



De invloed van neutrale zouten op de hydrophiele kolloïden amylum en Arabiese gom

<https://hdl.handle.net/1874/300053>

A^h 192
1935.

DE INVLOED VAN NEUTRALE
ZOUTEN OP DE HYDROPHIELE
KOLLOIDEN AMYLUM
EN ARABIESE GOM.

H. J. EDELMAN

28 MEI 1938

Wie aantekeningen maakt in de boeken der Universiteitsbibliotheek, is verplicht een nieuw exemplaar te vergoeden. Indien bij het uitleenen niet direct is opgemerkt en op het reçu vermeld, dat daarin strepen of aantekeningen met potlood of inkt voorkomen, dan wordt de leener in zijn eigen belang aangeraden hiervan onmiddellijk kennis te geven, daar hij anders gevaar loopt hiervoor aansprakelijk te worden gesteld.

UTRECHT, April 1934.

De Bibliothecaris
Dr. A. HULSHOF

Met publ. aant. ---

DE INVLOED VAN NEUTRALE ZOUTEN OP
DE HYDROPHIELE KOLLOIDEN
AMYLUM EN ARABIESE GOM.

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



1783 8230

DE INVLOED VAN NEUTRALE ZOUTEN OP DE HYDROPHIELE KOLLOIDEN AMYLUM EN ARABIESE GOM.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS, DR. L. S. ORNSTEIN, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT VAN WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP MAANDAG 26 OCTOBER 1931,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HENDRIK JOHAN EDELMAN
GEBOREN TE VOORST.



AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN VROUW

Gaarne grijp ik de gelegenheid aan bij de voltooiing van dit proefschrift allen te bedanken, die tot mijn ontwikkeling hebben bijgedragen.

Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, reeds vanaf onze eerste ontmoeting voelde ik me sterk tot U aangetrokken en ik acht het een voorrecht, dat ik, door bijzondere omstandigheden, van U de beginselen der physiese chemie heb geleerd. Nooit klopte ik tevergeefs bij U aan om raad, ook betreffende onderwerpen, die weinig met chemie te maken hadden.

Bij de bewerking van dit proefschrift liet Ge me de grootste vrijheid tot een oplossing te geraken, doch wees me de goede weg, wanneer ik een verkeerde richting dreigde in te slaan.

Ook nadat ze de Universiteit verlaten hebben, blijft Ge belang stellen in Uw leerlingen. Ze gevoelen zich daardoor als behorend tot één groot gezin, waarvan Gij het hoofd zijt.

Deze vriendschappelijke sfeer hebt Gij voorbereid, Hooggeleerde Cohen. Vooral tijdens een klein onderzoek, dat Gij me opgedragen hebt, leerdet Ge mij, dat een wetenschappelijk werker nooit zijn waarnemingen, die niet goed uitkomen, mag weglaten. Ook gedenk ik Uw gastvrijheid, die ik genoten heb bij een onderzoek op het gebied van de organiese chemie.

Hooggeleerde van Romburgh, dat een chemicus in de eerste plaats ordelijk moet zijn, zodat hij naast vele werkende apparaten nog schone ruimte over houdt, hebt Gij me onder het oog gebracht. Ik heb het betreurd, dat de wetgever U noopte heen te gaan, zodat ik niet verder onder Uw aangename leiding kon werken.

De verdere schreden op het pad der organiese chemie heb ik tijdens Uw verblijf in Holland gezet, Hooggeleerde Ruzicka.

Het vertrouwen mij een bijzonder onderzoek te laten uitvoeren stemt mij dankbaar.

Hooggeleerde Rutten, ook op ander dan kristallografies gebied, zijt Ge me vaak behulpzaam geweest, waarvan ik nu nog de vruchten pluk.

Hooggeleerde Ornstein, Uw meningen over de theoretiese natuurkunde hebben me steeds zeer geboeid.

Zeergeleerde Kolkmeijer, niet alleen gedurende de korte tijd, dat ik onder Uw opgewekte leiding mocht werken, ook daarna waart Gij steeds belangstellend en behulpzaam. Hiervoor ben ik U zeer erkentelijk.

Uw nuchter oordeel, Zeergeleerde Moesveld, heeft me dikwijls behoed besluiten te nemen, die niet volkomen door waarnemingen gemotiveerd waren.

Zeker mag ik hier niet vergeten ook U te bedanken, Directeur en Leraren der Rijks Hogere Burgerschool te Deventer. Gij hebt de basis gelegd voor mijn studie, in welker vorderingen Gij steeds veel belangstelling toondet.

Tenslotte dank ik het personeel van het van 't Hoff-laboratorium voor de bereidwilligheid, waarmee het aan mijn wenssen tegemoet kwam.

EERSTE DEEL.

HET AMYLUMSOL.

A. Inleiding.

HOOFDSTUK I.

Oude Literatuur.

Het zetmeel, zoals de plant ons dit verschaft is niet in staat in water op te lossen. Toch is het van groot belang het zetmeel in een zodanige vorm in de handel te brengen, dat het reeds met koud of desnoods met warm water geheel in oplossing gaat. Het moet daarvoor enige bewerkingen ondergaan, die in verschillende fabrieken, die dit „oplosbare zetmeel” maken, niet geheel gelijk zijn ¹⁾. Het spreekt dan ook vanzelf, dat de eigenschappen van die verschillende soorten niet geheel met elkaar overeenstemmen, ook al is hetzelfde uitgangsmateriaal gebruikt.

Toch hebben ze steeds enkele zeer belangrijke eigenschappen gemeen. De „oplossingen” van dit zetmeel, dat we in het vervolg zullen aanduiden met de naam stijfsel ²⁾, vertonen onder het ultramikroskoop een Tyndallkegel zonder gedifferentieerde deeltjes. Het opalescerende gedeelte van de vloeistof beweegt zich in een elektrisch veld naar de positieve pool. Elektrolyten als $MgSO_4$ kunnen de gedispergeerde stof uitzouten. De „oplossing” gedraagt zich dus als een hydrophil kolloid. De

05

1) Lijnst Zwikker, Rec. Trav. Chim. des Pays Bas, 40, 605 (1921), 41, 49 (1922); Wittich, Kunststoffe pag. 161 (1912).

2) In het Duits worden beide vormen zetmeel aangeduid met de naam Stärke.

Konsentratie
potentieel
potentieel

1
Konsentratie
Konsentratie

verschillen tussen de diverse fabrikaten komen in hoofdzaak hierop neer, dat de viskositeit van de „oplossing” en de snelheid, waarmee het opalescerende gedeelte zich onder dezelfde omstandigheden verplaatst verschillend is. De inwendige bouw is bij allen vrijwel gelijk. We willen nu eerst nagaan hoe de opvattingen hierover in de loop der jaren geweest zijn.

Reeds in 1716 nam Antonie van Leeuwenhoek waar, dat zetmeelkorrels, die met water verwarmd werden voor een deel in oplossing gingen. Dit deel noemde hij voedend zetmeel in tegenstelling met de niet oplosbare delen, die hij ook aantrof in de excrementen van vogels en dus blijkbaar niet voedend waren. De Saussure ¹⁾ nam de blauwe kleur waar, die de „oplossing” gaf met jodium en noemde de opgeloste stof amidine.

Verschillende onderzoekers hebben zich daarna met het zetmeel beziggehouden. We willen hier slechts enkele namen noemen: Caventoux ²⁾, Raspail ³⁾, C. Nägeli ⁴⁾, die niet meer geloofde aan oplosbare delen, maar toch onderscheid moest maken in meer of minder gemakkelijk door enzymen aan te grijpen componenten en Meyer ⁵⁾, die de namen gaf van α - en β -amylose. De laatst bedoelde stof was in staat te verstijfselen. Maquenne ⁶⁾ ging evenals Nägeli de eigenschappen ten opzichte van moutextract na. Hij stelde vast, dat een gedeelte van de oplossing of de pap (de gekonsentreerde „zetmeeloplossing”) niet aangegrepen werd. Dit deel nam toe naarmate het langer geleden was, dat hij de „oplossing” bereid had. Dit verschijnsel noemde hij retrogradatie, waarmee we nu nog de verandering van de eigenschappen in het algemeen met toenemende ouderdom aanduiden.

C. Nägeli ⁴⁾ is de eerste geweest, die zich op het standpunt

1) Ann. de Chimie, IIe série, 11, 379 (1819).

2) Ann. de Chim. et Phys. IIe série, 31, 358 (1826).

3) Ann. des Sciences naturelles 1825 en 1826.

4) C. Nägeli en Crammer, Die Stärkekörner, 1858.

5) Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895.

6) C. r. 137, 88 (1903), 146, 317 (1908).

stelde, dat de deeltjes, die de zetmeelkorrel opbouwen en ook in de stijfselpap voorkomen, geen makromolekulen zijn, maar molekuulagregaten, die hij micellen noemde. Hij stelde zich voor, dat deze micellen kleine kristallen waren, die men niet met het mikroskoop kon waarnemen.

Hiertegenover staat de opvatting, dat we te doen hebben met zetmeelmolekulen van zeer grote afmetingen, die uit glukosiden van glukose zouden bestaan. Vooral in de kringen van de Organiese Chemie kwamen veel aanhangers voor, die echter langzamerhand in aantal afnemen, waartoe de onderzoekingen van Bergmann ¹⁾ en Pringsheim ²⁾ veel hebben bijgedragen. Zij hebben een stof geïsoleerd van de samenstelling $(C_6H_{10}O_5)_x$ waarin x zeer klein (1 of 2). Echter polimeriseerde deze verbinding spoedig.

*poly
micro
dece*

Samec ³⁾ neemt aan, dat de deeltjes bestaan uit een verbinding tussen zetmeel en fosforzuur. Het gehalte aan fosforzuur neemt naar het binnenste van de zetmeelkorrel snel af. We moeten dus onderscheid maken tussen verschillende lagen. De buitenste bestaan volgens hem uit amylopektine met veel fosforzuur, de binnenste zouden elektrolytvrije polisacchariden zijn. Gedurende het ouder worden van de stijfseloplossing neemt de viskositeit af en het geleidingsvermogen toe. De stijfsel zelf moet elektrolyten aan de oplossing afgestaan hebben. De retrogradatie is dus volgens hem het splitsen van het polisaccharide-elektrolyt-komplex, dat de grote viskositeit veroorzaakt. Dit complex zou de eigenschappen hebben van een ester, die onder invloed van water verzeept. Hierdoor ontstaan produkten (amylosen), die een kleinere viskositeit hebben en anderzijds geïoniseerd zijn.

pink!

1) Lieb. Ann. 448, 76 (1926).

2) Papier Fabr. 24, 258 (1926).

3) Koll. Beih. 4, 132 (1912), 5, 141 (1913), 6, 23 (1924). Handbuch der Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen, Band II, Kolloidchemie der Stärke (1927).

Een steun hiervoor noemt hij het onderzoek van Northrop en Nelson¹⁾. Door behandeling met water wordt hier echter bijna geen fosforzuur afgesplitst, in elk geval is dit niet zo veel, dat het een dergelijke verhoging van het geleidingsvermogen geeft als Samec gevonden heeft. Er blijft natuurlijk de mogelijkheid, dat de grondstoffen, waaruit deze Amerikanen het zetmeel bereid hebben niet dezelfde soort geweest is, die Samec gebruikt heeft, hoewel beide onderzoeken verricht zijn aan aardappelmeel. Het zetmeel van de Amerikanen splitste eerst na langdurige behandeling met 10 % HCl fosforzuur af. Echter wijzen ze er op, dat dit fosforzuur afkomstig is van buitenste lagen, terwijl het „oplosbare” zetmeel in hoofdzaak uit het binnenste van de korrel komt.

De stijfselbereiding uit het plantaardige zetmeel komt in grote trekken hierop neer: Door behandeling met HCl wordt een scheiding teweeggebracht tussen de componenten van de buitenste lagen en die van de binnenste, waarbij tevens fosforzuur afgesplitst wordt. Door toevoeging van alcohol slaan de polisacchariden neer, het fosforzuur blijft in oplossing. De polisacchariden lossen in water op en bevatten dus geen of bijna geen fosforzuur meer.

Samec blijft echter volhouden, dat het amylofosforzuur de hoge viscositeit veroorzaakt. Uit het onderzoek van Bunge en Berg de Jong²⁾, waarop we later uitvoerig terugkomen, is duidelijk gebleken, dat de stijfseloplossing alle eigenschappen bezit van een hydrophiel kolloid. Kruyt en zijn leerlingen hebben een verklaring gevonden voor deze hoge viscositeit, die voor alle hydrophiele kolloiden geldt. De verklaring van Samec geldt uitsluitend voor de stijfsel en hij zou voor elk ander kolloid een nieuwe verklaring moeten geven. Doordat hij zich tot het zetmeel en daaruit bereide stoffen beperkt, is hij zich waarschijnlijk niet bewust, dat zijn theorie de eigenschap-

1) J. Amer. Chem. Soc. 38, 472 (1916).

2) Rec. Trav. Chim. des Pays Bas 43, 189 (1924).

pen van alle andere hydrophiele kolloiden niet kan verklaren. In zijn boek ruimt hij ook slechts een kleine plaats in voor het onderzoek van Bungenberg de Jong. Later¹⁾ heeft hij aan solen, waarvan de droge stof op bijzondere wijze behandeld was, enkele metingen van Bungenberg de Jong herhaald. Hij nam dezelfde verschijnselen waar, maar durfde zijn standpunt toch niet te verlaten.

Wij hebben ons a priori op het standpunt gesteld, dat de stijfseloplossing een hydrophiel kolloid is.

1) Koll. Beih. 33, 103 en ook 269 (1931).

HOOFDSTUK II.

De Formule van Einstein-von Smoluchowski.

Wanneer in een vloeibaar systeem onsamendrukbare deeltjes gedispergeerd zijn, wordt de viscositeit van het systeem volgens Einstein ¹⁾ voorgesteld door:

$$\eta_s = \eta_0 (1 + 2.5 \varphi)$$

η_s stelt hierin voor de viscositeit van het systeem, η_0 die van het dispersiemiddel en φ het totale volume van de deeltjes.

Oorspronkelijk heeft Einstein dit verband afgeleid voor bolvormige deeltjes. Von Smoluchowski ²⁾ heeft hieraan een uitbreiding gegeven voor deeltjes met een willekeurige vorm:

$$\eta_s = \eta_0 (1 + K. \varphi).$$

waarin K een konstante is afhankelijk van de vorm en voor een bol een minimum bezit (= 2.5).

Deze formule geldt slechts, wanneer de straal van de deeltjes klein is ten opzichte van hun onderlinge afstand, dus bij kleine concentraties. Bij grotere concentraties moeten we ook nog rekening houden met de volgende termen van de reeks naar φ en we krijgen:

$$\eta_s = \eta_0 (1 + K. \varphi + K_1. \varphi^{5/3} + \dots)$$

d.w.z. bij kleine concentraties is het verband met de viscositeit lineair en bij hogere concentraties neemt de viscositeit steeds sneller toe.

1) Ann. d. Phys. 19, 289 (1906), 34, 591 (1911). Volgens Bancelin zou de konstante 2.9 moeten zijn: Koll. Z. 9, 154 (1911), C.r. 152, 1382 (1911).

2) Koll. Z. 18, 190 (1916).

Berekenen we langs deze weg het volume van een emulsoid als agar, dan blijkt, dat dit volume zeer vele malen grooter is dan dat der droge stof ¹⁾. Er is niets anders toegevoegd dan het oplosmiddel, water, en dit is dus de enige stof, die gereageerd kan hebben.

Hoe moeten we dit reageren nu opvatten?

De verkregen „oplossing” vertoont in het ultramikroskoop een Tyndallkegel zonder gedifferentieerde deeltjes. Er is dus geen scherpe begrenzing van agardeeltjes, zoals we die kennen bij metaalsolen, maar een geleidelijke overgang van het zuivere oplosmiddel naar de kern. Het deeltje kan natuurlijk water opgenomen hebben door een sponsachtige bouw. Echter kan de volumevergroting nog een andere oorzaak hebben.

Wanneer water op de een of ander wijze in zijn beweeglijkheid belemmerd wordt en gedwongen is de bewegingen van het deeltje mee te maken, neemt het ook deel aan de vergroting van het deeltje. Dergelijke deeltjes, die aan de buitenkant een krans van watermolekulen hebben, noemen we gehydrateerd ²⁾.

Von Smoluchowski heeft de formule van Einstein nog verder uitgebreid dan we eerst vermeldde. Niet alleen voor deeltjes met een willekeurige vorm, ook voor deeltjes, die een lading dragen, moest de oorspronkelijke formulering veranderd worden, doordat die geladen deeltjes een werking op elkaar uitoefenen.

De formule van Einstein moeten we eerst een andere vorm geven dan we tot nu gedaan hebben. De viscositeit van het systeem is niet direkt evenredig met het totaal volume, wel de vermeerdering van de viscositeit van het dispersiemiddel, zodat we beter kunnen schrijven:

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1 = \frac{5}{2} \varphi \quad \text{of} \quad \frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \varphi$$

1) Kruyt en Bungenberg de Jong, Koll. Beih. 28, 1 (1928).

2) Kruyt, Chem. W. 27, 160 (1930).

Voor geladen deeltjes krijgen we nog een term extra ¹⁾, waarin met deze lading rekening gehouden is:

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

waarin voorstellen:

κ = geleidingsvermogen

r = straal van het deeltje, dat bolvormig gedacht is.

ζ = potentiaalverschil in de dubbellaag om het deeltje (elektrokinetische potentiaal).

D = dielektrisiteitskonstante.

Deze afleiding geldt voor suspensoiden, zodat we de vergelijking niet kwantitatief mogen gebruiken voor emulsoiden. Het is niet uitgesloten, dat het totaalvolume van de deeltjes te groot is en we dus nog enige termen uit de reeks naar φ in rekening moeten brengen. Echter vervalt de term $f(\zeta)$ wanneer de lading nul is.

De vermeerdering van de viscositeit tengevolge van de lading wordt inderdaad met enkele m.aeq. elektrolyt reeds weggenomen (elektroviskeus effect). Bij sommige emulsoiden is dit effect echter zo groot, dat het onmogelijk door de lading alleen kan komen. Ongetwijfeld zal de hydratatie ook afhankelijk zijn van de lading van het deeltje en door wegneming van de lading ernstig beïnvloed worden.

1) v. Smoluchowski heeft η in de korreksteterm niet voorzien van een index.

HOOFDSTUK III.

De Utrechtse onderzoekingen aan hydrophiele solen.

De onderzoekingen van Kruyt en Bungenberg de Jong aan het agarsol verricht ¹⁾ waren aanleiding tot het vormen van een nieuw beeld van een hydrophiel deeltje. Als stabiliteitsfaktor heeft een hydrophoob kolloid zijn lading. De deeltjes zijn gelijk geladen en stoten elkaar dus af. Koagulatie is eerst mogelijk, wanneer de lading zo ver weggenomen is, dat de deeltjes tengevolge van de Brownse beweging toch in botsing komen. Hydrophiele kolloiden zijn daarentegen ook nog stabiel wanneer ze hun lading kwijt zijn. Als tweede faktor treedt hier op de hydratatie, die we met alcohol kunnen wegnemen. Een emulsoid zonder hydratatie heeft volkomen dezelfde eigenschappen als een suspensoid ²⁾. Het spreekt vanzelf, dat in verdere onderzoekingen onmiddellijk daarna gecontroleerd werd of andere hydrophiele kolloiden ook voldeden aan deze nieuwe voorstelling ³⁾. Het onderzoek van Bungenberg de Jong aan een stijfselsol interesseert ons hier het meest, reden waarom we hier kort de resultaten willen weergeven ⁴⁾.

Evenals de andere hydrophiele kolloiden vertoonde ook het stijfselsol een sterke daling in de viskosteit door toevoeging van geringe hoeveelheden elektrolyt. De sterkste daling trad op beneden 5 m.aeq. per Liter. Kationen met een verschillende

1) Z. phys. Chem, 100, 250 (1922), Koll. Beih. 28, 1 (1928).

2) Kruyt, Colloids, Hoofdstuk 13.

3) Kruyt en Lier, Koll. Beih. 28, 407 (1929), Kruyt en Tendeloo, ibid. 29, 396 en 413 (1929).

4) l.c. pag. 4.

lading vertoonden een groot onderscheid, gelijkwaardige zouten gaven bijna geen verschil. De invloed van het eenwaardige K-ion was geringer dan van het tweewaardige Ba-ion, enz. Een eigenaardig verloop gaf het hexolzout met zijn groot positief zeswaardig ion ¹⁾).

In zeer geringe konsentraties veroorzaakt het een sterke daling, waarbij het minimum lager ligt dan bij de andere verbindingen met een lager geladen kation. Daarna stijgt de viskositeit snel om na een vlak maximum weer te dalen. Elektrophoretiese metingen gaven van dit gedrag de verklaring. Oorspronkelijk was het stijfselsol negatief geladen. De grote lading van het hexolion veroorzaakt een snelle ontlading van het deeltje en daarna omlading, juist zoals het Al-ion dit bijvoorbeeld doet bij sommige suspensoiden. Onverwachts komt hier dus een nieuwe overeenkomst met die andere groep van kolloïden te voorschijn, hetgeen een sterke steun is voor de nieuwe opvatting, dat er geen principiële verschil bestaat tussen een hydrofiel en een hydrofoob kolloïd.

In de korreksteterm van von Smoluchowski komt de lading voor in de tweede macht, zodat we een verhoging van de viskositeit krijgen onafhankelijk van het teken van de lading. Op het positief omgeladen deeltje werkt het nitraation ontlaadend, zodat in grotere konsentratie de viskositeit weer daalt ²⁾).

In overeenstemming hiermee is het gedrag van het sol ten opzichte van alcohol. Het minimum in de viskositeitskurve geeft aan, dat het sol ontladen is. Wordt het sol daar gedehydrateerd dan vlokt het uit, terwijl het aan beide zijden van het minimum helder blijft. Bij veel hogere konsentraties van het hexolzout zien we natuurlijk opnieuw uitvlokkings na toevoeging van alcohol, aangezien ook daar ontlading is ingetreden.

1) $\left[\text{Co} \left\{ (\text{OH})_2\text{Co en}_2 \right\}_3 \right] (\text{NO}_3)_6$, en = aethyleendiamine.

2) Vergelijk fig. 4B pag. 42.

Het agarsol gaf bij toevoeging van MgCl_2 , nadat het elektroviskeuze effect weggenomen was, een langzaam stijgende lijn. Hetzelfde vertoonde het stijfselsol met BaCl_2 . Tot de hoogste konsentratie, die gemeten werd, 800 m.aeq./L, was van uit-zouten nog geen sprake ¹⁾.

Bungenberg de Jong ging ook de invloed van H^+ -ionen en OH^- -ionen na. De invloed van HCl was vrijwel even groot als die van KCl , zonder dat de H^+ -ionen een extra invloed hadden. NaOH gaf een stijging. Tevens daalde de uitlooptijd met de tijd. Blijkbaar werd het stijfseldeeltje door het NaOH afgebroken door hydrolyse.

Bij agar was er weinig verschil in invloed tussen HCl en NaOH . Stijfsel daarentegen geeft dit frappante verschil. S a m e c meent hieruit te mogen besluiten, dat door het NaOH alkoholaten gevormd worden, wat uitstekend zou passen bij zijn opvatting, dat stijfsel een ware oplossing is ²⁾.

Bungenberg de Jong zoekt echter de verklaring in een vermeerdering van de hydratatie, die sterker is dan de vermindering tengevolge van het ontladen. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ met zijn sterker ontladend kation, geeft eerst een daling en daarna loopt de viskositeit eveneens op. Bovendien komt hier nog bij, dat stijfsel zuur reageert ($\text{pH} = 6.2$). Door toevoeging van NaOH worden de snel beweeglijke H^+ -ionen vervangen door de langzame Na^+ -ionen, zodat κ daalt en de korreksteterm van v o n S m o l u c h o w s k i stijgt. Het is niet mogelijk, dat deze basen de lading groter maken, want na toevoeging van NaOH en aceton ter dehydratatie treedt eerder vlokking op dan bij toevoeging van alleen aceton en de troebeling onmiddellijk na menging is sterker naarmate meer NaOH toegevoegd is.

Wanneer we het volume van een kolloïd deeltje bepalen uit de formule van Einstein—v o n S m o l u c h o w s k i dan

1) Vergelijk ook fig. 4A pag. 41.

2) l.c. pag. 3.

vinden we, dat het volume zeer veel groter is dan bij de droge stof. Volgens Bungenberg de Jong heeft een 0.279 % agarsol bij 50° een viskositeit, die ongeveer 200 maal zo groot is als we zouden verwachten ¹⁾. Bij een stijfselsol is deze verhouding niet zo groot, maar toch is de hoeveelheid water, die op de een of andere manier gebonden is ongeveer 25 maal het eigengewicht van de stijfsel ²⁾.

Nu heeft Gortner ³⁾ een ander verschijnsel gevonden, waaruit ook de hoeveelheid water, die met de stijfsel gereageerd heeft, berekend kan worden. Een oplossing van bijvoorbeeld rietsuiker, geeft een zekere vriespuntsdaling. Maken we nu een even sterke oplossing van rietsuiker en hebben we daarin tevens een hydrophiel kolloid opgelost dan blijkt het, dat de nieuwe vriespuntsdaling groter is dan de eerste, ook na aanbrenging van de korreksie voor verlaging door het kolloid en zijn molekulair opgeloste verontreinigingen. Deze extra verlaging wordt het Gortner-effekt genoemd.

De suikerkonsentratie, d.w.z. het aantal grammen op 100 gram water, is groter geworden. We hebben in beide gevallen evenveel suiker opgelost in een even grote hoeveelheid water. Het enige wat er bij gekomen is, is het kolloid, dat in staat is water te binden, dat blijkbaar niet meer oplossend werkt op de suiker. Deze hoeveelheid kunnen we uit de extra-vriespuntsdaling via de nieuwe konsentratie uitrekenen.

Kruyt en Winkler ²⁾ hebben dit gedaan voor een 12½ % suikeroplossing, die bovendien 3 gram stijfsel op 100 gram oplossing bevatte. Het bleek toen, dat ongeveer 0.8 maal het eigengewicht aan water gebonden was, dus ongeveer 1/30 van de hoeveelheid berekend met de formule van Einstein.

1) l.c. pag. 7.

2) Kruyt en Winkler, Z. Anorg. Chem. 188, 200 (1930).

3) Newton en Gortner, Bot. Gazette 74, 442 (1922), Gortner, Coll. Symp. 1, 392 (1923), Robinson, J. econom. Entomology 20, 80 (1927).

Blijkbaar zijn het dus verschillende effecten, die hier vergeleken worden.

Bij het bespreken van de formule van Einstein hebben we er reeds op gewezen, dat de volumevermeerdering twee oorzaken kon hebben ¹⁾:

- 1°. de deeltjes hebben door hun sponsachtige bouw water opgenomen,
- 2°. de deeltjes zijn gehydrateerd, d.w.z. dipolen van het water zijn in de buurt van het deeltje georiënteerd en moeten de bewegingen van het deeltje geheel of gedeeltelijk volgen.

Kruijt en Winkler noemen al het onvrije water de „watermantel” en splitsen deze in een konkrete, waar geen rietsuiker in kan dringen en een diffuse, die zich verder in de vloeistof uitstrekt ²⁾. De konkrete watermantel bestaat uitsluitend uit volkomen georiënteerde dipolen van het water. De diffuse hydratatiemantel is een atmosfeer van dipolen, die min of meer aan de oriënterende werking van het deeltje gehoor gegeven hebben, tussen andere ongeordende watermolekulen in. Het is voor suikermolekulen natuurlijk heel goed mogelijk in deze atmosfeer te dringen, zodat dit water wel meedoet aan het oplossen van de suiker.

In dezelfde tijd hebben Bungenberg de Jong en Kruijt onderzoekingen gepubliceerd betreffende coacervatie ³⁾. Door voorzichtige dehydratatie van sommige emulsoiden is het mogelijk, dat het kolloid niet uitvlokt (scheiding vaste en vloeibare phase), maar een duidelijke afscheiding geeft van twee vloeibare fasen. In een dier fasen bevindt zich het kolloid. Het is niet nodig, dat een vloeistoflaag ontstaat (makro-coacervatie). Soms ontstaan kleine vloeistofdruppeltjes (mikro-coacer-

1) pag. 7.

2) Deze namen zijn voor het eerst gebruikt door Bungenberg de Jong en Kruijt; zie noot 3.

3) Versl. Akad. A'dam 32, 1 (1929), Koll. Z. 50, 39 (1930).

vatie). Voortgezette dehydratatie geeft de normale vlokking, terwijl toevoeging van water de coacervatie weer kan opheffen. De hoeveelheid water nu, die in het coacervaat met het kolloid opgehoopt is, heeft dezelfde grootte-orde, als die, welke met het Gortner-effekt berekend is.

De konkrete watermantel heeft dus totaal andere eigenschappen dan de diffuse.

B. EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

HOOFDSTUK IV.

Materiaal en Werkwijze.

Voor het maken van het stijfselsol gebruikten we het handelsprodukt van M e r c k „amylum solubile”. Gedurende tweemaal $1\frac{1}{2}$ uur droogden we een portie stijfsel bij 120° . Bij de tweede weging bleek er geen gewichtsverandering opgetreden te zijn. Voor het watergehalte vonden we 10.73 en 10.86 %, gem. 10.8 %. Gloeiden we de gedroogde massa zacht gedurende 4 uur en daarna 5 min. op een volle Bunsenvlam dan bleek het gewicht niet meer te veranderen, wanneer we deze bewerking nog eens herhaalden, maar nu 10 min. op een volle Bunsenvlam. De gevonden asrest was 0.25 en 0.25 %.

Voor ons onderzoek gebruikten we een $\frac{1}{2}$ % oplossing met elektrolyt in verschillende konsentraties. Daarvoor was het nodig een standaard elektrolytoplossing te maken, waarvan we een deel door verdunning met stijfselsol op de gewenste konsentratie brachten. We moesten hierbij zorg dragen, dat de konsentratie in het sol-elektrolytmengsel van beide komponenten juist was. Dit bereikten we door de stijfseloplossing 1 : 1 te verdunnen met de elektrolyt. Van beide moesten we dus vóór de menging een oplossing maken, die de dubbele konsentratie had. Bovendien moesten we rekening houden met het watergehalte van de stijfsel. Voor een 1 % stijfseloplossing moesten we dus per 100 gram oplossing afwegen 1.133 gram stijfsel.

De bereiding van het sol ging als volgt: Van een afgewogen hoeveelheid stijfsel maakten we met een weinig gedestilleerd water een papje, waarop we gedestilleerd water schonken, dat

juist gekookt had. Gedurende ongeveer 20 min. werd het mengsel zacht gekookt en daarna voorzichtig afgezogen over een met kokend gedestilleerd water uitgewassen asvrij filter (Schleicher und Schüll no. 589). Het Jena-glaswerk en de trechter was steeds van te voren behandeld met chroomzuur gedurende 24 uur of meer en daarna twee à drie uur uitgestoomd. Daarna spoelden we bekerglas, filter en zuigerlenmeyer enige malen met kokend gedestilleerd water om, dat bij de oplossing gevoegd werd in een platbodempkolf. Tenslotte wogen we zoveel gedestilleerd water bij tot we een 1 % oplossing hadden, sloten af met een kurk, die met stanniol omwikkeld was en dompelden de oplossing in een termostaat van 25°, waarin hij de nacht over bleef.

De elektrolyten waren over het algemeen Kahlbaum preparaten. Sommige kristalliseerden we eerst nog eenmaal om en droogden daarna bij 150 à 160° gedurende zes à acht uur. Vervolgens werden ze bewaard in stopflessen, die eerst met warm chroomzuur, daarna met warme alcoholiese loog behandeld waren en tenslotte lange tijd uitgestoomd en droog gezogen. De oplossingen van de meeste kaliumzouten maakten we door direkt in te wegen en tot het gewenste volume op te lossen. Van de andere bepaalden we de konsentratie, van de halogeniden door titratie volgens Volhard, van de sulfaten door weging als BaSO_4 , het KF door weging van de droge stof, die we daarna ter controle omzetten in K_2SO_4 . Het BeCl_2 was afkomstig van Merck, was stroopvormig en bevatte volgens het etiket 99 %. Het BeSO_4 bereidden we zelf door $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ met geringe overmaat zwavelzuur te verhitten tot konstant gewicht. In de droge stof deden we een sulfaatbepaling en wogen later de gewenste hoeveelheid direkt in.

Van te voren maakten we de verschillende konsentraties klaar, zodat we slechts een gelijk volume stijfselsol behoefden bij te pipetteren. De elektrolytoplossingen bevonden zich in Jena-erlenmeyers, die met chroomzuur, alcoholiese loog en stoom behandeld waren en daarna warm drooggezogen. Ze werden

afgesloten met een kurk, die met stanniol omwikkeld was. Vóór de verdunning was de standaard elektrolytoplossing afgefilterd bij gewone druk door een asvrij filter.

De pipetten werden voor het gebruik telkens goed omgespoeld met gewoon en gedestilleerd water om de laatste sporen chroomzuur, waarin ze bewaard werden te verwijderen. Meestal droogden we ze daarna nog met afgedestilleerde alcohol om elektrolytoplossing te sparen, waarmee anders omgespoeld moest worden. De gereinigde pipetten kwamen niet met de tafel in aanraking, maar bleven met de uiteinden in de lucht hangen. Ze waren geijkt voor 15°. De temperatuur van het afgepipetteerde stijfselsol was 25°. Het verschil tussen de uitgelopen volumina bij deze twee temperaturen valt echter binnen de foutengrens van de pipet. Bovendien was de kamertemperatuur, doordat we in hoofdzaak gedurende het zomerhalfjaar werkten, meestal tussen 20 en 25°, zodat prakties het verschil nog kleiner was.

De viskosimeter was van de gewone vorm volgens Ostwald, waarvan de afmetingen dusdanig waren, dat wervelingen uitgesloten waren ¹⁾. Indien de metingen meer dan een half uur onderbroken werden, vulden we hem met chroomzuur of water. Anders werd hij met ongeveer 250 cc gewoon en 100 cc gedestilleerd water doorgespoeld aan de waterstraalpomp, daarna tweemaal met alcohol en dan gedroogd door hem voorzichtig te verwarmen en tegelijkertijd, of vlak er na, lucht door te zuigen. We zorgden er voor, dat we niet met onze handen de wasvloeistof of de uiteinden van de viskosimeter aanraakten, waardoor we hem misschien zouden kunnen verontreinigen.

De viskosimeter werd zo opgehangen, dat de harten van de beide bollen boven elkaar kwamen. De voordelen van deze

1) Gruneisen, Wiss. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905),
Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim. des Pays Bas 42, 1 (1923).

ophanging heeft Bungenberg de Jong uitvoerig in zijn verhandeling besproken ¹⁾).

Als chronometer gebruikten we het fabrikaat Excelsior Park met aanwijzing tot 0.1". Voor elke meting werd de stopwatch helemaal opgewonden, opdat de veer steeds in dezelfde toestand zou verkeren. Van tijd tot tijd werd hij vergeleken met enige andere chronometers.

Wanneer we in de droge viskosimeter, die in de thermostaat van 25° hing, de juiste hoeveelheid vloeistof gepipetteerd hadden, wachtten we tien minuten om de vloeistof gelegenheid te geven deze temperatuur aan te nemen. In die tien minuten zogen we de vloeistof eenmaal omhoog. Een enkele keer namen we ook deze uitlooptijd op en in de regel vonden we na vijf minuten wachten en met droge viskosimeter dezelfde uitlooptijd als na tien minuten en in het met de oplossing reeds bevochtigd apparaat. Toch rekenden we nimmer met deze eerste uitlooptijd. De volgende uitlooptijden verschilden onderling meestal slechts ten hoogste 0.1", in enkele gevallen 0.2". Vonden we in twee uitlopen geen verschil of in drie een verschil van niet meer dan 0.1", dan namen we deze waarde als juist aan en herhaalden de bepaling voor deze vulling niet meer. Verschillende vullingen gaven ook geen groter verschil dan ten hoogste 0.2" ²⁾).

Voor het berekenen van de viscositeit uit de uitlooptijden is het ook nodig de dichtheid bij de proeftemperatuur te kennen. Immers volgens Poiseuille is:

$$\eta = \frac{r^4}{8 l V} p t$$

waarin:

η = absolute viscositeit,

r = straal van de kapillair,

l = lengte van de kapillair,

1) Rec. Trav. Chim. des Pays Bas 42, 1 (1923).

2) Een uitzondering vormde het „schone sol” van Merck, dat we in hoofdstuk VI uitvoerig zullen bespreken.

V = volume van de doorgestroomde vloeistof,

p = druk, waaronder de vloeistof stroomt,

t = doorstroomtijd.

Voor dezelfde viskosimeter met hetzelfde volume vloeistof is het produkt $p.t$ van belang. De druk p is evenredig met de dichtheid. Willen we slechts de viskositeit ten opzichte van water van dezelfde temperatuur weten, dan bepalen we de verhouding van de produkten van d en t voor water en de betrokken vloeistof.

De dichtheid bepaalden we in een pyknometer met kapillair-stop, die een inhoud had van 30 cc. De verschillen in de dubbelbepalingen bedroegen in de regel niet meer dan 0.005 %. De vermeerdering van de dichtheid van water tengevolge van opgelost elektrolyt is bij kleine konsentraties evenredig met de hoeveelheid. We begonnen bij de hoge konsentraties en gingen zo ver door naar de lage tot het verband lineair werd en interpoleerden dan tot de nulkonsentratie.

De extra-vermeerdering der dichtheid door opgeloste stijfsel bleek steeds hetzelfde bedrag te zijn, zodat we deze naderhand slechts een enkele keer kontroleerden.

Ook bepaalden we de viskositeit van de elektrolytoplossingen van hoge konsentraties af zo ver tot het verband lineair werd en dan interpoleerden we eveneens tot de nulkonsentratie.

Voor elke viskosimeter kontroleerden we de uitlooptijd voor water van tijd tot tijd. Slechts door reparaties kwamen geringe veranderingen. Tengevolge van het bepalen van de viskositeit van mengsels, die KF bevatten werd de uitlooptijd iets kleiner. Daarna bleef hij echter weer konstant.

De thermostaat ten slotte was met behulp van een grote regulator geregeld op 25.00° C. met maximale schommelingen van 0.01° . De gebruikte termometers werden van tijd tot tijd vergeleken met een normaaltermometer geijkt door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Berlijn.

HOOFDSTUK V.

De „oude” berekeningsmethode van $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$.

Uit de formule van Einstein—von Smoluchowski zien we, dat niet de viskositeit zelf een grootheid is, die we gaarne willen kennen, doch de verhouding $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$, die ons in de gelegenheid stelt het volume van het deeltje nader te leren kennen. We vinden deze waarde als het verschil van twee grootheden. Het spreekt vanzelf, dat de nauwkeurigheid hierdoor sterk verkleind wordt.

Het gemakkelijkst zou zijn de bepalingen aan eenzelfde sol uit te voeren, waarvan de viskositeit niet verandert. We zouden dan de waarnemingen onmiddellijk met elkaar kunnen vergelijken. Door retrogradatie ¹⁾ veranderen de eigenschappen van het sol voortdurend, zodat het niet aan te raden is een sol te gebruiken, dat meer dan twee dagen oud is.

Onze verschillende bepalingen moesten dus gedaan worden aan verschillende solen, die niet precies dezelfde eigenschappen hadden. Immers verandert de viskositeit van het sol met de tijd en is bovendien afhankelijk van de voorgeschiedenis van het sol. Zelfs wanneer we zo nauwkeurig mogelijk op dezelfde manier werken dan behouden we toch nog kleine verschillen.

We moeten dus de waarnemingen aan verschillende solen kunnen omrekenen. Hierbij nemen we aan, dat deze solen ondanks hun klein verschil in viskositeit op juist dezelfde wijze beïnvloed worden door elektrolyten. Het sol verandert echter met de tijd. Aan het begin en aan het eind van onze reeks met

1) Zie pag. 2.

elektrolyt moeten we dus de viskositeit van het „schone” sol bepalen. We nemen aan, dat deze verandering gedurende dit tijdsverloop evenredig is met de tijd en interpoleren voor de verschillende tijdstippen, waarop we een viskositeit bepaald hebben ¹⁾. Het is dus nodig te noteren hoe laat de waarnemingen verricht zijn. Gedurende de tien uur, die gewoonlijk verliepen tussen begin- en eindbepaling nam de relatieve viskositeit ongeveer 0.003 af. Elke bepaling verliep in 30 à 45 minuten, zodat in deze korte tijd de verandering door retrogradatie niet waarneembaar was.

Indien we een gang in de uitlooptijden kregen was dat een teken, dat er een snelle verandering in het sol plaats vond. Hier moesten we dus trachten de viskositeit te benaderen van het mengsel op het moment, dat sol en elektrolytoplossing bij elkaar vloeiden. Het sol bevond zich in een thermostaat van 25°. In diezelfde thermostaat hingen we de afgepipetteerde elektrolytoplossing, die met sol verdund moest worden, zodat de oplossing op temperatuur kwam. De viskosimeter lieten we ook eerst op temperatuur komen. Om de pipet in de gelegenheid te stellen de goede temperatuur aan te nemen zogen we er enige malen sol in omhoog en dan ging zo snel mogelijk na elkaar: bijpipetteren van het sol, mengen, afpipetteren van de vereiste hoeveelheid voor de viskosimeter, omhoog zuigen en laten uitstromen. Met een beetje oefening gelukte het binnen een minuut na de menging met de meting te beginnen. Als tijdstip, waarop we de viskositeit bepaalden noteerden we het moment, dat de viskosimeter juist half leeggelopen was. In de regel vonden we spoedig een konstante verandering van de uitlooptijd met de tijd, zodat we daarna extrapoleerden naar de tijd van menging. Hoewel de nauwkeurigheid hier veel kleiner was dan anders, waren deze waarnemingen toch nog behoorlijk met elkaar te vergelijken.

Nadat we uit de uitlooptijd en de dichtheid de relatieve vis-

1) Steekproeven wezen uit, dat dit inderdaad geoorloofd was.

kositeit $\eta_s + e$ berekend hadden, konden we de verhouding $\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e}$ uitrekenen. Deze waarde moest nog uitgedrukt worden als fraksie van het „schone” sol, dat we de waarde 100 gaven. De uitkomsten waren dus in persenten van het schone sol uitgedrukt. Daartoe moesten we vermenigvuldigen met $\frac{100}{\eta_s - 1}$ ¹⁾; we zullen dit produkt in het vervolg $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ noemen.

Hoe groot is nu de nauwkeurigheid van de uitkomsten?

De solkonsentratie kozen we zo, dat de viskositeit van het ontladen sol 1.3 à 1.4 was. De uitlooptijd was dan ongeveer 300". De maximale fout tengevolge van de nauwkeurigheidsgrens van de stopwatch bedroeg $\pm 0.1''$; dit is 2 : 3000 of 1 : 1500. In de viskositeit geeft dit een verschil van iets minder dan de eenheid van de derde desimaal. Inderdaad schommelden de verschillen van de duplobepalingen, die we met twee viskosimeters tegelijkertijd deden, tussen 3 en 8 in de vierde desimaal.

Trekken we van de viskositeit van het sol die van het water resp. elektrolytoplossing af, dan krijgen we een verschil van 0.8 op 300 à 400 of ongeveer 1 : 500. Voor het ontladen sol bedroeg

$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ omstreeks 50. Indien we aan verschillende solen een afwijking vinden van 0.1 dan mogen we deze waarden als gelijk beschouwen, daar dit ook de orde van de proeffout is.

1) Eigenlijk met $\frac{100 \eta_w}{\eta_s - \eta_w}$, maar daar $\eta_w = 1$ kunnen we dit vereenvoudigen.

HOOFDSTUK VI.

Onze wijze van berekening.

We begonnen ons onderzoek niet met amyllum van Merck, waaraan de waarnemingen, in deze publicatie vervat, verricht zijn, doch met een preparaat van de Huron Milling Cy, dat onder de naam van „starch gum” in de handel gebracht werd (fabrieksnummer Hercules 50/100). Dit amyllum bleek een eigenaardig gedrag te hebben, dat er op wees, dat het niet een eenvoudige samenstelling had, maar dat of bij de bereiding vreemde stoffen toegevoegd of stoffen van de plant afkomstig niet voldoende verwijderd waren. Daar we hier de resultante van enige verschijnselen te zien kregen leek het ons beter het onderzoek met een ander fabrikaat voort zetten. De uitkomsten zijn echter van grote invloed geweest op onze werkwijze.

Het asgehalte van het amyllum van de Huron Milling Cy was aanmerkelijk hoger dan dat van Merck, n.l. 0.7 % tegen 0.25 %. De asrest loste bijna geheel op in zoutzuur en vertoonde een sterke ijzerreactie. Andere metalen konden we niet aantonen. Van de gewone zuurresten vonden we slechts chloride, zelfs geen fosfaat. De rest was waarschijnlijk silikaat. Bij het amyllum van Merck loste van de asrest bijna niets op en dit vertoonde een zwakke ijzerreactie.

De viscositeit van beide amyllumsoorten gaf bij gelijke hoeveelheid droge stof per 100 gram oplossing ook een groot verschil. Voor een 1 % sol waren de waarden H. M. Cy 1.44, Merck 2.5 à 2.6. Na toevoeging van gelijke hoeveelheden KCl, zo veel dat de correctieterm voor de lading kon vervallen, kregen we een daling van de viscositeit van 30 resp. 40 %. Het verschil moet o.i. niet uitsluitend toegeschreven worden aan de werkwijze in het bedrijf, zodat de H. M. Cy het zetmeel verder

afbreekt, waardoor het een kleinere viskositeit heeft, maar er moet nog een faktor in het spel zijn.

De nulwaarde, dus voor sol zonder elektrolyt („schoon sol”), van de H. M. Cy was gemakkelijk reproduceerbaar. De metingen aan eenzelfde sol met verschillende viskosimetervullingen gaven steeds dezelfde waarde. Indien tussen twee metingen enige uren verlopen waren vertoonde de laatste een iets kleinere uitlooptijd tengevolge van retrogradatie. Het amyllum van Merck gaf voor elke viskosimetervulling een andere uitlooptijd. Eerst meenden we dit aan verontreinigingen van de viskosimeter zoals vet te moeten toeschrijven, maar dan zouden de uitlooptijden bij dezelfde vulling ook niet konstant moeten zijn; dit waren ze echter wel met onderlinge verschillen van ten hoogste 0.2" voor beide viskosimeters (uitlooptijd viskosimeter A $\pm$ 420", viskosimeter B $\pm$ 200"). Deze verschillen waren klaarblijkelijk te wijten aan de nauwkeurigheidsgrens van de stopwatch. Zo vonden we aan hetzelfde sol, maar met verschillende vullingen als gemiddelde uitlooptijd met een maximaal verschil van 0.2":

om 10.15	195.2 ¹⁾
11.45	194.9
17.00	193.3
17.30	195.7,

terwijl de afneming door retrogradatie ten hoogste 0.3" kon zijn. Deze op het eerste gezicht onverklaarbare sprongen bleven bij de kleinste hoeveelheden elektrolyt, die we toevoegden (tot 0.1 m.aeq./L) achterwege. Het was dus een verschijnsel, dat alleen optrad bij het „schone sol”.

Waarin onderscheidt zich dit van het sol, waaraan elektrolyt is toegevoegd? Zetten we $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ uit afhankelijk van de concentratie toegevoegd elektrolyt dan zien we, beginnende bij de

1) Waarneming met viskosimeter A, doch omgerekend voor B.

grote konsentraties, dat de waarde slechts weinig verandert met sterke afneming van de hoeveelheid elektrolyt (zie bijv. fig. 2A pag. 35). In de buurt van 10 m.aeq./L begint de lijn plotseling enorm te stijgen en is bij konsentratie 0 ongeveer tweemaal zo hoog gekomen. Een zeer geringe hoeveelheid elektrolyt heeft dus een buitengewoon grote invloed op de viskositeit van het schone sol. Wanneer dus onze pipet of de viskosimeter niet absoluut elektrolytvrij is, nemen we niet de juiste viskositeit waar, maar vinden een waarde, die bij het schone sol sterk afhankelijk is van deze toevallige verontreinigingen.

Om twee solen met elkaar te kunnen vergelijken moeten de waarden omgerekend kunnen worden. De oude methode, die we in het vorig hoofdstuk besproken hebben, vergeleek de viskositeit van het schone sol met de viskositeit van sol + elektrolyt. Wat is nu de viskositeit van het schone sol?

Voor we elektrolyt toegevoegd hebben zit er reeds wat in: de asrest, die we niet kunnen verwijderen zonder de deeltjes aan te tasten. Hoe deze asrest er in gekomen is, is niet eenvoudig uit te maken. In de eerste plaats kan dit een gedeelte van het deeltje zijn, doch niet van de dubbellaag. Door dialyse is het dan niet te verwijderen. Het is echter ook mogelijk dat er ionen in de oplossing voorkomen, doordat bijvoorbeeld bij de bereiding niet volkomen zuiver water gebruikt is. Deze hebben hun invloed reeds doen gelden voor we er iets mee gedaan hebben. De viskositeit van het schone sol is zeer moeilijk te bepalen, terwijl we van te voren goed dienen uiteen te zetten wat we er mee bedoelen en hoe ver we de zuivering doorgevoerd hebben.

De asrest van het amylum van M e r c k was gering en bevatte weinig ijzer, zodat de viskositeit van het absoluut elektrolytvrije sol weinig afweek van het standaardsol. Geringe verontreinigingen van het glaswerk hadden een grote invloed, terwijl de viskositeit door toevoeging van elektrolyt sterk daalde. De H. M. Cy daarentegen bevatte veel as, waarin veel ijzer, zodat

de standaardoplossing een deel van zijn lading reeds kwijt was en minder gevoelig was voor geringe verontreinigingen. Deze hadden nu geen waarneembare invloed meer en het totale effect door ontlading was minder groot dan bij M e r c k.

We moeten dus zoeken naar een ander vergelijkpunt voor verschillende solen, dat zonder extra voorzorgen goed reproduceerbaar is. Sporen elektrolyt hebben de kleinste invloed, wanneer het sol geheel of grotendeels ontladen is. Het beste kunnen we dus als vergelijkpunt nemen een sol, waaraan een bepaalde hoeveelheid elektrolyt is toegevoegd. Hiervoor namen we 10 m.aeq./L KCl. Bij deze konsentratie is de viskositeit ongeveer de helft van die van het schone sol, terwijl meer KCl een verdere vermindering van slechts enkele persenten geeft. Van de andere metalen gebruikten we vooral de chloriden. Het lag dus voor de hand een chloride te nemen om het sol te ontladen en hiervan was KCl wel het meest geschikt daar het gemakkelijk te zuiveren is. Bovendien wijkt de viskositeit van een KCl-oplossing eerst boven 250 m.aeq. waarneembaar van die van water af.

We bepaalden zo nauwkeurig mogelijk de waarde van $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ met 10 m.aeq. KCl en vonden hiervoor 52.0 %. Bij een ander sol bepaalden we zo nauwkeurig mogelijk de waarde met 10 m.aeq. K_2SO_4 en vonden 50.9 %. Aan een derde sol bepaalden we de viskositeit voor beide elektrolyten en namen bij de berekening van $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ aan, dat 10 m.aeq. KCl 52.0 % gaf. Het sulfaat kreeg dan de waarde 50.9 %. Met enkele andere elektrolyten hebben we op soortgelijke wijze vergeleken, ook voor waarden, die wat meer verschilden, waarbij we eveneens een dergelijke overeenstemming vonden. Het was dus geoorloofd als vergelijkpunt te nemen 10 m.aeq. KCl, dat de waarde had van 52.0.

Zelfs indien deze waarde niet geheel juist zou zijn, omdat de viskositeit van het sol, waaraan we geen elektrolyt toegevoegd

hebben, bijna niet te bepalen is en de getallen, die we vonden iets anders zouden kunnen zijn, dan behoeven we ons dit niet ernstig aan te trekken. Immers de waarde van $\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e}$ moet vermenigvuldigd worden met $\frac{52.0}{\eta_s + 10 \text{ KCl} - 1}$. Indien deze 52.0 iets anders moet zijn dan verandert de verhouding van de diverse waarden $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ bij verschillende elektrolytkonsentraties niet. Brengen we verschillende lijnen in één tekening dan zijn de eenheden van de abscis mogelijk niet geheel juist, wat echter geen verschil in onze beschouwingwijze kan geven, daar de onderlinge ligging der lijnen gelijk blijft.

We hebben geregeld steekproeven genomen of verschillende solen wel gelijke uitkomsten gaven met dezelfde hoeveelheden elektrolyt. De grootste verschillen, die hierbij optraden waren 0.1 %, d.w.z. binnen de proeffout zijn de uitkomsten gelijk en de lijnen aan verschillende solen bepaald mogen we in dezelfde tekening plaatsen.

Met de oude wijze om te betrekken op zo iets slecht definieerbaars als het schoone sol hebben we dus gebroken en hebben daarvoor in de plaats gesteld een vrij willekeurig, maar presies gedefinieerd punt, dat uitstekend reproduceerbaar is.

HOOFDSTUK VII.

De Metingen.

Onze metingen kunnen in enkele groepen verdeeld worden. In de eerste plaats onderzochten we de invloed van verschillende kaliumzouten. Dit waren de vier halogeniden, het rhodanide, nitraat en sulfaat (hoofdstuk VIII).

De tweede groep bevatte de chloriden van lithium, natrium en kalium, waarvan het laatste reeds deel uitmaakt van groep één (hoofdstuk IX).

De derde de chloriden van de vijf aardalkalimetalen (hoofdstuk X).

De vierde de sulfaten van lithium, beryllium en magnesium (hoofdstuk XI).

De vijfde groep bevat de overige zouten. Dit waren twee zouten met een driewaardig kation en het hexozout (hoofdstuk XII).

Om een behoorlijke schaal van vergelijking te krijgen was het nodig de konsentraties uit te drukken in aequivalenten en niet in molen. Echter onderzochten we ook de kleine konsentraties, zodat we steeds aangegeven hebben het aantal milli-aequivalenten per Liter eindkonsentratie, d.w.z. konsentratie betrokken op het volume nadat elektrolytoplossing en sol gemengd waren.

Bij sommige zouten konden we door de geringe oplosbaarheid slechts een beperkt stuk van de kurve bepalen. We zouden van de lijn nog een paar punten meer hebben kunnen vastleggen door op andere wijze te mengen, bijv. door de elektrolytoplossing 2 : 1 te verdunnen met een sol dat driemaal zo sterk was als de eindkonsentratie zou moeten worden. Dit hebben we niet toegepast, omdat we reeds aan de lijn, zo ver we hem op

normale wijze bereiken konden, het effect voldoende duidelijk te zien kregen.

Voordat we het sol met elektrolyt gingen meten, bepaalden we eerst de viskositeit en de dichtheid van de verschillende elektrolytkonsentraties, die we maakten uit dezelfde standaardoplossing, waaruit we later zouden pipetteren om met sol te mengen. Hierdoor was het mogelijk direkt na elke waarneming

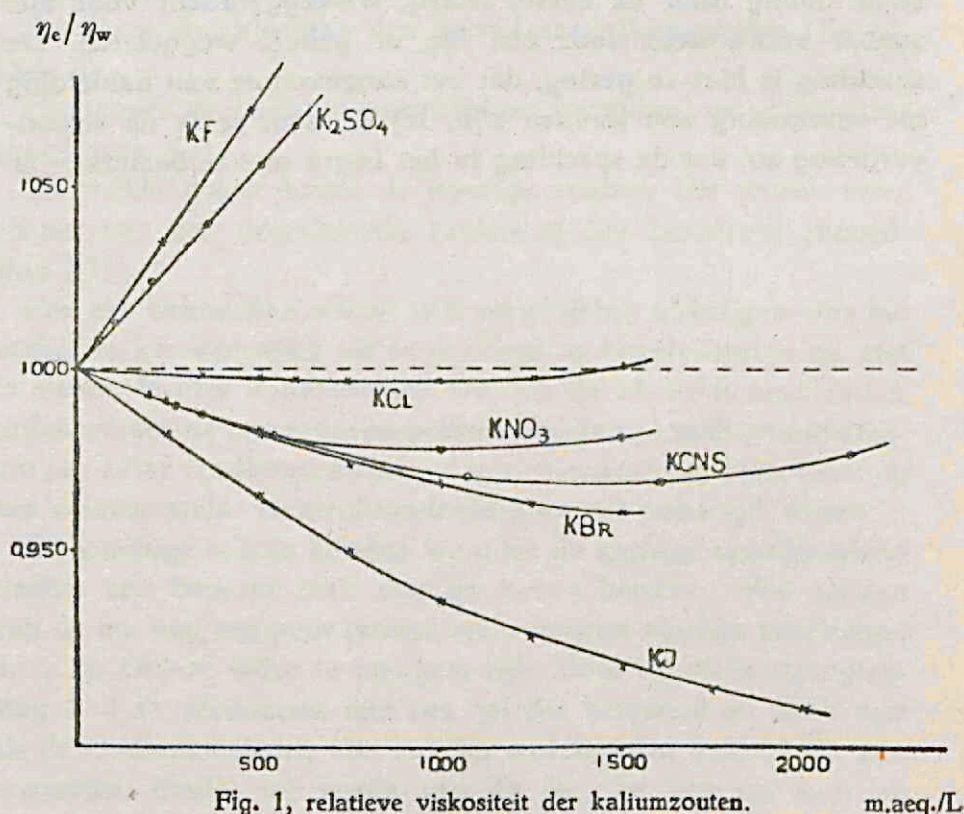
aan sol + elektrolyt $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ uit te rekenen en ons te oriënteren over het verloop van de lijn. Kwamen er eigenaardigheden voor dan konden we zo nodig onmiddellik nog een andere konsentratie inlassen, waardoor de intervallen kleiner werden en het verloop van de kurve nauwkeuriger kon worden bepaald.

In de diagrammen, die tot 50 m.aeq. lopen hebben we de steile daling door de eerste m.aeq. teweeggebracht voor alle zouten voorgesteld door één lijn of geheel weggelaten. De spreiding is hier zo gering, dat het aangeven er van aanleiding tot verwarring zou kunnen zijn. Bij de overige is de schaalverdeling zo, dat de spreiding in het begin niet te bemerken is.

HOOFDSTUK VIII.

De Kaliumzouten.

Voor we de invloed van elektrolyten op het sol nagaan, moeten we eerst de viskositeit van de zouten (η_c) bekijken. Het blijkt, dat de viskositeit door toevoeging van elektrolyt aan water zowel stijgen als dalen kan. In de andere hoofdstukken zullen we deze viskositeiten niet in aparte tabellen onderbrengen, maar hier, waar we de zouten direkt konden inwegen, is dit wel zo gemakkelijk.



TABEL Ia.

m.aeq./L	η_e				
	sulfaat	chloride	nitraat	bromide	jodide
10	1.001 ⁵	1.000	1.000	0.999	0.999
20	1.003	1.000	1.000	0.999	0.998
50	1.008	1.000	0.999	0.998	0.997
100	1.013	1.000	0.996	0.997	
200	1.024	1.000	0.993	0.993	
250		1.000	0.991	0.991	0.982
350	1.040	0.999	0.987	0.987	
500	1.056	0.998	0.983	0.982	0.965
600	1.067	0.997	0.981		
750	1.084	0.997	0.977	0.974	0.949
1000		0.997	0.978	0.969	0.936
1250		0.998		0.963	0.926
1500		1.001	0.982	0.961	0.918
1750					0.912
2000					0.907

Ib rhodanide

m.aeq./L	η_e	m.aeq./L	η_e
21.4	0.999	1602	0.969
53	0.999	2136	0.976
107	0.997	2670	0.992
267	0.990	3204	1.016
534	0.981	3426	1.029
1068	0.971	3734	1.049

Ic fluoride

m.aeq. L	η_e
9.5	1.000
19	1.002
47.5	1.007
238	1.035
475	1.071

Deze tabellen zijn samengebracht in fig. 1, waardoor de onderlinge verschillen beter in het oog vallen. We zien, dat het fluoride en het sulfaat direkt een stijging veroorzaken. De anderen geven een daling van de viskositeit, die echter spoedig minder wordt en overgaat in een stijging. Het chloride en het

rhodanide hebben we zo ver gevolgd, dat de viskositeit meer dan 1 wordt. Slechts bij het jodide waren we nog niet aan de stijging toe, maar toch is duidelijk te zien, dat de daling minder geworden is.

De volgende tabellen tonen de invloed van deze elektrolyten op de viskositeit van het sol. Om een inzicht te geven hoe we de diverse grootheden met elkaar vergeleken, geven we die van het KCNS, die we toch niet in de grote tabel konden opnemen, uitvoeriger weer.

In dit speciale geval waren we genoodzaakt twee oplossingen te maken. Aan de eerste bepaalden we de viskositeit en de dichtheid van de zuivere elektrolytoplossing. Bij de tweede, die we gebruikten om het sol mee te mengen, konden we natuurlijk niet precies dezelfde konsentraties verkrijgen door eenvoudige menging. Volgens de methode van de kleinste kwadraten berekenden we beide grootheden als funktie van de konsentratie. Alleen de hoogste konsentratie (4456) viel te ver uit de eerste waarnemingen, zodat we hiervoor aparte bepalingen moesten uitvoeren.

In de kolom „0-waarde van het sol” zijn de eerste en laatste direkt berekend uit $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_s}$ van het sol met 10 m.aeq. KCl.

De andere waarden zijn naar de tijd geïnterpoleerd. De dichtheid d_{s+e} is de dichtheid van de elektrolytoplossing d_e vermeerderd met de dichtheid van het sol min de eenheid (1.0019 — 1), m.a.w. de vermeerdering van de dichtheid van water door het sol wordt er bij opgeteld. De kolom η_{s+e} is berekend met de waarden uit de vorige kolommen:

$$\eta_{s+e} = \frac{t_{s+e} \times d_{s+e}}{t_w}$$

waarbij t_{s+e} voorstelt de uitlooptijd van de viskosimeter voor sol + elektrolyt, t_w die voor water bij dezelfde temperatuur, en d_{s+e} de dichtheid t.o.v. water ook van dezelfde temperatuur.

TABEL IIa.

Sol + K-rhodanide.

Uur	m.aeq./L	$d_s + e$	$t_s + e$	$\eta_s + e$	η_e	0-waarde v. h. sol	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
10.30	10 KCl	1.0024	332.2	1.341 ^s	1.000	1.657	52.0
11.10	11.1 KCNS	1.0024	335.4	1.354	1.000	1.657	53.9
12.00	22.3	1.0029	334.6	1.352	0.999	1.657	53.7
14.30	55.7	1.0045	334.9	1.355	0.998	1.656	54.5
15.00	278.5	1.0147	334.5	1.367	0.989	1.656	58.3
15.30	557	1.0277	330.9	1.369	0.982	1.656	60.1
16.15	1114	1.0526	324.6	1.376	0.971	1.655	63.6
16.45	2228	1.1013	322.1	1.429	0.979	1.655	70.1
17.15	3342	1.1487	331.8	1.535	1.022	1.655	76.6
19.00	4456	1.1979	355.7	1.716	1.116	1.654	82.2
21.00	10 KCl	1.0024	332.0	1.340	1.000	1.654	52.0

TABEL IIb.

Sol + K-fluoride.

m.aeq./L	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
9.5	1.336	52.1
19	1.332	51.0
47.5	1.331	49.9
0	1.645	

De nauwkeurigheid van de waarneming aan het KF is veel geringer dan bij de andere elektrolyten. Bij de hogere konsentraties was het niet mogelijk een behoorlike waarneming te doen. De uitlooptijden bij dezelfde vulling stegen vrij snel, zonder dat er van een regelmatige gang sprake was. Het heeft dan ook geen zin deze waarden verder te verwerken om $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ uit te rekenen.

TABEL IIc 1) Sol + de overige kaliumzouten.

m.aeq./L	sulfaat		chloride		bromide		nitraat		jodide	
	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0	1.642		1.582		1.638		1.642		1.645	
1			1.443	64.6 x)						
2			1.400	58.3 x)						
5			1.361	54.1 y)						
10	1.329	50.9	1.315	52.0	1.331	52.2	1.336	52.6	1.339	52.9
20	1.328	50.3 z)	1.329	51.0 z)	1.330	51.5 z)	1.331	51.6	1.343	52.7 u)
50	1.329	49.6	1.306	50.6	1.325	51.1	1.330	51.4	1.335	52.6
200	1.353	50.0								
250			1.309	51.0	1.327	53.2	1.335	54.1	1.337	56.0
350	1.380	50.9								
500	1.406	51.5	1.314	52.3	1.331	55.5	1.342	56.8	1.330	58.6
600	1.423	51.9								
750			1.322	53.9	1.334	57.7	1.349	59.3	1.322	60.8
1000			1.327	54.5	1.338	59.4	1.387	60.7 x)	1.313	62.3
1250			1.338	56.0	1.342	61.5			1.307	63.6
1500			1.347	57.1	1.349	63.0			1.303	64.8
1750									1.303	66.2
2000									1.305	67.7
0	1.644		1.585		1.641		1.643		1.649	

x) $\eta_s = 1.687$. y) $\eta_s = 1.667$. z) $\eta_s = 1.644$. u) $\eta_s = 1.654$.1) Meestal begonnen we onze metingen bij de hoge concentraties. Tussen twee opeenvolgende bepalingen verliep in de regel niet meer dan 30 min. De bij elke bepaling behorende nulwaarde (η_s) is dus gemakkelijk te vinden.

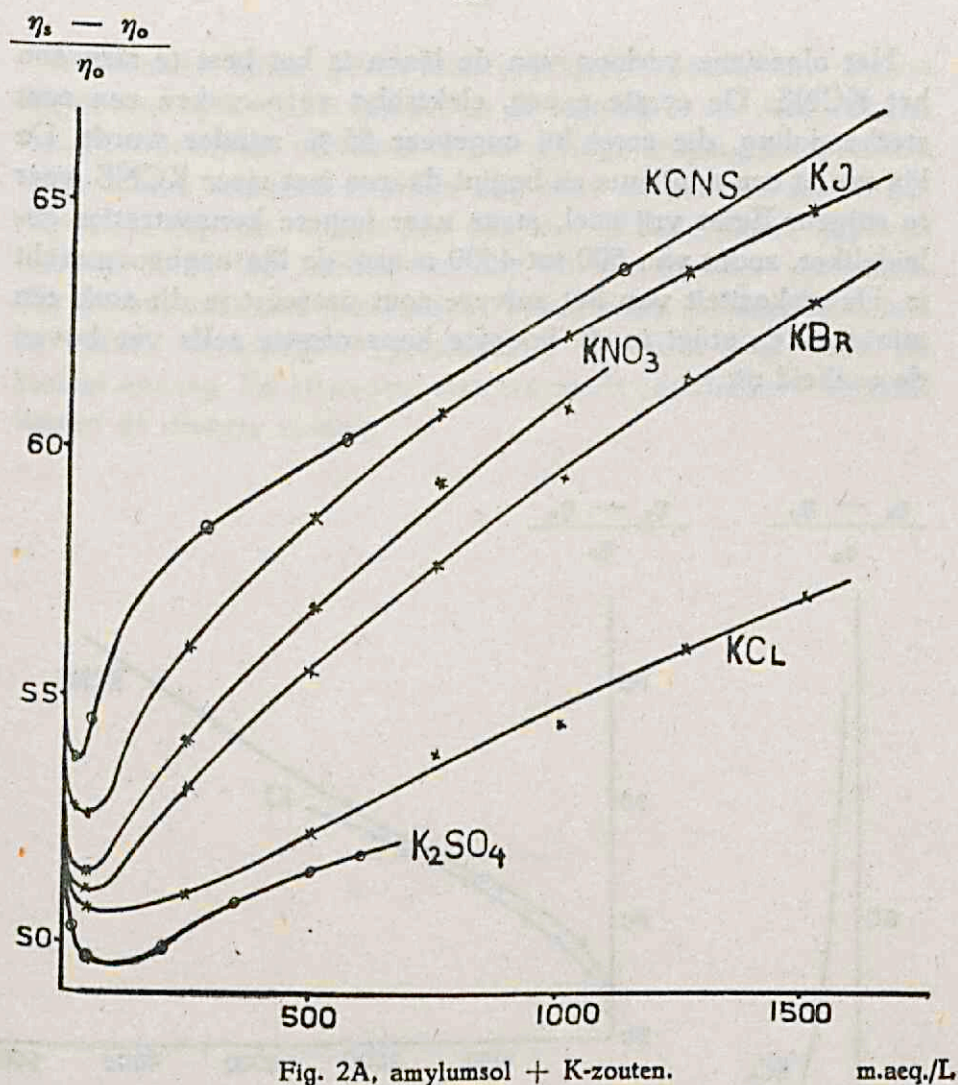
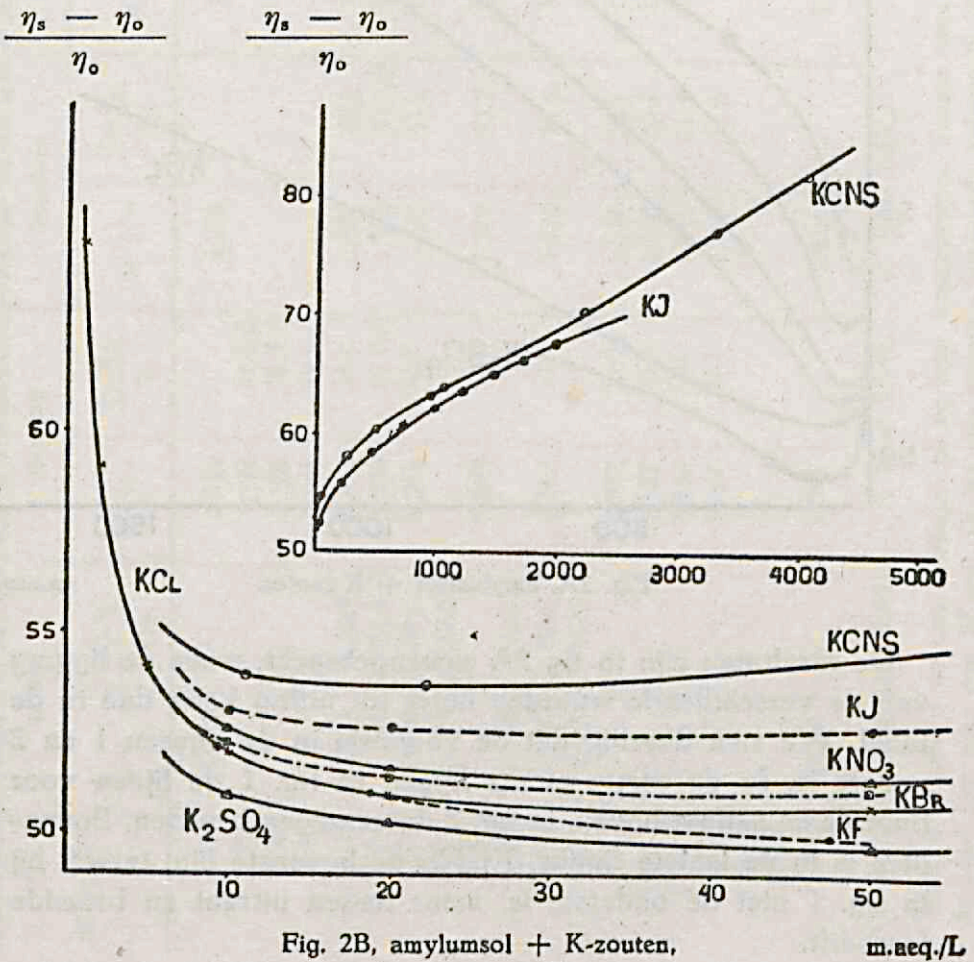


Fig. 2A, amylumsol + K-zouten.

m.aeq./L.

De resultaten zijn in fig 2A samengebracht, waar de ligging van de verschillende waarden beter tot uiting komt dan in de tabel. We zien daarbij, dat de volgorde in de figuren 1 en 2 anders is. In de eerste plaats liggen in fig. 1 de lijnen voor fluoride en sulfaat boven, in fig. 2 daarentegen beneden. Bovendien is in de laatste figuur, KCNS de bovenste lijn, terwijl hij in fig. 1 niet de onderste is, maar tussen nitraat en bromide inschuift.

Het algemene verloop van de lijnen is het best te zien aan het KCNS. De eerste m.aeq. elektrolyt veroorzaken een zeer sterke daling, die eerst bij ongeveer 55 % minder wordt. De lijn vormt een minimum en begint daarna met meer KCNS weer te stijgen. Eerst vrij snel, maar naar hogere concentraties geleideliker, zodat van 500 tot 4500 m.aeq. de lijn nagenoeg recht is. De viscositeit van het zuivere zout passeert in dit stuk een minimum en stijgt in de hoogste concentratie zelfs ver boven de eenheid uit.



De andere lijnen geven een soortgelijk beeld. De minima liggen niet op dezelfde hoogte en de stijging er na verschilt een weinig. Bovendien vertonen ze een geringe neiging tot spreiden.

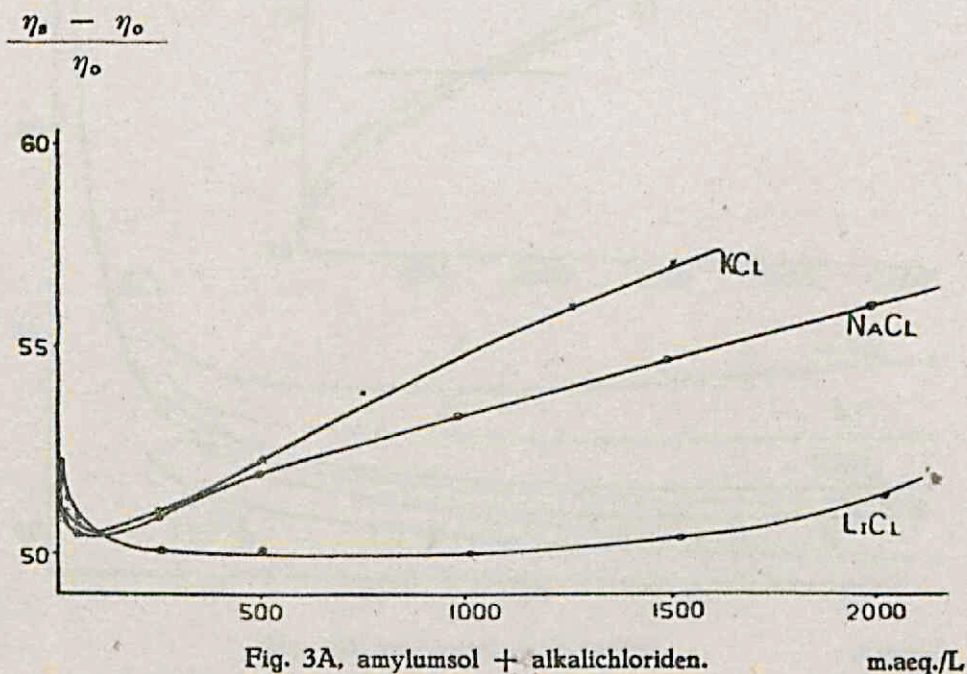
De kleine concentraties zijn nog eens op grotere schaal getekend in fig. 2B, waarin we ook het KF een plaats gegeven hebben. Deze lijn hebben we niet zo ver kunnen vervolgen, dat we het minimum passeerden. Vanaf kons. 0, waar de lijnen bij 100 % ontspringen (getekend is die voor KCl) valt de bundel omlaag. Bij 10 m.aeq. zien we reeds een duidelijk verschil tussen de diverse zouten.

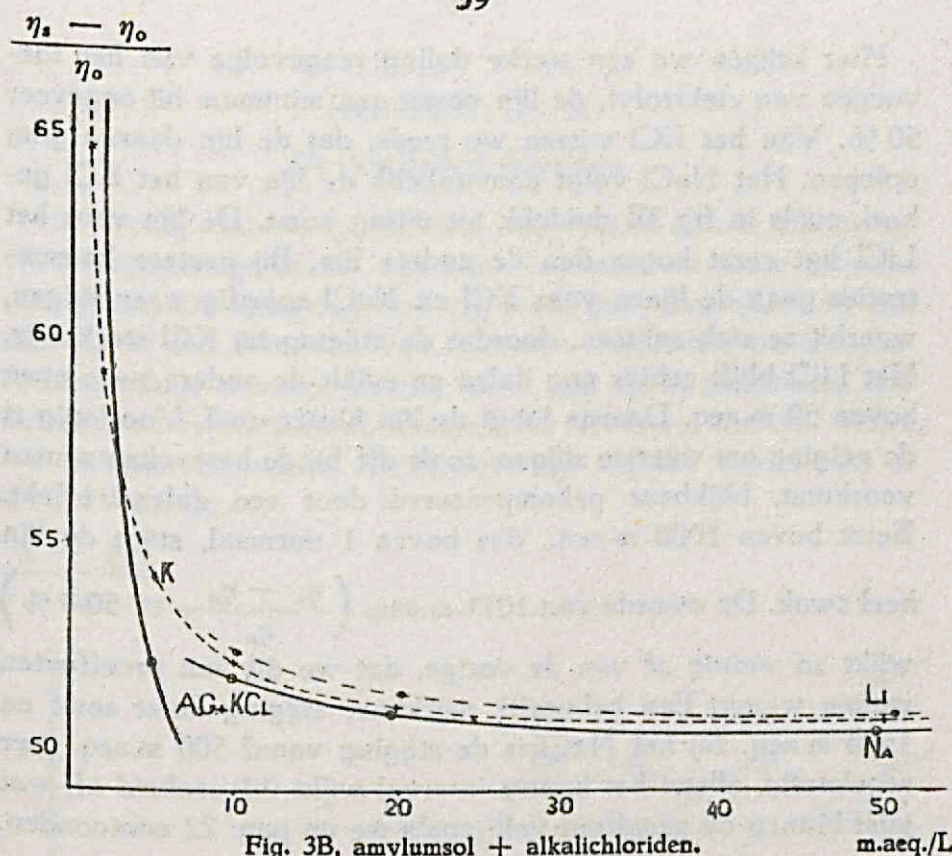
HOOFDSTUK IX.

De Alkalichloriden.

Nadat we de invloed van de verschillende anionen nagegaan hadden was de invloed van het kation aan de beurt.

Het Na- en het Li-chloride konden we niet inwegen, maar we moesten de konsentratie bepalen door titratie. In de tabel, die de invloed van deze chloriden weergeeft hebben we het KCl laten vervallen. Natuurlijk is de lijn wel in fig. 3 A en B getekend.





TABEL III.

a) sol + Na-chloride.

m.aeq./L	η_c	$\eta_s + c$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.649	
9.9	1.001	1.343	51.7
19.8	1.003	1.335	50.9
49.6	1.006	1.336	50.5
248	1.023	1.361	50.9
496	1.045	1.398	52.0
991	1.095	1.475	53.4
1487	1.151	1.561	54.8
1983	1.216	1.660	56.1
0		1.651	

b) sol + Li-chloride.

m.aeq./L	η_c	$\eta_s + c$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.648	
10.1	1.001	1.343	52.3 x)
20.2	1.003	1.338	51.3 x)
50.5	1.007	1.338	50.8
253	1.039	1.376	50.1
506	1.076	1.425	50.1
1011	1.156	1.530	50.0
1517	1.239	1.642	50.3
2022	1.329	1.771	51.4
0		1.648	

x) $\eta_s = 1.653$.

Hier krijgen we een sterke daling tengevolge van het toevoegen van elektrolyt, de lijn vormt een minimum bij ongeveer 50 %. Van het KCl wisten we reeds, dat de lijn daarna ging oplopen. Het NaCl volgt aanvankelijk de lijn van het KCl geheel, zoals in fig 3B duidelijk tot uiting komt. De lijn voor het LiCl ligt eerst hoger dan de andere lijn. Bij grotere konsentraties gaan de lijnen voor KCl en NaCl spoedig weer stijgen, waarbij ze zich splitsen, doordat de stijging bij KCl sterker is. Het LiCl blijft echter nog dalen en snijdt de andere twee even boven 50 m.aeq. Daarna loopt de lijn horizontaal. Voorlopig is de neiging om weer te stijgen, zoals die bij de besproken zouten voorkomt, blijkbaar gekompenseerd door een dalend effect. Eerst boven 1000 m.aeq., dus boven 1 normaal, stijgt de lijn

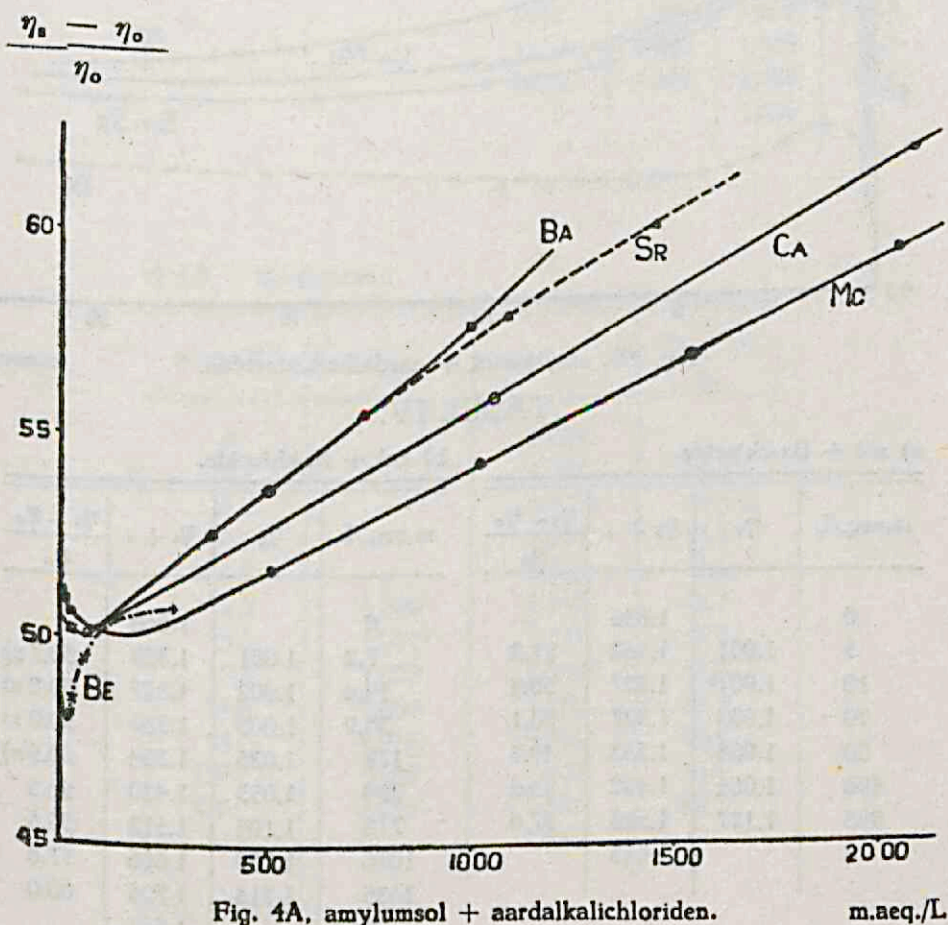
heel zwak. De waarde van 1011 m.aeq. $\left(\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} = 50.0 \% \right)$

wijkt zo weinig af van de vorige, dat we dit aan proeffouten mogen wijten. Een behoorlijk merkbare stijging komt eerst na 1500 m.aeq. Bij het NaCl is de stijging vanaf 500 m.aeq. zeer regelmatig, alleen het laatste interval wijkt 0.1 eenheid af, wat juist binnen de proeffout valt, zoals we op pag. 22 aantoonen.

HOOFDSTUK X.

De Aardalkalichloriden.

Het BeCl_2 , dat we gebruikten was van Merck afkomstig. De stroopvormige massa was niet volkomen wit, doch enigzins geel getint. De oplossing was vrij sterk gehydrolyseerd en had een $\text{pH} = 5.8$. Van alle vijf chloriden bepaalden we de concentratie door titreren. Hierbij bleek, dat de concentraties van het Sr- en het Be-chloride aanmerkelijk afweken van die, welke we wensten te maken. De invloed op het sol vinden we in tabel IV en fig. 4.



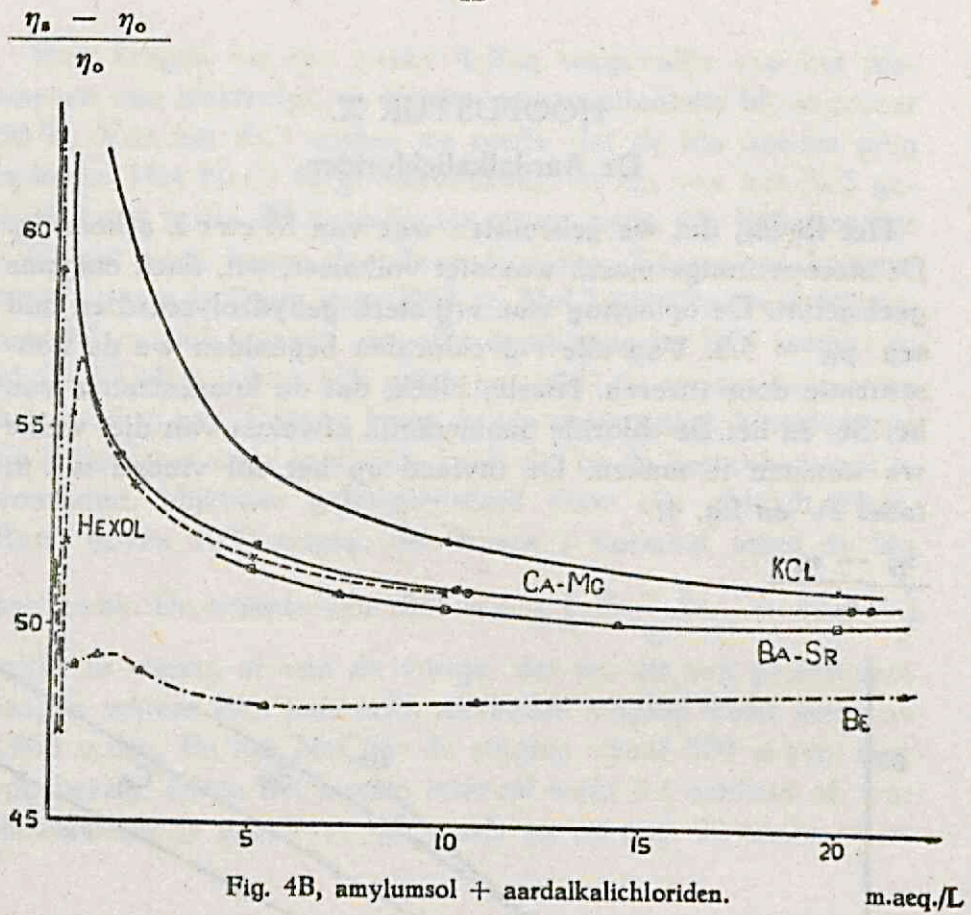


Fig. 4B, amylose + aardalkalichloriden.

TABEL IV.

a) sol + Ba-chloride.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.646	
5	1.001	1.332	51.3
10	1.001 ^s	1.327	50.4
20	1.003	1.327	50.1
50	1.008	1.332	49.8
498	1.064	1.432	53.6
995	1.127	1.546	57.6
0		1.645	

b) sol + Sr-chloride.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.666	
7.2	1.001	1.329	50.7 x)
14.4	1.002	1.327	50.2 x)
35.9	1.005	1.330	50.0 x)
179	1.026	1.364	50.9 x)
359	1.053	1.420	52.5
718	1.104	1.512	55.5
1076	1.159	1.606	57.8
1435	1.218	1.705	60.0
0		1.667	

x) $\eta_s = 1.646$.

c) sol + Ca-chloride.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.675	
10.4	1.001 ^s	1.344	50.8
20.8	1.003	1.346	50.6
51.7	1.008	1.351	50.3
258	1.040	1.402	51.3
1033	1.163	1.604	55.9
2065	1.356	1.925	61.8
0		1.679	

d) sol + Mg-chloride.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.640	
0.5		1.433	64.0 x)
1.5		1.366	54.1 x)
3	1.000 ^s	1.360	53.2 x)
5.1	1.001	1.333	51.9
10.2	1.002 ^s	1.329	50.9
20.3	1.005	1.330	50.6
50.6	1.012	1.337	50.3
506	1.107	1.473	51.7
1013	1.216	1.638	54.3
1519	1.345	1.834	56.9
2025	1.489	2.054	59.4
0		1.630	

x) $\eta_s = 1.677$.

e) sol + Be-chloride.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.689	
0.1		1.398	58.8 x)
0.2		1.332	49.1 x)
0.54		1.335	48.8
1.1		1.337	49.1
2.2	1.000 ^s	1.335	48.7
5.4	1.001 ^s	1.331	47.9
10.8	1.003	1.334	48.0
21.6	1.006	1.341	48.4
54	1.016	1.361	49.4
135	1.041	1.402	50.4
270	1.083	1.461	50.7
0		1.686	

x) $\eta_s = 1.677$.

Bij de hoge konsentraties vinden we het metaal met het hoogste atoomgewicht boven, dat met het kleinste beneden. In het begin lopen Ca- en Mg-chloride samen evenals Ba- en Sr- (fig. 4B). Echter is de volgorde hier juist andersom dan in de hoge konsentraties. We vinden hier dus weer hetzelfde als bij de alkalimetalen, waar Li aanvankelijk een minder steile daling van de viskositeit gaf, doch de daling langer voortzette.

Mg en Ca schijnen de daling minder ver door te zetten dan Ba, maar stijgen minder snel, zodat we spoedig de normale volgorde zien.

Be vertoont een geheel ander gedrag. Buitengewoon steil valt de lijn naar beneden. Hij gaat door een minimum, dat veel lager ligt dan dat bij de andere zouten, behalve het hexolzout. Daarna is de stijging niet regelmatig. Boven ongeveer 50 m.aeq. echter is het gedrag weer normaal. We menen deze onregelmatigheden toe te moeten schrijven aan een geringe hoeveelheid hydroxyd, dat door hydrolyse van het zout ontstaan is.

Aan een ander minder zuiver preparaat hebben we gekonstateerd, dat de kurve onder die van het Mg-chloride komt te liggen. In de hoge konsentraties lagen de verschillende punten op een rechte lijn. Beneden ongeveer 100 m.aeq. lagen ze zo onregelmatig, dat we genoodzaakt waren deze bepalingen met een zuiverder preparaat over te doen. Door de laatst gevonden punten hebben we de kurve getrokken, die tussen 100 en 300 m.aeq. iets hoger, maar vrijwel evenwijdig liep aan die met het onzuivere preparaat.

HOOFDSTUK XII.

De sulfaten van Li, Mg en Be.

Het is een bekend feit, dat sommige zouten de eigenschap hebben, dat ze verschillende organiese verbindingen, die in water opgelost zijn, z.g. kunnen uitzouten. Vooral gaat dit goed met MgSO_4 . Hoe dit in zijn werk gaat kan nog niet op bevredigende wijze verklaard worden. In elk geval staat vast, dat de uitzoutende werking sterker is, naarmate de hydratatie van de ionen groter is. Bij MgSO_4 zijn beide ionen sterk gehydrateerd, zodat dit een goede uitzouter is.

Bij zijn onderzoek aan het agarsol heeft *Bungenberg de Jong* ook nagegaan het verschil in werking tussen MgSO_4 en MgCl_2 ¹⁾. Het Mg-chloride gaf een lijn, die veel overeenkomst vertoonde met de onze aan het stijfselsol. Het minimum in de kurve ligt bij agar veel hoger. Het sulfaat gaf een lijn, die lager kwam (vergelijk KCl en K_2SO_4 in fig. 2B pag. 36), gaf echter geen minimum, maar bleef langzaam dalen, vertoonde een buigpunt en boven 1000 m.aeq. daalde hij zeer snel. De oplossingen, die op het tweede steile stuk lagen, gaven een sterke troebeling en vlokten later gedeeltelijk uit.

Ook bij het stijfselsol konden we zo iets verwachten en bij een voorproefje bleek inderdaad, dat Mg-sulfaat in grote concentratie het sol deed uitvlokken. Het sterker gehydrateerde Be-sulfaat zou dit verschijnsel nog eerder moeten vertonen en misschien zou ook het Li-sulfaat zich hierbij aansluiten. Onze veronderstelling bleek juist, zodat we deze drie elektrolyten in hun uitwerking op het sol viskosimetries en met behulp van het ultramikroskoop nagingen.

1) l.c. pag. 7.

Het Be-sulfaat was moeilijk in de handel te verkrijgen, zodat we genoodzaakt waren het zelf te bereiden. Hierbij gingen we uit van het nitraat, dat van K a h l b a u m betrokken was. Deze verbinding was niet zuiver, maar rook sterk naar nitreuze dampen, ontstaan door hydrolyse van het zout. Met een kleine overmaat zwavelzuur rookten we het salpeterzuur af en gloeiden de rest voorzichtig na. Uit een afgewogen deel van de droogrest sloegen we het sulfaat neer als BaSO_4 en berekenden hieruit het gehalte aan BeSO_4 . Dit was 100 %, de afwijkingen lagen binnen de proeffouten. Het zout bewaarden we in een exsiccator boven zwavelzuur.

De oplosbaarheid was groot, zoals te verwachten was uit de eigenschappen der metalen uit deze groep van het periodiek systeem. Dit was dan ook de reden, dat we het verkregen zout niet omgekristalliseerd hebben, omdat we daardoor grote verliezen zouden lijden. Bovendien zou het de vraag zijn of we na omkristalliseren wel BeSO_4 in handen zouden hebben en niet een sterk gehydrolyseerde verbinding.

Van de beide andere sulfaten maakten we eerst de oplossingen en bepaalden hierin het sulfaatgehalte. Van het Li-sulfaat maakten we nog een heel sterke oplossing in de buurt van 4000 m.aeq./L, die we in zijn geheel gebruikten voor één bepaling (schoon elektrolyt en sol+elektrolyt). We losten hiertoe 12.02 gr. van het kristalwaterhoudende zout op tot 54.71 gr. Deze oplossing verdunden we 1:1 en vonden een dichtheid 1.0885. Door extrapolatie van de reeds gevonden dichtheden bij kleinere konsentraties berekenden we de sterkte op 2040 m.aeq./L. De dichtheden klimmen veel regelmatig op dan de viscositeiten, waardoor extrapolatie naar de dichtheden nauwkeuriger is.

In tabel V en fig. 5 zijn de resultaten samengebracht.

TABEL V.

a) sol + Li-sulfaat.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.652	
5	1.001 ^s	1.345	53.0 x)
10	1.003	1.338	51.7
20	1.006	1.334	50.0
49	1.014	1.342	59.5
246	1.068	1.403	48.0
492	1.139	1.484	46.3
738	1.215	1.567	44.4
984	1.295	1.649	41.8
1230	1.379	1.736	39.6
1476	1.470	1.804	34.7
2040	1.690	1.935	22 p)w)
0		1.655	

b) sol + Be-sulfaat.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.684	
1.25		1.331	49.8 y)
2.5	1.000 ^s	1.334	49.7 z)
5	1.001 ^s	1.335 ^s	49.3 u)
10	1.003	1.336	49.0 v)
20	1.006	1.340	48.9 v)
50	1.016	1.354	49.0 v)
250	1.082	1.411	46.9
500	1.165	1.500	44.4
750	1.251	1.593	42.2
1000	1.351	1.681	37.7
2000	1.847	1.964	9 u)w)
0		1.648	

x) $\eta_s = 1.648$.p) $\eta_s = 1.669$.

w) geëxtrapoleerd naar ogenblik van menging.

y) $\eta_s = 1.664$.z) $\eta_s = 1.670$.u) $\eta_s = 1.676$.v) $\eta_s = 1.678$.

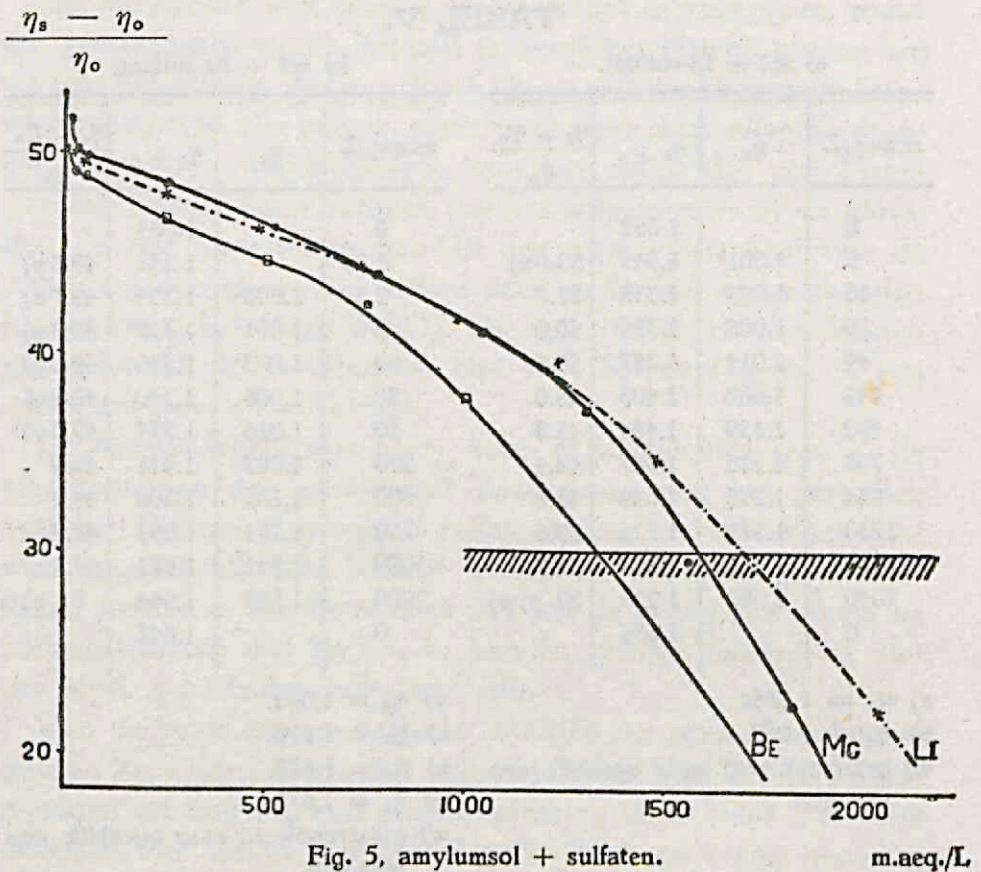
w) geëxtrapoleerd naar ogenblik van menging.

c) sol + Mg-sulfaat.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_e}{\eta_o}$
0		1.653		780	1.281	1.649	44.0
5.2	1.001 ^s	1.338	51.4	1039	1.393	1.767	40.9 y)
10.4	1.003	1.334	50.5	1299	1.512	1.880	37.1 y)
20.8	1.007	1.336	50.0	1559	1.653	1.973	29.5 y)z)
52	1.017	1.348	49.9	1819	1.808	2.071	22 y)z)
260	1.085	1.431	48.5 x)	2078	1.978	2.200	17 y)z)
520	1.180	1.539	46.3 y)	0		1.653	

x) $\eta_s = 1.658$.y) $\eta_s = 1.657$.

z) geëxtrapoleerd naar ogenblik van menging.



1 m.aeq. Be-sulfaat neemt het elektroviskeuze effect reeds geheel weg, bij de andere sulfaten gebeurt dit eerst door ongeveer 10 m.aeq. Het Li-sulfaat heeft de kleinste invloed. Met meer elektrolyt stijgen de lijnen echter niet, zoals die van de chloriden, maar dalen heel zwak. Tussen 50 en 250 m.aeq. wordt de daling sterker en neemt naar hogere concentraties steeds meer toe.

De lijn van het Li-sulfaat daalt tussen 20 en 50 m.aeq. iets sterker dan die van het Mg-sulfaat. Deze twee lijnen lopen vrijwel samen tot ongeveer 100 m.aeq., waarbij ze gedaald zijn tot 40 % en vervolgens dalen ze steeds sterker. De spreiding, die zich bij 1000 m.aeq. reeds aankondigde wordt groter. Ook

het Be-sulfaat geeft een soortgelijke lijn, echter ligt deze wat lager dan die van de andere twee zouten.

Beneden ongeveer 30 % treedt er een complicatie op. Het sol gaat uitvlokken. In het begin is het nog niet zo sterk, dat er verstoppingen in de viskosimeter optreden, maar we zien wel, dat de uitlooptijd kleiner wordt, naarmate het langer geleden is, dat het sol gemengd is. Deze waarden hebben we in de tabel voorzien van een teken. Door de hoge viskositeit van het elektrolyt zelf kregen we hier een uitlooptijd van ruim zeven minuten. Om een redelijke nauwkeurigheid te bereiken was het nodig uit ten minste drie intervallen het verloop te berekenen sinds het ogenblik van menging, waarmee ruim een half uur gemoeid was. In die tijd was het sol natuurlijk sterk veranderd. We mogen hier dus niet dezelfde nauwkeurigheid aannemen als bij de andere konsentraties. Misschien is de fout hier zelfs groter dan een persent (hiermee bedoelen we, dat de waarde 9 % ligt tussen de grenzen 8 % en 10 %). De betrekkelijke fout is dus hier misschien wel 10 %.

Reeds bij het mengen met kleine hoeveelheden elektrolyt zien we een verschil met de andere zouten. De anderen veroorzaken een zeer lichte troebeling in de hoge konsentraties, sommige echter geen spoor, terwijl deze sulfaten boven 50 m.aeq. een duidelijk waarneembare troebeling teweegbrengen. Bij hogere konsentraties wordt de troebeling sterker en bij de hoogste vlokt ten slotte het sol uit.

Onder het ultramikroskoop is het verschil nog beter te zien. Alle andere zouten laten de sterke Tyndallkegel intact, waarin soms een gedehydrateerd deeltje te zien is als een lichtend puntje. Bij deze sulfaten is het aantal puntjes groter, maar toch blijft er een sterke Tyndallkegel bestaan bij die elektrolytkonsentraties, die geen gang in de uitlooptijd vertonen. Ook na enige dagen is het beeld nog niet veranderd.

1500 m.aeq. Li-sulfaat is juist het grensgeval. De viskositeit vertoont kort na de menging geen gang. Een half uur na menging, na de viskositeitsmeting van het mengsel, zagen we een

zwakke Tyndallkegel met veel gedehydrateerde deeltjes. Na zeven uur was de kegel geheel verdwenen. Er bleven echter lichtende puntjes. 24 uur later was er nog een spoor van vlokking. 500 en 1000 m.aeq. vertoonden een vrij sterke kegel met een matig aantal gedehydrateerde deeltjes als lichtende puntjes, dat met de tijd niet merkbaar vermeerde.

Ook met Be- en Mg-sulfaat in dezelfde konsentraties kregen we een soortgelijk beeld te zien.

Zodra we echter het gebied bereikt hadden, waarin de uitlooptijd met de tijd terugliep was er na menging geen Tyndallkegel meer te zien. In het gezichtsveld kwamen enkele lichtende puntjes voor. De meeste deeltjes waren echter aaneengegroeid, zodat de omtrekken reeds te zien waren. Spoedig waren ze zo groot geworden, dat ze het apparaat zouden verstoppen en we van verdere waarnemingen moesten afzien.

Terwijl we dus met het blote oog niet onmiddellik na menging kunnen waarnemen of het geheel in vrij korte tijd zal uitvlokken geven viskosimeter en ultramikroskoop hierover direkt uitsluitel. In de eerste kondigt zich de aanstaande uitvlokking aan in een afnemen van de uitlooptijd gedurende de waarneming, in het ultramikroskoop door de grote deeltjes, die onmiddellik na menging optreden en die zo groeien tot ze ook makroskopies te zien zijn.

HOOFDSTUK XIII.

De overige zouten.

Voor de zouten met driewaardige kationen namen we luteo-kobaltchloride en lanthaannitraat. De eerste verbinding bevat een kobaltammoniak-komplex, dat bij temperatuursverhoging gemakkelijk ontleedt. Bovendien is de oplosbaarheid niet bijzonder groot. We konden dan ook geen hogere konsentratie meten dan 50 m.aeq./L. De resultaten staan in Tabel VIa.

TABEL VIa.

Luteokobaltchloride, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

m.aeq./L	η_c	$\eta_s + c$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.633	
1		1.331	52.3
2		1.320 ^s	50.6
5	1.000 ^s	1.318 ^s	50.2
10	1.001	1.318 ^s	50.1
20	1.002	1.320	50.1
50	1.005 ^s	1.323	49.9
0		1.633	

Het lanthaannitraat was veel beter oplosbaar. Het door ons gebruikte preparaat had echter de onaangename eigenschap in water een troebeling te veroorzaken van hydroxyden, die we voor gebruik eerst affiltreerden. Het is daarom waarschijnlijk, dat de konsentraties, zoals we die aangeven iets te hoog zijn. We zijn er in geslaagd een oplossing van hoge konsentratie te

bereiden, die we verkregen door 8.6462 gr. La-nitraat op te lossen tot 48.5725 gr. Deze oplossing verdund met een gelijke hoeveelheid water had een dichtheid van 1.0618, wat overeenkomt met een konsentratie van 900 m.aeq. (berekend uit deze gegevens en door extrapolatie van de dichtheden van de andere konsentraties). Door de sterke hydrolyse zijn de eigenschappen van de oplossing natuurlijk ook enigszins veranderd. We mogen aan de lijn van het La-nitraat dan ook niet zo veel waarde toekennen als aan de andere kurven. In Tabel VIb zijn de waarnemingen opgesomd, terwijl de curve met die voor het luteo-kobaltchloride in fig. 6 staat.

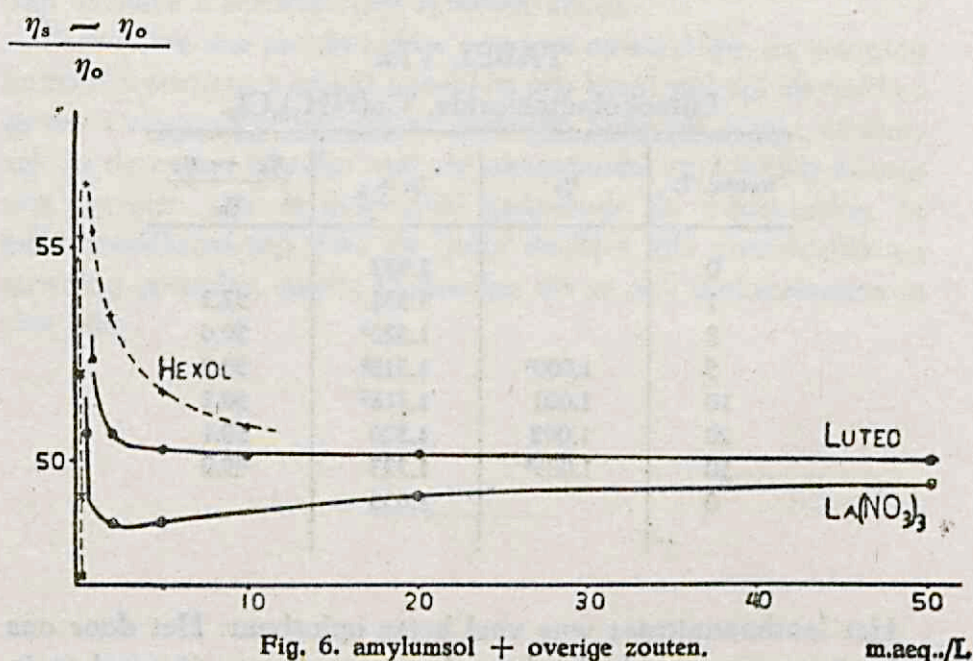


Fig. 6. amylumsol + overige zouten.

m.aeq./L

TABEL VIb.

Lanthaannitraat, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.633	
0.5		1.320	50.6
1		1.308	48.5
2		1.306	48.4
5	1.001	1.308	48.5
20	1.003	1.315	49.1
50	1.009	1.326	49.3
250	1.039	1.370	50.3
900	1.123	1.494	52.2
0		1.633	

Het beeld, dat we bij het KCNS besproken hebben, vinden we bij het lanthaannitraat weer terug. Het minimum ligt bij 2 m.aeq. en 48.4 %. Daarna komt een snelle stijging, die boven 20 m.aeq. afneemt. Het eigenaardige verloop, dat enige buigpunten doet veronderstellen moet o.i. toegeschreven worden aan nog aanwezig kolloid $\text{La}(\text{OH})_3$. Door de geringe oplosbaarheid van het luteokobaltchloride konden we niet vaststellen bij welke konsentratie de lijn een minimum vertoont. Te oordelen naar het verloop van de andere lijnen moet de waarde bij 50 m.aeq. wel ongeveer de laagste zijn.

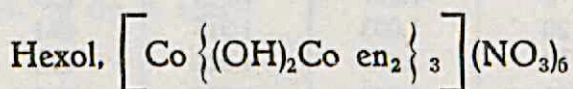
In kleine konsentraties komt de kurve van het La-nitraat veel lager dan die van de kobaltverbinding; ongeveer hetzelfde niveau als bij het Be-chloride, dat ook sterk gehydrolyseerd is, wordt bereikt. Beide zouten gedragen zich in de kleine konsentraties abnormaal door de aanwezigheid van hydroxyd, dat in de hoge konsentraties weinig invloed meer heeft.

Het onderzoek van Bungenberg de Jong ¹⁾ aan het

1) l.c. pag. 4.

stijfselsol wees uit, dat het sol door hexolzout omgeladen kon worden. Er was dus een punt te vinden, waar we te doen zouden hebben met een totaal ontladen sol en we zouden hieraan kunnen bepalen hoe groot het elektroviskeuze effect maximaal kon zijn. Wat er aan viskositeit over bleef zou de viskositeit van de soldeeltjes zijn zonder de dubbellaag. Onze waarnemingen vindt men in Tabel VII en fig. 6 en 4B.

TABEL VII.



m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.680	
0.10		1.445	65.4
0.15		1.352	51.8
0.20		1.321	47.2
0.25		1.334	49.1
0.3		1.354	52.0
0.4		1.376	55.2
0.6		1.384	56.5
1.0		1.377	55.4
2.0	1.001	1.365	53.4
5.0	1.002	1.354	51.6
10	1.004	1.351	50.8
0		1.681	

We hadden slechts weinig hexolzout tot onze beschikking en konden daardoor de lijn niet verder volgen. Echter is het verdere verloop gemakkelijk te voorspellen, wanneer we de kurve vergelijken met die van het CaCl_2 bijv. Immers is het sol oorspronkelijk negatief geladen. Het hooggeladen zeswaardige kation neemt bij zeer geringe konsentraties de lading geheel weg en laadt de deeltjes daarna om. Dit opladen gaat door tot

een zekere konsentratie, waarboven de ontladende werking van het negatieve ion op het nu positief geladen deeltje tot uiting komt. De lijn stijgt minder snel om weldra door een maximum te gaan en geleidelik te dalen, juist zoals we reeds gezien hebben bij het negatieve sol en een kation als het K-ion. Tussen 5 en 10 m.aeq. neemt de daling af. We kunnen verwachten, dat de kurve bij ruim 10 m.aeq. een minimum vertoont en naar hogere konsentraties zwak stijgt.

HOOFDSTUK XIII.

Overzicht.

Vergelijken we nu de uitkomsten van onze waarnemingen dan kunnen we een algemeen beeld geven van de invloed van verschillende zouten op het stijfselsol. Het sol beweegt zich in het elektrophorese-apparaat naar de anode. Toevoeging van geringe hoeveelheden elektrolyt verlaagt de snelheid in het elektrische veld tot met voldoende elektrolyt het sol geen elektrophorese meer vertoont. Daarmee gepaard gaat een daling van de viscositeit, die vooral bij de eerste m.aeq. buitengewoon groot is en ongeveer 50 % bedraagt.

Verdere toevoeging van elektrolyt veroorzaakt een geringe stijging van de viscositeitskurve, die een zeer regelmatig verloop heeft tot de hoogst onderzochte konsentratie (bij KCNS tot ongeveer 4.5 Normaal, waarbij de waarde ruim 80 % van de oorspronkelijke is). Vergeleken met de aanvankelijke daling kan dit een geringe stijging genoemd worden. De stijging is voor elk zout verschillend, maar het onderscheid is niet groot. Ook heeft de waardigheid van het gelijk geladen ion weinig invloed. Het sterkst gehydrateerde ion heeft het grootste effect (SO_4''), dat met de kleinste hydratatie het kleinste (CNS').

Het tegengesteld geladen ion, dus hier het kation, heeft een grote invloed. Wordt de lading groter dan zien we, dat er telkens minder zout nodig is om hetzelfde niveau te bereiken. Over het algemeen wordt het minimum ook dieper. Het best is dit te zien aan de lijn van het hexolzout, waarbij het minimum reeds bereikt wordt met 0.2 m.aeq. en ongeveer 2 persenteenheden lager ligt dan de andere minima.

Door grotere hoeveelheden zout toe te voegen treedt nog een tweede invloed aan de dag, zodat de viscositeit stijgt. Is de

ontladende invloed van het zout gering dan zal eerst bij een grotere konsentratie het minimum bereikt worden. Dan is echter de stijgende tendens al zo groot, dat die merkbaar wordt, de daling van de kurve neemt af en gaat met nog meer zout in een stijging over. Hoe sneller dus de ontlading plaats vindt, des te dieper kan het minimum worden.

De kationen met dezelfde lading geven een gering verschil: het ion met het grootste atoomgewicht en de kleinste hydratatie heeft weer het kleinste effect, dat met het kleinste atoomgewicht en de grootste hydratatie het grootste. Dit geldt zowel voor de alkali- als voor de aardalkalimetalen.

Het hexolzout geeft een ingewikkelder beeld, doordat de ontladende werking hier zo groot is, dat hij verandert in een omladende. Doordat de lading dan toeneemt vinden we na het minimum een stijging van de viskositeitskurve. Nog meer elektrolyt doet de lijn opnieuw dalen, doordat de elektrokinetische potentiaal kleiner wordt.

Een aparte plaats nemen die zouten in, die in hoge konsentraties het sol uitvlokken. Hiervan hebben we onderzocht de sulfaten van Li, Be en Mg. De kurve, die bij de andere zouten boven ongeveer 50 m.aeq. weer stijgt, blijft hier dalen, eerst zwak, doch naarmate de konsentratie stijgt neemt de helling steeds meer toe. Echter is hij niet zo sterk als bij het agarsol. Komt de lijn beneden een bepaald niveau dan treden er snelle veranderingen in het sol op. De deeltjes zelve ondergaan een verandering, zoals ultramikroskopies te zien is. Het typiese beeld van een hydrophiel kolloid verdwijnt en het beeld van een suspensoid met lichtende puntjes komt er voor in de plaats. Bij steeds toenemende konsentratie worden de deeltjes groter en ten slotte zien we vlokking. Tegelijk manifesteert zich dit verschijnsel in de viskosimeter als een vermindering van de viskositeit met de tijd. De waarden zijn niet konstant, maar moeten geëxtrapoleerd worden naar de tijd van menging.

TWEDE DEEL.

HET SOL VAN ARABIESE GOM.

A. Inleiding.

HOOFDSTUK XIV.

Literatuur Overzicht.

Arabiese Gom wordt op soortgelijke wijze gewonnen als latex. Indien men in de schors van de *Acacia Senegal* Willd. wonden aanbrengt scheidt zich daar een vloeistof af, die aan de lucht verhardt. Deze harde stukken zijn lichtgeel en worden zo of in fijner verdeelde toestand onder de naam van A. G. in de handel gebracht.

Door bemiddeling van de Nederlandse Konsul te Parijs had Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong de beste kwaliteit betrokken van de Firma Alland et Robert (*Gomme sénégale, petite boule blanche 1er*), waarvan hij ons een gedeelte afstond, zodat we ons onderzoek sneller konden afwickelen. We brengen hem hier nogmaals onze dank. De hoofdmassa had Lens gebruikt bij het bewerken van zijn dissertatie ¹⁾. Ook Tendeloo ²⁾ gebruikte deze kwaliteit.

Over de chemiese samenstelling van A. G. is weinig bekend. Door aan te zuren en daarna te dialyseren of neer te slaan met alcohol krijgt men een zuur, arabinezuur genoemd, waaraan

1) Diss. Utrecht 1931.

2) Kruidt en Tendeloo, Koll. Beih. 29, 396 en 413 (1929).

verschillende formules worden toegekend. Neubaue r ¹⁾ geeft de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$. O'Sullivan ²⁾ $C_{89}H_{142}O_{74}$.

Hydrolyse met verdunde zuren geeft suikers en gummizuren. In hoofdzaak bestaan de suikers uit arabinose ³⁾, echter wordt ook lactose ⁴⁾ en glucose ⁵⁾ aangetroffen.

Het arabinezuur kan door hydrolyse gesplitst worden in arabinosen (α , β , enz.) en zuren, die O'Sullivan arabinosezuren noemde (ook weer α , β , enz.) ²⁾.

De asrest van A. G. bevat in hoofdzaak Mg- en $CaCO_3$. O'Sullivan besloot hieruit, dat A. G. een mengsel van het Mg- en Ca-zout van arabinezuur zou zijn. Door dialyse is het niet mogelijk de asrest te verwijderen. Het geleidingsvermogen is klein, zodat het grootste gedeelte van de rest niet als vrij ion in de oplossing voorkomt ⁶⁾.

Thomas en Murray ⁷⁾ bepaalden van het arabinezuur het aequivalentgewicht. Bij de oplossing van het zuur voegden ze verschillende hoeveelheden NaOH en bepaalden de p_H van deze mengsels. Bij een zekere hoeveelheid NaOH steeg de p_H , die tot daar regelmatig opgeklommen was, plotseling zeer sterk binnen enkele honderste cc's. Daarna steeg hij weer regelmatig door. Het aequivalentgewicht berekenden ze op 1200. Taft en Malm ⁸⁾ besluiten uit deze kurve, dat het arabinezuur een éénbasies zuur is. Volgens hen zou A. G. bestaan uit $Mg(arabaat)_2$ en $Ca(arabaat)_2$, beide zouten in ware oplossing. De waarde 2400 als mol. gew., die ze in een noot geven, is ongetwijfeld een vergissing.

1) J. pr. Chem. 62, 193 (1854).

2) J. Chem. Soc. 45, 41 (1884).

3) Guérin-Varry, J. de chim. méd. 7, 742 (1838); Claesson, Ber. 14, 1270 (1881).

4) Kiliani, Ber. 13, 2304 (1880), 15, 34 (1882).

5) Votocek en Vondracek, Ber. 37, 3858 (1904).

6) Tendeloo, l.c. pag. 58.

7) J. phys. Chem. 32, 677 (1928).

8) ibid. 35, 874 (1931).

Zeer uitgebreide literatuuraanwijzingen over deze en andere gomsoorten vindt men o.a. bij *Meiniger*, Diss. Straatsburg 1908 en *Perrot*, Trav. du Lab. de Matière médicale, 12, 1 (1920). Slechts het onderzoek van *Tendeloo* en *Taft* en *Malm* wensen wij uitvoeriger te bespreken.

Zoals we reeds bij het stijfselsol besproken hebben daalt de viscositeit van een hydrophiel kolloid door toevoeging van elektrolyt. Ook het A. G. sol vertoont dit verschijnsel. In kleine concentraties (*Tendeloo* meet tot 5 m.aeq./L) geven kationen van dezelfde waardigheid bijna geen verschil. De curve voor LiCl heeft de neiging om iets hoger te blijven dan die van KCl. Hebben de kationen verschillende waardigheid dan zien we een duidelijk onderscheid: hoe hoger de lading des te groter de invloed. Bij verandering van het anion is slechts een klein verschil te bemerken. Het kaliumsulfaat en het -ferrocyanide hebben bij 0.5 m.aeq./L een iets groter effect dan KCl. Bij 5 m.aeq./L is het effect van het kaliumsulfaat iets kleiner dan van KCl, dat van het -ferrocyanide echter aanmerkelijk minder.

HCl heeft een invloed, die nog groter is dan die van BaCl₂. We krijgen overigens het normale verloop. NaOH veroorzaakt eerst een stijging van ruim 10 % en daarna daalt de lijn op gewone wijze. A. G. reageert sterk zuur, zodat de aanvankelijke stijging op rekening van de neutralisatie geschoven moet worden. Misschien is dit ook de oorzaak van het hoger liggen van de lijn voor het kaliumferrocyanide, dat door hydrolyse zwak alkalies reageert; de hoge lading van het anion mag hiervoor niet aansprakelijk gesteld worden.

Het sol is niet uit te zouten. Wel geeft magnesiumsulfaat een voortdurende daling van $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$, maar zelfs in de verzadigde oplossing van dat zout is het sol nog even helder als zonder elektrolyt. Azijnzuur als dehydraterend agens heeft een gebied, waarin het sol uitvlokt in de buurt van 10 N. Het is slechts een klein stuk en bij hogere concentraties is het sol weer stabiel.

Dehydrateert men het sol met alcohol dan gaat het over in suspensioide toestand en kan met geringe hoeveelheden elektrolyt uitgevlokt worden. Dit geldt echter slechts voor zouten met éénwaardig anion. Sulfaten en het kaliumferrocyanide kunnen het met alcohol bedeelde sol niet doen uitvlokken. Blijkbaar heeft een hoger geladen anion een peptiserende invloed, die de ontladende werking van het kation overtreft; zelfs magnesiumsulfaat bewerkt geen uitvlokking.

Behalve de invloed van elektrolyten op de viscositeit van het A. G. sol heeft T e n d e l o o ook hun invloed op de elektroforetische snelheid nagegaan. Door toevoeging van elektrolyt blijkt de loopsnelheid van het deeltje groter te worden, waaruit hij afleidt, dat de elektrokinetische potentiaal verhoogd wordt. Bij andere hydrophiele kolloïden werd dit nog niet eerder gevonden.

De hydratatie van het A. G. is zeer groot. De met de afstand geleidelik afnemende potentiaal is daardoor aan de rand van de vastzittende hydratatiemantel (elektrokinetische potentiaal) niet groot meer in tegenstelling met andere kolloïden, die minder sterk gehydrateerd zijn, bijv. amylum. Door toevoeging van zouten daalt de potentiaal in zijn geheel met toenemende afstand tot de wand van het deeltje sneller. Echter is ook een gedeelte van de hydratatie verdwenen, wat bij andere kolloïden in mindere mate het geval is. Gevolg: aan de rand van de hydratatie van het A.G.-deeltje is de elektrokinetische potentiaal hoger dan eerst.

Daar onze onderzoeken niet over dit gebied liepen willen we ons van kritiek onthouden.

Op soortgelijke wijze als op het van 't Hoff-laboratorium de eigenschappen van hydrophiele kolloïden nagegaan worden hebben T a f t en M a l m het systeem A.G.-water onderzocht. Behalve de viscositeit en de verandering er van door toevoeging van elektrolyten, hebben ze ook met het vriespunt en het geleidingsvermogen rekening gehouden.

De laatste eigenschap hebben ze onderzocht en de waarden bij verschillende solkonsentraties omgerekend als was A.G. een elektrolyt met equivalentgewicht 1200, waarvan de dissociatie groter wordt met toenemende verdunning. Het kleine equivalentgewicht van Ca en Mg kan in verhouding van dat van het zuur verwaarloosd worden. Tot een konstante waarde van het „equivalentgeleidingsvermogen” bij grote verdunning kunnen ze echter niet komen, hetgeen evenwel niet te verwonderen is, *daar dit bij weinig gedissocieerde verbindingen meer voorkomt.* Uit het „equivalentgeleidingsvermogen”, dat blijft afnemen met afnemende konsentratie, mogen ze dus in geen geval de juistheid van hun uitgangspunt afleiden; overigens mag hieruit evenmin besloten worden, dat ze ongelijk hebben.

Even weinig zeggen hun bepalingen van het vriespunt van oplossingen bij verschillende solkonsentraties.

Aan hun waarnemingen betreffende de verandering van de viskositeit onder invloed van elektrolyten hebben we meer. Uit het onderzoek van L e n s ¹⁾ is gebleken, dat de invloed van een elektrolyt afneemt met toenemende solkonsentratie. T e n d e l o o gebruikte solen van 1 %, zij werken met een 5 % sol.

Inderdaad vinden ze een geringere invloed dan T e n d e l o o vond. Tot in grote zoutkonsentraties hebben ze de invloed van CaCl_2 nagegaan. De eerste hoeveelheden brengen een sterke daling van de viskositeit teweeg, die minder steil wordt bij ongeveer 20 m.aeq. De viskositeit is dan 60 % van de oorspronkelijke waarde. Langzaam zet de daling dan door en loopt vanaf 200 m.aeq. ongeveer horizontaal. De viskositeit is dan 45 % van de oorspronkelijke. Deze publicatie verscheen vóór de dissertatie van L e n s. Ze wisten dus niet, dat ze een kleiner effect moesten vinden dan T e n d e l o o. Hoewel ze een soortgelijk effect vonden, waarvan echter de intensiteit minder groot was, menen ze, dat het een totaal ander verschijnsel is. Door toevoeging van Ca-ionen wordt volgens hen de dissociatie van

1) l.c. pag. 58.

het Ca-zout van arabinezuur teruggedrongen. Deze terugdringing heeft een kleinere viskositeit tengevolge. Dat kleine hoeveelheden ook geringe invloed op dit effect zouden moeten hebben, dringt blijkbaar niet tot hen door. En ook zij vinden het grootste effect in de kleinste konsentratie. Hadden ze het geprobeerd met BeCl_2 of met het hexolzout dan zouden ze *presies hetzelfde gevonden hebben en men kan toch moeilijk aannemen*, dat deze ionen reeds van te voren in het sol aanwezig *zijn*.

B. EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

HOOFDSTUK XV.

Bereiding van het sol.

Bij de bereiding van het sol volgden we het voorschrift van T e n d e l o o ¹⁾ met een geringe wijziging. De vereiste hoeveelheden A.G. en water werden samengebracht in een Jena-kolf. Na $\frac{1}{2}$ à 1 uur onder herhaald omschudden was de vaste massa in oplossing gegaan. Daarna verwarmden we voorzichtig op een gaasje ook weer onder omschudden en kookten zacht verder, hetwelk onder heftig schuimen verliep. Na bekoeling wogen we de verdampte hoeveelheid water bij en lieten het sol een nacht in de ijskist staan. De volgende morgen hadden zich geleachtige vlokjes afgezet, die we door filtratie onder verminderde druk verwijderden. Hiervoor gebruikten we evenals bij het stijfselsol een met kokend gedestilleerd water uitgewassen asvrij filter (Schleicher en Schüll no. 589). Bij voorzichtig afschenken liep de grootste hoeveelheid gemakkelijk door, maar een deel van het bezinksel ging mee op het filter en verstopte het tenslotte. De laatste 50 cc's, die daardoor niet meer af te filtreren waren, wierpen we weg.

De bepaling van watergehalte door droging gedurende zes uur bij 105° gaf de waarden 14.55 en 14.43, gem. 14.5 %. De asrest bleek 2.95 en 3.03, gem. 3.0 %. Om een 1 % oplossing te maken moesten we dus voor 100 gram oplossing afwegen 1.2121

1) l.c. pag. 58.

gr. Deze oplossing had een viskositeit van 1.7, een voor ons geschikte waarde.

Het waterheldere sol vertoont geen of een zeer zwakke retrogradatie, indien het des nachts in de ijskist bewaard wordt. Gedurende twee achtereenvolgende dagen blijft de viskositeit geheel gelijk. Ook vertoonde een sol, dat gedurende drie weken bij 25° bewaard was geen uiterlike veranderingen.

Nu hier geen retrogradatie optrad was het niet nodig het uur van de meting te noteren. Overigens volgden we dezelfde werkwijze als bij het amylumsol.

Het bleek, dat de nul-waarden voor het A.G. sol gemakkelijk reproduceerbaar waren. Hoewel het totaal effect bij A.G. groter is hebben de eerste hoeveelheden elektrolyt bij het amylumsol een grotere invloed (zie fig. 8B). Toch hebben we steeds ook bepaald de viskositeit van het sol met 10 m.aeq. KCl.

Aan het stijfselsol hadden we onze metingen uitgevoerd bij 25°. Deze temperatuur namen we nu ook weer, omdat we dan de waarden van de viskositeiten en de dichtheden van de zouten reeds kenden. Dit deel konden we dan ook veel sneller afwerken. Bovendien wisten we ongeveer wat te voorschijn zou komen, zodat we de kurvenschaar minder volledig bepaald hebben.

Van de kaliumzouten namen we het sulfaat, het chloride en het rhodanide, terwijl we als tweede alkalimetaal kozen lithium, waarvan we het chloride namen.

Bij het stijfselsol gaven Ba- en Sr-chloride weinig verschil. Ook liepen de lijnen voor Mg- en Ca-chloride in het begin geheel samen. De as van het A.G. bevat veel Ca en Mg. Deze twee metalen zullen dus in hun zouten ook vrijwel gelijke invloed hebben op het A.G. sol. Onze kurve voor een 1 % sol met $MgCl_2$ vertoont zelfs veel overeenstemming met die met $CaCl_2$ van Taft en Malm¹⁾ voor een 5 % sol. Alleen het niveau ligt bij ons lager. We hebben daarom van de aardalkali-

1) l.c. pag. 59.

chloriden genomen het Ba-, het Mg- en het Be-zout. Bovendien hebben we nog het MgSO_4 in zijn invloed op het sol onderzocht.

Aan eenzelfde sol konden we in de regel meer bepalen dan één lijn. In de tabellen hebben we vermeld aan welk sol de waarneming verricht was. Ook hebben we opgenomen enkele punten, die we aan andere solen extra gemeten hebben om te laten zien, dat de overeenstemming bij dezelfde konsentratie van het zout aan verschillende solen iets minder goed is. Bij het stijfselsol was dit niet nodig, omdat de verschillen daar meestal minder dan 0.1 eenheid waren, dus binnen de proeffout lagen.

HOOFDSTUK XVI.

Eenwaardige Kationen.

TABEL VIII.

a) met K-sulfaat (sol 2)

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.707	
10	1.001 ^b	1.326	45.9
10	1.001 ^b	1.324	45.8 (sol 1)
20	1.003	1.285	39.8
50	1.008	1.255	34.7
50	1.008	1.253	34.5 (sol 1)
50	1.008	1.256	34.6 (sol 4)
200	1.024	1.237	29.4
350	1.040	1.247	28.2
500	1.056	1.262	27.6
600	1.067	1.273	27.3

η_s (sol 1) = 1.689.

η_s (sol 4) = 1.712.

η_s (sol 3) = 1.711.

b) met K-chloride (sol 2)

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.707	
1		1.554	77.8 (sol 4)
2		1.462	67.1 (sol 1)
5		1.367	52.1 (sol 1)
10		1.317	44.5 (sol 4)
20		1.278	39.1 (sol 3)
50		1.244	34.6
250		1.204	28.9
250		1.204	28.7 (sol 4)
500	0.998	1.196	28.1
750	0.998	1.190	27.3
1000	0.997	1.189	27.3
1250	0.998	1.189	27.3
1500	1.001	1.191	27.1

c) met K-rhodanide (sol 3)

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.711	
10 KCl		1.323	45.0
10.2	1.000	1.312	43.8
20.4	0.999	1.274	38.6
51.1	0.998	1.243	34.4
106	0.996	1.220	31.6
213	0.992	1.202	29.8
425	0.985	1.183	28.3
850	0.975	1.164	27.3
1275	0.970	1.155	26.8
1701	0.971	1.156	26.8
2125	0.977	1.164	26.9
2550	0.989	1.181	27.2
2975	1.005	1.199	27.2
3400	1.028	1.227	27.2

d) met Li-chloride (sol 6 en 7)

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + s$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.717	(sol 7)
10 KCl		1.318	44.3
10.3	1.001 ⁵	1.321 ⁵	44.6
20.6	1.003	1.282	38.8
41.2	1.006	1.260	35.2
82.5	1.012	1.248	32.5
0		1.716	(sol 6)
82.5	1.012	1.247	32.4
255	1.038	1.254	29.2
510	1.076	1.292	28.0
1020	1.157	1.383	27.3
1530	1.242	1.479	26.6
2040	1.331	1.585	26.7
10 KCl		1.319	44.5

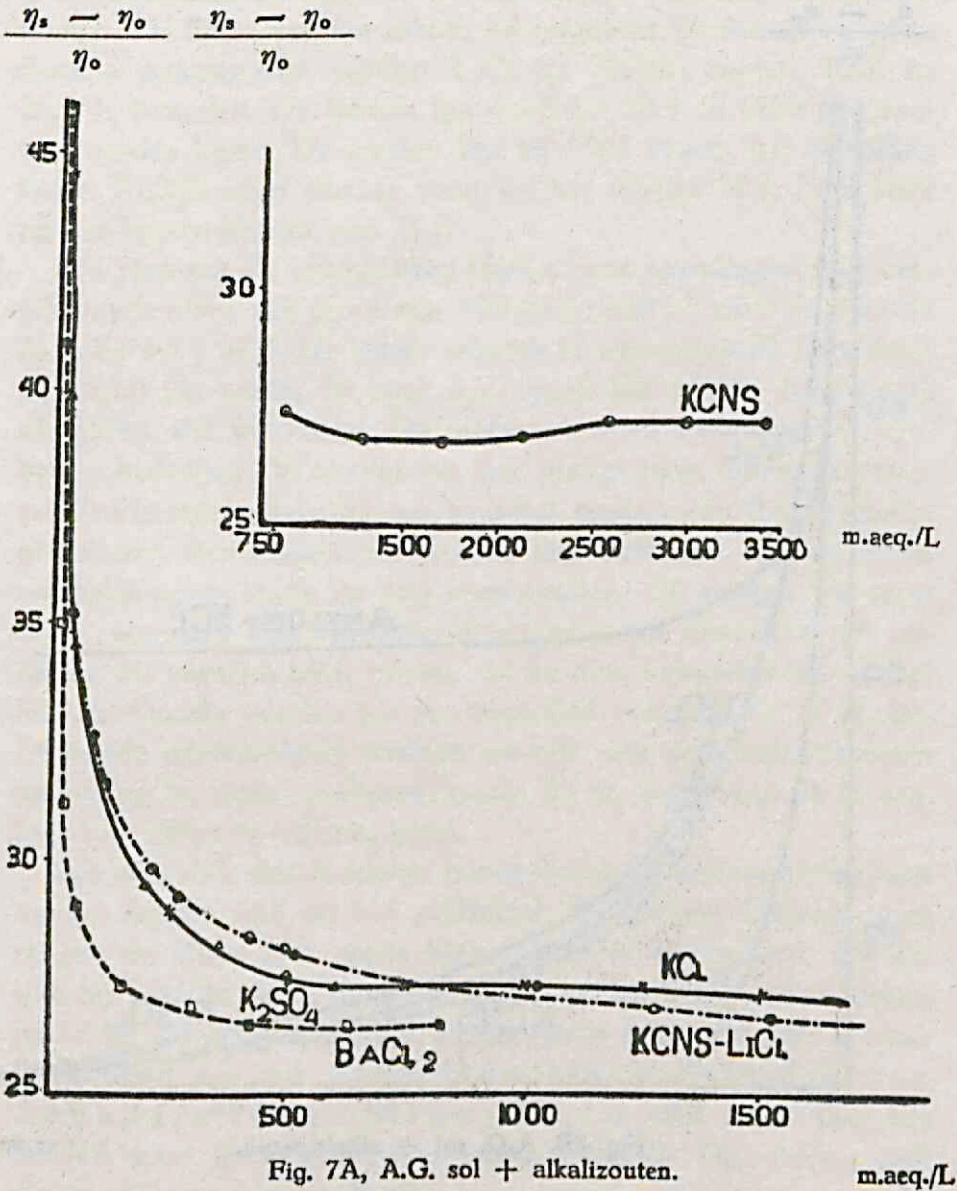
e) vertikale doorsneden (sol 7, $\eta_s = 1.716$).

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
500 KCl	0.998	1.193	27.3	20 KCl	1.000	1.276	38.5
500 K ₂ SO ₄	1.056	1.263	27.3	20 K ₂ SO ₄	1.003	1.288	39.6
500 KCNS	0.983	1.181	28.1	20 KCNS	0.998	1.278	38.8
510 LiCl	1.076	1.290	27.7	20.6 LiCl	1.003	1.382	38.8

Fig. 7A bevat deze gegevens, terwijl fig. 7B de invloed van de kleine concentraties op een andere schaal weergeeft. In beiden hebben we tevens de lijn van het Ba-chloride getekend om het verschil te laten zien tussen een een- en een tweewaardig kation. In B is ook de lijn voor stijfsel + KCl opgenomen. Duidelijk zien we de steilere daling van de stijfsellijn, die echter eerder naar het horizontale ombuigt.

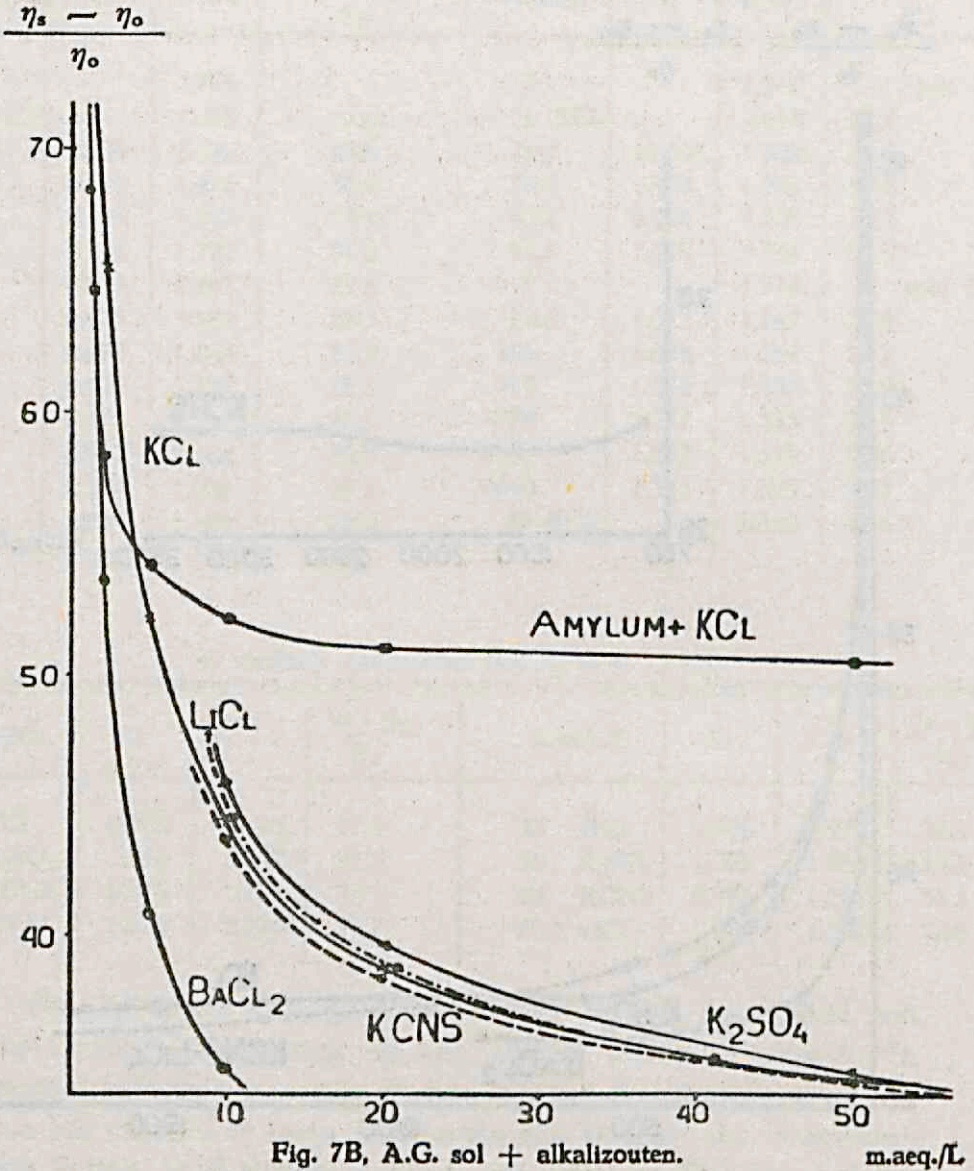
De verschillende kaliumzouten gaven bij het stijfselsol een

behoorlike spreiding, bij het A.G. is deze gering. In de grotere konzentraties vallen sulfaat en chloride samen. In de kleine is



schijnbaar een groot verschil. In verticale zin liggen de punten ver uit elkaar. Trekken we echter de kurven dan blijkt, dat

geringe veranderingen in de konsentratie, die de lijn in horizontale richting doet verschuiven, deze grote verschillen in hoofd-



zaak wegnemen.

Bij 10 m.aeq. is de volgorde van boven naar beneden sulfaat, chloride, rhodanide, terwijl het lithiumchloride tussen sulfaat en

chloride inschuift. Bij 20 m.aeq., die we aan eenzelfde sol gemeten hebben (vertikale doorsnede), is de volgorde gelijk. Lithiumchloride is bijna op de lijn van het kaliumchloride gekomen. De lijnen snijden elkaar bij ongeveer 50 m.aeq. en gaan daarna paarsgewijs verder: LiCl en KCNS boven, KCl en K_2SO_4 beneden. De laatste lijn daalt tot 27.3 en blijft horizontaal verder lopen. De andere ligt bij 1500 m.aeq. 0.6 eenheden lager. KCNS stijgt daarna weer tot het niveau 27.2, LiCl blijft op het lagere niveau van 26.6.

We zien dat de afwijkingen tussen twee bepalingen met verschillende solen vrij groot zijn. 500 KCl geeft bij sol 2 de waarde 28.1, bij sol 7 27.3. De eerste waarde is waarschijnlijk fout, daar de kurve ver onder dit punt door gaat. Dit is ook de grootste afwijking, die voorkomt. De andere kunnen toch nog 0.3 eenheden bedragen. Wanneer we dus tussen twee lijnen aan verschillende solen gemeten een verschil vinden van 0.3 eenheden of minder, dan mogen we daaruit niet besluiten, dat de lijnen werkelijk apart lopen en niet samenvallen. Dit mogen we eerst doen, wanneer een verticale doorsnede aan eenzelfde sol gemeten dit verschil blijft geven. Bij de drie kaliumzouten en het lithiumchloride vonden we een bepaalde volgorde bij 20 m.aeq. Diezelfde opeenvolging hadden we ook aan verschillende solen gevonden bij deze zoutkonsentrasië. In de buurt van 20 m.aeq. lagen de lijnen dus direkt goed.

We zien dus, dat in kleine konsentratië de kaliumzouten juist anders liggen dan bij het stijfselsol. Bij grotere konsentratiës stijgen de lijnen niet, maar blijven vrijwel horizontaal. De lijn van het KCNS daalt onder het niveau van sulfaat en chloride, maar bij de hoogstgemeten konsentratië loopt de kurve weer horizontaal en op hetzelfde niveau als die van de andere twee kaliumzouten. LiCl daalt met het KCNS mee, maar stijgt niet meer omhoog. Dit niveau valt samen met dat van het $BaCl_2$.

HOOFDSTUK XVII.

Tweewaardige Kationen.

TABEL IX.

a) met Ba-chloride (sol 4)				b) met Mg-chloride (sol 6)			
m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.712		0		1.716	
10 KCl		1.317	44.5	10 KCl		1.319	44.5
1		1.488	68.5	6.3	1.001	1.283	39.3
2		1.389	54.7	18.9	1.003 ^s	1.237	32.5
5	1.000 ^s	1.291 ^s	40.9	37.8	1.007	1.226	30.4
10	1.001	1.250	35.0	74.5	1.014	1.228	29.5
20	1.003	1.226	31.2	233	1.046	1.256	28.0
49.8	1.007	1.215	29.0	466	1.095	1.311	27.6
145	1.019	1.218	27.3	931	1.200	1.433	27.2
291	1.038	1.237	26.9	1397	1.315	1.572	27.3
415	1.054	1.253	26.5	1863	1.441	1.724	27.4
623	1.080	1.283	26.4				
830	1.106	1.315	26.5				

c) met Be-chloride (sol 5)

m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.712	
10 KCl		1.317	44.5
1.1		1.469	65.9
2.2	1.000 ^s	1.358	50.2
5.4	1.001 ^s	1.244	34.0
10.8	1.003	1.200	27.6
21.6	1.006	1.190	25.7
54	1.016	1.197 ^s	25.1
94.5	1.028	1.214	25.4
189	1.057	1.253	26.0
270	1.083	1.286	26.3
405	1.127	1.341 ^s	26.7
540	1.173	1.397 ^s	26.9
592	1.191	1.421	27.1

d) met Mg-sulfaat (sol 8)

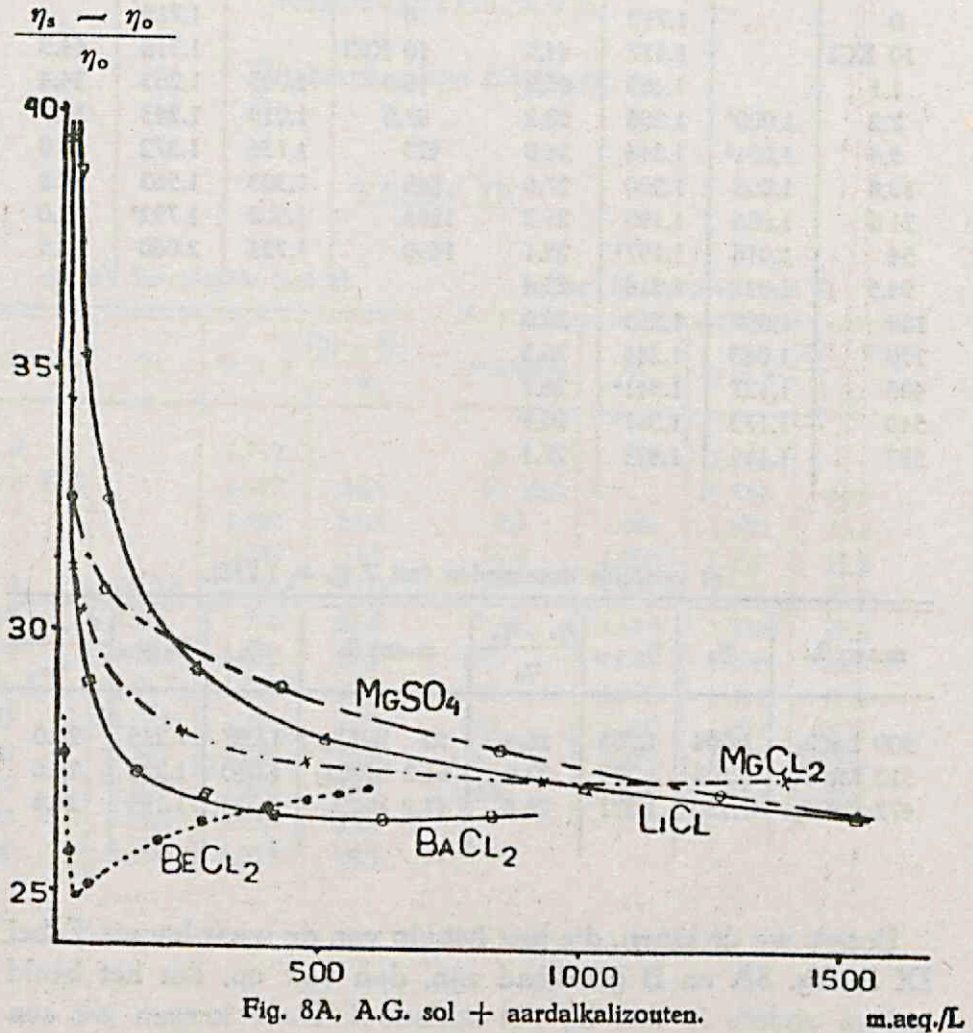
m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
0		1.715	
10 KCl		1.318	44.5
16.9	1.005	1.253	34.4
67.6	1.019	1.243	30.7
423	1.136	1.372	29.0
845	1.303	1.563	27.8
1268	1.502	1.792 ^s	27.0
1690	1.723	2.060	26.5

e) vertikale doorsneden (sol 7 $\eta_s = 1.716$).

m.aeq./L.	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$	m.aeq./L	η_e	$\eta_s + e$	$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$
500 BaCl ₂	1.064	1.265	26.4	50 BaCl ₂	1.007	1.215	29.0
512 MgCl ₂	1.105	1.323	27.5	51.2 MgCl ₂	1.010	1.224	29.6
472 BeCl ₂	1.150	1.371	26.8	47.2 BeCl ₂	1.014	1.194	24.8

Bezien we de lijnen, die met behulp van de waarden uit Tabel IX in fig. 8A en B getekend zijn, dan valt op, dat het beeld geheel anders is dan bij het stijfselsol. Daar kregen we een behoorlijk verschil tussen de chloriden van Ba en Mg, waarbij Mg, dat aanvankelijk in de kleine konsentratie boven lag na ruim 50 m.aeq. onder kwam. Beide lijnen vertoonden daarna een stijging, waarbij die van het Ba-chloride het sterkst was. Hier daalt de lijn van BaCl₂ het sterkst en blijft beneden.

We zouden eigenlijk verwachten, dat er weinig verschil zou zijn tussen Ba- en Mg-chloride. Immers K- en Li-chloride ontlopen elkaar niet veel, dus ook hier zouden we zoiets willen zien. Blijkbaar neemt het Mg, dat een van de bestanddelen van de



asrest is, daardoor een bijzondere positie in. Toch daalt de lijn nog steiler dan die van LiCl.

BeCl₂ vertoont ook hier weer een buitengewoon sterke daling, die zich verder voortzet dan bij de andere zouten. Daarna stijgt de lijn regelmatig, waarbij de stijging langzamerhand

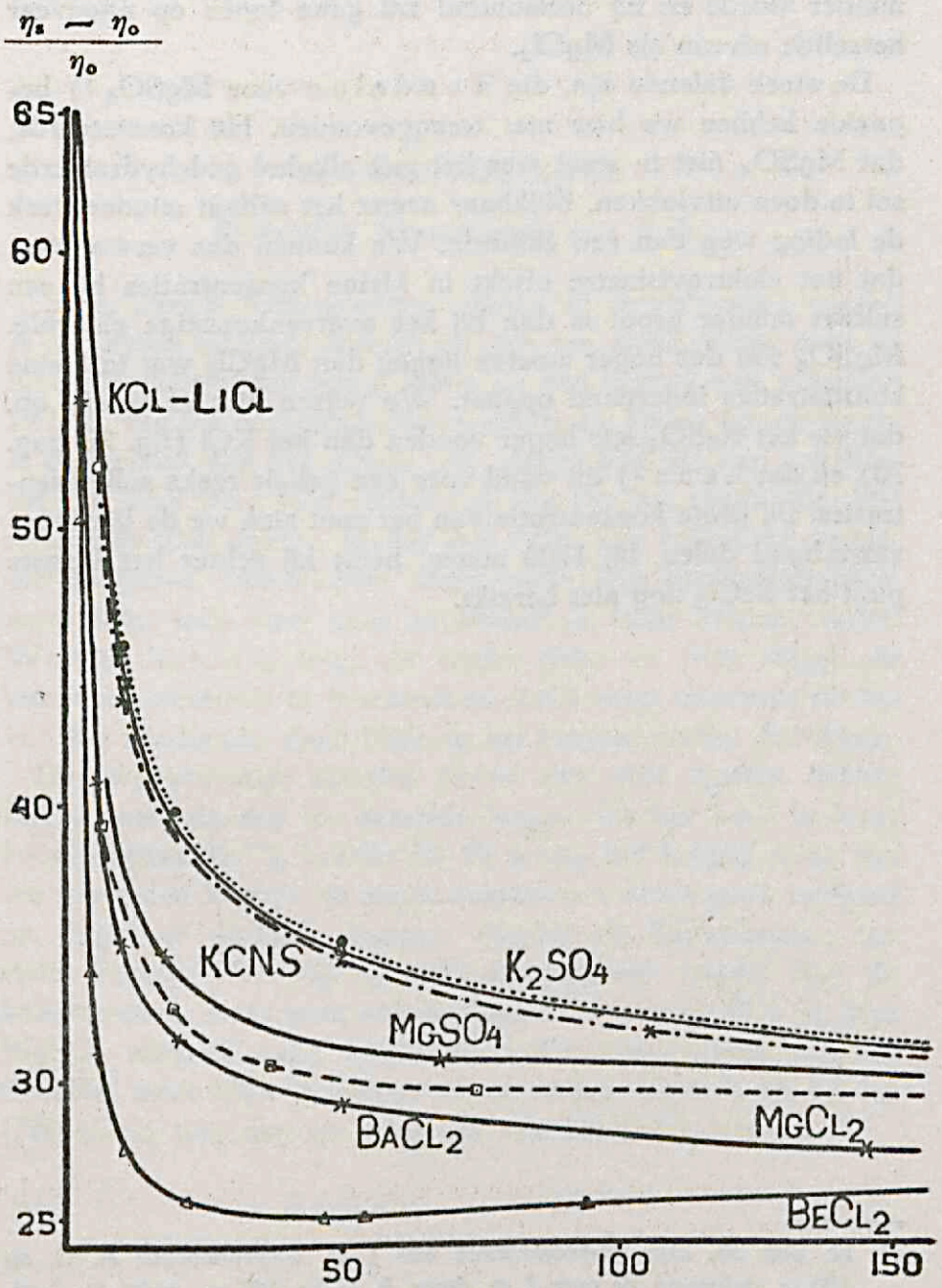


Fig. 8B, A.G. sol + aardalkalizouten.

m.aeq./L.

minder wordt en hij horizontaal zal gaan lopen op ongeveer hetzelfde niveau als MgCl_2 .

De sterk dalende lijn, die T e n d e l o o voor MgSO_4 ¹⁾ bepaalde hebben we hier niet teruggevonden. Hij konstateerde, dat MgSO_4 niet in staat was het met alcohol gedehydrateerde sol te doen uitvlokken. Blijkbaar neemt het sulfaat minder sterk de lading weg dan een chloride. We kunnen dus verwachten, dat het elektroviskeuze effect in kleine concentraties bij een sulfaat minder groot is dan bij het overeenkomstige chloride. MgSO_4 zou dus hoger moeten liggen dan MgCl_2 wat in kleine concentraties inderdaad opgaat. We wijzen hier er tevens op, dat we het K_2SO_4 iets hoger vonden dan het KCl (fig. 7B pag. 70) en dat L e n s ²⁾ dit vond voor een gehele reeks solconcentraties. Bij grote concentratie van het zout zien we de lijn langzamerhand dalen, bij 1700 m.aeq. heeft hij echter het laagste punt het BeCl_2 nog niet bereikt.

1) l.c. pag. 58. Zijn sol-konzentratie was 1 gr. waterhoudende A. G. op 100 gr. oplossing, de onze 1 gr. droge A. G. op 100 gr., zodat we (volgens Lens) een kleiner effect moesten vinden.

2) l.c. pag. 58.

HOOFDSTUK XVIII.

Overzicht der metingen aan A.G.

Verschillende kaliumzouten oefenen op de viskositeit van het A.G. vrijwel dezelfde invloed uit. Na een steile daling gaan de lijnen tenslotte horizontaal lopen op een niveau van ongeveer 27.5 % van de oorspronkelijke waarde. In kleine konsentraties is de invloed van het sulfaat iets minder dan die van het chloride en deze weer iets minder dan die van het rhodanide. Het rhodanide gaat daarna minder snel dalen dan de andere zouten, die nu geheel samenlopen, komt onder hun horizontale stuk, maar stijgt toch weer naar dit niveau en loopt daarop verder. We zijn daarom geneigd dit verder dalen en weer stijgen als iets niet essentieels te beschouwen. LiCl volgt ongeveer de lijn van het rhodanide, doch blijft op het laagste niveau doorlopen.

De tweewaardige metalen geven een veel steilere daling. BaCl₂ komt daarbij tot dezelfde hoogte als het LiCl in hoge konsentraties. BeCl₂ bereikt bij 50 m.aeq. het laagste punt, dat we gevonden hebben en stijgt daarna met afnemende snelheid tot ongeveer dezelfde hoogte, waarop de kaliumzouten ten slotte komen. Het MgCl₂ daalt aanvankelijk sneller dan de kaliumzouten, maar gaat ook horizontaal lopen op 27.5 %. Het MgSO₄ eindelijk daalt vanaf 20 m.aeq. minder snel dan het chloride, maar blijft langzaam verder dalen. Toch heeft het bij 1700 m.aeq. nog niet het minimum van het BeCl₂ bereikt.

DERDE DEEL.

TEORETIESE BESCHOUWINGEN.

HOOFDSTUK XIX.

De stabiliserende factoren van een hydrophiel kolloid zijn:

1°. Lading.

2°. Hydratatie ¹⁾).

Voegt men aan een hydrophiel kolloid alcohol toe dan blijkt het sol meestal over te gaan in suspensioide toestand en geringe hoeveelheden elektrolyt, die de lading wegnemen, doen het sol uitvlokken. Berekent men de hydratatie uit de viscositeit met behulp van de formule van Einstein dan krijgt men een andere, hogere, waarde dan wanneer men hem berekent uit het Gortner-effekt. Daarom hebben Kruyt en Winkler, zich aansluitend aan Bungenberg de Jong en Kruyt, onderscheid gemaakt tussen een konkrete en een diffuse watermantel ²⁾. De diffuse watermantel is een atmosfeer van georiënteerde dipolen van het water, waar suikermolekullen in kunnen oplossen. De konkrete watermantel is hechter gebonden aan het deeltje en wordt meegesleept in het coacervaat.

Dipolen kunnen zich oriënteren wanneer ze in een elektrisch veld geplaatst zijn. Het elektrische veld, aanwezig rondom het deeltje, is dus de oorzaak van de hydratatie.

Onder het ultramikroskoop vertoont een hydrophiel kolloid slechts een Tyndall-kegel. De overgang van het milieu naar

1) Kruyt, Colloids 1927, pag. 188.

2) Zie literatuur op pag. 12 e.v.

het deeltje is dus niet plotseling zoals bij een hydrophoob kolloid, maar het deeltje zelf bevat ook nog water. Dehydrateren we met alcohol dan krijgen we het gewone beeld van een suspensoid. Blijkbaar wordt elk konglomeraat, dat we „deeltje” noemen, uitgeknepen als een spons.

Op grond van hun onderzoekingen zijn Bungenberg de Jong ¹⁾ en Kruyt en de Haan ²⁾ tot de overtuiging gekomen, dat de lading niet gelijkmatig over het kolloide deeltje verspreid is. Veeleer menen ze te moeten aannemen, dat deze ladingen plaatselijk zijn.

In het iso-elektrische punt heeft gelatine of een ander aminozuren bevattend hydrophiel kolloid geen lading. Gemakshalve zeggen we, dat de $-\text{COOH}$ groep geen H -ion heeft afgesplitst. Dit is natuurlijk onjuist. Er zijn altijd H -ionen afgesplitst, al is het ook in sommige gevallen buitengewoon weinig, anders kunnen we niet spreken van een dissociatiekonstante, enz. Dan is het nodig, dat die iso-elektrische gelatine elders negatieve ionen heeft afgesplitst van de $-\text{NH}_2$ groep (eigenlijk $-\text{NH}_3\text{OH}$ groep). Het aantal OH -ionen, dat deze groepen afsplitsen moet even groot zijn als het aantal H -ionen van de $-\text{COOH}$ groepen. Hoewel het deeltje dus naar buiten geen lading heeft, zijn op het oppervlak evenveel negatieve $-\text{COO}^-$ groepen als positieve $-\text{NH}_3^+$ groepen gelegen. In de buurt van de negatieve ladingen bevinden zich de positieve ionen, die afgesplitst zijn en bij de positieve ladingen de negatieve ionen. Om beide dissociatieplaatsen is dus naar buiten een elektrisch veld, waarin dipolen van het water georiënteerd staan, die $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ groter maken.

We stellen ons voor, dat elk hydrophiel kolloid dergelijke plaatsen heeft met positieve en negatieve ladingen. In een micel bevinden zich meerdere molekulen. Behoren de ladingen op het micel tot verschillende molekulen dan bestaat er een elektrisch

1) Bungenberg de Jong, Koll. Beih. 29, 454 (1929).

2) Kruyt en de Haan, Koll. Z. 51, 61 (1930).

veld tussen deze molekulen. De wanden van de kanalen van de „spons” zijn geladen, waardoor deze kanalen open blijven. In dit veld zullen zich ook dipolen van het water oriënteren, dat blijkens het ultramikroskopies beeld tussen de bouwstenen van het deeltje aanwezig is.

Ook de velden tussen het „buitenbelegsel” veroorzaken een oriëntatie van waterdipolen. Bij de beweging van het deeltje in de viskosimeter meten we het volume van al dit georiënteerde water mee.

Op het deeltje zijn negatieve en positieve ladingen aanwezig. Naar buiten is het veld dus zwak, maar doordat er verder geen veld voorkomt hebben vele waterdipolen enigzins aan de oriënterende werking gehoor gegeven. Voegen we een zout toe dan brengen we daarmee zeer sterke velden in de oplossing, die op grote afstand van de ionen nog merkbaar zijn, terwijl het veld om het deeltje, dat een multipool is, met toenemende afstand tot het deeltje snel kleiner wordt. Deze velden tussen de toegevoegde ionen strekken zich uit tot binnen de sfeer, waarin de werking van het deeltje in het schone sol merkbaar was en overheersen daar. Een gedeelte van de waterdipolen, die zich oorspronkelijk gericht hadden naar het zwakke veld van het deeltje, hebben nu gehoorzaamd aan de veel sterkere werking van de ionen en nemen niet meer deel aan de bewegingen van het deeltje. In de viskosimeter merken we dit als een verlaging van de viskositeit.

Dit verstorend effect is het grootst bij de eerste toegevoegde ionen. De invloed van elk volgend stel ionen is kleiner dan het voorgaande. In de eerste plaats beïnvloeden de velden van de toegevoegde ionen elkaar sterker naarmate de zoutkonsentratie hoger wordt en in de tweede plaats is het veld van het deeltje vlak bij het deeltje vrij sterk, zodat de ionen daar een geringe invloed hebben. Tenslotte heeft verdere toevoeging van zout geen effect meer. Fig. 9 geeft zeer schematies weer hoe we ons deze verstoring voorstellen. Eenvoudigheidshalve hebben we de positieve ladingen weggelaten.

De ionen willen zich verdelen over al het water, dat aanwezig is. Er treedt dus ook een neiging op om in het deeltje te dringen. Tengevolge van het binnendringen worden de inwendige velden en ook de inwendige hydratatie versterkt, waardoor $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ toeneemt. Er ontstaat een verdelingsevenwicht, waarbij het aantal „binnenionen” slechts langzaam met dat van de „buitenionen” toeneemt.

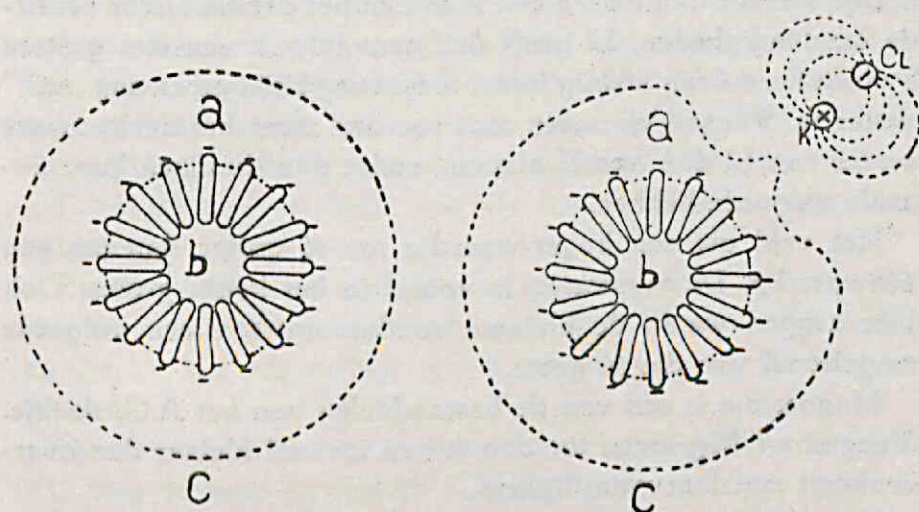


Fig. 9, links soldeeltje, rechts verstoring door een molekuul KCl.
a = diffuse watermantel, b = konkrete watermantel,
c = vrij water.

Magnesiumsulfaat is zo sterk gehydrateerd, dat bij amyllum niet voldoende „vrij” water ter beschikking is. Het trekt water uit de kanalen van het deeltje. De toenemende hydratatie door het binnendringen van ionen is te klein om dit te voorkomen. Tenslotte is de inwendige hydratatie niet voldoende meer om samenvallen van de bouwstenen van het deeltje te verhinderen. In het ultramikroskoop zien we het beeld van een suspensoid. Gaan we nog verder door dan verenigen de deeltjes zich en het sol vlokt uit. Bij A.G. hebben zouten een sterkere vermindering van de hydratatie tengevolge. Daardoor blijft er niet voldoende inwendige hydratatie over om ionen binnen te laten

dringen. Wanneer de verstoring door verdere zouttoevoeging niet meer toeneemt zien we geen stijging van de lijnen.

Zijn de toegevoegde ionen sterk gehydrateerd door hun sterke velden dan is de verstoring groter dan wanneer ze een geringe hydratatie bezitten. De lijn ligt dan lager (KCNS hoger dan KCl, LiCl lager dan KCl).

Het deeltje is negatief geladen. Vergelijken we een K-ion en een Li-ion met elkaar dan is het veld tussen het Li-ion en het deeltje sterker dan tussen een K-ion en het deeltje onder dezelfde omstandigheden. Li geeft dus aanvankelijk een iets grotere hydratatie, zolang weinig ionen toegevoegd zijn en er nog „vrij” water is. Voegen we meer zout toe dan moet het deeltje meer water aan Li dan aan K afstaan, zodat dan de lijnen hun normale volgorde hebben.

Het veld om een hoger-waardig ion is groter dan om een éénwaardig. De verstoring is vooral in het begin groter. Ook hier krijgen we in de kleinere zoutkonsentratie een volgorde omgekeerd van die in grote.

Magnesium is een van de bestanddelen van het A.G. deeltje. Voegen we Mg-ionen toe dan is hun invloed kleiner dan overeenkomt met hun waardigheid.

Het ontladen van een negatief deeltje komt tot stand, doordat een positief ion de tegengesteld geladen plek zo dicht nadert, dat het bij elektroforese met het deeltje mee beweegt. Het hexol-ion ontladst snel. Slechts enkele negatieve plekken zijn bedekt. De lading naar buiten is nul. De overgeschoten negatieve plekken trekken bij hogere zoutkonsentratie het zeswaardige ion nog aan: omlading.

De verstoring van het hexol-ion zet zich voort in het deeltje. In hoge solkonsentratie kan het hexol-ion de inwendige hydratatie van A.G. slechts weinig beïnvloeden. De bouwstenen van het deeltje schermen de geringe hoeveelheid hydratatiewater af. Is deze afscherming door te kleine solkonsentratie niet voldoende meer dan vlokt het sol uit.

Samenvatting.

We hebben onderzocht hoe de viscositeit van een amylumsol beïnvloed wordt door verschillende zouten. Dit waren de halogeniden, het sulfaat, het nitraat en het rhodanide van kalium, de chloriden van Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr en Ba, de sulfaten van Li, Be en Mg, het luteokobaltchloride, het lanthaannitraat en het hexolzout in verschillende konsentraties van nul tot meestal de helft van de konsentratie in verzadigde oplossing.

Eveneens gingen we de invloed na van het sulfaat, het chloride en het rhodanide van kalium, de chloriden van Li, Be, Mg en Ba en het Mg-sulfaat op de viscositeit van het arabiese gomsol.

Een overzicht van de waarnemingen vindt men in hoofdstuk XII pag. 49 resp. hoofdstuk XVIII pag. 64.

De verklaring van de waargenomen verschijnselen geven we hier in het kort weer:

De molekulen, die het micel opbouwen kunnen positieve en negatieve ionen tegelijkertijd afsplitsen. Hierdoor komen aan het oppervlak van het micel plaatsen met negatieve, resp. positieve lading. De afgedissocieerde ionen bevinden zich tegenover deze plekken met lading. Het opgewekte elektrische veld oriënteert waterdipolen: uitwendige hydratatie.

In het micel dicht aan de rand worden door de tegengestelde ladingen aan het oppervlak ook elektrische velden opgewekt, waardoor inwendige hydratatie optreedt.

Nog verder in het micel worden door polarisatie van de molekulen ladingen geïnduseerd, waardoor hier ook nog een veld ontstaat, dat hydratatie geeft.

Zouten ontladen het micel en nemen een deel van de hydratatie weg: elektroviskeus effect.

Is voldoende inwendige hydratatie overgebleven, dat ionen kunnen binnendringen dan versterken deze in geringe mate de inwendige velden en de inwendige hydratatie. $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$ neemt dan zwak toe met toenemende zoutkonsentratie.

Amylum heeft een vrij grote inwendige hydratatie nodig om stabiel te blijven. Wordt deze door toevoeging van zouten met sterk gehydrateerde ionen te klein dan vlokt het uit. A.G. blijft bij een geringe inwendige hydratatie nog stabiel. Er is dan zoveel „vrij” water, dat het niet uitgezouten kan worden.

INHOUD.

EERSTE DEEL: A M Y L U M.

A.	Inleiding.	Pag.
	HOOFDSTUK I	Oude Literatuur 1
	HOOFDSTUK II	De formule van Einstein— von Smoluchowski 6
	HOOFDSTUK III	De Utrechtse onderzoeken aan hydrophiele kolloiden 9
B.	Experimenteel gedeelte.	
	HOOFDSTUK IV	Materiaal en Werkwijze . 15
	HOOFDSTUK V	De „oude” berekenings- methode van $\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o}$. . 20
	HOOFDSTUK VI	Onze wijze van berekening 23
	HOOFDSTUK VII	De Metingen 28
	HOOFDSTUK VIII	De Kaliumzouten 30
	HOOFDSTUK IX	De Alkalichloriden 38
	HOOFDSTUK X	De Aardalkalichloriden . 41
	HOOFDSTUK XI	De Sulfaten van Li, Mg en Be 45
	HOOFDSTUK XII	De overige zouten 51
	HOOFDSTUK XIII	Overzicht 56

TWEDE DEEL: ARABIESE GOM.

A. Inleiding.

HOOFDSTUK XIV	Literatuuroverzicht . . .	58
---------------	---------------------------	----

B. Experimenteel gedeelte.

HOOFDSTUK XV	Bereiding van het sol . .	64
HOOFDSTUK XVI	Eenwaardige Kationen .	67
HOOFDSTUK XVII	Tweewaardige Kationen .	72
HOOFDSTUK XVIII	Overzicht der metingen aan A.G.	77

DERDE DEEL: THEORETIESE
BESCHOUWINGEN.

HOOFDSTUK XIX		78
---------------	-----------	----

SAMENVATTING		83
--------------	-----------	----

STELLINGEN

I.

De verklaringen van Rabinerson betreffende de stabilisatie van het Fe_2O_3 -sol door HCl zijn onjuist.

Rabinerson, Koll. Z. 42, 50 (1927).

II.

Ten onrechte veroordeelt Lens de formule van Einstein.

Lens, Diss. Utrecht 1931.

III.

Met behulp van een overgangselement van de laatste soort is het niet mogelijk het overgangspunt van AgJ van het zinkblende-type naar het wurziettype aan te tonen.

Cohen en Joss, J. Am. Chem. Soc. 50, 727 (1928).

Bloch en Möller, Z. phys. Chem. 152, 245 (1931).

IV.

Er is nog geen goede methode om 9-acetylphenantreen te bereiden.

Mosettig en v. d. Kamp, J. Am. Chem. Soc. 52, 3704 (1930).

V.

De voorspellingen van Adams betreffende het al of niet splitsbaar zijn van optiese antipoden van diphenylderivaten kunnen, behoudens een kleine reserve, geheel worden aanvaard.

Stanley en Adams, J. Am. Chem. Soc. 52, 1200 (1930).

VI.

Indien op een röntgenogram, opgenomen volgens de methode van Debye en Scherrer een lijn ontbreekt, die naar een bepaald kristalmodel berekend daarop moet voorkomen, mag men dit model nog niet verwerpen.

Simon en v. Simson, Z. f. Phys. 25, 160 (1924).

De Smedt en Keesom, Physica 5, 344 (1925), Comm. Leiden 178b.

VII.

Het voorstel van von Grosse om $\text{He}^4 = 4.0000$ als basis van de atoomgewichten aan te nemen verdient ernstige overweging.

v. Grosse, Z. phys. Chem. B 10, 395 (1930).

VIII.

De opleiding van chemies hulppersoneel dreigt door wat voor het huidige examen gevraagd wordt de verkeerde weg op te gaan.

Chem. W. 27, 89 (1930).

