerende stof, waaruit het membraan bestaat, tegen de olie grooter is dan tegen het water, zal het O—W grensvlak aan de oliezijde van het membraan komen. Daardoor wordt een O/W emulsie beschermd, immers, bij botsing der oliedruppels stooten slechts de emulgatordeeltjes tegen elkaar; de O—W grensvlakken, die zich aan de oliezijde bevinden, zijn zoodoende beschermd. Een overeenkomstige W/O emulsie is niet stabiel, omdat door botsing de O—W grensvlakken elkaar raken en de druppeltjes zich daardoor kunnen vereenigen.

Door toegevoegde stoffen worden nu de grensvlakspanningen der emulgeerende stof gewijzigd. Echter zoolang die tegen olie grooter is dan die tegen water, is de O/W emulsie stabiel. Op het punt waar de andere grensvlakspanning grooter wordt, is de omgekeerde emulsie stabiel. Een plotselinge overgang is dus te verwachten. Precies hetzelfde volgt ook uit de overeenkomstige redeneering voor het geval, dat we de emulgatordeeltjes als bolletjes, in het grensvlak stekend, aannemen. Bij het overgangspunt zijn zij evenver in de olie als in de waterphase, aan beide zijden daarvan niet. *Die* emulsie wordt beschermd, — doordat de O—W grensvlakken elkaar niet kunnen raken — die de phase, waarin de deeltjes voor het grootste deel steken, als dispersiemiddel heeft.

HOOFDSTUK V

THEORIEËN OVER EMULSIES EN EMULGEERING

Tot slot zullen we in dit Hoofdstuk eerst in chronologische volgorde de theorieën bespreken, die tot nu toe ter verklaring der stabiliteit en van de omkeering van emulsies zijn opgesteld, en dan onze opvattingen en resultaten samenvatten.

Donnan[1]) verkondigde reeds in 1899, dat de ophooping in het 1899
grensvlak van den emulgator, aan de emulsie de stabiliteit gaf.

Het vraagstuk, hoe twee emulsies van tegengestelde type tot elkaar in betrekking stonden, is voor het eerst behandeld door Wa. Ostwald[2]). 1910
Zijn opvatting is dat de inhoud van kogels, bij de dichtste pakking daarvan, de hoogste grens van de concentratie van de disperse phase in een emulsie zou zijn. Er zou dan hoogstens een emulsie met 74.04 % disperse phase kunnen ontstaan. Evenwel is daarbij aangenomen dat alle druppeltjes even groot zijn. In proeven, die hij doet vindt hij ook ongeveer een grens bij 65—82%; echter moeten we, dit resultaat meer toeschrijven aan de afwezigheid van een goeden emulgator en aan de slechte emulgeeringsmethodiek dan aan het bestaan van een grens waarboven de concentratie van de disperse phase in een emulsie niet zou kunnen gaan.

In 1907 had Pickering reeds een O/W emulsie gemaakt met 99% disperse phase, waardoor het bestaansrecht van Ostwald's opvatting verviel.

Nadat men door beschouwingen van Bancroft er toe gekomen was W/O emulsies te maken door als emulgator een stof te gebruiken, die beter door olie dan door water werd bevochtigd, heeft Bancroft[3]) 1913
de, in Hoofdstuk III reeds besproken, theorie opgesteld.

Bancroft neemt aan, dat zich in het olie-water grensvlak een huidje vormt; het verschil in grensvlakspanning van dat huidje tegen het water en tegen de oliephase zou dan veroorzaken dat het huidje zich kromt. Wij hebben in dat Hoofdstuk gezien, dat dit mogelijk wel het geval kan zijn bij een grenslaag van bepaalde afmetingen; doch het uitbreiden van het

1) Donnan, Z. physik. Chem. **31**, 42 (1899).
2) Wa. Ostwald, Kolloid-Z. **6**, 103 (1910).
3) Bancroft, J. phys. Chem. **17**, 515 (1913) en later J. phys. Chem. **31**, 1681 (1927).

oppervlak vereischt een veel grooter hoeveelheid energie en dan heeft het effect van het kleine energieverschil, dat het huidje vertoont als het de eene of de andere richting uit gekromd is, geen beteekenis bij het ontstaan van emulsies.

De *stabiliteit* van emulsies wordt door een dergelijk huidje ook in het geheel niet verklaard.

In 1916 stellen Fischer en Hooker[1]) een theorie op, speciaal 1916
voor O/W emulsies. Zij zijn van meening, dat olie geen emulsies geeft in water doch slechts in lyophile kolloïden en het daarin aanwezige water moet door het bedoelde kolloïd geheel gebonden zijn. Is er meer water aanwezig dan zou de emulsie ontmengen; proeven van hen zelf zouden dan ook aantoonen, dat dergelijke emulsies als zij met water verdund werden, ontmengden. Deze theorie is door niemand anders dan door schrijvers en hun leerlingen aangenomen. Ten eerste is het feit, dat dergelijke emulsies (dus zooals zij opgeven olies geëmulgeerd met waterige oplossingen van zeep, zetmeel en agar) bij verdunnen met water ontmengen, niet juist en ten tweede is er bij de „Pickering" emulsie, en de emulsie waarbij moleculair opgeloste stoffen emulgator zijn, geen sprake van, dat het water gebonden is. Voor de emulsies van Pickering maken zij echter een uitzondering.

Een en ander is hier ook slechts vermeld voor het historische verband.

Harkins[2]) legt in dat jaar de basis voor de zoogenaamde „wig- 1917
theorie", waarvoor Finkle, Draper en Hildebrand[3]) in 1923 verdere experimenteele bevestiging geven. 1923

Dit is een zeer suggestieve theorie geweest — jammer dat de feiten er niet mee klopten.

Alkalizeepen geven emulsies van olie in water en de twee- en hoogerwaardige zeepen, W/O emulsies. Nu nemen zij aan dat een monomoleculaire laag van deze zeepen zich in het grensvlak O/W van een emulsie vormt en wel zoo, dat de koolwaterstofstaart van het vetzuurmolecuul in de olie steekt en het polaire metaalatoom in de waterphase.

De doorsnede van het alkali-metaalatoom neemt nu toe in de volgorde Na, K, Cs, en deze doorsnede is grooter dan die der koolstofketen. Een dergelijk molecuul vormt dus als het ware een wig en een groot aantal dezer wiggen tegen elkaar aangebracht, heeft nu neiging om het grensvlak te krommen om de oliephase; daardoor ontstaat met deze alkalizeepen een O/W emulsie. Proeven van hen laten zien, dat de optimum deeltjes-

---

1) M(artin) H. Fischer en Hooker, Kolloid-Z. **18**, 129 (1916).
2) Harkins, J. Am. Chem. Soc. **39**, 592 (1917).
3) Finkle, Draper en Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2780 (1923) en Colloid Symp. **1**, 196 (1923); Harkins en Keith, Science **59**, 463 (1924).

grootte (van de verdeelingscurve, waarin het aantal deeltjes uitgezet is tegen de grootte) kleiner wordt als het metaalatoom grooter wordt.

Het molecuul van een twee- of hoogerwaardige zeep daarentegen is weliswaar opgebouwd uit een grooter metaalatoom maar dit is verbonden met twee of meer vetzuurresten en hier is nu de doorsnede van de som dezer koolstofketens grooter dan van het metaalatoom. Het gevolg hiervan is nu, volgens Hildebrand c.s., dat een monomoleculaire laag zich kromt om de waterphase, waarin de kleine metaalatomen steken, waardoor een W/O emulsie ontstaat.

Deze theorie lijkt heel aardig en heeft in Amerika nogal opgang gemaakt in den eersten tijd.

1926 Stamm en Kraemer[1]) evenwel toonen aan dat zij niet deugt. Wij voegen hieronder onze bezwaren bij de hunne:

1e moet men in de verdeelingscurven, hiervoor beschreven, niet het aantal tegen de straal der deeltjes uitzetten doch tegen het oppervlak dus tegen r^2, omdat het een kwestie is van oppervlaktekromming. Doet men dit, dan komt de goede volgorde voor de deeltjesgrootte in verband met de grootte van het alkalimetaalatoom niet te voorschijn (St. en K.).

2e De opgaven van de atoomvolumina zijn van onnaspeurbare herkomst (het zijn niet de waarden verkregen uit de derde macht van de afstanden in het röntgendiagram, noch zijn het de waarden uit het atoomgewicht, gedeeld door het soortelijk gewicht).

3e De afmeting van een molecuul natriumoleaat vergeleken met het te ontstane emulsiedruppeltje is zoo klein, b.v. $\frac{1}{750}$ [2]), dat het ondenkbaar is, dat dit door den wigvorm eenige krommingsneiging zou kunnen veroorzaken (St. en K.).

4e In Hildebrand's gedachtengang zouden oliezuur en palmitinezuur emulgatoren voor W/O emulsies moeten zijn, terwijl zij juist O/W emulsies stabiliseeren.

5e NaOH geeft bij toevoeging aan emulsies, geëmulgeerd met natriumzeepen, verkleining der deeltjesgrootte; volgens Hildebrand is dit in overeenstemming met de theorie, daar door deze toevoeging de ionisatie van de natriumzeep verminderd wordt. Echter moet dan volgens de theorie toevoeging van $Ba(OH)_2$ ook dezen gunstigen invloed op een W/O emulsie hebben. Het omgekeerde is waar. (St. en Kr.). Wij vonden ook, dat $MgCl_2$ in groote concentratie de emulgeering van water in olie met magnesiumpalmitaat veel moeilijker maakt en de ontstane emulsie grover doet worden.

Wij hebben in ons werk geconstateerd, dat de emulgeerende werking

1) Stamm en Kraemer, J. phys. Chem. **30**, 992 (1926).
2) Harkins in Bogue's Colloidal Behavior dl. I, pag. 201 (1924).

van emulgatoren terug te brengen is op de stabiliseerende werking op de ontstaande en ontstane emulsies en onderscheiden bij de emulgeering twee stadia: 1e dat der verdeeling van de eene vloeistof in de andere en 2e die stabiliseerende werking, die de emulgatoren hebben op deze emulsies.

Bij de verdunde emulsies vonden we, dat zoowel voor het O/W als voor het W/O type, de electrische lading een stabiliteitsfactor is.

Door toevoeging van palmitinezuur aan de oliephase wordt de grensvlakspanning verlaagd en de stabiliteit der O/W emulsies wordt grooter. Toevoeging van magnesiumpalmitaat (dat geconcentreerde O/W emulsies onbestendig maakt), verhoogt eveneens de stabiliteit van verdunde O/W emulsies; de grensvlakspanning wordt er niet door veranderd.

De grensvlakspanning, die zoo dikwijls als maat voor de emulgeerbaarheid wordt gebruikt, heeft slechts indirect invloed op de emulgeering. Verlaging der grensvlakspanning is een teeken, dat in het grensvlak veranderingen hebben plaats gehad d.w.z. dat er zich stoffen in hebben opgehoopt. Deze stoffen zijn emulgatoren voor O/W of voor W/O systemen. Zij kunnen aan emulsies stabiliteit geven.

We moeten deze emulgatoren verdeelen in hoofdzaak in drie soorten en wel in emulgatoren, die moleculair oplosbaar zijn, in emulgatoren van kolloïd karakter en in vaste deeltjes.

Wat de eerste soort van emulgatoren betreft, die door H o l m e s zijn gevonden, blijkt het, dat het polaire stoffen zijn; de emulsies hiermede stabiel gemaakt, hebben een electrische lading *noodig*, zonder deze blijven zij niet bestaan.

Bij de tweede en de derde soort van emulgatoren, dus die der deeltjes van kolloïde of grootere afmetingen, *kan* de electrische lading invloed hebben. De oorzaak, waardoor zij aan emulsies stabiliteit geven ligt daarin, dat zij in de eerste plaats zich in het grensvlak verzamelen en een huidje vormen. Afhankelijk van de bevochtigingscondities dezer stoffen treden deze deeltjes nu voor het grootste deel in een van de phasen en beschermen dan druppeltjes van de andere phase tegen samenvloeiing, doordat zij a.h.w. mechanisch verhinderen dat de vrije O—W grensvlakken met elkaar in contact komen. In een huidje of membraan van een bepaalde stof verplaatst zich n.l. het grensvlak van twee onmengbare vloeistoffen naar de zijde waar die vloeistof zich bevindt, die de stof waaruit het membraan is opgebouwd, het minst bevochtigt.

Van de theorie van B a n c r o f t toonden wij aan, dat zij thermodynamisch onjuist is.

Er zijn emulsies, die bij dezelfde samenstelling zoowel in de O/W vorm als in de W/O vorm kunnen bestaan. Ongetwijfeld voldoet het huidje dan niet aan bovengenoemde bevochtigingscondities in één van die gevallen. De electrische lading is dan instaat zoo'n emulsie te stabiliseeren.

Zij kan dit evenwel niet in een O/W emulsie, waar behalve kaliumzeep ook nog magnesiumzeep aanwezig is en die bij voldoende hoeveelheid magnesiumzeep onbestendig wordt, terwijl de lading hoog genoeg is. Hier nemen we aan, dat de bevochtigingscondities voor de bepaalde emulsie zeer ongunstig zijn en dat dan de electrische lading niet in staat is aan zoo'n geconcentreerde emulsie, stabiliteit te geven.

Spontane emulgeering (het ontstaan van een emulsie uit twee vloeistoflagen zonder toevoer van mechanische energie) is in bijzondere gevallen thermodynamisch mogelijk; echter is een emulsie nooit het systeem met de laagste vrije energie.

REGISTER

Adam 14, 68, 87.
Anthony zie Kahlenberg.
Ayres 47.

Bancroft 41, 54, 75—76, 79, 80, 86, 132, 135.
Bartell 65, 73—74, 110.
Bartsch 70—71, 81.
Bechhold 81.
Berl 71.
Bhatnagar 7, 54, 81, 90—94, 99—102, 106, 127—129.
Biltz 22.
Bikerman 28, 33.
Brady zie Seifert.
Bredig 7.
Briggs 5, 42—45, 80—81, 99.

Callow 71.
Carver zie Richards.
Cheng zie Harking.
Clayton 2, 6, 27, 45, 47, 57, 87, 92.
Clowes 90—92, 99—101, 129.
Corran 98.
Cottrell 31.
Coudres, des 64.

Debye 12, 35.
Dhar zie Ghosh.
Dodd 28, 30.
Donnan 87, 90, 104, 132.
Draper zei Finkle.

Eddy 31.
Edser 70.
Ellis 3, 7—8, 13, 17—18.
Evers 32.

Ferguson 13.
Finkle 133.
Fischer, M. H. 133.
Freundlich 38, 39, 65.

Ghosh 101.
Gibbs 67, 76.
Glatzel 71.
Gorter 86.
Grendel zie Gorter.
Griffin 95.
Grinten, van der 11—12, 23, 28, 34, 103.
Groschuff 27.
Gurwitsch 31, 81.
Gyemant 28, 33, 38.

Hall 27.
Harking 16.
Harkins 133.
Hatschek 7, 28, 31—33, 43, 57.
Helmholtz 25, 28, 30, 35.
Herschel 46.
Hildebrand 41, 76, 83, 133—134.
Hillyer 87.
Hofmann 64, 71, 82.
Holmes 59, 60—61, 89, 135.
Hooker zie Fischer.
Hückel zie Debye.
Humphry 28, 32—33.

Jane zie Humphry.
Jong, Bungenberg de 108—109, 116—117, 122, 125—126.
Joshi zie Sanyal.

Kahlenberg 34.
Keith zie Harkins.
Koetschau 31.
Kraemer 41, 45, 47, 50, 56—57, 134.
Krafft 87.
Kramers 77.
Kruyt 27, 49.

Langmuir 63.
Lewis 7.
Limburg 8—9, 13, 17—18, 43, 50, 115.
Loeb 112, 126.

Mayer 70.
McCoy zie Mead.
McLewis zie Corran.
McTaggart 20.
Mead 67.
Metcalf 88.

Mooney 20.
Moore 46, 63, 80.
Morgan zie Scarlett.

Nernst 28.
Newman 55, 63, 80, 90, 98.
Nordlund 56.
Nouy, du 88.
Nugent 57.

Odén 51.
Ostwald, Wa. 42, 132.

Parsons 93—94, 96—97, 99.
Pickering 55—56, 63, 69, 80, 84, 101—102, 132—133.
Potts zie Donnan.
Pound 14, 62.
Powis 3, 7, 8, 13, 17, 18.

Rahn 50.
Ramsden 57, 63, 88.
Rayleigh 14.
Reinders 64, 71, 82.
Reynolds, W. C. 13—14, 62, 68, 107, 110.
Rhumbler 64, 84.
Richards 14.
Ries zie Wilson R. E.
Robertson 6, 54.
Rossem, van 45.
Ryschkewitsch 71.

Sakurei 50.
Sanyal 54.
Scarlett 82—83, 85.
Schlaepfer 55, 63, 80.
Schütt 88.
Seifert 31.
Seifriz 4, 101, 106, 129—130.
Sheppard 47, 57, 80.
Sherrick 28, 30.
Shorter 88.
Sigdwick 114.
Smoluchowski, von 27, 39, 49—50.
Spring 87.
Stamm 10, 41, 44, 47, 50, 56—57, 60, 134.
Stocks 110, 126.
Stokes 50.
Svedberg 10, 50.

Tendeloo 108.
Thorne 28, 31—32.
Traube 65, 71.
Tyndall 8—10.

Volkmann 16.
Volmer 27.

Weiser 100.
Williams zie Holmes.
Willigen, van der 61.
Wilson, O. G. zie Parsons.
Wilson, R. E. 88.
Winkelblech 89.
Woodman 120.

Young 65.

REGISTER DER ONDERWERPEN

Aardalkalimetalen
  zeepen daarvan zie zeepen.
adhesion constant 74—75.
Adhesionsflockung 70.
adhesion tension 65, 74.
aethylacetaat 47—48, 62.
aethylalcohol 59, 61—63, 79, 109.
agar 43, 78, 86, 122—126.
albumine 70, 86, 129.
amylalcohol 47—48, 62.
aniline 7, 28, 62, 73, 127.
antagonisme
  van emulgatoren 81—82, Hfdstuk IV, dl. 1.
  biologisch 100—101.
arabische gom 129.
arseentrisulfide 28, 81.

Benzaldehyde 127.
benzol 10, 28, 31, 44—45, 47—48, 51—54, 61—64, 73—74, 83, 89.
benzonitril 28, 38, 59, 61, 127.
benzylcyanide 127.
bevochtiging 70, 73,
  van emulgatoren 63, 69—75, 82, 86, 89, Hfdstuk IV.
beweging, invloed van, 41, 43—47, 51—54.
boorolie 79.
boter 49.
breken van emulsies 50.

Caoutchouc 32.
calciumcarbonaat 59, 64, 83—86.
caprylzuur 59.
caseïne 86, 101, 128—130.
cephaline 129.
cholesterine 86, 98—99, 129.
chloroform 47—48, 64, 85.
coagulatie
  snelheid 27, 39, 49, 57.
  reversibele 50, 110.
  irreversibele 49—50.
cylinderolie 8, 18.

Dammarhars 60, 86, 89.
deeltjesgrootte 9—10, 18—19, 34, 45—46, 50—51, 55, 80—81, 83, 85, 94, 96, 117, 123, 132.
dehydratatie 109 e.v.
deka(hydronaphta)line 44—45, 57, 61—62, 68, 95, 103.
dielectriciteitsconstante 28, 30—33, 95, 126.

Eiwit 57, 59, 78, 86, 88, 128—129.
electrokinetische potentiaal zie lading.
electrolyt-gevoeligheid Hfdstuk II, 60—62, 83—84, 119—120, 127.
electrostatische verschijnselen 28, 33, 35.
emulgatoren 22, Hfdstuk III, spec. 58—89; Hfdstuk IV.
emulgeering Hfdstuk III, zie ook: beweging.
  spontane 78, 79 136.
emulsies
  verdunde O/W Hfdstuk II 1e dl.
  „ W/O „ II 2e dl.
  geconcentreerde „ III.
  omkeering van, „ IV.

Film zie: huidje.
flotatie 69—71, 81.

Geleidingsvermogen 6, 93, 108.
gelatine 8, 43, 45, 50, 70, 86, 107—127.
gist 81.
glaspoeder 83—84.
gliadine 129.
glycerine 47.
gomsoorten 59.
grensvlak 64—66, 76, 95, 102, 132.
  energie 66—70, 76—80, 111.
  spanning 4, 7—8, 62, 73—75, 86—88, 111, 128, 131.
  spanningsmeting 13—17, 88.
  heterogeen 64 e.v.
guajacol 28.

Haftspannung 65.
harsen 59.

homogenisatoren 44—46.
huidje 75—80, 88—89, 110—111, 131, 135.
hydratatie Hfdstuk IV.
hydrodynamische weerstand 50.
hydrophilie Hfdstuk IV.

Intermitteerend schudden, 42, 60 zie ook: beweging.
inversiepunt 91—94, 97—98, 130, 131.
iso-electrische gelatine 109—127.

Kataphorese 7—8, 17, 28—35, 60, 71, 90, 95, 106, 126.
afhankelijkheid van de deeltjesgrootte 19—20.
cuvet 11—12, 102—106.
metingen O/W 11, 17—22, 24—26, 31, 36, 38.
„ W/O 34—37.
klei 81.
kool 59, 63, 73—74, 80, 82, 110.
koolhydraten 59, 86.
kresol 43, 62, 107—127.
kwik 7, 56.

Lading (electrische) 3, 5, 7—8, 25—26, 34, 42, 58, 60—63, 75, 84, 102, 105, 108, 115 e.v.
en flotatie 107.
latex 45.
lecithine 86, 98, 128—129.
linoleenzuur 59.
linolzuur 59.
looiing 108.
lyophilie Hfdstuk IV.

Magnesiumpalmitaat 17, 22—26, 46, 49, 63, 68, 78, 85—86, 95.
melk 50.
membraan zie: huidje.
mengsels van emulsies 93, 123, zie ook: multipele systemen.
methylalcohol 59.
multipele systemen 4.

Naphteenzuren 33.
nikkelsol 28, 31—33.
nitrobenzol 7, 28, 30, 33—40, 47—48, 57, 68, 81, 86, 95, 103, 126.
nujol 28, 67, zie ook paraffineolie.

O = oliephase.
oliezuur 8, 11, 15, 18, 33—40, 47—49, 54, 59, 61—62, 70, 92, 121, 127, 134.
olijfolie 54, 91, 98.
omkeering Hfdstuk IV.
omkeerpunt, zie inversiepunt.
ontemulgeering 50.
ontmenging 50.
ontrooming 50, 103.
snelheid 50.
ontwatering 31.
oppervlakte-energie, zie grensvlakenergie.
oppervlakte-spanning invloed van, 42, 57, zie ook. grensvlakspanning.

Palmitinezuur 10, 13—23, 26, 42—43, 59—60, 62, 63, 134—135.
paraffineolie 8, 18, 28, 30, 43, 46—48, 54, 61—62, 64, 67, 82, 84—85, 127.
pepton 88.
permeabiliteit 100.
petroleum 28, 63, 81—84, 129.
pharoline 83—84.
phenolen 59 Hfdstuk IV.
pyridine 81.

Randhoek 13—15, 17, 65—67, 69—70, 77—78, 82, 83.
meting 15—17.
roet 46.
„room" 55.
rubber 32—33, zie ook: caoutchouc.

Samenwerking van tegengestelde emulgatoren 97.
saponine 8, 88, 129.
schudden 47—49, 52, zie ook: beweging en intermitteerend.
schuim 70—71, 81.
silica 63, 73—74, 82, 110.
soortelijk gewicht, invloed van, 42, 55—57.
stabiliteit
verdunde O/W emulsies Hfdstuk II, dl 1.
verdunde W/O emulsies Hfdstuk II, dl 2.
geconcentreerde emulsies Hfdstuk III.
suspensies 59, 63—86, 127—128, 135.

Tannine 108—109.
tetra(hydronaphta)line 9—26, 42—43, 60, 62, 85, 111—126, 130.
tetrachloorkoolstof 47—48, 73.
tegenwerking van emulgatoren 22, zie ook: antagonisme.
theorie
der emulsies 72, 135.
van Bancroft 75—80, 86, 132—135.
van Bhatnagar 100 e.v.
van Clowes 100 e.v.
van Hildebrand 75—76, 133—134.
van Harkins 133.
van Fischer 133.
toluol 28, 31, 74, 120.

tragacanth 86.
transformator-olie 28.
typebepaling 5—6, 91, 108, 112.

Vaste deeltjes 64, 101, 135.
  fijnverdeelde, zie ook: suspensies.
vaste stof fijnverdeelde, zie suspensies.
verdeelingsproces Hfdstuk III.
verdringing 73.
verstrooid licht 9—11, 18—23, 25, 51.
vetzuren 22, 43, 59, 86.
volumeverhouding, invloed van, 42, 51—56, 118.
viscositeit 27, 39, 47, 51, 54, 109.
  en stabiliteit 27—28.
  en coagulatiesnelheid 39.
  van nitrobenzol 40.
  van oliezuur 40.
  invloed op de emulgeering 41, 47—51.

W = waterphase
wand, aard, invloed van de, 41—43.
waschwerking van zeep 87.
wetability 110.
wigtheorie 133.

Zand 59, 81.
zeepen (van alkali- en andere metalen) 43—45, 51—54, 56—59, 78—79, 86—88, 90—92, 128, 133, 136.
  zie ook: magnesiumpalmitaat.
zeepoplossing van alkalizeepen(bereiding) 22.
zetmeel 43, 86, 126.
zilversol 33.
zinkstof 81.
zware metalen
  basische zouten van, 63.

h. 9531

STELLINGEN

I

Spontane emulgeering is van thermodynamisch standpunt mogelijk.

II

Mondain-Monval is er niet in geslaagd de bezwaren van E. Cohen en H. L. Bredée tegen zijn mededeeling, betreffende de wet der tangenten, te weerleggen.

Bull. Soc. chim. **39,** 35 (1926).

III

Op grond van de overwegingen, die tot de formule van Willstätter voor cyclo-octatetraëen geleid hebben is de formule van Kekulé niet juist.

IV

De electrische lading van kolloide deeltjes heeft invloed op de Brownsche beweging.

V

In arachis-olie is n-tetracosaanzuur niet aangetoond.

Holde en Godbole, Ber. **59,** 36 (1926).

VI

Bij de bepaling van den phenol-coëfficient moet de osmotische druk van de desinfecteerende stof, ook in rekening worden gebracht.

VII

Ten onrechte neemt K. C. Kar in de berekening van de compressibiliteit van verdunde electrolytoplossingen aan, dat de compressibiliteit van de opgeloste stof oneindig groot is.

Physik. Z. **26,** 465 (1925).

VIII

Het feit, dat voorafgaande looiing van plantaardige vezels deze beter geschikt maakt voor impregneering met lijnolie, teer, carbolineum en latex, is in overeenstemming met de opvattingen in ons IVde Hoofdstuk ontwikkeld.