



De invloed van neutrale zouten op gelatine solen

<https://hdl.handle.net/1874/300171>

A⁴ 192.

1931.

DE INVLOED VAN
NEUTRALE ZOUTEN
OP GELATINE SOLEN

H. P. GALEMA

STELLINGEN

I.

De definitie, die voor globulinen gegeven wordt is onvoldoende.

Dr. René du Bois Reymond, Physiologie der Menschen und Säugetiere, 4e Auflage.

O. Hammarsten, Lehrbuch der Physiol. Chem., 11e Aufl. 1926.

II.

Het heeft geen zin om bij eiwitten over moleculair gewicht te spreken.

S. P. L. Sørensen Proteins.

J. Am. Soc. 50 3318 (1928).

III.

De wijze, waarop Pummerer, Ebermayer en Gerlach de constitutie van het caoutchouc-molecuul trachten te bepalen, is niet bevredigend.

Ber. 64 809 (1931).

IV.

De getallen, die Baker opgeeft als kookpuntsverhooging, hebben hun beteekenis verloren.

Baker J. chem. Soc. 1051 (1928).

V.

Tegen de methode, volgens welke Smit de bacteriologische beoordeeling van water meent te kunnen verrichten, zijn ernstige bezwaren aan te voeren.

Ned. Tijdschr. Hyg. Microb. Ser. VI 19 (1931).

VI.

Door de proeven van Chapman, Greenberg en Schmidt is niet bewezen, dat de door hen onderzochte kleurstoffen, niet kolloïd-chemisch gebonden zouden zijn.

J. Biol. Chem. 72 707 (1927).

VII.

De titrimetrische Ca- en Mg-bepalingen in drinkwater leveren geen voordeelen op boven die, welke aangegeven worden in de Commentaar op water.

Pharm. Weekbl. 67 1245 (1930).

DE INVLOED VAN NEUTRALE
ZOUTEN OP GELATINE SOLEN

DE INVLOED VAN NEUTRALE ZOUTEN OP GELATINE SOLEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS-
EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVER-
SITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS Dr. L. S. ORNSTEIN
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 28 SEPTEMBER 1931
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

HANS PIETER GALEMA

GEBOREN TE WELSRIJP (Fr.)

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

1931

DRUKKERIJ J. HOEIJENBOS & Co.
UTRECHT

AAN DE NAGEDACHTENIS
VAN MIJN VADER
AAN MIJN MOEDER

ERRATA

- pg. 53, regel 3 v. o. staat omotisch, moet zijn: osmotisch.
- pg. 56, regel 3 v. o. staat La''' , moet zijn: La''' .
- pg. 58, regel 1 v. b. staat Höber²⁾, moet zijn: Höber¹⁾.
- pg. 62, regel 12 v. b. staat soortelijk gewichten, moet zijn: soortelijke gewichten.
- pg. 68, regel 12 v. b. staat temperatuurstijging, moet zijn: temperatuursstijging.
- pg. 73, formule van Smoluchowski, moet zijn:
- $$\frac{\eta_s - \eta_o}{\eta_o} = \frac{5}{2} \varphi \left[1 - \frac{1}{\kappa r^2 \eta_o} \times \left(\frac{D \zeta}{2 \pi} \right)^2 \right]$$
- pg. 75, regel 4 v. o. staat anderszijds, moet zijn: anderzijds,
- pg. 81, regel 11 v. o. staat Cl^- -ion, moet zijn: Cl'^- -ion.

Bij het voltooien van dit proefschrift wil ik gaarne van de gelegenheid gebruik maken, om U Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te danken voor hetgeen ik van U heb mogen leeren.

Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, Uwe boeiende en zeer duidelijke colleges daarnevens Uwe persoonlijkheid zijn voor mij aanleiding geweest tot mijn wensch om bij U te mogen promoveeren. Aan U betuig ik mijn hartelijken dank voor den steun bij dit onderzoek ondervonden en voor al hetgeen ik van U geleerd heb. Door Uwe belangstelling en voorlichting leerdet gij mij de moeilijkheden te overwinnen.

Hooggeleerde Cohen, het is voor mij van groot belang geweest onder Uwe leiding gewerkt te hebben. Wees van mijn dank verzekerd voor het van U genoten onderwijs.

Hooggeleerde Ruzicka, ik beschouw het als een zeer groot voorrecht bij U practicum en colleges gevolgd te hebben. Wil hiervoor mijn oprechten dank aanvaarden.

Hooggeleerde Schoorl. U stelt degenen, die een practicum bij U volgen in staat om in een klein tijdsbestek hun kennis zeer te vermeerderen. U breng ik mijn oprechten dank voor al hetgeen ik van U geleerd heb.

Hooggeleerde De Graaff, aanvaard mijn hartelijken dank voor het vele, dat ik van Uwe boeiende colleges en praktica geleerd heb.

INHOUD

INLEIDING	Pag. 1
HOOFDSTUK I	
Methodiek van de viscositeitsmetingen	4
HOOFDSTUK II	
Invloed van electrolyten op de viscositeit van het gelatine sol	13
HOOFDSTUK III	
Literatuur bespreking	49
HOOFDSTUK IV	
Discussie van eigen onderzoek	71
HOOFDSTUK V	
Praecipitatie door Alcohol	84
SAMENVATTING.	88

INLEIDING

Uit een onderzoek van H. R. Kruyt en H. J. C. Tendeloo¹⁾ was gebleken, dat het isoelectrische punt van een gelatinesol niet door één bepaalde waterstofionen concentratie bepaald wordt, zooals door Loeb beweerd is²⁾.

Loeb en anderen vonden, dat een 1 % gelatinesol een isoelectrisch punt had bij $p_H = 4.7$.

Kruyt en Tendeloo namen een 1 % gelatinesol, brachten dit door zuur of loog op een bepaalde p_H en voegden aan dit sol opklimmende hoeveelheden electrolyt toe, waardoor de concentratie van het sol $\frac{1}{2}$ % was geworden.

Uit hun publicatie blijkt, dat bij toenemende electrolyt concentratie de viscositeit door een minimum gaat.

Door de eerste toevoeging van een neutraal zout daalt de viscositeitslijn, gaat bij groter wordende electrolytconcentratie door een minimum en stijgt daarna. In dit laagste punt moet dus de lading nul zijn; het is het isoelectrische punt, daar dit bij definitie gekarakteriseerd is als het punt, waar de lading nul is.

1) H. R. Kruyt en H. J. C. Tendeloo J. phys. Chem. 29, 1303 (1925).

2) J. Loeb. Proteins and the Theory of Colloidal Behavior, New York pg. 33 en 34 (1922).

Het verrassende is, dat dit minimum daar uitsluitend door zouttoevoeging bereikt werd, daar de p_H van het sol gelijk bleef bij toevoeging van neutrale electrolyten. De isoelectrische toestand werd bereikt o.a. bij $p_H = 4.4$ en bij $p_H = 4.9$.

Verder is frappant, dat het minimum bij eenzelfde p_H doch onder den invloed van verschillende electrolyten niet bij dezelfde viscositeitswaarde ligt. Hieruit zou te vermoeden zijn, dat de hydratatie der gelatine bij het isoelectrische punt niet steeds dezelfde is. De lading is hier nul, dus deze kan hier nooit de oorzaak zijn, dat de minima in de viscositeitslijnen bij eenzelfde p_H verschillende waarden hebben.

Daar Kr u y t en T e n d e l o o slechts met enkele electrolyten gewerkt hebben, was het gewenscht een uitgebreider onderzoek te doen omtrent den invloed van verschillende electrolyten op een gelatinesol bij bepaalde p_H en dit ook na te gaan bij andere p_H 's.

Dat is dus het doel van deze publicatie.

Om tot deze kennis te komen zijn alleen viscositeitsbepalingen gedaan. Kataphoretische metingen waren niet met de vereischte nauwkeurigheid aan gelatinesolen te doen, zooals bleek uit het onderzoek van Kr u y t en T e n d e l o o.¹⁾ Bezwaren leverden zoowel de hoge temperatuur, waarbij gewerkt moest worden, n.l. 40° , als het zeer zwakke Tyndalllicht; dat is wel is waar het sterkst nabij het isoelectrische punt, maar daar is de kataphoretische snelheid zeer gering, zoodat vele uren gewacht moet worden om een verplaatsing der grensvlakken waar te nemen. Tengevolge van dat lange wachten traden dus storingsverschijnselen op, die oorzaak

¹⁾ H. R. Kr u y t en H. J. C. T e n d e l o o. J. phys. Chem. 29, 1303—1311 (1925).

waren, dat de grensvlakken der twee vloeistoffen onscherp werden, wat weer tengevolge had, dat de aflezingen bemoeilijkt werden. Zooals gebleken is uit het onderzoek van Kruyt en Tendeloo 1 c. waren goede metingen wel op eenigen afstand van het isoelectrische punt te verrichten; zij namen waar, dat inderdaad de lading van teeken omkeerde, wanneer door zouttoevoeging het minimum gepasseerd was.

HOOFDSTUK I.

Methodiek van de Viscositeitsmetingen.

De viscositeitsmetingen zijn gedaan met viscosimeters volgens model A uit fig. 1, zooals die door H. G. Bungenberg de Jong¹⁾ beschreven zijn.

De viscosimeters B en C uit fig. 1 dienen om na te gaan of een sol de wet van Poiseuille volgt.

Een bepaald volume van de vloeistof stroomt door een capillair van gemeten lengte en doorsnede onder een bekenden druk; daarbij geldt de wet van Poiseuille alleen dan streng, als de stroomsnelheid aan den wand nul is en de stroomlijnen parallel zijn.

Deze wet luidt als volgt:

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

Hierin is v het doorgestroomde volume.

h = gemiddeld niveauverschil.

g = versnelling der zwaartekracht.

s = s.g. der vloeistof.

r = straal v/d capillair.

¹⁾ H. G. Bungenberg de Jong. Rec. trav. chim. 42, 1 (1923).

t = doorstroomingstijd.

l = lengte v/d capillair.

η = absolute viscositeit.

Uit bovenstaande formule vinden we de absolute viscositeit, indien al de andere grootheden bekend zijn. Uit een publicatie van Applebey¹⁾ blijkt, dat de bepaling van de absolute viscositeit heel veel moeilijkheden oplevert, die niet te vermijden zijn. De relatieve methode is beter toe te passen. De viscosimeter wordt geijkt met een vloeistof, waarvan de viscositeit als eenheid wordt aangenomen; in ons geval is daarvoor gedistilleerd water genomen.

Wordt nu de vloeistof, waarvan we de viscositeit willen bepalen, gemeten in denzelfden viscosimeter als de ijkvloeistof en geldt voor beide streng de wet van Poiseuille, dan is:

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

Hierin is η de viscositeit, s het s.g., t de doorlooptijd van de te meten vloeistof, terwijl t_0 , s_0 en η_0 resp. de doorlooptijd, het s.g. en de viscositeit zijn van de ijkvloeistof.

Grüneisen²⁾ heeft experimenteel nagegaan, hoe groot de gemiddelde stroomsnelheid bedragen mag, opdat voor de doorstroomende vloeistof door de capillair de wet van Poiseuille nog geldt.

Hij komt dan tot de formule:

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

waarin $w_{0.001}$ de stroomsnelheid is, waarbij de afwijking van

¹⁾ Applebey, J. Chem. Soc. **103**, 2167 (1913).

²⁾ Grüneisen, Wiss. Abh. Physik. Techn. Reichsanstalt **4**, 151 (1905).

deze wet slechts 0.1 % bedraagt.

d = diameter van de capillair.

l = lengte van de capillair.

$(\eta)_t$ = absolute viscositeit bij t^0 van de te meten vloeistof.

$(s)_t$ = s.g. van de vloeistof.

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

$(s_w)_{10}$ = de dichtheid van H_2O bij 10° .

Schrijft men voor de stroomsnelheid

$$\omega = \frac{v}{\pi r^2 t}$$

dan neemt de wet van Poiseuille deze vorm aan:

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

Door Hosking¹⁾ is gevonden, dat de absolute viscositeit van H_2O bij 10° $\eta_{10} = 0.013105$ en $\eta_{40} = 0.00657$ is. $(s_w)_{10} = 0.9997$ en $(s_w)_{40} = 0.9922$.

Van één van mijn viscosimeters bedroeg $d = 2r = 0.050$ cm. $l = 17.5$ cm. $h = 5.5$ cm.

Berekent men nu uit de formule van Grüneisen $\omega_{0.001}$ bij 40° voor H_2O , dat onder eigen hydrostatischen druk staat, dan vindt men $\omega_{0.001} = 11.95$ cm.; berekent men volgens Poiseuille $\omega_{0.001}$, zoo vindt men 3.64 cm.

Deze viscosimeter voldoet dus aan de voorwaarde, dat de stroomsnelheid kleiner is dan die, waarbij een fout van 0.1 % optreedt.

De doorsnede van de capillairen in de viscosimeters werd bepaald met een oculair-micrometer, die geijkt was met een object micrometer van Zeiss. De doorsnede van alle door mij gebruikte capillairen lag tusschen 0.48 en 0.51 mm., terwijl de andere afmetingen overeenkwamen met die van den zoo juist beschreven viscosimeter.

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

Aangezien alle metingen verricht zijn met gelatinesolen, die steeds *grooter* viscositeit hebben dan water en derhalve *kleinere* ω opleveren, voldoen alle metingen aan den eisch, dat de afwijking van de wet van Poiseuille minder dan 1 ‰ bedraagt.

Opstelling.

Het is van groot belang goed reproduceerbare waarden te krijgen. De relatieve fout is het geringste, niet wanneer één been verticaal staat, maar wanneer de verbindingslijn van de bollen van den viscosimeter verticaal loopt.¹⁾ Om dit doel te bereiken werd gebruik gemaakt van een raam, zooals dit beschreven wordt door Bruins.²⁾ Een universeeler raam is door Bungenberg de Jong beschreven.¹⁾

Temperatuur.

In de thermostaat, waarin gemeten wordt, bevindt zich een groote toluolregulator voor de gasregeling; met behulp hiervan en door roering wordt de temp. binnen 0.01° constant gehouden. De viscositeit verandert slechts 0.02 % als de variatie in temperatuur 0.01° bedraagt.

In de meetthermostaat bevindt zich een dubbelen thermometer; het eene deel ervan is een gewone, het andere deel Beckmannthermometer, die in duizendste graden kan worden afgelezen.

De thermometers werden vergeleken met een normaalthermometer, die geijkt was door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg. Een tweede thermostaat dient om de voorraadmorfjes, waarin zich electrolytoplossingen bevinden, op een temperatuur van 40° te brengen en het sol op deze temperatuur te houden; wij noemen haar de voorraad

¹⁾ H. G. Bungenberg de Jong, Rec. trav. chim. **42**, 1 (1923).

²⁾ H. R. Bruins, Dissertatie Utrecht, (1922) pg. 143.

thermostaat. Bovendien bevindt zich hierin een kleine toluol-regulator, benevens een thermometer, die op 0.01° af te lezen is en die ook vergeleken was met een normaalthermometer.

In beide thermostaten is een roerder, die door middel van een heete-luchtmotor in beweging gebracht wordt.

Om een pipet van 15 cc bevindt zich een verwarmings-mantel. Een zuigerspompje dient ervoor, dat water van 40° uit de voorraadthermostaat aangezogen wordt. Dit water wordt eerst door den mantel geperst, die om de pipet is aan-gebracht, daarna wordt het in dezelfde thermostaat geloosd.

Tijdmeting.

De doorlooptijd van iederen gebruikten viscosimeter wordt bepaald door middel van een in 0.1 sec. verdeelde chrono-meter.

De eerste meting wordt verwaarloosd en het gemiddelde van 3 à 4 metingen genomen. Zijn de tijden niet constant, dan wijst dat er op dat in de vloeistof, waarmee de viscosi-meter gevuld is of in de capillair, stofjes aanwezig zijn.

Het onderlinge verschil der dubbelbepaling bedroeg ge-woonlijk niet meer dan 0.2 sec. Bij een doorlooptijd van 200 sec. levert dit een fout van 0.1 % op. Bij mijn viscosi-meters bedroeg de doorlooptijd voor water van 120 tot 147 sec. Bij een grooteren uitlooptijd voor H_2O zou deze voor de solen meer dan 5 minuten zijn, wat te lang is, omdat dan elke bepaling een half uur zou duren.

Een enkele maal kwam het voor, dat in de capillair van den viscosimeter pukkeltjes zaten. Deze bestonden uit ge-latine, die door het chroomzuur, dat ter ontvetting gebruikt werd, gelooïd was; dit eiwit was gewoonlijk wel door ko-ningswater te verwijderen. Gelukte dit zelfs op die wijze niet, dan werd de viscosimeter niet meer gebruikt.

Reiniging.

De viscosimeters worden met koningswater gereinigd. Gedurende onze onderzoeken werd na afloop van elke bepaling het sol uit den viscosimeter verwijderd en deze drie maal met kokend gedestilleerd water gespoeld, daarna met alcohol onder verwarming en lucht doorzuigen gedroogd.

De pipetten worden met chroomzuur schoongemaakt en daarna met gedestilleerd water omgespoeld, met alcohol onder verwarming en lucht doorzuigen gedroogd.

De inhoud van de pipet, die 15 cc bedraagt, is zoo gekozen, dat de groote bol ongeveer voor de helft gevuld werd.

De kolfjes, die tijdens het onderzoek gebruikt worden, zijn van te voren met chroomzuur schoongemaakt en daarna uitgestoomd.

Bereiding van een gelatinesol.

De gelatine was genomen uit een voorraad, herkomstig van de Lijm- en Gelatinefabriek te Delft, die reeds sinds eenige jaren in dit laboratorium gebruikt wordt.

Deze wordt isoelectrisch gemaakt volgens een procédé door Loeb aangegeven.¹⁾ Het aldus gezuiverde eiwit wordt in een droogkast gedroogd op deze manier, dat over de gelatine lucht strijkt, die voorverwarmd is. Daarna wordt het product zoo goed mogelijk fijn gewreven.

Om het watergehalte te bepalen wordt ± 5 gram van het luchtdroge isoelectrische eiwit genomen. Dit wordt op 105° — 108° in een droogstoof tot constant gewicht verhit. Het vochtgehalte bleek 15,6 % te zijn.

Na deze bepaling wordt de gelatine eerst heel voorzichtig, om het overschuimen te voorkomen, op een klein vlammetje gegloeid, later wordt zij op een flinken brander sterker verwarmd en na afloop hiervan in een moffeloven op $\pm 480^{\circ}$ tot constant gewicht verhit.

Het aschgehalte, gevonden bij de duplobepalingen, was 0.055 en 0.050 %.

¹⁾ J. Loeb. J. Am. Chem. Soc. 44, 213 (1922).

Van het isoelectrische eiwit wordt een 2 % sol gemaakt (100 gram sol bevat 2 gram gelatine). Daartoe wordt het afgewogen eiwit gedurende $\frac{1}{2}$ uur met de vereischte hoeveelheid koud water geweekt, vervolgens in een waterbad op 60° — 62° opgelost en hierna door een van te voren met warm water uitgewasschen aschvrij filter van Schleicher en Schüll, gefiltreerd. Na de filtratie wordt het sol in de thermostaat van 40° gebracht.

Viscositeitsmetingen.

De viscositeitsmetingen zijn alle uitgevoerd bij 40° ; bij deze temperatuur is men zeker, dat men boven de gelatineeringstemperatuur is. Volgens Davis en Oakes¹⁾ gelatineert een gelatinesol niet boven 38.1° .

Bij viscositeitsmetingen is het immers noodzakelijk deze boven de gelatineeringstemperatuur²⁾ te verrichten; H. G. Bungenberg de Jong³⁾ vond, dat gelatinesolen dan alleen de wet van Poiseuille volgen. Om dit te bewijzen, liet hij solen stroomen door de capillairen van viscosimeters, die er uitzien, als in fig. 1 onder de letters B en C is aangegeven.

Hij oefent zeer terecht kritiek uit op publicaties van anderen, zooals Hatschek⁴⁾ en Rothlin⁵⁾, die vinden, dat voor sommige lyophiele kolloiden deze wet niet op zou gaan. Bungenberg de Jong constateert, dat verschillende onderzoeken verricht zijn aan solen, die in meer of mindere mate gegelatineerd waren.

Viscositeitsverhooging door oplading.

Het verband tusschen de relatieve viscositeit van een sol en het volume der deeltjes wordt aangegeven door de formule van Einstein⁶⁾

¹⁾ Davis en Oakes. J. Am. Chem. Soc. 44, 464 (1922).

²⁾ L. Arisz. Dissertatie Utrecht (1914).

³⁾ H. G. Bungenberg de Jong. Rec. trav. chim. 42, 1 (1923).

⁴⁾ E. Hatschek. Koll. Z. 8, 34 (1911); 12, 238 (1913); 13, 88 (1913).

⁵⁾ E. Rothlin. Biochem. Z. 98, 34 (1919).

⁶⁾ A. Einstein. Ann. Physik 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).

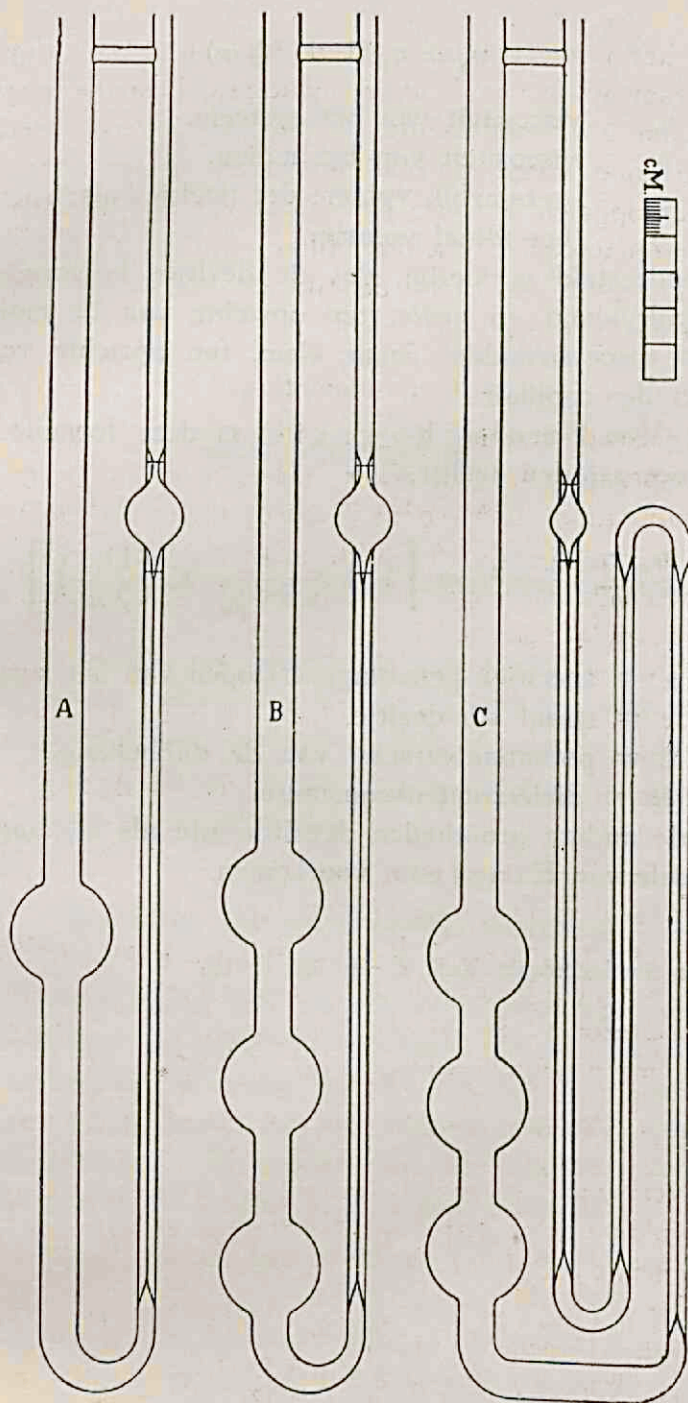


Fig. 1. Viscosimeters.

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

waarin η_s = viscositeit van het systeem.

η_o = viscositeit van het milieu.

φ = gezamenlijk volume der deeltjes als fractie van het totaal volume.

Verondersteld is hierbij, dat de deeltjes bolvormig zijn, onsamendrukbaar en groot, ten opzichte van de moleculen van het dispersiemiddel, maar klein, ten opzichte van den diameter der capillair.

Door Von Smoluchowski¹⁾ is deze formule uitgebreid voor geladen deeltjes:

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

waarin κ = specifiek geleidingsvermogen van het systeem.

r = straal v/h deeltje.

ζ = potentiaalverschil van de dubbellaag.

D = dielectriciteitsconstante,

terwijl de andere grootheden dezelfde zijn als die, welke in de formule van Einstein voorkomen.

¹⁾ Von Smoluchowski. Koll. Z. 18, 190 (1916).

HOOFDSTUK II.

Invloed van electrolyten op de viscositeit van het gelatinesol.

Een 1 % gelatinesol, bereid als in het vorig hoofdstuk beschreven, heeft, colorimetrisch bepaald, een p_H van 4.7. Om nu de p_H op 4.5 te brengen, wordt in een voorraadmorfje 25.2 cc H_2O en 4.2 cc $HCl 10^{-2} N$ gemengd en daarna in de voorraadthermostaat gebracht.

Bereiding van sol-electrolyt mengsels.

Ter verduidelijking hoe de electrolytoplossingen gemaakt zijn, wordt hier het volgende voorbeeld van KCNS gegeven.

We maken een oplossing van KCNS, die in dit geval 48 m.aeq. per 0.1 L. bevat en we noemen dit de „standaard electrolytoplossing”. Er worden nu de volgende electrolyt-verdunningen in de kolfjes a, b, c enz. gemaakt:

a.	0.5	cc	stand. electr. opl.	+	4.8	cc	HCl	+	24.7	cc	H_2O
b.	1.0	„	„	„	+	4.8	„	„	+	24.2	„
c.	2.0	„	„	„	+	4.8	„	„	+	23.2	„
d.	4.0	„	„	„	„	+	4.8	„	„	+	21.2
e.	8.0	„	„	„	„	+	4.8	„	„	+	17.2
f.	16.0	„	„	„	„	+	4.8	„	„	+	9.2

Hierna wordt het kolfje a. in de voorraadthermostaat, waarin zich ook het 2 % standaardsol bevindt, gehangen. We pipeteeren in een leeg kolfje a' 15 cc 2 % sol, door middel van de pipet met warmwatermantel, zooals deze op pag. 8 beschreven is.

Het kolfje a' is op temperatuur gebracht door het eenigen tijd van te voren in de voorraadthermostaat te zetten. Uit het kolfje a worden 15 cc afgepipeteerd. We brengen deze in kolfje a'; schudden hierna het kolfje om en pipeteeren direct 15 cc uit kolfje a' in den viscosimeter, die zich in de meetthermostaat bevindt.

Nu wordt dadelijk de vloeistof door de kapillair van den viscosimeter opgezogen. We tellen den eersten doorlooptijd niet mee en nemen het gemiddelde van de drie volgende metingen.

De viscositeitsbepalingen zijn alle bij 40° verricht.

Vervolgens wordt het kolfje b, waarin zich electrolyt-oplossing bevindt, gebracht in de voorraadthermostaat. Hieruit wordt weer 15 cc electrolyt-oplossing bij 15 cc 2 % sol gevoegd en hiervan wordt 15 cc genomen, in den viscosimeter gedaan en de doorlooptijd bepaald.

Op analoge wijze doen we met de electrolyt-oplossingen, die zich in de kolfjes c, d, e en f bevinden. Op dezelfde manier handelen we bij de andere zouten.

Aan den alkalischen kant van het isoelectrische punt wordt inplaats van HCl koolzuurvrije NaOH genomen.

Om $\frac{\eta_{s+e}}{\eta_0}$ te bepalen moeten we $\frac{s_{s+e}}{s_0}$ kennen, daar

$$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_0} = \frac{s_{s+e}}{s_0} \times \frac{t_{s+e}}{t_0}$$

Hierin zijn η_0 , s_0 en t_0 respectievelijk de relatieve viscositeit, s.g. en doorlooptijd van water en η_{s+e} , s_{s+e} en t_{s+e} die van het sol met electrolyt, alles bij 40°. Het s.g. van het sol wordt bepaald door middel van een pycnometer.

Van de electrolytoplossingen, die in de voorraadkolfjes zijn, wordt die, waarin de grootste zoutconcentratie zich bevindt, met eenzelfde volume H_2O verdund en van dit mengsel eveneens door middel van een pycnometer het s.g. bepaald.

Bij gelatinesolen treedt altijd een irreversibele reactie op; bepalen we de viscositeit van een 1 % gelatinesol (isoelectrisch), dan is na eenige uren de viscositeit lager geworden.

Stel voor, dat de relatieve viscositeit van een 1 % gelatinesol aan 't begin der metingen 1.400 was en na 10 uren 1.390, dan moeten we bij een meting, die verricht is 2 uren na 't begin, 2 eenheden in de 3de decimaal bij de gevonden relatieve viscositeit optellen om de viscositeiten onderling met elkaar op den tijd nul te kunnen vergelijken.

De meeste zouten waren „Kahlbaum" preparaten en zijn uit water omgekristalleerd; het KJ uit alcohol.

Het methaandi- en methaantri-sulfonzuur was ons door Professor Dr. H. J. Backer uit Groningen welwillend ter beschikking gesteld.

Per 10 cc 0.44 N oxaalzuur wordt 9.3 cc 0.432 N KOH gedaan om een standaardoplossing van $K_2C_2O_4$ te krijgen, die een p_H van 4.5 heeft.

Ter bereiding van een standaardoplossing van natriumtartraat, die een p_H van 4.5 heeft, voegen we per 10 cc wijnsteen-
zuur 0.6 N 9.25 cc 0.582 N NaOH toe.

In de laatste kolom der tabellen is de relatieve viscositeit van een 1 % sol van isoelectrische gelatine 100 gesteld.

TABEL I
KCNS

Standaard-oplossing bevat 48 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.5$	Per 30 cc { zout oplossing { H_2O 4.8 cc $HCl 10^{-2} N$	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{H_2O}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$
					aan t begin	na 8 uur			
	0.0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.408	1.398		1.537	131.6
	0.5 „ „ „ „	4						1.446 1.447	109.5 109.3
	1.0 „ „ „ „	8						1.427 1.425	104.6 104.2
	2.0 „ „ „ „	16						1.419 1.420	102.7 102.9
	4.0 „ „ „ „	32						1.422 1.422	103.4 103.4
	8.0 „ „ „ „	64						1.441 1.440	108.4 108.2
	16.0 „ „ „ „	128		1.0056			0.998	1.458 1.457	112.9 112.7

TABEL II
KJ

Standaard-oplossing bevat 48 M-aeq per 0.1 L. en 0.48 M-aeq $Na_2S_2O_3$ per 0.1 L. ¹⁾

$p_H = 4.5$	Per 30 cc { zout oplossing { HCl 4.8 cc $HCl 10^{-2} N$	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$
					aan t begin	na 10 uur			
	0. cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.408	1.398		1.534 1.533	130.7 130.0
	0.5 „ „ „ „	4						1.451	110.6
	1.0 „ „ „ „	8						1.428 1.428	104.9 104.9
	2.0 „ „ „ „	16						1.427 1.425	104.7 104.3
	4.0 „ „ „ „	32						1.429 1.428	105.5 105.3
	8.0 „ „ „ „	64						1.438 1.437	108.4 108.2
	16.0 „ „ „ „	128		1.0153			0.995	1.446 1.445	110.8 111.1

¹⁾ Aan het KJ is thio toegevoegd om de J-afscheiding tegen te gaan.

TABEL III

KCl

Standaard-oplossing bevat 48 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.5$	Per 30 cc oplossing 4.8 cc HCl $10^{-2}N$	zout HCl H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na 9 uur				
	0. cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.399	1.388		1.527	132.1	
	0.5 " " " "		4						1.455 1.452	114.0	113.3
	1.0 " " " "		8						1.436 1.434	109.2	108.7
	2.0 " " " "		16						1.431 1.430	108.0	107.7
	4.0 " " " "		32						1.432 1.432	108.3	108.3
	8.0 " " " "		64		1.0028				1.443 1.443	110.7	110.7
	16.0 " " " "		128					1.003	1.458 1.456	113.7	113.2

TABEL IV

KBr

De Standaard-oplossing bevat 48 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.5$	Per 30 cc oplossing 4.8 cc $10^{-2}N$ HCl	zout HCl H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na 12 uur				
	0. cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.403	1.392		1.535	132.8	
	0.5 " " " "		4						1.449 1.449	111.4	111.2
	1.0 " " " "		8						1.436 1.436	108.2	108.2
	2.0 " " " "		16						1.429	106.5	
	4.0 " " " "		32						1.430 1.431	106.9	106.7
	8.0 " " " "		64		1.0054				1.442 1.442	109.7	109.7
	16.0 " " " "		128					0.999	1.454 1.455	113.2	113.0

TABEL V
KNO₃

De Standaard-oplossing bevat 48 M-aeq per 0.1 L.

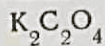
De standaardoplossing bevat 15 M aeq per liter													
p _H = 4.5	Per 30 cc { zout oplossing { HCl H ₂ O 4.8 cc 10 ⁻² N HCl				M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
	η_{H_2O}												
	aan t begin	na uur											
	0.0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.408				1.535			131.0	
	0.5 " " " "	4							1.455 1.456			110.6	110.8
	1.0 " " " "	8							1.441 1.440			108.1	107.8
	2.0 " " " "	16							1.433 1.435			106.6	106.1
	4.0 " " " "	32							1.434 1.435			106.6	106.4
	8.0 " " " "	64		1.0039					1.445 1.446			109.1	109.3
	16.0 " " " "	128						1.000	1.456 1.456			111.8	111.8

TABEL VI
K₂SO₄

De Standaard-oplossing bevat 48 M-aeq per 0.1 L.

p _H = 4.5	Per 30 cc oplossing 4.8 cc 10 ⁻² N HCl	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan t begin	na 12 uur				
	0.0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.406	1.392		1.537	132.3	
	0.25 " " " "	2						1.451 1.450	111.1	110.8
	0.5 " " " "	4						1.434 1.433	106.8	106.6
	1.0 " " " "	8						1.433 1.431	106.3	105.8
	2.0 " " " "	16						1.434 1.432	106.2	105.7
	4.0 " " " "	32						1.447 1.449	108.3	108.8
	8.0 " " " "	64		1.0044			1.010	1.469 1.469	111.9	111.9

TABEL VII



De Standaard-oplossing bevat per 19.3 cc oplossing 4.4 M-aeq.

$p_H = 4.5$	Per 30 cc oplossing 4.8 cc HCl. 10^{-2} N	zout HCl H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na 10.30 u.				
	0. cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.407	1.394		1.534	131.2	
	2.11 " " " "		8						1.426 1.426	104.3	104.3
	2.63 " " " "		10						1.426	104.0	
	3.16 " " " "		12						1.430 1.430	104.9	104.9
	4.21 " " " "		16						1.435 1.435	106.1	106.1
	8.42 " " " "		32						1.455 1.455	110.0	110.0
	16.84 " " " "		64		1.0040			10.10	1.479 1.478	114.1	113.9

TABEL VIII

NATRIUMTARTRAAT

De stand opl. bevat per 19.25 cc oplossing 6.0 M-aeq. Natriumtartraat.

$p_H = 4.5$	Per 30 cc oplossing 8.4 cc HCl. 10^{-2} N	zout HCl H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na 8.30 u.				
	0. cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.403	1.394		1.532	132.0	
	0.77 " " " "		4						1.425 1.425	105.1	105.1
	1.54 " " " "		8						1.425 1.424	104.8	104.5
	1.93 " " " "		10						1.425 1.424	104.4	104.2
	2.31 " " " "		12						1.429 1.427	105.4	104.9
	3.08 " " " "		16						1.436 1.435	106.4	106.2
	6.16 " " " "		32						1.454 1.454	109.4	109.4
	12.32 " " " "		64		1.0040			1.010	1.488	114.6	

TABEL IX
 $K_3Fe(CN)_6$

De stand. opl. bevat 24 M-aeq. per 0.1 L.

$p_H = 4.5$	Per 30 cc oplossing 4.8 cc 10^{-2} N HCl	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan t begin	na 1 uur				
	0. cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.404	1.393		1.540 1.540	133.6	133.6
	0.75 „ „ „ „	3						1.374 1.373	92.6	92.4
	1.00 „ „ „ „	4						1.376 1.375	93.1	92.8
	1.25 „ „ „ „	5						1.379 1.379	93.8	93.8
	2.0 „ „ „ „	8						1.393 1.393	97.0	97.0
	4.0 „ „ „ „	16		1.0010			1.002	1.418	102.8	

TABEL X
 $CH_2(SO_3K)_2$

Standaard-oplossing 12 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.5$	Per 30 cc oplossing 8.4 cc HCl 10^{-2} N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan t begin	na 10.30 u.				
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.405	1.395		1.536 1.538	132.3	132.8
	1 " " " "	2						1.450 1.448	111.0	110.9
	2 " " " "	4						1.434 1.433	107.1	106.9
	4 " " " "	8						1.430 1.428	106.2	105.7
	8 " " " "	16						1.433 1.433	106.5	106.5
	16 " " " "	32		1.0025			1.002	1.448 1.449	110.2	109.9

TABEL XI
 $\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})_3$

Standaard-oplossing 5 M-aeq per 0.1 L.

$p_{\text{H}} = 4.5$	Per 30 cc oplossing 4.8 cc HCl 10^{-2} N	zout HCl H ₂ O	M-aeq zout per L,	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na 10 uur				
	0. cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.435	1.424		1.558 1.558	128.3	128.3
	2.4 „ „ „ „		2						1.423 1.422	97.2	97.0
	3.6 „ „ „ „		3						1.420 1.418	96.6	96.1
	4.8 „ „ „ „		4						1.421 1.420	96.8	96.6
	7.2 „ „ „ „		6						1.428 1.428	98.1	98.1
	9.6 „ „ „ „		8						1.437 1.436	99.9	100.1
	19.2 „ „ „ „		16		1.0014			1.003	1.458	104.3	

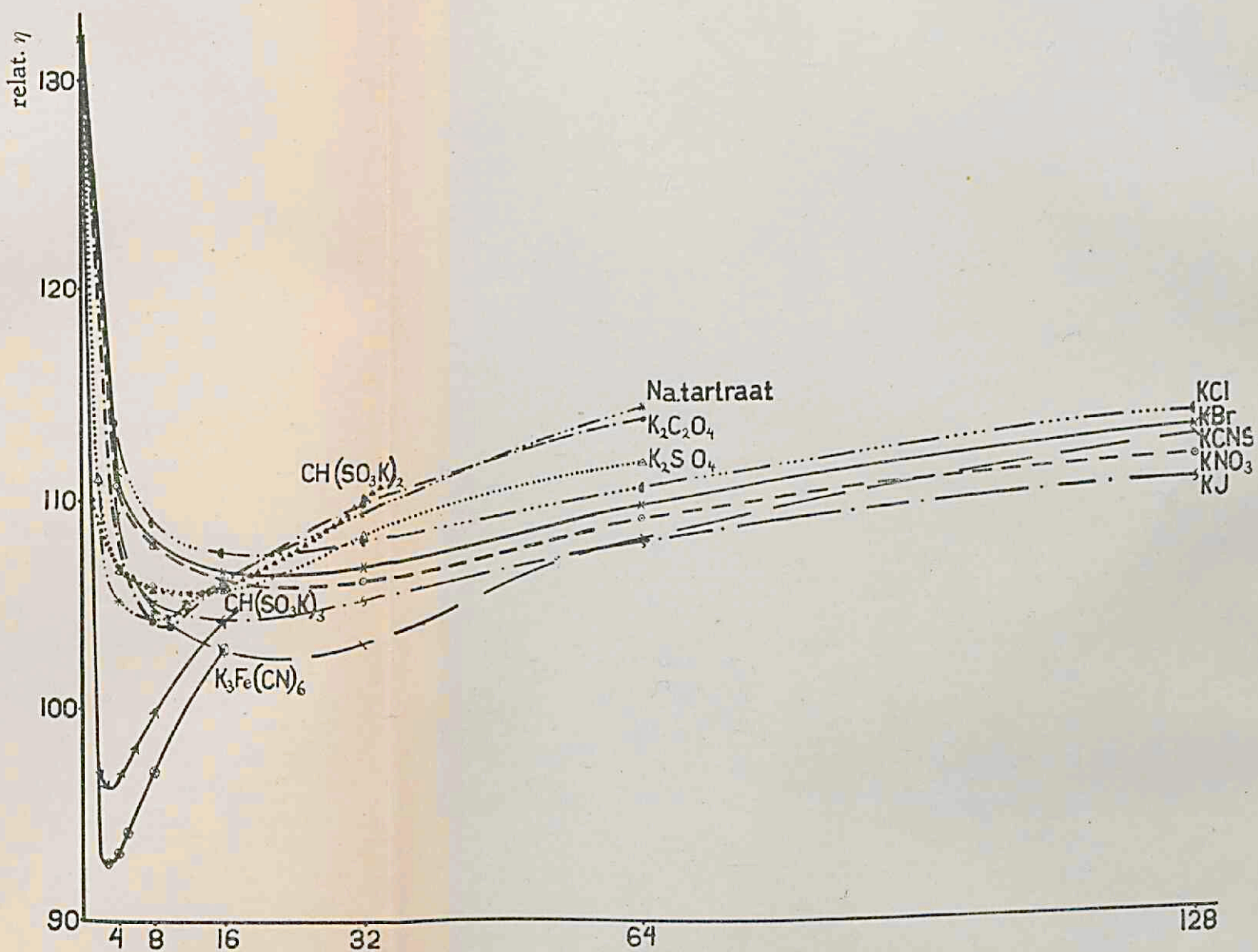


Fig. 2

conc. in M-aeq per L.
 $P_H = 4.5$

TABEL XII

KCl

Standaard-oplossing 48 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.2$	Per 30 cc oplossing 7.35 cc HCl 10^{-2} N	zout HCl H ₂ O 10^{-2} N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan 't begin	na 10,30 u.				
	0. cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.406	1.398		1.940	231.6	
	0.25 „ „ „ „		4						1.705 1.698	173.6	172.0
	0.50 „ „ „ „		8						1.609 1.609	150.0	150.0
	1.00 „ „ „ „		16						1.542 1.540	133.5	133.0
	2.00 „ „ „ „		32						1.487 1.488	120.0	120.3
	4.00 „ „ „ „		64		1.0028			1.001	1.466 1.464	114.4	113.9

TABEL XIII

KCNS

Standaard-oplossing 48 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.2$	Per 30 cc oplossing 7.35 cc HCl 10^{-2} N	zout HCl H ₂ O 10^{-2} N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan 't begin	na 10 uur				
	0. cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.400	1.390		1.935	233.7	
	0.25 „ „ „ „		4						1.649 1.648	161.6	161.3
	0.50 „ „ „ „		8						1.558 1.558	139.3	139.3
	1.00 „ „ „ „		16						1.476 1.476	119.0	119.0
	2.00 „ „ „ „		32						1.424 1.426	106.0	106.4
	4.00 „ „ „ „		64		1.0028				1.405 1.406	101.6	101.9
	4.00 „ „ „ „		128 ¹⁾					0.998	1.409 1.408	103.0	102.8

¹⁾ Standaard-oplossing 96 M-aeq per 0.1 L.

TABEL XIV

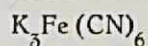


Standaard-oplossing 48 M-aeq per 0.1 L.

$p_{\text{H}} = 4.2$	Per 30 cc oplossing 7.35 cc HCl 10^{-2} N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$
					aan t begin	na 10 uur			
	0. cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.402	1.392		1.952	236.8
	0.25 „ „ „ „	4						1.585 1.583	145.5 145.0
	0.5 „ „ „ „	8						1.507 1.508	125.6 125.8
	1.0 „ „ „ „	16						1.478 1.478	118.2 118.2
	2.0 „ „ „ „	32						1.461 1.461	112.9 112.9
	4.0 „ „ „ „	64		1.0044				1.468 1.467	113.1 112.8
	4.0 „ „ „ „	128 ¹⁾					1.018	1.488 1.485	114.8 114.1

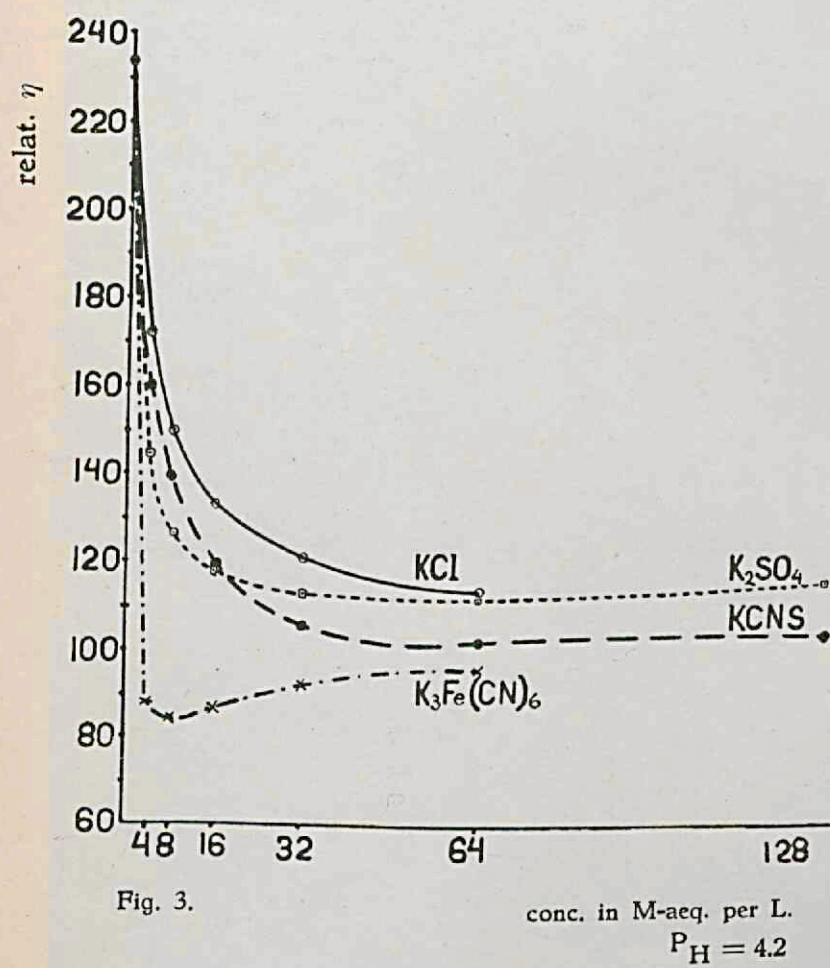
¹⁾ Standaard-oplossing 96 M-aeq per 0.1 L.

TABEL XV



Standaard oplossing 48 M-aeq per 0.1 L.

$p_{\text{H}} = 4.2$	Per 30 cc oplossing 7.35 cc HCl 10^{-2} N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$
					aan t begin	na 12 uur			
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.432	1.429		1.937 1.933	216.0 216.9
	0.25 „ „ „ „	4						1.382 1.384	88.4 88.8
	0.50 „ „ „ „	8						1.365 1.366	84.4 84.2
	0.75 „ „ „ „	12						1.367	84.6
	1.00 „ „ „ „	16						1.375 1.375	86.2 86.2
	2.00 „ „ „ „	32		1.0019			1.003	1.401 1.402	91.9 92.2
	4.00 „ „ „ „	64						1.420	95.3



KCl

Standaard- O_2 lossing 51.2 M-aeq per 0.1 L.

p _H = 4.0	Per 30 cc oplossing 22.5 cc HCl 10 ⁻² N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e}-\eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s-\eta_o} \times 100$
					η_{H_2O}				
					aan 't begin	na uur			
0.	cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.431			2.266	293.8
0.468	„ „ „ „	4						1.948 1.948	220.1 220.1
0.937	„ „ „ „	8						1.806 1.808	187.0 187.5
1.875	„ „ „ „	16						1.690 1.688	160.1 159.6
3.75	„ „ „ „	32						1.593 1.595	137.6 138.1
7.5	„ „ „ „	64		1.0028				1.534 1.531	123.2 122.4
7.5	„ „ „ „	128 ¹⁾					1.003	1.508	116.8

1) Stand.-opl. 102.4 M-aeq per 0.1 L. en per 30 cc electrolyt oplossing $\begin{cases} \text{HCl} \\ \text{zout} \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$ wordt 11.25 cc $\frac{1}{50}$ N HCl genomen.

$$\text{K}_2\text{SO}_4$$

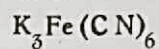
Standaard-oplossing 51.2 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.0$	Per 30 cc oplossing 22.5 cc HCl 10^{-2} N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan t begin	na 12 u.				
0.	cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.436	1.423		2.287		293.2
0.468	„ „ „ „	4						1.772		177.1
0.937	„ „ „ „	8						1.645		147.6
1.875	„ „ „ „	16						1.565		128.6
3.75	„ „ „ „	32						1.522	1.523	118.0 118.2
7.5	„ „ „ „	64		1.0044				1.508	1.507	113.3 113.5
7.5	„ „ „ „	128 ¹⁾						1.511	1.511	110.8 110.8
15.0	„ „ „ „	256 ²⁾					1.036	1.531	1.532	109.2 109.5

1) Stand. opl. 102,4 M-aeq per 0.1 L. per 30 cc electr. opl. $\left\{ \begin{array}{l} \text{HCl} \\ \text{zout} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right. 11.25 \text{ cc } \frac{1}{50} \text{ N HCl.}$

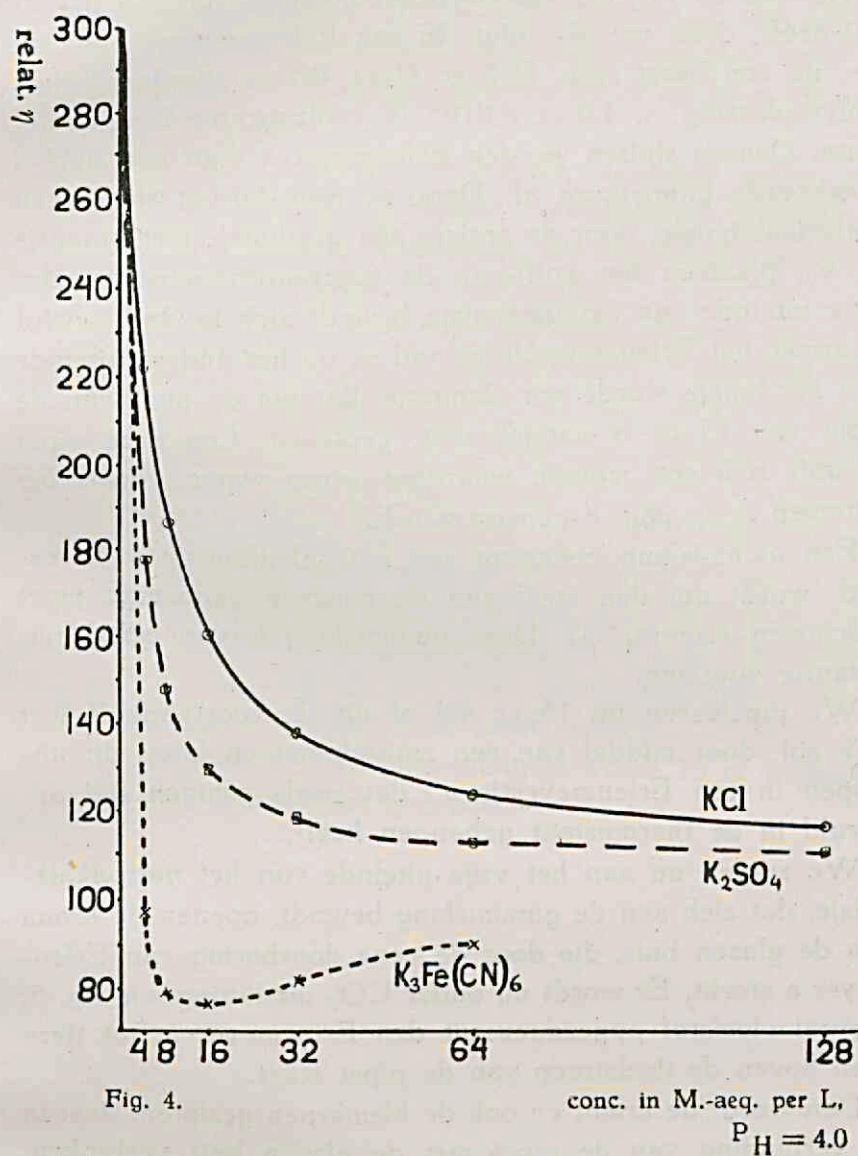
[illegible]

TABEL XVIII



Standaard-oplossing 51.2 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 4.0$	Per 30 cc oplossing 22.5 cc HCl 10^{-2} N	zout HCl H ₂ O 10 ⁻² N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na uur				
0	cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.431			2.267	294.0	
0.468	„ „ „ „		4						1.417 1.416	96.8	96.5
0.937	„ „ „ „		8						1.342 1.340	79.0	78.6
1.875	„ „ „ „		16						1.332		76.4
3.75	„ „ „ „		32						1.357 1.357	81.9	81.9
7.5	„ „ „ „		64		1.0038			1.006	1.399 1.400	90.6	90.8



Voor het maken van sol-electrolyt mengsels aan den alkalischen kant wordt op geheel overeenkomstige wijze, inplaats van zuur, alkali toegevoegd.

Het maken van een sol-electrolyt mengsel, dat een $p_H = 5.0$ heeft, doen we als volgt: In een Erlenmeyertje a wordt b.v. uit een buret resp. 25.5 cc H_2O , 0.5 cc standaard-electrolytoplossing + 4.0 cc 0.0105 N koolzuurvrije NaOH gedaan. Daarna sluiten we den Erlenmeyer a door een dubbel doorboorde gummikurk af. Door de eene boring steekt een natronkalkbuisje, door de andere een glasbuisje met kraantje en we plaatsen het kolfje in de voorraadthermostaat. Het eene uiteinde van het glasbuisje bevindt zich in de vloeistof waarmee het Erlenmeyertje gevuld is; op het andere uiteinde van het buisje wordt een slangetje, dat om de punt van de pipet van 15 cc is aangebracht, geplaatst. Om deze pipet bevindt zich een mantel, waardoor warm water, zooals beschreven is op pag. 8 geperst wordt.

Een gummislang, waaraan een natronkalkbuisje is bevestigd, wordt om den steel van de zooeven genoemde pipet geschoven (zie fig. 5). Deze gummislang is van een klemkraantje voorzien.

We pipeteeren nu 15 cc sol af uit de voorraadmantel met 2 % sol, door middel van een mantelpipet en laten dit uitloopen in een Erlenmeyertje a', dat reeds eenigen tijd ongevuld in de thermostaat gehangen heeft.

We zuigen nu aan het vrije uiteinde van het natronkalkbuisje, dat zich aan de gummislang bevindt, openen de kraan van de glazen buis, die door de eene doorboring van Erlenmeyer a steekt. Er wordt nu onder CO_2 uitsluiting, zie fig. 5, zooveel vloeistof opgezogen uit den Erlenmeyer a, tot deze even boven de deelstreep van de pipet staat.

Dan wordt de kraan en ook de klemkraan gesloten, daarna de verbinding van de pipet met de glazen buis verbroken, we openen de klemkraan en laten zooveel vloeistof uit de pipet wegstroomen tot de meniscus op de deelstreep staat. Dan sluiten we de klemkraan en houden onder tegen de pipet

den Erlenmeyer a', openen de klemkraan en laten de pipet leeglopen.

We pipeteeren dan 15 cc van het sol-electrolyt mengsel uit Erlenmeyer a' en laten dit uitlopen in den viscosimeter. Op analoge wijze wordt een ander loog-zout-water mengsel gemaakt, we pipeteeren hiervan 15 cc en laten dit toevloeien aan 15 cc sol.

Bij de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ bevattende mengsels werd eenigszins anders gehandeld teneinde voorafgaande kolloide vorming van $\text{La}(\text{OH})_3$ te voorkomen. De bereiding van een sol met $p_{\text{H}} 5.25$ geschiedde b.v. als volgt:

Uit een buret wordt in een Erlenmeyer 13.4 cc H_2O + 6.6 cc koolzuurvrije NaOH gebracht; vervolgens wordt het kolfje in de thermostaat gezet tot de vloeistof de temperatuur ervan bereikt heeft. Het pipeteeren geschiedt onder CO_2 afsluiting, zooals aangegeven is op blz. 29 voor de bereiding van sol-electrolyt mengsels van $p_{\text{H}} = 5.0$ bij KCl ; wij laten 10 cc toevloeien aan 15 cc 2 % sol en voegen hieraan toe 5 cc electrolytoplossing, die zoo gemaakt wordt, dat aan a cc standaard electrolytoplossing 5 — a cc H_2O toegevoegd wordt. De waarde van a en de sterkte van de standaard-oplossing is telkens in de tabel vermeld.

Van het sol-electrolyt mengsel wordt 15 cc gepipeteerd en in den viscosimeter gebracht.

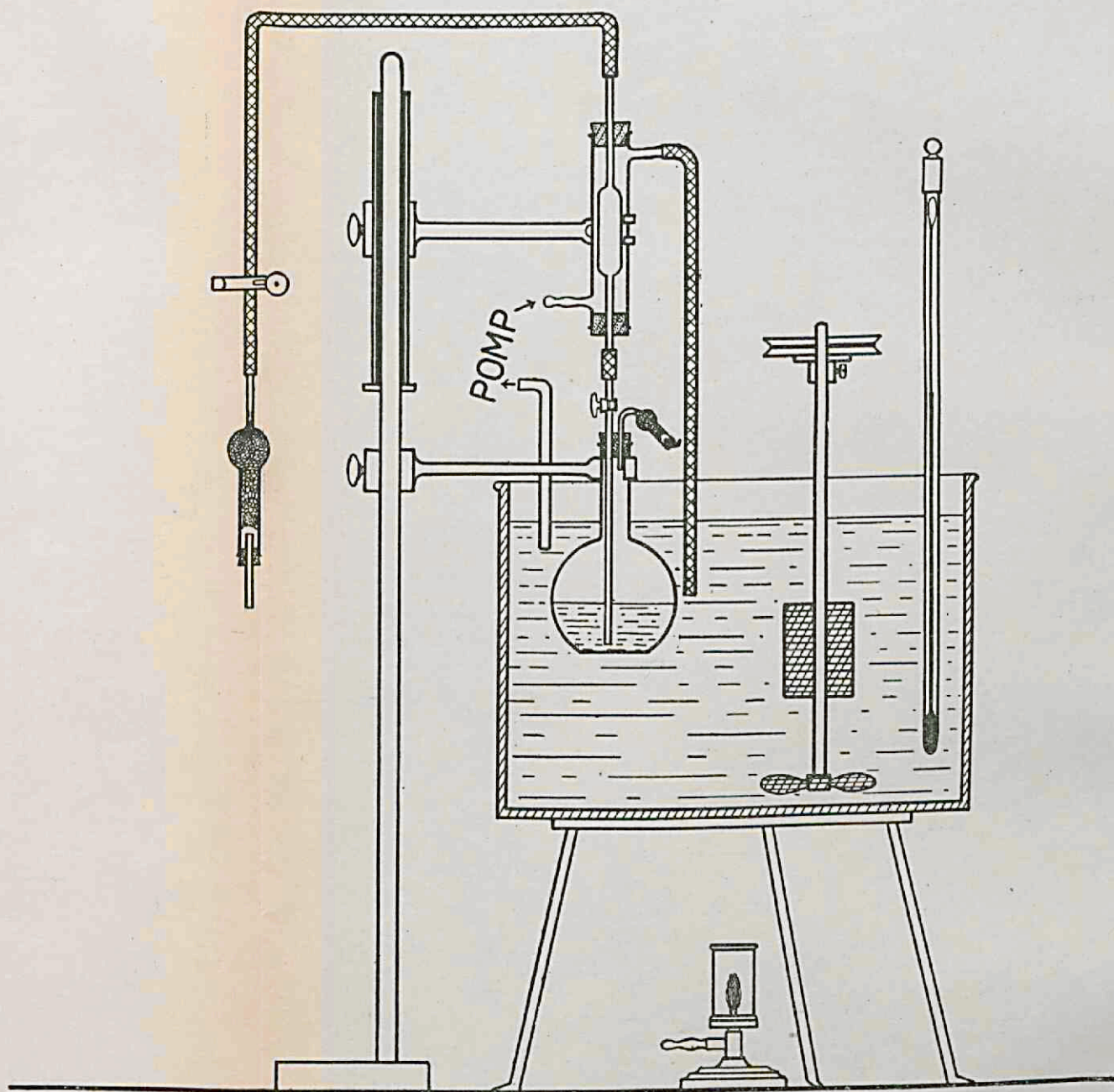


Fig. 5.

TABEL XIX

K Cl

Standaard-oplossing 24 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 5.0$	Per 30 cc oplossing 4.0 cc 0.0105 N NaOH	zout NaOH H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$		
						aan t begin	na 11 uur					
	0 cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.407	1.399		1.439 1.438	107.9	108.1	
	0.5 „ „ „ „		2						1.432 1.432 1.434	106.1	106.1	106.6
	1.0 „ „ „ „		4						1.433 1.433	106.3	106.3	
	2.0 „ „ „ „		8						1.436 1.437	107.1	107.4	
	4.0 „ „ „ „		16		1.0007			1.000	1.449 1.450	110.3	110.5	

TABEL XX

Na Cl

Standaard-oplossing 24 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 5.0$	Per 30 cc oplossing 4.0 cc 0.0105 N NaOH	zout NaOH H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$		
						aan t begin	na 11 u.					
	0 cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.406	1.398		1.436 1.438	107.6	107.9	
	0.5 „ „ „ „		2						1.434 1.432	106.9	106.4	
	1.0 „ „ „ „		4						1.434 1.435	106.9	107.1	
	2.0 „ „ „ „		8						1.440 1.441	108.0	108.2	
	4.0 „ „ „ „		16		1.0008			1.002	1.449 1.450	109.9	110.2	

TABEL XXI

LiCl

Standaard-oplossing 12,07 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 5.0$	Per 30 cc oplossing 4.0 cc. 0.0105 N NaOH	zout NaOH H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na 9.30 u.				
	0 cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.402	1.394		1.434 1.434	108.0	108.0
	0.5 „ „ „ „		1						1.430 1.430	107.1	107.0
	0.99 „ „ „ „		2						1.429 1.429	106.7	106.7
	1.97 „ „ „ „		4						1.430 1.431	107.0	107.2
	3.94 „ „ „ „		8						1.436 1.436	108.1	108.1
	7.88 „ „ „ „		16						1.446 1.446	110.2	110.2
			32		1.0007			1.005			

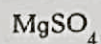
TABEL XXII

BaCl₂

Standaard-oplossing 24 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 5.0$	Per 30 cc oplossing 4.0 cc 0.0105 N NaOH	zout NaOH H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						aan t begin	na 9 uur				
	0 cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.433	1.426		1.464	107.2	
	0.5 „ „ „ „		2						1.449 1.448	103.7	103.5
	1.0 „ „ „ „		4						1.450 1.451	103.7	103.9
	2.0 „ „ „ „		8						1.460 1.458	105.9	105.5
	4.0 „ „ „ „		16		1.0015				1.476 1.479	108.9	109.5
			32					1.006			

TABEL XXIII

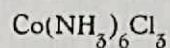


Standaard-oplossing 6 M-aeq per 0.1 L.

p _H = 5.0	Methode zoo als bij La (NO ₃) ₃ beschreven is.	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					aan t begin	na 9 uur				
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.432	1.422		1.466 1.466	107.8	107.8
	1.0 „ „ „ „	2						1.456 1.456	105.0	105.0
	2.0 „ „ „ „	4						1.461 1.461	105.8	105.8
	4.0 „ „ „ „	8						1.472 1.473	108.2	108.0
	4.0 „ „ „ „	16 ¹⁾		1.0010			1.006	1.490		109.8

¹⁾ Stand. opl. 12 M-aeq per 0.1 L.

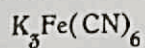
TABEL XXIV



Standaard-oplossing 6 M-aeq per 0.1 L.

p _H = 5.0	Per 30 cc $\left\{ \begin{array}{l} \text{zout} \\ \text{NaOH} \\ \text{oplossing} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$ 4.0 cc NaOH 0.0105 N	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					aan t begin	na 10 u.				
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.405	1.399		1.440 1.439	108.4	108.6
	1.0 „ „ „ „	1.0						1.406 1.406	100.2	100.2
	2.0 „ „ „ „	2.0						1.413 1.413	102.0	102.0
	4.0 „ „ „ „	4.0						1.424 1.424	104.7	104.7
	8.0 „ „ „ „	8.0		1.0004				1.441 1.442	108.9	109.1
		32					1.004			

TABEL XXV



Standaard-oplossing 6 M-aeq per 0.1 L.

$p_{\text{H}} = 5.0$	Per 30 cc oplossing 4.3 cc 0.0097 N NaOH	zout NaOH H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$
						aan t begin	na 8 uur			
	0 cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.430	1.422		1.464	107.9
	0.5 „ „ „ „		0.5						1.471	109.5
	1. „ „ „ „		1.0						1.480	111.7
	2. „ „ „ „		2.0						1.492	114.4
	4. „ „ „ „		4.0					1.000	1.501	116.5

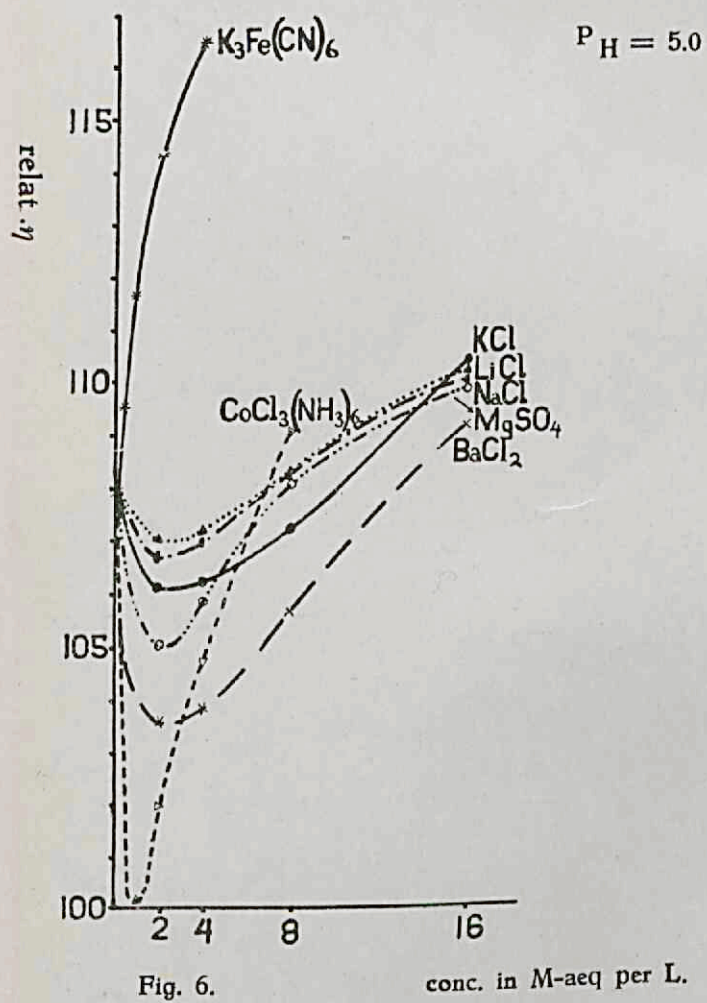


Fig. 6.

TABEL XXVI

KCl

Standaard-oplossing 24 M-aeq per 0.1 L.

$p_H =$ 5.25	Per 30 cc oplossing 6.0 cc 0.0105 N NaOH	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$
					η_{H_2O}				
					aan t begin	na 11 uur			
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.431	1.426		1.540 1.540	125.3 125.3
	1.0 „ „ „ „	4						1.495 1.494	114.8 114.6
	2.0 „ „ „ „	8						1.489 1.490	113.5 113.7
	4.0 „ „ „ „	16						1.491 1.489	113.9 113.5
	8.0 „ „ „ „	32		1.0019			1.001	1.500 1.499	115.8 115.6

TABEL XXVII

LiCl

Standaard-oplossing 12.15 M-aeq per 0.1 L.

$p_H =$ 5.25	Per 30 cc oplossing 6.6 cc 0.0097 N NaOH	{ zout NaOH H ₂ O	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	$\frac{\eta_s}{\eta_{H_2O}}$		η_e	$\frac{\eta_s + e}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_s + e - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
						η_{H_2O}					
						aan 't begin	na 12 uur				
	0.0 cc stand. electr. opl.		0	1.0027		1.428	1.418		1.542 1.539	126.6	125.9
	1.97 „ „ „ „		4						1.493 1.494	115.2	115.5
	3.94 „ „ „ „		8						1.492 1.491	115.0	114.7
	7.88 „ „ „ „		16						1.495 1.495	114.9	114.9
	7.88 „ „ „ „		32 ¹⁾		1.0007			1.005	1.506 1.506	116.5	116.5

¹⁾ Standaard-oplossing 24,3 M-aeq per 0.1 L.

TABEL XXVIII

Ba Cl₂

Standaard-oplossing 24 M-aeq per 0.1 L.

p _H = 5.25	Per 30 cc { oplossing { 6.0 cc 0.0097 N NaOH	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan 't begin	na 10 uur				
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.430	1.422		1.541	125.8	
	1.00 " " " "	4						1.463 1.463	107.7	107.7
	2.0 " " " "	8						1.469 1.468	108.7	108.5
	4. " " " "	16						1.481 1.481	110.8	110.8
	8. " " " "	32		1.0029			1.006	1.504 1.502	115.1	114.6

TABEL XXIX

La (NO₃)₃Standaard-oplossing 3 M-aeq La (NO₃)₃ per 0.1 L.

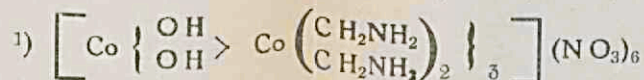
p _H = 5.25	Methode zooals bij La (N O ₃) ₃ beschreven is.	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan 't begin	na uur				
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.426			1.536 1.536	125.9	125.9
	1.0 „ „ „ „	1						1.414 1.414	97.2	97.2
	2.0 „ „ „ „	2						1.419 1.421	98.4	98.8
	3.0 „ „ „ „	3						1.457 1.458	107.3	107.5
	5.0 „ „ „ „	5						1.520		122.1
		20		1.0010			1.003			

TABEL XXX

Hexolzout ¹⁾

Standaard-oplossing 3 M-aeq per 0.1 L.

p _H = 5.25	Methode zooals bij La (NO ₃) ₃ beschreven is,	M-aeq zout per L,	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e}-\eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s-\eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan t begin	na 9.30 uur				
	0.0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.432	1.427		1.537 1.537	124.5	124.5
	1.0 „ „ „ „	1.0						1.424 1.424	98.2	98.2
	2.0 „ „ „ „	2.0						1.431 1.432	99.8	100.-
	3.0 „ „ „ „	3.0						1.484 1.485	112.0	112.2
		10		1.0009						
		32					1.004			



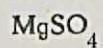
TABEL XXXI

Co(NH₃)₆Cl₃

Standaard-oplossing 6 M-aeq per 0.1 L

p _H = 5.25	Methode zooals bij La (N O ₃) ₃ beschreven is.	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan t begin	na 11.30 u.				
	0 cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.434	1.424		1.547 1.545	126.0	125.6
	1.0 „ „ „ „	2						1.446 1.445	102.8	102.6
	1.5 „ „ „ „	3						1.446 1.446	102.8	102.8
	2.0 „ „ „ „	4						1.452 1.451	104.2	104.0
	3. „ „ „ „	6						1.461 1.462	106.3	106.5
	5. „ „ „ „	10		1.005			1.001	1.477 1.476	110.2	109.9

TABEL XXXII



Standaard-oplossing 12 M-aeq per 0.1 L.

$p_H = 5.25$	Methode zooals bij La (N O ₃) ₃ beschreven is.	M-aeq zout per L.	S.g. van 1% sol	S.g. v.d. electr. oploss.	η_s		η_e	$\frac{\eta_{s+e}}{\eta_{H_2O}}$	$\frac{\eta_{s+e} - \eta_e}{\eta_e} \times \frac{\eta_o}{\eta_s - \eta_o} \times 100$	
					η_{H_2O}					
					aan 't begin	na 9.30 uur				
	0. cc stand. electr. opl.	0	1.0027		1.433	1.424		1.545 1.541	125.9	125.0
	1. " " " "	4						1.482 1.482	110.6	110.6
	1.5 " " " "	6						1.482 1.482	110.3	110.3
	2.0 " " " "	8						1.487 1.487	111.4	111.4
	4.0 " " " "	16						1.500 1.497	113.4	112.7
	4.0 " " " "	32 ¹⁾		1.0021			1.013	1.521 1.520	115.8	115.6

¹⁾ Standaard-oplossing 24 M-aeq per 0.1 L.

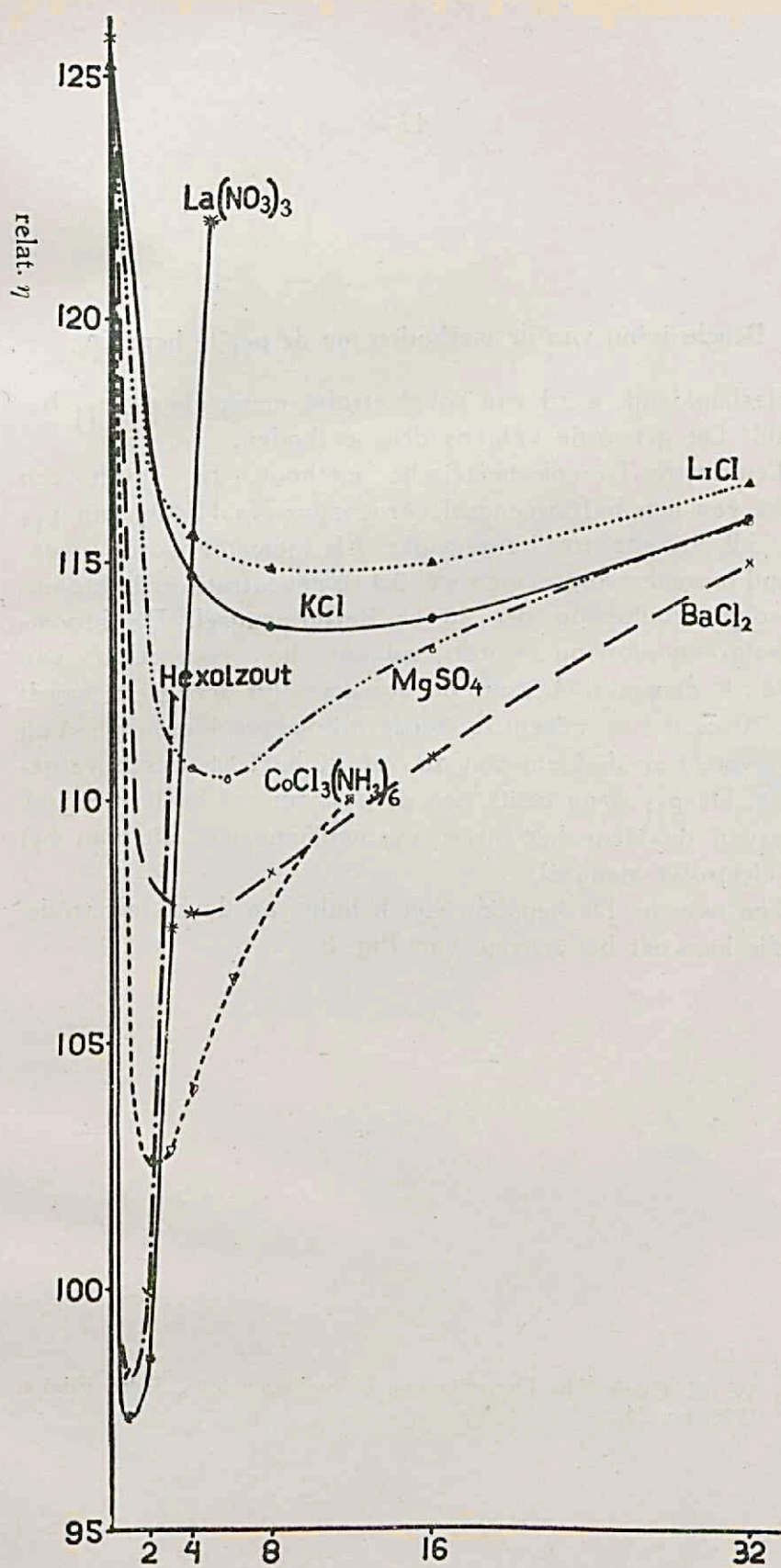


Fig. 7.

conc. in M-eaq per L.
 $P_H = 5.25$

Beschrijving van de methoden om de p_H te bepalen.

Herhaaldelijk werd van sol-electrolyt mengsels de p_H bepaald. Dit gebeurde volgens drie methoden.

Ten eerste: De colorimetrische methode. Er wordt een reeks van een buffermengsel citroenzuur- Na_2HPO_4 van p_H 3.8, 3.9, 4.0 enz. tot 5.4 gemaakt. Als indicator wordt toegevoegd broomkresolgroen en wel 0.4 cc geneutraliseerde broomkresolgroenoplossing per 20 cc buffermengsel. De broomkresolgroenoplossing wordt volgens het voorschrift van Clark gemaakt.¹⁾ Aan de sol-electrolyt mengsels wordt per 20 cc 0.4 cc geneutraliseerde broomkresolgroenoplossing toegevoegd en de kleur met die van de buffermengsels vergeleken. De p_H is nu gelijk aan de p_H van dat buffermengsel, waarvan de kleur het meest overeenkomt met die van het sol-electrolyt mengsel.

Ten tweede: De bepaling met behulp van de H_2 electrode. Zie hiervoor het schema van Fig. 8.

¹⁾ W. M. Clark. The Determination of hydrogen ions. Third Edition 1928, pg. 94.

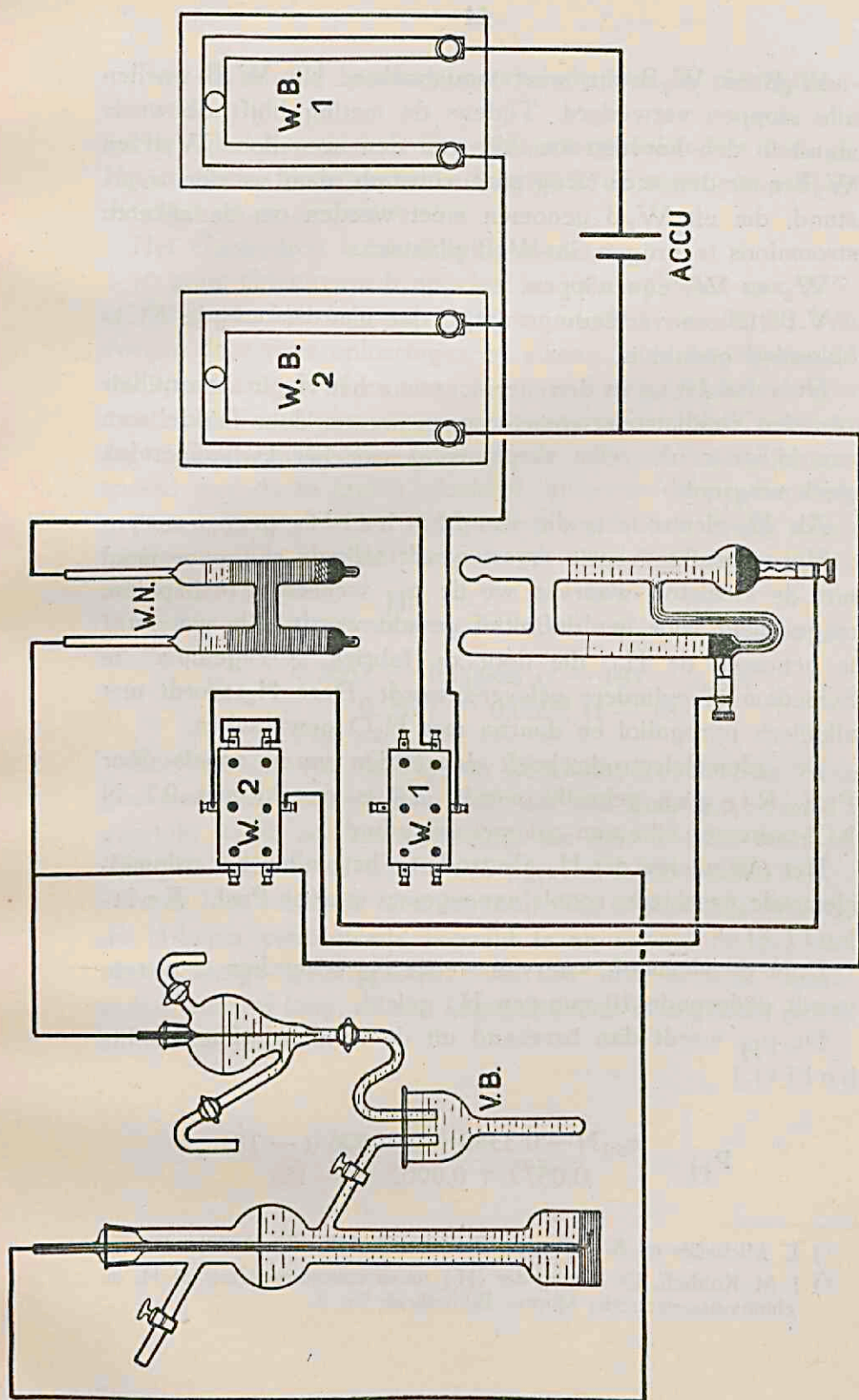


Fig. 8. Schakelschema voor het bepalen van waterstofionen concentraties.

W_1B en W_2B zijn weerstandsbanken. Uit W_1B worden alle stoppen verwijderd. Tijdens de meting blijft de weerstand in den hoofdstroom, die van den accu door W_1B en W_2B naar den accu terug gaat, constant, daar we den weerstand, die uit W_2B genomen moet worden om de zijketen stroomloos te krijgen, in W_1B plaatsen.

W_2 en W_1 zijn wippen.

V.B. is een verbindingsvaatje, dat met verzadigde KCl-oplossing gevuld is.

De verandering in den meniscus van het Hg in de capillair van den capillair-electrometer gaan we na door middel van een kijkertje, dat elke verplaatsing van het kwikoppervlak sterk vergroot.

Als H_2 -electrode is die van Michaëlis genomen.¹⁾

Het gebruikte vaatje ervan wordt telkens een paar maal met de vloeistof, waarvan we de p_H wenschen te bepalen, omgespoeld voor het definitief gevuld wordt. Als waterstof is genomen de H_2 , die door de fabriek „Oxygenium” te Schiedam in cylinders geleverd wordt. Deze H_2 wordt met alkalisch pyrogallol en daarna met H_2O gewasschen.

De calomelelectrode heeft denzelfden vorm, zooals door Prof. Ringer gebruikt wordt. Zij is gevuld met 0.1 N KCl-oplossing, die aan calomel verzadigd is.

Het platineeren der H_2 -electrode en het vullen der calomel-electrode geschiedt, zooals aangegeven is door Prof. Kolt-hoff.²⁾

Door de vloeistof, waarvan we de p_H wenschen te weten, wordt gedurende 10 minuten H_2 geleid.

De p_H wordt dan berekend uit de formule. (Zie Kolt-hoff²⁾.)

$$p_H = \frac{\pi_{0.1}N - 0.3380 + 0.00006(t - 18)}{0.0577 + 0.0002(t - 18)}$$

¹⁾ L. Michaëlis en A. Gyemant, Biochem Z. 109, 172 (1920).

²⁾ I. M. Kolthoff, De meting der (H.) ionen concentratie met de H_2 en chinhydronelectrode. Marius, Bibliotheek Nr. 5.

Ten derde: De bepaling met behulp van de chinhydron-electrode.

Het schakelsysteem is hetzelfde als geteekend is voor de H_2 -electrode. Nu is de calomelelectrode de negatieve pool en de chinhydron de positieve.

Het chinhydron is als volgt gemaakt:

10 gram chinon wordt opgelost in 300 cc alcohol van 95 % en 20 gram hydrochinon in 40 cc alcohol van 95 %. Wij voegen deze twee oplossingen bij elkaar, laten het daarna 24 uur staan, zuigen af en wasschen met weinig alcohol, drogen eerst tusschen filtreerpapier en daarna in een H_2SO_4 exsiccator. Het chinhydronvaatje wordt eerst tweemaal omgespoeld met de te meten vloeistof, alvorens de p_H -bepaling gedaan wordt. Na het omspoelen wordt een beetje chinhydron aan de vloeistof toegevoegd, we schudden een halve minuut en meten.

De p_H wordt gevonden uit de formule (l. c. K o l t h o f f).

$$p_H = \frac{0,3662 - 0,00068 (t - 18) - \pi_{0,1}N}{0,0577 + 0,0002 (t - 18)}$$

Ter contrôle van de H_2 - en de chinhydron-electrode was genomen een standaardvloeistof, die ook door S ö r e n s e n gebruikt werd, n.l. een oplossing, die 0.01 N aan HCl en 0.09 aan KCl bevat en die een p_H van 2.038 heeft.

In de hier volgende tabellen vindt men de methode, waarop de H-ionen concentratie bepaald is en tevens de p_H van éénprocentige gelatinesolen, waaraan een bepaald aantal m.aeq. zuur of loog, en een bepaald aantal m.aeq. zout per L. zijn toegevoegd.

H₂ ELECTRODEp_H van 1% gelatinesol zonder zout is 5.25

Aantal M-aeq per L.	K Cl	Ba Cl ₂	Mg SO ₄
1			
5			
10			
16	5.15		5.13
32	5.14	5.14	

CHINHYDRONELECTRODE

p_H van 1% gelatinesol zonder zout is 5.25

Aantal M-aeq per L.	K Cl	Ba Cl ₂	Mg SO ₄	Co(NH ₃) ₆ ⁺ Cl ₃	hexol zout	La (NO ₃) ₃
1	5.24	5.24		5.05	5.15	5.15
5		5.15				
10	5.15			5.0		4.9
16	5.12		5.09			
32		5.08				

COLORIMETRISCH

 p_H van 1% gelatinesol zonder zout is 5.20

Aantal M-aeq per L.	K Cl	Ba Cl ₂	Mg SO ₄	Co(NH ₃) ₆ ⁺ Cl ₃	hexol zout	La (NO ₃) ₃
2				5.0	5.0	5.0
4				4.92		
5					4.97	4.9
8						
16			5.14			
32	5.12	5.08	5.12			

H₂ ELECTRODE p_H van 1% gelatinesol zonder zout is 4.50

Aantal M-aeq per L.	K Cl	K Br	KJ	KCNS	KNO ₃	K ₂ SO ₄	CH ₂ - (SO ₃ K) ₂
16							
32		4.5		4.55			4.50
64	4.50	4.52	4.55	4.60	4.52	4.51	
128			4.60	4.63			

CHINHYDRONELECTRODE

 p_H van 1% gelatinesol met O aeq-zout 4.50

Aantal M-aeq per L.	K Cl	K Br	KJ	KCNS	KNO ₃	K ₂ SO ₄	CH ₂ - (SO ₃ ⁻ K) ₂	CH- (SO ₃ ⁻ K) ₃	K ₂ - C ₂ O ₄	Natrium- tartraat	K ₃ Fe- (CN) ₆
8											
16								4.52			4.46
27									4.48		
32				4.61			4.46			4.64	
54									4.60		
64	4.45	4.57	4.65		4.62	4.48					

COLORIMETRISCH

 p_H van 1% gelatinesol zonder zout is 4.5

Aantal M-aeq per L.	K Cl	K Br	KJ	KCNS	KNO ₃	K ₂ SO ₄	K ₂ - C ₂ O ₄	CH ₂ - (SO ₃ ⁻ K) ₂	CH- (SO ₃ ⁻ K) ₃	Natrium- tartraat	K ₃ Fe- (CN) ₆
8											4.55
12										4.55	
16									4.53		4.55
27											
32	4.52			4.53			4.55	4.55			
54											
64	4.54	4.53	4.55		4.52	4.60	4.60				4.64

HOOFDSTUK III.

Literatuurbespreking.

Gelatine is een eiwitstof. Wordt het in water opgelost, dan ontstaat een kolloïd dispers systeem of met andere woorden een kolloïd sol.

Deze opvatting wordt tegenwoordig door vele kolloïd-chemici als de juiste verdedigd op grond van talloze recente onderzoeken, die o.a. door Prof. Kruyt en zijn leerlingen verricht zijn en nog uitgevoerd worden.

Tegenover deze opvatting staat die, welke een proteïne-oplossing als een moleculair dispers systeem beschouwt, of anders gezegd, als opgeloste eiwitmoleculen.

Loeb¹⁾ en Pauli stonden op het standpunt, dat eiwit-oplossingen als moleculair dispers opgevat moesten worden. Deze meening wordt helaas nog door sommigen gehuldigd, o.a. door Fodor, Mona Spiegel-Adolf. De laatste heeft onlangs een boek geschreven „Die Globuline”, waarin zij blijk geeft genoemde opvatting nog altijd te huldigen.

Pauli heeft zijn meening op grond van feiten, die de laatste jaren bekend zijn geworden aangaande het gedrag der electrolyten, gemoderniseerd. Zijn opvatting is nu (zie Electrochemie der Kolloide von W. Pauli en E. Valko

¹⁾ J. Loeb, Die Eiweisskörper (1924).

(1929)), dat de kolloïden in oplossing niet als gewone electrolyten, zooals NaCl , opgevat moeten worden, maar dat het complexe verbindingen zijn. Hij spreekt van kolloïd-electrolyten en is van meening, dat dat sterke electrolyten zijn. Volgens hem bestaat een kolloïd uit een neutraal deel, waaraan door middel van hoofdvalenties ionogene groepen gebonden zijn, waarvan de afscheiding van het neutraal gedeelte alleen door splitsing bereikt wordt. Deze ionogene deelen, welke bij de eiwitten carboxy- en amino-groepen zijn, vat hij op als complexe verbindingen in den zin van *Werner*. Een kolloïd-electrolyt bestaat uit een kolloïd-ion, dat een hooge lading draagt, en eenige tegengesteld geladen ionen.

Hij redeneert als volgt: De theorie van de sterke electrolyten mag op het deeltje toegepast worden. De kolloïd-ionen kunnen tengevolge van hun lading sterke krachten uitoefenen op de ionen, die zich in de oplossing bevinden: de gelijk geladen ionen worden afgestooten, terwijl de tegengesteld geladen ionen aangetrokken worden.

Er ontstaat dan een dubbellaag. Door de hooge valentie van het kolloïd-ion wordt een deel van de tegengesteld geladen ionen zoo sterk gebonden, dat deze als geassocieerd beschouwd kunnen worden; tengevolge hiervan is de lading van het kolloïd verminderd.

Pauli stelt zich voor, dat door de vrije lading, waaronder hij verstaat de totale lading van het kolloïd-electrolyt minus de lading, die geassocieerd is, de eigenschappen zooals osmotische druk, viscositeit, zwelling, geleidbaarheid, bepaald worden.

Bij toevoeging van zuur wordt de hydrolyse van het kolloïd-electrolyt teruggedrongen en de vrije lading vermeerderd. Bij overmaat zuurconcentratie neemt de inactivering van de lading ten gevolge van interionale krachten toe, zoodat de vrije lading vermindert; dit is de voorstelling, die *Pauli* geeft.

Langmuir heeft de adsorptie het eerst op een kinetische

basis geschoeid en hiervoor een formule afgeleid. Pauli¹⁾ meent door toepassing van de massawerkingswet op het kolloid-electrolyt tot dezelfde resultaten te komen als Langmuir, wat echter onjuist is, omdat hij in een kolloide oplossing aan de kolloid-ionen verschillende valenties toekent.

Zijn redeneering is verder: Het eiwit, dat in ionen gesplitst is, heeft de grootste hydratatie. In verdunde oplossingen zijn de tegengesteld geladen ionen op zulk een afstand, dat hun werking op den watermantel praktisch van geen invloed is. Bij hogere electrolyt- of eiwit-concentraties komen de tegengesteld geladen ionen zoo dicht bij het kolloid-ion, dat zij de oriëntering van de watermoleculen om het ion verstoren. Tengevolge hiervan neemt de hydratatie af.

Bij toevoeging van verdund zuur neemt, zooals reeds uiteengezet is, eerst het aantal kolloid-ionen toe, en vermindert daarna; hiermee gaat de hydratatie synbaat en daar deze φ in de formule van Einstein beheerscht, volgt hieruit, dat ook de viscositeit door een maximum moet gaan. De η van „gelatine chloride” is veel hoger dan die van „gelatine sulfaat” bij elke p_H tusschen 4.7 en 1.8.²⁾ Deze zoo sterk uiteenlopende viscositeitswaarden zijn nooit toe te schrijven aan een verschil in hydratatie, daar deze dan onwaarschijnlijk groot zou moeten zijn. Uit Pauli's theorie zou te concluderen zijn, dat de dissociatie van „gelatine sulfaat” ongeveer de helft is van die van „gelatinechloride”; dit is eigenaardig, omdat HCl en H₂SO₄ beide sterke zuren zijn. We zien dus, dat zijn hydratatie theorie niet in staat is het geweldig verschil in relatieve viscositeit te verklaren.

Hij voelt zelf de groote moeilijkheid wel, wanneer hij ter verklaring van de groote viscositeitsverschillen van „gelatinechloride” en „gelatinesulfaat” wijst op het feit, dat de activiteitscoëfficiënt van K₂SO₄ veel kleiner is dan die van KCl. Dit is niet juist, want wanneer beide zouten in aequivalente hoeveelheden toegevoegd worden, zullen de activiteitscoëffi-

¹⁾ Elektrochemie der Kolloide, pag. 72 (1930).

²⁾ J. Loeb. l.c. 221.

cienten van deze twee zouten maar heel weinig uiteenloopen; in ieder geval is hieraan nooit het groote verschil in de viscositeit toe te schrijven.

Bij toevoeging van electrolyten aan een kolloid-electrolyt daalt de vrije lading volgens P a u l i. Hij kan nooit, zooals hij zelf reeds opmerkt, de stijging in ζ verklaren, die optreedt in kleine electrolytconcentraties, b.v. bij een olie emulsie ¹⁾ en bij gummi arabicum. ²⁾

Waarop P a u l i zijn meening grondt, dat de ionogene groepen door hoofdvalenties verbonden zijn met het neutrale deel van het „kolloid-electrolyt”, wordt door hem niet meegedeeld. Deze opvatting is ongetwijfeld lastig, zoo niet onmogelijk te bewijzen.

Hij staat op het standpunt, dat beide ionen van een electrolyt door het kolloid-deeltje geadsorbeerd worden en wel in verschillende mate; dit in tegenstelling met L o e b en de aanhangers van zijn theorie, die er nog heden ten dage zijn.

Verder dient opgemerkt te worden, dat P a u l i den lyotropen invloed van de electrolyten erkent. Wanneer P a u l i de loog- of zuur-binding bepaalt, voert hij voor de loog resp. het zuur de activiteitscoëfficiënt in, die de loog resp. het zuur zou hebben, wanneer er geen eiwit aanwezig was. Het is een open vraag of dit geoorloofd is; bovendien zou P a u l i, om de valentie van het kolloid-eiwit te bepalen hiervan ook den activiteitscoëfficiënt moeten invoeren, indien hij consequent zou willen zijn.

M o n a S p i e g e l - A d o l f vindt, dat de „oplosbaarheid” van globuline in zoutoplossingen afhankelijk is van den tijd, gedurende welken het eiwit in gecoaguleerden toestand geweest is. Hiervoor moet zij allerlei gewrongen verklaringen geven.

Van kolloid standpunt beschouwd, is het begrijpelijk. Immers, het is in de kolloidchemie een bekend verschijnsel, dat de eigenschappen van een sol afhankelijk zijn van de voor-

¹⁾ F. Powis. Z. physik. Chem. 89, 91 (1915).

²⁾ H. J. C. Tendeloo. Kolloidchem. Beih. 29, 396 (1929).

geschiedenis. Dit openbaart zich bij de „oplosbaarheid”. Naarmate het eiwit langer in uitgevlochten toestand verkeerd heeft, neemt de hydratatie van de proteinedeeltjes af. Hierdoor vermeerderd de cohesie tusschen de deeltjes, wat tengevolge heeft, dat het des te moeilijker is het proteïne in „oplossing” te brengen.

Wordt daarentegen dadelijk na de coagulatie het sol door zouten „opgelost”, dan bevindt zich om de eiwitdeeltjes een grooteren watermantel, die oorzaak is, dat de cohesie veel minder is, dan in het boven beschreven geval; de diffusie der zoutionen van den peptisator is grooter, met het gevolg, dat het sol in oplossing gaat.

Het is van belang, nog eens uitvoerig bij L o e b's ¹⁾ theorie stil te staan.

Hij bepaalde het aantal cc 1/10 N zuur, dat noodig was om een 1 %-gelatineoplossing van $p_H = 4.7$ op verschillende p_H 's te brengen. Bij elke p_H kleiner dan 3.0, was het benodigde aantal cc 0.1 N. H_3PO_4 driemaal grooter dan dat bij HCl; bij $C_2H_2O_4$ was deze hoeveelheid tweemaal grooter dan die bij HCl. Het H_3PO_4 en het $H_2C_2O_4$ gedragen zich hier beide dus als een éénbasisch zuur.

Bij elke p_H grooter dan 3.0, was het vereischte aantal cc 0.1 N. $H_2C_2O_4$ minder dan twee maal dat bij HCl. Hier nam L o e b aan, dat het $H_2C_2O_4$ zich dissocieerde en zich gedroeg als een meerbasisch zuur.

H i t c h c o c k ²⁾ bepaalde het aantal cc zuur, dat bij een zekere p_H gebonden werd door edestine en vond voor de verhoudingen bij HCl, $H_2C_2O_4$ en H_3PO_4 1 : 2 : 3.

L o e b ¹⁾ meende op grond van deze stoechiometrische verhoudingen, waarin een zuur of base door de gelatine gebonden werd, dat eiwitten in ware oplossing zouden voorkomen. Hij mat den osmotischen druk van gelatineoplossingen, berekende dezen door toepassing van de theorie van D o n n a n en vond een prachtige overeenstemming tusschen de gevon-

¹⁾ J. Loeb, Die Eiweisskörper 47 (1924).

²⁾ D. J. Hitchcock, J. Gen. Physiol 4, 597 (1922).

den en berekende waarden, waaruit hij meende te mogen concluderen, dat zijn theorie juist was. Het zal blijken, dat deze stoechiometrische verhoudingen even goed verklaard kunnen worden door de andere beschouwingswijze, die het systeem als kolloid dispers opvat.

Loeb's theorie faalt op de alcoholgetallen, daar deze in het isoelectrische punt de kleinste waarde hebben. Voor dit feit kan hij geen verklaring geven.

Hij veronderstelt, dat aan den zuren kant van het isoelectrische punt alleen de anionen van een toegevoegd electrolyt „gebonden” worden en aan den alkalischen kant alleen de kationen.

Wanneer hij ¹⁾ AgNO_3 toevoegt aan gelatineoplossingen, die een verschillende p_{H} hebben, worden alleen die oplossingen zwart, waarvan de p_{H} grooter dan 4.7 is; volgens hem wordt dus uitsluitend aan den alkalischen kant van het isoelectrische punt zilver gebonden. Uit de verandering, van de physische eigenschappen, zooals osmotische druk, zwelling, viscositeit enz., die optreedt bij toevoeging van zouten aan eiwitoplossingen, concludeert hij tot niet gelijktijdige binding tusschen ionen en eiwitdeeltje.

Loeb kan ook niet verklaren de daling in de relatieve viscositeit, die optreedt, wanneer aan een sol bij constante p_{H} een neutraal electrolyt toegevoegd wordt, zooals blijkt uit de onderzoekingen, die Prof. Kr u y t zijn leerlingen heeft laten verrichten.

Bijvb. L i e r ²⁾ vindt, dat door toevoeging van KCl , BaCl_2 en $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ de viscositeit van het caseïne sol, dat een bepaalde p_{H} had, daalde en wel het sterkst bij toevoeging van het driewaardige complexe Co-kation.

Ditzelfde verschijnsel openbaart zich ook bij het agarsol ³⁾; bij het sol van gummi arabicum ⁴⁾ en aan het gelatinesol, waar-

¹⁾ l.c. pag. 33 en 34.

²⁾ H. Lier, caseïne sol, Dissertatie Utrecht 1924.

³⁾ H. G. de Jong, Dissertatie Utrecht (1921).

⁴⁾ H. J. C. Tendeloo, Dissertatie Utrecht (1926).

over in deze publicatie bericht wordt. Alle genoemde feiten zijn daarentegen gemakkelijk te verklaren, indien de eiwitten als kolloid disperse systemen opgevat worden.

Een eiwit is een lyophiel kolloid, waarvan de stabiliteit door twee factoren, door de lading en door de hydratatie (zie Colloids) ¹⁾ bepaald wordt.

Wordt de lading van een gelatinesol weggenomen, dan vlokt het nog niet uit, daar de eene stabiliteitsfactor nog aanwezig is; na dehydratatie alleen is het ook nog bestendig, pas wanneer lading en hydratatie beide weggenomen zijn, praecipiteert het sol.

Deze beschouwing geldt alleen dan, wanneer we boven de gelatineeringstemperatuur zijn; hierbeneden treedt geen eigenlijke uitvlokking op, maar gelatineering, d.i. een co-agglomeratie der gehydrateerde deeltjes.

Het eiwitdeeltje wordt als een micel opgevat, waarvan de polaire groepen, n.l. de COOH of de NH₂-groepen naar het water gericht zijn, in overeenstemming met de theorie van Langmuir en Harkins.

De eigenschappen van het deeltje worden nu juist door deze groepen bepaald; voegen we NaOH toe, dan zal dit op de polaire groep -COOH inwerken, onder vorming van -COONa. Hieruit blijkt onmiddellijk, dat bij loogtoevoeging stoechiometrie zal kunnen optreden; gemakkelijk valt het in te zien, dat dit eveneens kan gebeuren, wanneer zuur toegevoegd wordt.

De elektrische effecten, die bij een eiwitsol optreden, zijn van kapillairelectrischen aard. Bij zouttoevoeging aan een gelatinesol van een bepaalde p_H, vermindert het tegengesteld geladen ion de lading van de dubbellaag, met het gevolg, dat ζ kleiner wordt, waardoor η , die hiervan afhankelijk is, hetgeen uitgedrukt wordt door de formule van Smoluchowski,

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

¹⁾ H. R. Kruyt, Colloids, Second Edition (1930).

noodzakelijkerwijze minder moet worden.

De osmotische druk van de proteïnen daalt bij toevoeging van zouten, eveneens de membraanpotentiaal, de viscositeit en de zwelling.

Loeb heeft ook de verandering van de kataphoretische snelheden bij toevoeging van electrolyten gemeten.

Het bleek hem, dat aan den zuren kant van het isoelectrische punt bij toevoeging van $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ aan caseinedeeltjes, de kataphorese der deeltjes van richting veranderde; de lading van de deeltjes moest dus van positief negatief zijn geworden.

Aan den alkalischen kant keerde, bij toevoeging van LaCl_3 , de lading om van negatief in positief.

Wanneer hij kolloïdium deeltjes met een gelatinehuidje overtrok, en de lading mat, nam Loeb aan den zuren kant van het isoelectrische punt van gelatine, een omkeering der lading waar bij toevoeging van het vierwaardige $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -ion en aan den alkalischen kant bij het driewaardige Lanthaan-ion.

Zooals reeds vermeld is, keert het teeken van de membraanpotentiaal niet om bij toevoeging van een meerwaardig ion.

Op pag. 251 ¹⁾ zegt Loeb, om zich uit de moeilijkheden te redden, dat de membraanpotentiaal bepaald wordt door het Donnan-evenwicht in de oplossing en de kataphorese door de dubbellaag van het deeltje. Hij beweert, dat de bewegingsrichting van het micel bepaald is door de waterlaag, die zich met het deeltje beweegt.

Zijn redeneering is verder als volgt: Gewoonlijk is het omhulsel van het proteïne negatief geladen, omdat het overmaat negatieve ionen bevat, die door oppervlaktetenspanningen ontstaan. Bij een zout met driewaardig kation, zooals LaCl_3 , wordt het La^{3+} -ion met een grootere kracht in het omhulsel gedrongen dan het anion, waardoor de lading van het proteïnedeeltje negatief wordt. Als dit juist zou zijn, blijft

¹⁾ J. Loeb, l.c.

het volgens zijn theorie toch onverklaarbaar, waarom het La^{+++} -ion het deeltje een positieve lading geeft, die minstens drie maal zoo groot is als de oorspronkelijke negatieve lading van het deeltje; dit zou nooit zulk een groote positieve lading kunnen krijgen, daar de lading van het nu positief geladen deeltje alleen beïnvloed zou mogen worden door de anionen.

Bovendien laden bij het isoelectrische punt van eiwitten sulfaten de deeltjes iets sterker negatief en CaCl_2 iets sterker positief dan NaCl . Hiervoor meent hij dezelfde verklaring te kunnen geven als voor het omkeeren der lading door meerwaardige ionen.

Van het standpunt der adsorptie is de omkeering der lading daarentegen heel gemakkelijk te verklaren.

Loeb is een fel bestrijder geweest van de geldigheid van de Hofmeistersche ionenreeks voor lyophiele solen. Later heeft hij zijn uitspraak eenigszins beperkt, wanneer hij zegt: „as far as the proteins are concerned”. Deze reeks heeft volgens hem geen beteekenis voor de zwelling, osmotischen druk, viscositeit, van eiwitten bij constante p_H .

Dat sommige onderzoekers bij eiwitten effecten gevonden hadden, die veel overeenkomst vertoonden met de lyotrope reeks, schreef Loeb toe aan den invloed van het zout op de H ionen-concentratie van de eiwitoplossing. Zoo kwam het, dat aan het acetaat-ion een even groote dehydrateerende werking werd toegeschreven als aan het SO_4^{--} -ion; werd bij dezelfde p_H gewerkt, dan bleek echter, dat acetaat de zwelling, den osmotischen druk en de viscositeit van eiwitten op dezelfde wijze beïnvloedde als chloriden en nitraten, maar niet als sulfaat.

Hofmeister¹⁾ heeft de reeks, die naar hem genoemd is, gevonden, toen hij de gewichtstoename in bepaalde tijden naging van eiwitplaten b.v. gelatineplaten, die in verschillende vloeistoffen gedompeld waren. Wanneer Pauli²⁾ en

¹⁾ Hofmeister, *Archiv. f. exper. Pathol. und Pharm.* 27 395 (1890); 28 210 (1891).

²⁾ W. Pauli, *Hofmeisters Beitr.* 5, 27 (1904). Zie ook W. Pauli en O. Falek, *Biochem. Zeitsch.* 47, 269 (1912).

Höber²⁾ de ionen rangschikten naar hun vlokkingswaarde, vonden zij voor amphotere electrolyten in zure oplossing voor de anionen de volgorde $\text{SO}_4 < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{CNS}$ — dit is de directe — en voor kationen $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ — dit is de omgekeerde reeks. In alkalische oplossing vonden zij voor de kationen $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ — dit is de directe — en voor de anionen $\text{CNS} < \text{J} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{SO}_4$, dus de omgekeerde reeks.

Dokan²⁾ ging de zwelling na van negatief geladen agar bij toevoeging van electrolyt. Hij vond, dat deze in kleine concentraties, uitsluitend door de valentie van de tegengesteld geladen ionen, dus door die van de kationen, bepaald werd; bij grootere concentraties ontstond voor de éénwaardige kationen de omgekeerde lyotrope reeks, welke ook gold voor den invloed der anionen.

Bij het glycogeensol heeft hij onder toevoeging van tannine of alcohol, het gedrag van electrolyten op de uitvlokking nagegaan. In kleine electrolyt-concentraties vond hij den bekenden invloed, wat betreft de waardigheid van het toegevoegde ion, terwijl bovendien de lyotrope reeks gold. Bij hogere concentraties nam hij, bij gebruik van tannine, zoowel voor de kationen, als voor de anionen, een omkeering van de lyotrope reeks waar.

Ook uit de onderzoeken van Dokan blijkt dus, dat een lyotrope invloed wel degelijk bestaat.

Dokan tracht hetgeen hij gevonden heeft op de volgende manier te verklaren: Een deel van de met het kolloide deeltje tegengesteld geladen ionen wordt geadsorbeerd, terwijl de rest zich in het oplosmiddel bevindt; de lading van het kolloide deeltje wordt zodoende verminderd. De met het micel gelijkgeladen ionen blijven volkomen vrij in het oplosmiddel. De ionen, die aan het oppervlak van het deeltje geadsorbeerd worden, veroorzaken een zekere hydratatie. Het Li^+ -ion voorziet het deeltje van een grooteren watermantel dan het Rb^+ -

¹⁾ R. Höber, Hofmeisters Beitr. 11, 35 (1908).

²⁾ S. Dokan, Kolloid. Z. 34, 155 (1924); 37, 283 (1925).

ion, omdat het eerste sterker gehydrateerd is. De ionen, die in het oplosmiddel zijn, concurreeren met het kolloïddeeltje om het hydratatiewater. Ten gevolge hiervan dehydrateeren de Li^+ -ionen sterker dan de Rb^+ -ionen; deze wateronttrekkende werking zal bij hogere concentraties grooter zijn dan de hydrateerende invloed, zoodat de lyotrope reeks omkeert.

Gelijk geladen ionen worden niet geadsorbeerd, maar oefenen een dehydrateerende werking uit, zoodat hun volgorde omgekeerd is.

Het vreemde in dit betoog is, dat de ionen, die reeds in oplossing gehydrateerd zijn, nog meer water willen binden.

Anna Lagemann¹⁾ heeft de werking van éénwaardige zouten op de negatieve lading van het Au-sol, een typisch lyophoob kolloïd, nagegaan door middel van kataphoresse.

In kleine concentraties ontstaat voor de kationen de lyotrope reeks, terwijl voor de anionen een tegengestelde reeks geldt. Zij merkt op, dat Dokan nooit het verschijnsel van die tegengestelde volgorde der anionen verklaren kan; immers, daar goud een sterk lyophoob sol is, zal het Au-deeltje nooit met één der anionen uit de oplossing om het water kunnen concurreeren. De verklaring, die Dokan geeft over het ontstaan der omgekeerde reeksen is niet bevredigend te noemen.

Van der Willigen²⁾ deed kapillair-electrische metingen aan glas. Uit zijn onderzoek blijkt ook de geldigheid der lyotrope reeks.

Bij de bepaling der grenswaarden van de hydrophobe solen Au en As_2S_3 vonden Freundlich en Scholz³⁾ eveneens de genoemde volgorde.

Bij de gehydrateerde solen zooals het V_2O_5 sol werden nog veel grooter onderlinge verschillen gevonden⁴⁾; voor LiCl , NaCl , KCl en RbCl bedroegen deze resp. 130, 50,

1) Anna Lagemann, Kollchem. Beih., 32, 218 (1931).

2) P. C. van der Willigen, Diss. Utrecht 30 (1927).

3) H. Freundlich en P. Scholz, Kolloidchem. Beih. 16, 267 (1922).

4) H. Freundlich en W. Leonhardt, Kolloidchem. Beih. 7, 172 (1915).

17. 7.7. Wordt alcohol toegevoegd, dan verdwijnt de lyotropie.¹⁾

Jaeger²⁾ vond voor de oppervlaktespanning van gesmolten zouten bij 1000°, de volgorde: $F > SO_4 > Cl > Br > NO_3 > J$ en voor de kationen $Li > Na > K > Rb > Cs$.

Frumkin³⁾ bepaalde de potentiaalverschillen tusschen vloeistof en lucht. Uit zijn proeven blijkt, dat de negatieve oplading des te sterker is, naarmate het anion minder hydrophiel is; de volgorde was $F < Cl < Br < J < CNS$, waarbij CNS het meest oplaadde. Ook hier blijkt de lyotrope reeks te gelden.

Ook bij de inversiesnelheid van rietsuiker⁴⁾, bij de verzeeping van esters⁵⁾, bij de oppervlaktespanning van zouten⁶⁾, bij het uitzouten van niet-electrolyten⁷⁾, bij den invloed van zouten op de maximumdichtheid van water⁸⁾, bij de viscositeit, komt genoemde reeks voor den dag, evenals bij mijn eigen onderzoekingen.

Gortner, Hoffmann en Sinclair⁹⁾ hebben de geldigheid van de lyotrope serie bij het peptiseeren van eiwitten nagegaan. Zij trachtten tarwemeel door verschillende electrolyten in oplossing te brengen en bepaalden dan door stikstofanalyse het percentage eiwit, dat in oplossing gegaan was. Uit hun onderzoek komt duidelijk genoemde reeks te voorschijn; bij electrolyt-oplossingen was deze: $Na < K < Li < Ba < Mg$ voor de kationen en $Fl < SO_4 < Cl < Br < J$ voor de anionen. Verder bleek hun, dat de H^+ -ionen concentratie niet de domineerende factor bij het peptiseeren was; de extracten, waarbij KF, KCl, KBr en KJ gebruikt werden,

¹⁾ C. Robinson, Diss. Utrecht 60 (1929).

²⁾ F. M. Jaeger, Z. anorg. Chem. **101**, 1 (1917).

³⁾ A. Frumkin, Z. phys. Chem. **109**, 34 (1924).

⁴⁾ Spohr, Z. physik. Chem. **2**, 194 (1888); Arrhenius, Z. physik. Chem. **4**, 226 (1889).

⁵⁾ R. Höber Hofm. Beitr. **11** 35 (1907).

⁶⁾ Heydweiller, Ann. Physik (4) **33**, 154 (1910).

⁷⁾ W. Biltz, Z. phys. chem. **43** 41 (1903); G. Geffeken Z. phys. chem. **49** 257 (1904); K. Linderström-Lang compt. rend. Lab. Carlsberg **15** No. 4 (1924); C. Robinson. Dissertatie Utrecht (1929).

⁸⁾ M. L. C. Coppel. Compt. Rend. **131** 178 (1900); **132** 1218 (1901); **134** 1208 (1902).

⁹⁾ R. A. Gortner, W. Hoffman en W. B. Sinclair, Coll. Symp. V, 179 (1928).

hadden een weinig verschillende p_H -waarde; de hoeveelheid gepeptiseerd eiwit verschilde onderling echter aanzienlijk, n.l. 13.07 % voor KF, tot 63.87 % voor KJ.

Dat, behalve de H^+ -ionen-concentratie, ook de electrolyten zelf een invloed uitoefenen, blijkt uit het feit, in genoemd onderzoek gevonden, dat de hoeveelheden kolloïd, door Na_2HPO_4 , Na-citraat en $MgSO_4$ gepeptiseerd, gelijk zijn. Bij gebruik van $MgSO_4$, is de p_H van het extract 5.7 tot 5.8, terwijl de beide andere electrolyten een waarde 7.4 resp. 8.6 geven; de hoeveelheid eiwit, die in oplossing is gegaan, bedraagt echter voor deze drie zouten evenveel.

Het bleek hun verder, dat, wanneer tarwemeel eerst uitgetrokken werd met normaal KBr, na het dialyseeren van het gepeptiseerde eiwit, het uitgevlokke proteïne volkomen oplosbaar was in N KCl.

Van Loe b's standpunt beschouwd is het onbegrijpelijk, dat deze zouten in verschillende mate peptiseerend werken en dat bovendien de invloed van de p_H zelfs terugtreedt tegenover die der electrolyten.

L o e b heeft voor het eerst de theorie van het D o n n a n evenwicht toegepast voor het berekenen van de membraan-potentiaal en van den osmotischen druk bij eiwitoplossingen, waaraan electrolyten toegevoegd waren.

Hij bepaalde de membraan-potentiaal van een proteïne-oplossing, die door een membraan gescheiden is van een eiwit-vrije oplossing. De gevonden en de berekende waarden komen mooi met elkaar overeen. Dit is geen bewijs voor zijn theorie, daar zij op een zuiver thermodynamisch betoog steunt en een dergelijke redeneering ons niets kan zeggen omtrent de moleculaire constitutie van het systeem.

R i n d e¹⁾ wijst op het feit, dat de theoretische waarden voor de hoeveelheid geadsorbeerde ionen en de waarden, die berekend worden uit de activiteiten van de ionen binnen en

¹⁾ H. Rinde, Phil. Mag. (7) 1, 32 (1926).

buiten het membraan, goed met elkaar overeenstemmen; hieruit zou dus volgen, dat de reactie tusschen zuur of alkali en gelatine geen chemisch, maar een adsorptie proces is, waarbij de H^+ -ionen door middel van restvalenties, die van het eiwitdeeltje uitgaan, gebonden worden.

Ter verklaring van de viscositeitswaarden bij gelatine nam L o e b ¹⁾ aan, dat in een „oplossing” hiervan, submicroscopische deeltjes aanwezig waren. Wanneer hij de waarden, die hij uit viscositeitsmetingen aan bijna isoelectrische gelatine solen vond, gebruikte in de formule van E i n s t e i n, om daaruit een s.g. van de gelatine te berekenen, bleek hem dat de op deze manier bepaalde soortelijk gewichten twintig à veertig maal kleiner waren, dan die welke door middel van een pycnometer uit densiteitsmetingen der solen gevonden werden; terwijl het uit de viscositeitswaarden van bijna isoelectrische albuminesol berekende s.g. mooi overeenstemde met het hiervan uit de dichtheidsbepalingen gevonden s.g.

Het groote onderscheid in η tusschen albumine en gelatine „oplossingen” kon niet door het verschil van hydratatiegraad van de proteinionen verklaard worden, want in het isoelectrische punt zijn deze praktisch niet geïoniseerd en dus ook niet gehydrateerd.

Daar gelatine de neiging tot gelvorming heeft, bracht hij dit in verband met de hooge viscositeit van gelatineoplossingen en tevens met het uit viscositeitsmetingen berekende te lage s.g. Op deze wijze kwam hij tot zijn voorstelling van submicroscopische deeltjes. De gelatinedeeltjes zijn door een gelatinemembraan van de oplossing gescheiden. Binnen en buiten het membraan heerscht een D o n n a n evenwicht, dat de viscositeit bepaalt.

De viscositeitsmetingen heeft L o e b alle bij veel te lage temperatuur verricht, meestal bij 20° , zoodat in zijn metingen ook gelatineeringseffecten begrepen zijn.

Zoo bepaalde hij ²⁾ met behulp van een pipet viscosimeter

¹⁾ J. Loeb, l.c. pg. 215.

²⁾ Loeb, l.c. pg. 219.

de relatieve viscositeit van 0.5 % gelatinesuspensies, die een verschillende p_H hebben, bij 20° C.

Na de meting bracht hij de suspensies gedurende eenige minuten op 45° om ze „op te lossen”, daarna koelde hij ze snel op 20° af en mat de viscositeit van deze „oplossingen”. Hij vond nu, dat bij elke p_H de viscositeit een lagere waarde had, dan voor deze bewerking het geval was, wat hij verklaarde door aan te nemen, dat de „oplossingen” echte oplossingen zijn, waarin de gelatine haar volume niet door wateropneming vergrooten kan. Dit is toch iets, dat tegen zijn zoo even genoemde veronderstellingen indruischt, die de groote relatieve viscositeit van gelatine wilde verklaren door de aanwezigheid van submicroscopische deeltjes, die intussen niemand gezien heeft. Waarschijnlijk is dit verschil toe te schrijven aan het feit, dat bij deze „oplossingen” de gelatineeringseffecten een veel kleinere rol spelen dan bij de suspensie het geval is.

Loeb gaat eveneens den invloed van electrolyten op de viscositeit en op den osmotischen druk van eiwitsuspensies na. Ook hier meet hij niet dien invloed als zoodanig, daar ook hier gelatineeringseffecten een rol spelen.

Carpenter¹⁾ bepaalde het gedrag van electrolyten op de optische rotatie van gelatine bij $p_H = 6.0$.

De grootste, verlagende invloed werd door KJ uitgeoefend. Hij vond de volgende volgorde $KJ > KBr > KCl$.

Ook dit is in lijnrechte tegenstelling met Loeb's theorie: immers, aan den alkalischen kant van het isoelectrische punt van een eiwit mogen de anionen der electrolyten geen invloed uitoefenen.

Northrop en Kunitz²⁾ vonden, dat de bereiding van aschvrije gelatine volgens het door Loeb aangegeven schema geen voldoende electrolytvrij product gaf, daar bij genoemd procédé alleen de kationen uit de gelatine en de anionen alleen voor zoover deze door het acetaation verwijderd wer-

¹⁾ D. C. Carpenter, J. Phys. Chem. 31, 1873 (1927).

²⁾ J. H. Northrop and M. Kunitz, J. Gen. Physiol. 11, 477 (1928).

den. Zij behandelden het eiwit eerst met een verdunde azijnzuuroplossing en met gedestilleerd water; tot zoover volgden ze de methode van Loe b. Daarna voegden ze een bepaalde hoeveelheid NaOH toe, decanteerden en wuschen de gelatine met gedestilleerd water; de hoeveelheid alkali in het waschwater en in de gedecanteerde vloeistof hebben zij door titratie met HCl bepaald en deze afgetrokken van de totale aan de eiwitsuspensie toegevoegde hoeveelheid loog. Hierna werd aan de „gelatineoplossing” een hoeveelheid azijnzuur, gelijk aan tweemaal dit verschil, toegevoegd; vervolgens werd het zuur gedecanteerd en de suspensie zolang met water gewasschen, tot het geleidingsvermogen een bepaalde waarde bereikt had. Hun wijze van zuiveren is aan sterke bedenkingen onderhevig; door het toevoegen van NaOH worden immers Na⁺-ionen door de gelatine geadsorbeerd en het is zeer de vraag of deze door het CH₃COOH verwijderd worden; een aschbepaling zou hieromtrent uitsluitsel kunnen geven.

Hitchcock²⁾ vond, dat het isoelectrische punt van gelatine niet bij p_H is 4.7, maar bij 5.02 ± 0.05 was. Aan deze waarde kwam hij op grond van de viscositeits- en van troebelheids-metingen.

Uit de bij verschillende p_H 's gevonden viscositeitswaarden, kwam een minimum bij p_H 5.05, en uit de gevonden waarden voor de troebelheid kwam een maximum, bij dezelfde p_H , te voorschijn.

De door hem gebruikte gelatine was, volgens een procédé van Northrop en Kunitz, gezuiverd. Tegen deze methode zijn in deze publicatie reeds bedenkingen aangevoerd. Het is naar onze meening bijna zeker, dat hun gelatine niet electrolytvrij is geweest.

Sommige onderzoekers, o.a. Biltz, Sørensen, Adair, Mona Spiegel-Adolf trachtten uit metingen van den osmotischen druk het moleculair gewicht der eiwitten te bepalen.

¹⁾ D. I. Hitchcock, J. Gen. Physiol 12, 495 (1929).

Aan de bepalingen van den osmotischen druk kleven niet te vermijden fouten, die procentsgewijze nog al groot zijn.

Dit komt, omdat men langen tijd wachten moet, voordat het osmotisch evenwicht zich ingesteld heeft en men dus een meting kan verrichten. In dien tijd is voor het eiwit de kans op ontleding, die uit het uiteenvallen ervan in kleinere deeltjes bestaan kan, zeer groot.

Behalve dit is de mogelijkheid groot, dat op den duur het membraan gaat lekken.

Dat men hier met het begrip osmotischen druk voorzichtig moet zijn, blijkt bovendien nog uit de zeer uiteenlopende waarden voor de molecuulair gewichten van eiwitten, die men langs dezen weg berekend heeft.

Biltz¹⁾ vindt voor verschillende voorbehandelde soorten gelatine molecuulair gewichten tusschen 5000 en 25000, terwijl Sørensen²⁾ vindt als molecuulair gewichten 80000—140000 voor serum globulinen en Adair³⁾ 130000—150000 voor pseudoglobuline.

Mona Spiegel-Adolf⁴⁾ vermeldt, dat de osmotische drukken meestal te hoog gevonden worden; zij geeft toe, dat de meting buitengewoon moeilijk te verrichten is.

Johlin⁵⁾ bepaalt bij verschillende p_H 's van éénprocentige gelatineoplossingen de viscositeitswaarden en vergelijkt deze met die, welke hij bij dezelfde p_H 's vindt voor eiwitoplossingen, waaraan 1/32 N NaCl toegevoegd is; bij een p_H 5.25 en 4.68 oefent het electrolyt geen verlagenden invloed uit.

Op grond van Loeb's bewering, dat zouten, tengevolge van het Donnan evenwicht, geen invloed op de viscositeit in het isoelectrische punt uitoefenen, meent Johlin, dat de zoeven genoemde punten isoelectrische moeten zijn. Het is

1) W. Biltz, Z. physik. Chem. 91, 705 (1916).

2) S. P. L. Sørensen, Proteins, The Fleischmann Company, New-York 1925.

3) G. S. Adair, XII. Intern. Physiol. Congress in Stockholm 3-6 VIII (1926).

4) Mona Spiegel-Adolf, l.c. 178.

5) J. M. Johlin, J. Biol. Chem. 86, 231 (1930).

volkomen onjuist uitsluitend dit als criterium te willen beschouwen.

Het zou van groot belang geweest zijn, wanneer hij ook van andere electrolyten hun gedrag op de viscositeit had onderzocht. Het blijft een open vraag, of hij hetzelfde zou gevonden hebben als bij het keukenzout, maar, zoo ja, dan zou hij hierop toch nog niet zijn bewering mogen gronden.

Hij ontascht de gelatine volgens een methode van K u n i t z en N o r t h r u p, die reeds door mij genoemd is en waartegen bezwaren zijn aangevoerd.

J o h l i n verricht zijn metingen bij 37°. Doordat hij niet boven 38° gewerkt heeft, is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat gelatineeringseffecten opgetreden zijn en dat dus zijn viscositeitsmetingen hierdoor beïnvloed werden.

N o r t h r u p en K u n i t z ¹⁾ berekenen uit viscositeits- en osmotische druk bepalingen de hydratatie van gelatine.

De viscositeit wordt bepaald door middel van de uitdruk-

king $\eta = \frac{1 + 0.5 \varphi}{(1 - \varphi)^4}$, waarin φ dezelfde beteekenis heeft als in de

formule van E i n s t e i n l.c. Hun vergelijking, welke empirisch gevonden is en die volgens hen voor een aantal kolloide „oplossingen” geldt, mist elken theoretischen ondergrond. Zij hebben de viscositeit van 0.5 % tot 10 % solen bij 35° C. bepaald. Het is op grond hiervan zeker, dat zij gelatineerings-effecten meegemeten hebben, waardoor de waarden van de φ 's, die zij uit de gevonden η 's berekenen, niet juist zijn. De φ 's, die zij vinden uit den osmotischen druk — en uit de viscositeits-waarden, verschillen gemiddeld 9 %, wat zij een mooie overeenstemming noemen, welke meening ik niet deel. De hoeveelheid H₂O, die door 1 gram gelatine gebonden wordt, neemt met de concentratie toe; dit feit achten zij een mooien steun voor hun theorie.

N o r t h r u p en K u n i t z beschouwen het gelatinemicel als een deeltje, waarin een osmotischen druk P_1 heerscht,

¹⁾ J. H. Northrop en M. Kunitz, J. Phys. Chem. 35, 162 (1931).

terwijl deze in de oplossing erom heen, P_2 is. Volgens hen geldt $P_1 - P_2 = E_1 q$, waarin E_1 = de elasticiteitsmodulus van het membraan en q de hoeveelheid gebonden water is.

Ze willen het zwellen van meer dan tienprocentige en het inkrimpen van minder dan tienprocentige gelatinegelen verklaren, wanneer deze in zuur of alkalisch milieu gebracht worden.

Hun redeneering is als volgt: Door afkoeling zal een deel van het oplosbare eiwit uitkristalliseeren, waardoor de elastische druk vermindert; tengevolge hiervan krimpt de micel in en het water wordt er uitgeperst; dit geldt voor minder dan tien-procentige gelatinegelen. De zwelling, bij hogere gelatineconcentraties, wordt toegeschreven aan den osmotischen druk van het oplosbare deel van de gelatine, welke, zelfs bij 0° , in de vloeibare phase, aanwezig is.

De hoeveelheid van deze component neemt toe, met gevolg, dat de zwelling vermeerderd.

Hun betoog is allermindst consequent te noemen, want wanneer bij afkoeling van gelatine in lagere concentraties, een deel van de oplosbare component zich afscheidt, zal dit toch zeker het geval zijn bij de hogere concentraties; de elasticiteit zou moeten verminderen en de micel dus moeten inkrimpen. Het blijkt, dat zij met hun theorie, wanneer zij deze ter verklaring toepassen, vastloopen.

Neville en Theis¹⁾ wijzen er op, dat hydratatie en zwelling van gelatine twee begrippen zijn, die dikwijls met elkaar verwisseld worden.

De zwelling van het eiwit kan bepaald worden uit de volume- of gewichtsverandering, die hierbij optreedt.

Loeb heeft, met behulp van de Donnan-theorie, door het bepalen van de p_H en de daarbij behorende viscositeitswaarden, de zwelling van een eiwit trachten te verklaren. De zwelling vertoont in het isoelectrische punt een minimum; op grond hiervan, wordt door de meeste onderzoekers, die proteïne bestudeerd hebben, aangenomen, dat de hydratatie in

¹⁾ H. A. Neville en E. R. Theis, Coll. Symp. VII 41 (1930).

dit punt ook een minimum is.

Neville en Theis merken nog op, dat niettegenstaande de zwelling meestal onder volumevergrooting plaats heeft, het systeem in zijn geheel contraheert.

De hydratatie van de kolloïden bestaat volgens hen uit het vormen van een sterk gecomprimeerd vloeistofhuidje om de deeltjes; dit ontstaat, doordat het water of doordat de micel samengeperst wordt. Zij bepalen, door middel van een soort dilatometer, de volumeverandering van het geheele systeem en vinden dan, dat de contractie bij temperatuurstijging afneemt; uit dit feit besluiten zij, dat de hydratatie van de gelatine bij temperatuurstijging afneemt. Zij komen tot de conclusie, dat de gelatine in het isoelectrische punt de grootste hydratatie heeft; dit is niet alleen in lijnrechte tegenstelling met Loeb's theorie, maar ook met alle theorien op dat gebied, dat in dit punt de hydratatie juist het kleinst moet zijn; immers, de alcohol getallen bereiken hier de laagste waarden. Neville en Theis nemen aan dat de volumeverandering, die zij meten, een direkte maatstaf is voor de hydratatie van het eiwit; het is zeer twijfelachtig, of deze veronderstelling gerechtvaardigd is.

Gerngross¹⁾ en medewerkers bestudeeren den bouw van het gelatine micel langs röntgenographischen weg. Uit hun experimenten besluiten ze¹⁾, dat het intacte gelatine micel een moleculairgewicht heeft van rond 90000. Volgens hen worden door de thermolyse de gelatine micellen gesplitst in primaire ketens, die een gemiddeld moleculair gewicht van minstens 4500 hebben, — hetgeen kryoscopisch bepaald is, —. De waarde negentigduizend brengen zij in verband met het getal vijf en veertig honderd. Zoodoende komen ze schematisch tot de veronderstelling, dat het gelatine micel uit twintig hoofdvalentie ketens is opgebouwd. Hun rede-neering kan geen anderen indruk wekken, dan dat deze zeer speculatief is.

¹⁾ O. Gerngross, K. Hermann en W. Abitz, Biochem Z. 228, 409 (1930).

Immers ten eerste is de kryoscopische methode om het „moleculairgewicht” van eiwitten of splitsingsproducten te bepalen, zeker niet betrouwbaar; ten tweede blijven ze het bewijs schuldig, dat het gelatine micel uit hoofdvalentieketens is opgebouwd, terwijl ten derde de juistheid van de waarde twintig niet vast staat.

In de door Smoluchowski voor de viscositeit van disperse systemen ontwikkelde theorie komt de factor ζ voor, die van de elektrische eigenschappen van het systeem afhankelijk is. Deze ζ geeft het potentiaalverschil tusschen het onbeweeglijke deel van de dubbellaag van de micel en de disperse phase aan. De lading van een eiwitdeeltje is van kapillair elektrischen aard. Dat dit ook geldt voor lyopiele kolloïden, is bewezen door Bungenberg de Jong¹⁾ voor agar, door Lier²⁾ voor caseïne, door Tendeloo³⁾ voor gummi arabicum en door Bungenberg de Jong⁴⁾ voor zetmeel solen. Uit hun onderzoekingen blijkt, dat het potentiaalverschil van de dubbellaag des te sterker verlaagd wordt, naarmate de valentie van het tegengesteld geladen ion, in aequivalente concentratie toegevoegd, hooger is. De grenswaarden van suspensoiden zijn voor een driewaardig ion lager dan die voor een tweewaardig en voor deze weer lager dan die voor een éénwaardig ion. Ook bij kataphorese en stroomingspotentialen blijkt de invloed van de valentie van het tegengesteld geladen ion, evenals dit het geval is bij de viscositeitsmetingen.

Bij agar was de daling in de relatieve viscositeit des te grooter, naarmate de valentie van het kation grooter was, terwijl het anion geen invloed vertoonde.

Door Bungenberg de Jong was aanvankelijk aangenomen, dat de electrolyten de hydratatie van het lyophiele kolloïd niet beïnvloeden. Dit kwam inderdaad bij agar-agar

1) H. R. Kruyt en H. G. Bungenberg de Jong, Kolloidchem. Beih. 28, 1 (1929).

2) H. R. Kruyt en H. Lier, Koll. Beih. 28, 407 (1929).

3) H. R. Kruyt en H. J. C. Tendeloo, Koll. Beih. 29, 396 (1929).

4) H. G. Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim. 43, 189 (1924).

prachtig uit: de viscositeitslijn liep, na het toevoegen van 5 milliaequivalenten electrolyt praktisch horizontaal en bereikte, onafhankelijk van de valentie van het tegengesteld geladen ion, bijna dezelfde eindwaarde.

Tendeloo heeft uit kataphoretische metingen aan amyllum gevonden, dat de φ van het sol bij electrolyt toevoegen, onafhankelijk van de gebruikte electrolyt, gelijk blijft; ook hier verandert dus de hydratatie niet.

Uit kataphoresemetingen aan gummi arabicum sol bleek hem, dat, bij toevoeging van verschillende hoeveelheden electrolyt, de waarde van de elektrokinetische potentiaal een maximum vertoonde; de oorspronkelijke, negatieve lading van het sol, werd dus verhoogd. De waarde voor de viscositeit nam af, zoodra zout toegevoegd werd; hieruit en uit het feit, dat de ζ een maximale waarde had, trok hij de conclusie, dat electrolyten de hydratatie verminderen. De daling in de waarde van de viscositeit zal dan ontstaan, doordat de invloed, die het kleiner worden van de φ veroorzaakt, groter is, dan die de stijging der kinetische potentiaal teweegbrengt.

Dat de lading bij toevoeging van elektrolyten in kleine concentraties kan stijgen, blijkt uit de onderzoeken over elektrokinetische potentialen, die door Bull en Gortner¹⁾ verricht zijn aan cellulose in water. Uit hun metingen volgt, dat, bij toevoeging van de volgende electrolyten: KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂, K₂CO₃, K₂SO₄, K₃PO₄ en ThCl₄, in kleine concentraties — zij werken zelfs met zeer kleine, n.l. 0 tot 0.8×10^{-3} N/L —, de dikte van de dubbellaag afneemt, terwijl de lading ervan toeneemt.

Trouwens, hetzelfde was reeds gebleken uit oudere onderzoeken van Kruyt²⁾, over stroomingspotentialen.

Hetgeen Kruyt en Tendeloo gevonden hebben uit viscositeitsmetingen aan gelatinesolen, is reeds in het voorwoord vermeld.

¹⁾ H. B. Bull en R. A. Gortner, J. Phys. Chem. 35, 309 (1931).

²⁾ H. R. Kruyt, Koll. Z. 22, 81 (1918).

HOOFDSTUK IV.

Discussie van eigen onderzoek.

Uit de door mij aan gelatine verrichte viscositeitsmetingen in het p_H gebied tusschen 3.0 en 5.25 blijkt, dat de relatieve viscositeit van een eiwitsol door zouten wordt beïnvloed in afhankelijkheid van de valentie van het tegengesteld geladen ion.

Beschouwen we in fig. 2, die geldt bij een $p_H = 4.5$, het verloop van de viscositeitslijnen bij de electrolytconcentraties tusschen een waarde nul en die van het minimum, dan blijkt, dat bij iedere concentratie de relatieve viscositeit van het sol door een driewaardig anion meer verlaagd wordt, dan door een tweewaardig, en door dit weer meer dan door een één-waardig.

Bij p_H 4.2 en 4.0 — zie de figuren 3 en 4 — komt eveneens bij de electrolytconcentraties kleiner dan die van het minimum op analoge wijze de invloed der verschillend geladen ionen voor den dag.

Uit fig. 6 — voor een $p_H = 5.0$ — blijkt, dat bij iedere concentratie de relatieve viscositeit van het nu negatief geladen sol meer verlaagd wordt door een driewaardig kation dan door een tweewaardig en door dit meer dan door een één-waardig, ook gemeten bij concentraties, die gelegen zijn tusschen de waarde nul en die van het minimum.

Bij $p_H = 5.25$ — zie fig. 7 —, blijkt eveneens tusschen genoemde concentratiegrenzen dezelfde invloed van de verschillend valente kationen te bestaan.

Ook blijkt, dat, hoe verder men van het isoelectrische punt verwijderd is, de electrolytconcentratie, die vereischt is om het minimum in de viscositeitslijn te bereiken des te grooter is, zoodat voor een zout als KCl met monovalent anion, bij $p_H = 4.0$, in een concentratie van 128 mgr. aeq./L. dit nog niet eens bereikt is.

Na het minimum stijgt de viscositeit en komt de lyotropie voor den dag. Deze is het best te zien bij p_H 's, die dichtbij het isoelectrische punt (4.7) liggen.

Bij $p_H = 4.5$ (fig. 2) blijken de viscositeitswaarden af te nemen in de volgorde: tartraat en $C_2O_4 > SO_4 > Cl > Br > NO_3 > J > CNS$; dit geldt voor electrolytconcentraties, gelegen tusschen die, welke bij het minimum in de viscositeitslijn behoort en tusschen die van 64 mgr. aeq./L. Voor een electrolytconcentratie van 128 mgr. aeq./L. is de rangschikking $Cl > Br > CNS > NO_3 > J$. De eerstgenoemde is de zuivere reeks van Hofmeister, terwijl bij de laatste de volgorde eenigszins veranderd is, daar in dit geval de p_H van de genoemde neutrale zouten, in dergelijke hooge concentraties, niet meer constant blijft.

Bij $p_H = 5.0$ (fig. 6) is, voor een electrolytconcentratie van 8 mgr. aeq./L., de volgorde $Li > Na > K$ voor de éénwaardige- en $Mg > Ba$ voor de tweewaardige kationen.

Verder blijkt, dat het minimum in de viscositeitslijn het isoelectrische punt moet zijn, daar bij electrolyt toevoeging de viscositeit eerst daalt, om na het minimum gepasseerd te zijn, te stijgen; welk feit duidelijk is, wanneer de lading van het sol voor en na dit punt van teeken is veranderd.

Telkens liggen de isoelectrische punten voor tweewaardige tegengesteld geladen ionen bij een lagere viscositeitswaarde dan voor de éénwaardige, terwijl voor de driewaardige deze punten nog lager liggen. Het blijkt uit dit onderzoek, dat dit althans voor gelatine een algemeen geldende regel is, die

zoowel geldt bij p_H 's grooter, als bij die kleiner dan 4.7.

Zeër duidelijk komt hier aan het licht, dat het H^+ - en OH^- -ion niet de domineerende rol spelen, die hun door L o e b is toegekend, maar dat ook toevoeging van zouten onder constant houden van de p_H , de lading beïnvloedt en den isoelectrischen toestand bereikbaar maakt.

Het verloop van de viscositeitslijnen kan berekend worden uit de formule van S m o l u c h o w s k i:

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

die verband legt tusschen de viscositeit, de lading en de hydratatie. Daar in het isoelectrische punt de lading nul is, zou het verschil in ligging van de minima der viscositeitslijnen te verklaren zijn, wanneer we aannemen, dat de hydratatie van gelatinesolen, bij toevoeging van neutrale zouten, niet, zooals tot dusver aangenomen werd constant, maar veranderlijk is; een aanwijzing in deze richting, vormen de resultaten van onze uitvlokkingsproeven, waarover in Hoofdstuk V nader bericht zal worden.

Ter verklaring van onze experimenten, is het noodzakelijk, de dubbellaag nader te beschouwen.

We zullen, nadat we eerst even stilstaan bij de bestaande theorien over de dubbellaag, bespreken hoe wij ons deze, naar aanleiding van onze experimenteele onderzoekingen, trachten voor te stellen.

Men heeft, uit Perrin's ¹⁾ behandeling van Helmholtz' ²⁾ theorie gemeend, dat deze zich de dubbellaag niet diffuus voorstelde. De vaste wand vormde de eene belegging van de dubbellaag en op moleculairen afstand hiervan lag de andere.

Het blijkt nu, dat Perrin en anderen Helmholtz

¹⁾ J. Perrin Journ. d. Chim. physique. 2 601 (1904).

²⁾ H. Helmholtz Wied. Ann. Physik. 7, 337 (1879).

verkeerd begrepen hebben, waarop Jansen¹⁾ het eerst gewezen heeft. Juist is, dat Helmholtz geen rekening hield met de dielectriciteitsconstante, waardoor de waarden voor ζ veel te groot werden.²⁾

Het is Gouy³⁾ geweest, die wederom op duidelijke wijze een diffuse dubbellaag invoerde. Hij wijst erop, dat, ofschoon door een geladen wand de tegengesteld geladen ionen aangetrokken worden, deze tengevolge van de warmtebeweging in de vloeistof verspreid worden.

De verdeling der ionen in de vloeistof wordt beheerscht door de vergelijking van Boltzmann; dicht bij een negatief geladen wand zijn meer kationen dan anionen, maar dit verschil wordt des te kleiner, naarmate we verder van den wand afgaan. Een deel der diffuse laag bevindt zich in de laag vloeistof langs den wand, ter dikte van δ , het andere in het overige deel der vloeistof.

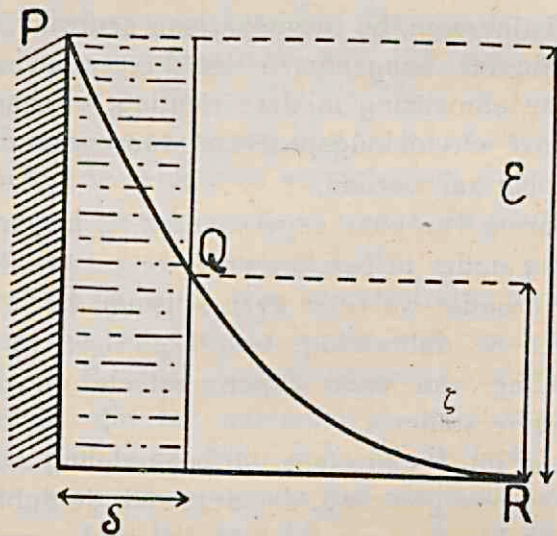


Fig. 9.

¹⁾ L. W. Jansen, mondelinge mededeeling.

²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie I 357 (1930) 4e Aufl.

³⁾ G. Gouy, J. Physique (4) 9, 457 (1910).

De waarde van ζ hangt af van het potentiaalverval tusschen het onbeweeglijke deel der dubbellaag langs den wand en tusschen de oplossing; in fig. 9 tusschen Q en R.

Men veronderstelt veelal, dat de dikte δ der gebonden waterlaag gelijk blijft, en dus door electrolyten niet beïnvloed wordt.

Is de oplossing verdund, dan strekt de ionenatmosfeer zich ver uit, wat ten gevolge heeft, dat het potentiaalverval in het onbeweeglijke deel der dubbellaag klein en ζ groot is.

Door toevoeging van electrolyten wordt de ionenatmosfeer naar den wand toe dichter, het potentiaalverval in het onbeweeglijke deel der dubbellaag wordt grooter, waardoor ζ kleiner wordt.

Het potentiaalverval in de dubbellaag is volgens Gouy des te steiler, naarmate de electrolytconcentratie toeneemt en naarmate de valentie van het tegengesteld geladen ion grooter is.

Smoluchowski¹⁾ heeft er het eerst op gewezen, dat in een grensvlak van een vasten wand en oplossing twee potentiaalverschillen ontstaan. De eene is ϵ - of Nernstsch- of thermodynamische- en de andere de ζ - of de elektrokinetische-potentiaal. Deze laatste is van belang voor de kolloïdchemie en is slechts een deel van de eerste. Dat de ϵ en de ζ potentiaal niet dezelfde zijn, is gebleken uit de onderzoekingen van Haber en Klemensiewicz²⁾ eenerzijds, van Kruyt³⁾ en later van Freundlich en Rona⁴⁾ en Freundlich en Ettisch⁵⁾ anderszijds, alle aan glas, bij toevoeging van electrolyten.

Het bleek, dat alle toegevoegde electrolyten de elektrokinetische potentiaal beïnvloeden, terwijl ϵ praktisch alleen

1) M. von Smoluchowski, Graetz's, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus II, pag. 393.

2) Haber en Klemensiewicz Z. physik. Chem. 67, 385 (1909).

3) H. R. Kruyt, Koll. Z. 22, 81 (1918).

4) H. Freundlich en P. Rona, Sitzungsberichte preuss. Akad. Wiss. 20, 397 (1920).

5) H. Freundlich en G. Ettisch, Z. physik. Chem. 116, 401 (1925).

door die zouten, die H^+ -ionen kunnen leveren, veranderd wordt.

De tegenstelling tusschen ϵ - en ζ -potentialen komt ook voor den dag bij kolloide Au-solen¹⁾. Terwijl zelfs in verdunde Au-oplossingen de ϵ positief is, is de ζ negatief; terwijl door meerwaardige kationen omlading plaats heeft, wordt ϵ echter door deze ionen niet beïnvloed.

Stern²⁾ levert kritiek op de voorstelling van Gouy omtrent de dubbellaag; laatstgenoemde heeft geen rekening gehouden met de adsorptie der ionen, wat niet juist is, daar die voor kolloïdchemische verschijnselen juist van groot belang is gebleken.

Stern heeft daarom rekening gehouden met dat verschijnsel. Hij heeft echter voor de berekening van zijn formule tal van vereenvoudigingen moeten invoeren; o.a. veronderstelt hij, dat de adsorptiekrachten slechts over den afstand van de doorsnede van een molecuul werken en dat de adsorptie-potentiaal onafhankelijk is van het aantal geadsorbeerde ionen. Dat de adsorptiekrachten over een grooteren afstand kunnen werken dan Stern meent, blijkt b.v. uit het onderzoek van De Boer³⁾, die vond, dat het J_2 door CaF_2 ter dikte van een polymoleculaire laag geadsorbeerd wordt.

Noch Gouy, noch Stern houden rekening met het hydratatie-water van den wand, daar zij lyophobe systemen beschouwd hebben.

Gyemant⁴⁾ neemt, tusschen het adsorbens als eene phase en het water als andere, een grensphase aan. Ieder ion verdeelt zich tusschen het water en de grensphase. De thermodynamische potentiaal ϵ tusschen adsorbens en water is de som van die tusschen adsorbens en grensphase en die tusschen grensphase en water. De tusschenphase bestaat volgens hem uit een mengsel van twee molecuulsoorten, n.l., van adsorbens en van water.

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie I, 355 (1930) 4e Aufl.

²⁾ O. Stern, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).

³⁾ J. H. de Boer, Physica 8, 145 (1928).

⁴⁾ A. Gyemant, Z. physik. Chem. 108, 387 (1924).

Labes¹⁾ neemt in zijn dissertatie ook een onbeweeglijk vloeistoflaagje als grensphase aan. Hij beschouwt de ionenverdeling voor meerdere ionen aan een vasten wand, die meestal uit een onoplosbaar zout van meerdere ionen bestaat.

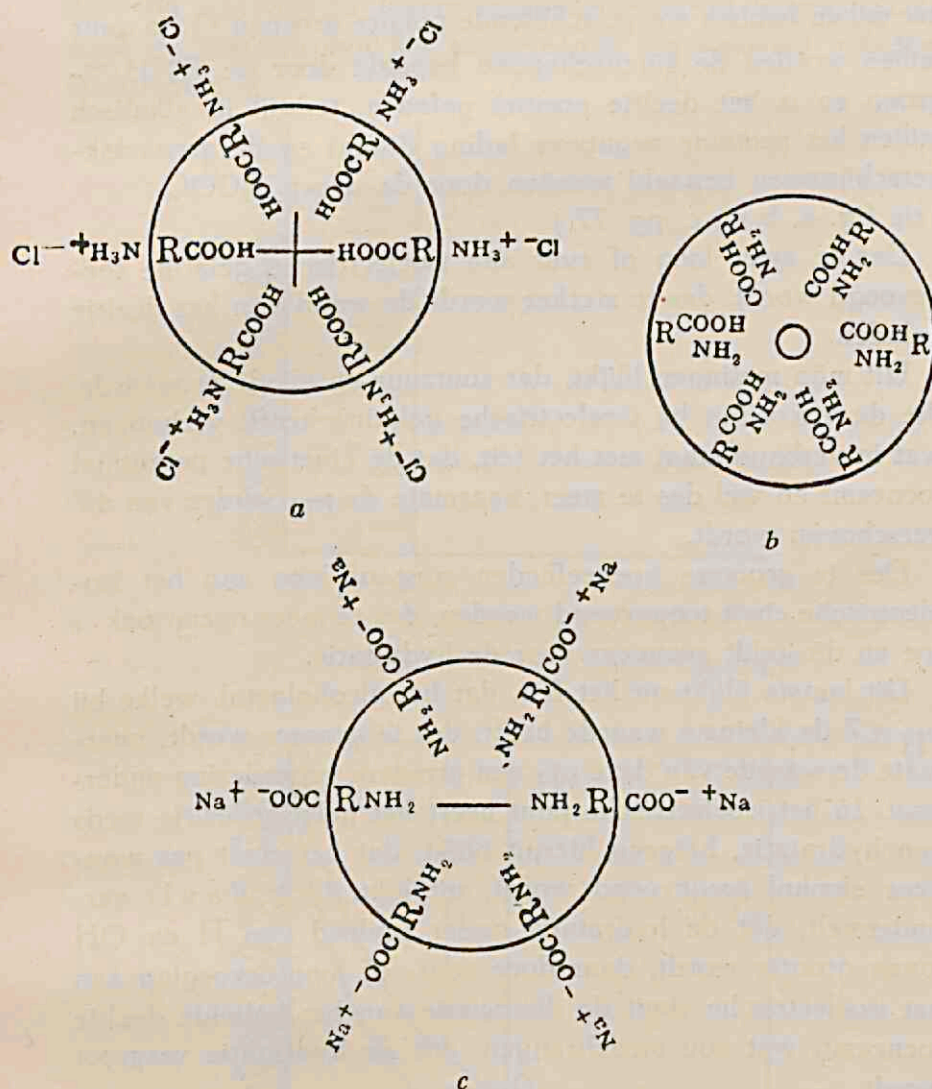


Fig. 10.

¹⁾ R. Labes, Z. physik. Chem. 116, 1 (1925).

Wij meenen te mogen concludeeren tot de hiervolgende beschouwing van het deeltje en van de dubbellaag. Het isoelectrische gelatinedeeltje bestaat uit een groot aantal moleculen. Sommige hiervan liggen aan den buitenkant van de micel; deze zijn het, die in wisselwerking met het milieu verkeeren, andere liggen binnen in het deeltje. Afhankelijk van het milieu hebben we verschillende polaire groepen ¹⁾; in zuur milieu worden de eigenschappen bepaald door de RNH_3^+ -groep en is het deeltje positief geladen, terwijl in alkalisch milieu het proteïne negatieve lading draagt en de grensvlakverschijnselen bepaald worden door de groep RCOO^- (zie fig. a, b en c, pg. 77.)

Des te meer loog of zuur aan isoelectrische gelatine toegevoegd wordt, des te sterker wordt de wand van het deeltje geladen.

Uit mijn metingen blijkt, dat zoutzuur en alkali de waarde, die de viscositeit bij isoelectrische gelatine heeft, verhoogen, wat in verband staat met het feit, dat de kinetische potentiaal toeneemt en wel des te meer, naarmate de p_H verder van 4.7 verschoven wordt.

Des te grootere hoeveelheden zuur of loog aan het isoelectrische eiwit toegevoegd worden, des te meer neemt ook ϵ toe en dit geldt eveneens voor de hydratatie.

Dit laatste blijkt uit het feit, dat het alcoholgetal, welke bij p_H 4.7 de kleinste waarde heeft, des te grooter wordt, naarmate de waarde van deze p_H een grootere verandering ondergaat. In het isoelectrische punt heeft het gelatinedeeltje reeds een hydratatie, hetgeen hieruit blijkt, dat het eiwit pas wanneer alcohol toegevoegd wordt, uitvlokt. Ook Pauli veronderstelt, dat de hydratatie onder invloed van H en OH ionen grooter wordt, daar door zuur- of loogtoevoeging aan het isoelectrische eiwit de dissociatie van het kolloide deeltje toeneemt, wat zou medebrengen, dat de hydratatie vergroot wordt.

Bovendien volgt uit mijn experimenten, dat de viscositeitswaarden van de solen ook door neutrale zouten beïn-

¹⁾ H. R. Kruyt, Colloids 209 (1930).

vloed worden. Dat de lading van kapillair-electrischen aard is, volgt uit het feit, dat de grootte van de viscositeit juist in kleine electrolytconcentraties veel lager wordt; dat eveneens de hydratatie met kapillair-electrische invloeden samenhangt valt uit de verschillende ligging der minima af te leiden, daar deze bij een des te lagere viscositeitswaarde liggen, naarmate de valentie van het toegevoegde tegengesteld geladen ion grooter is.

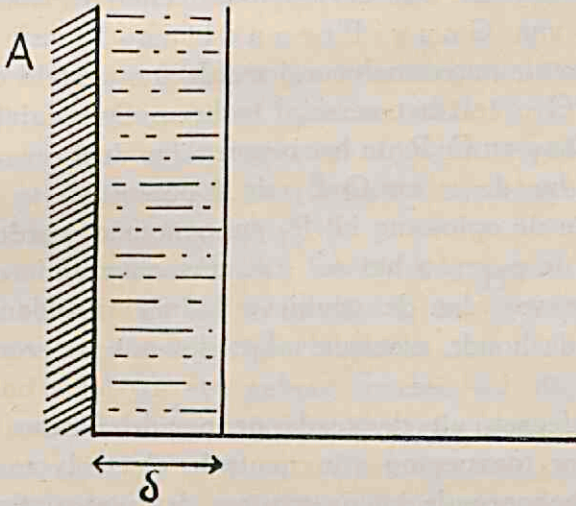


Fig 11.

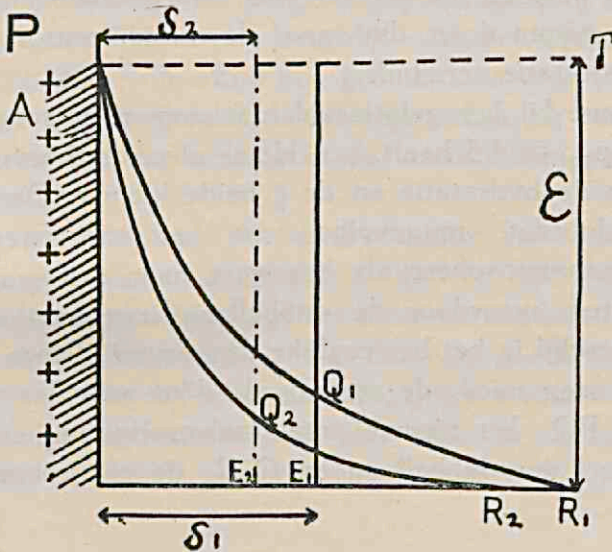
 $P_H = 4.7$ 

Fig 12.

 $P_H = 4.5$

In de figuren 11, 12 en 13 stelt A de wand van een gelatine-deeltje en in fig. 11 δ de grootte van den hydratatiemantel ervan, bij $p_H = 4.7$, voor.

Wanneer door toevoeging van HCl de p_H van het isoelectrische sol op 4.5 gebracht wordt, neemt hierdoor, zooals reeds vermeld is, de hydratatie van de micel toe. Dit is in fig. 12 aangegeven doordat de dikte van den hydratatiemantel daar nu δ_1 is.

Wij veronderstellen, dat de ionenverdeling is, zooals die in de theorie van Gouy-Freundlich-Stern wordt opgevat. Het totale potentiaalverval wordt voorgesteld door de lijn PQ_1R_1 ; PQ_1 geeft het verschil in het onbeweeglijke deel van de dubbellaag en Q_1R_1 in het beweeglijke deel ervan weer, zoodat TR_1 dus de ε en Q_1E_1 de ζ -potentiaal is, terwijl de potentiaal in de oplossing bij R_1 aangenomen wordt nul te zijn. Zoolang de p_H van het sol 4.5, dus onveranderd blijft, veronderstellen we, dat de positieve lading van den wand dezelfde waarde houdt, waaruit volgt, dat ook ε even groot blijft.

Wij concludeeren uit de reeds genoemde feiten, dat bij iedere p_H door toevoeging van neutrale electrolyten, in de concentraties behoorende bij de minima der viscositeitslijnen, de hydratatie des te kleiner was, naarmate de lading van het tegengesteld geladen ion groter was. We meenen nu gerust den stap te mogen doen, dat vanaf de eerste zouttoevoeging reeds de hydratatie vermindert.

Brengen we bij het gelatinesol, dat nog geen zout bevat en dat een $p_H = 4.5$ heeft, een kleine electrolythoeveelheid, dan worden de hydratatie en de ζ beide kleiner. De laatste verandert doordat, tengevolge van het toevoegen van zout, de ionenatmosfeer als het ware naar den wand toe komt opzetten, waardoor de dubbellaag ingedrukt en het potentiaalverschil in het beweeglijke deel ervan kleiner wordt.

In fig. 12 stelt nu δ_2 de veranderde dikte van den hydratatiemantel, PQ_2 het nieuwe potentiaalverschil in het onbeweeglijke deel der dubbellaag en Q_2E_2 de elektrokinetische

potentiaal, voor.

Bij verdere electrolyttoevoeging dalen φ en ζ beide, totdat de laatste in het minimum der viscositeitslijn de waarde nul bereikt; de grootte van φ is dan door δ_0 in fig. 13 weer te geven. Tot hiertoe geldt deze beschouwing voor iedere electrolyt met éénwaardige ionen en ook voor zouten met meerwaardige tegengesteld geladen ionen, alleen worden in dit laatste geval de elektrokinetische potentiaal en de hydratatie des te kleiner, naarmate de valentie van het tegengesteld geladen ion groter is.

Bij grotere electrolytconcentratie dan die, waarbij ζ nul is, wordt het deeltje negatief geladen, omdat door de positieve lading van den wand nog meer anionen geadsorbeerd worden dan reeds het geval was; tevens komt de lyotrope invloed der anionen voor den dag.

Daar de lyotrope invloed eerst bij grotere concentraties dan die, behorende bij de minima in de viscositeitslijnen optreedt, meenen we te mogen besluiten, dat de hydratatie der micelwand eerst tot een zekere waarde, n.l. die in het minimum, verminderd moet worden, alvorens lyotropie naar voren treden kan.

Door de adsorptie verliezen de anionen, welke, wanneer ze naar afdalende hydratatie gerangschikt worden, de volgorde der lyotrope reeks hebben, gedeeltelijk hun hydratatiewater; hetgeen hierna nog overblijft van het hydratatiewater is voor een SO_4^{--} -ion altijd nog groter dan voor een Cl^- -ion wat tengevolge heeft, dat de lyotrope reeks, bij concentraties groter dan die der minima in de viscositeitslijnen, te voorschijn komt.

We veronderstellen, dat de hydratatie van den wand in het minimum zoover afgepeld is, dat de dikte ervan door verdere electrolyttoevoeging niet meer verminderen kan, zonder dat de positieve lading van den wand een verandering ondergaat, zoodat bij concentraties, groter dan die van het minimum, het hydratatiewater, dat door de geadsorbeerde ionen naar den wand gebracht wordt, toeneemt.

Tengevolge hiervan is van het eiwitdeeltje de hydratatie, die nu samenhangt met die van de ionen, welke de lyotrope reeks doen ontstaan, verschillend.

De vermeerdering ervan gebeurt veel langzamer dan de vermindering, die vóór het minimum plaats had.

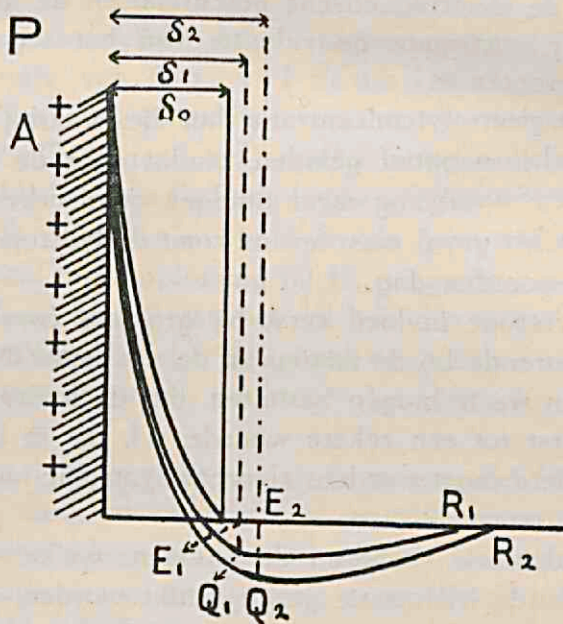


Fig. 13.

$P_H = 4.5$

De hydratatie is nu in fig. 13 door δ_1 gekenmerkt en de electrokinetische potentiaal wordt door E_1Q_1 voorgesteld en wel bij een concentratie, iets grooter dan die voor het minimum. Bij nog grootere electrolytconcentraties neemt δ_1 weer meer toe en wordt δ_2 ; eveneens wordt ζ grooter, ofschoon de toeneming ervan veel langzamer gebeurt, doordat, tengevolge van de afstotende werking van de reeds geadsorbeerde ionen in de onbeweeglijke dubbellaag, de adsorptie procentueel sterker vermindert, dan dit het geval was bij het kleiner worden van ζ , toen deze nog positief was.

Voor de meerwaardige ionen geldt eveneens, dat bij groo-
tere concentraties dan die, behorende bij het minimum der
viscositeitslijnen om dezelfde reden φ en ζ toenemen.

Een analoge beschouwingswijze geldt voor de p_H 's 4.2 en
4.0; alleen is de lyotrope invloed der ionen hier niet te zien,
tengevolge van het feit, dat de minima in de viscositeitswaar-
den bij groote electrolytconcentraties liggen en wij onze me-
tingen ongeveer tot aan de concentraties, behorend bij de
minima, verricht hebben.

Grootere concentraties dan de zooeven genoemde, hebben
we niet aan het sol toegevoegd, daar anders de p_H , onder
invloed der zouten, een verandering ondergaat.

Bij $p_H = 5.0$ en 5.25 geldt een overeenkomstige rede-
neering als zooeven bij $p_H = 4.5$ gegeven is; alleen is de
wand van de micel nu negatief geladen en de invloed der
kationen bij zoutconcentraties groter dan die, behorende
bij de minima, te bespeuren.

HOOFDSTUK V.

Praecipitatie door Alcohol.

Zooals uit de figuren te zien is liggen bij elke p_H de minima in de viscositeitslijnen voor verschillend valente ionen niet bij dezelfde viscositeitswaarde; dit minimum ligt voor de driewaardige ionen lager dan voor de tweewaardige en voor deze weer lager dan voor de éénwaardige. Dit was alleen te verklaren door aan te nemen, dat de φ m.a.w. het hydratatie-water van de micel, in de isoelectrische punten niet hetzelfde was. Daar de lading in genoemd punt nul is, wordt de stabiliteit van het sol alleen beheerscht door de mate van hydratatie; door toevoeging van alcohol wordt deze stabiliteitsfactor weggenomen en moet het sol uitvlokken. Als nu de hydratatie verschillend is, zullen de alcoholhoeveelheden, die uitvlokking teweeg brengen, ook verschillend moeten zijn, daar voor het wegnemen van een grootere hoeveelheid hydratatie-water ook grootere hoeveelheden alcohol noodig zijn.

Wanneer men aan een sol electrolyt toevoegt in een concentratie, overeenkomende met die van het minimum der viscositeitslijn, zal de hoeveelheid alcohol, welke noodig is om het sol uit te vlokken, bij een driewaardig electrolyt dus kleiner moeten zijn, dan bij een tweewaardig en bij deze kleiner dan bij een éénwaardig. We hebben getracht dit ex-

perimenteel vast te stellen.

Ter verduidelijking van de manier, waarop de alcohol-electrolyt ($\text{HCl} + \text{zout}$)-solmengsels bereid zijn, wordt hier een voorbeeld voor die mengsels, waarbij als zout KCl , K_2SO_4 en $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ genomen is, aangegeven.

Uit de tabellen en uit de viscositeitsfiguren zien we, dat bij $p_{\text{H}} = 4.5$ het minimum voor KCl bij 24 m. aeq./L., voor K_2SO_4 bij 12 m. aeq./L. en voor $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ bij 3 m. aeq./L. ligt.

In de Erlenmeyers a, b en c worden de volgende voorraad-oplossingen gemaakt.

In:

Erlenmeyer a 9.6 cc 1/50 N $\text{HCl} + 3$ cc KCl standaard-electrolytoplossing + 17.4 cc H_2O .

Erlenmeyer b 9.6 cc 1/50 N $\text{HCl} + 3$ cc K_2SO_4 standaard-electrolytoplossing + 17.4 cc H_2O .

Erlenmeyer c 9.6 cc 1/50 N $\text{HCl} + 6.0$ cc $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ standaardelectrolytoplossing + 14.4 cc H_2O .

De standaardoplossing van K_2SO_4 bevat 96 m.aeq. per 0.1 L., die van KCl 192 m. aeq. per 0.1 L., en die van $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 12 m. aeq. per 0.1 L.

In een anderen Erlenmeyer bevindt zich een 8 % isoelectrisch gelatinesol, dat bereid is op de wijze, reeds beschreven voor een 2 %-sol, zie pg. 10. Het sol wordt in een thermostaat van 40° gebracht, evenals eenige uitvlokgaasjes. Deze waren van te voren ontvet met kaliumbichromaat en zwavelzuur en daarna uitgestoomd.

Eenige van deze buisjes worden van de letters A, B enz. tot G voorzien. In ieder wordt 2.5 cc acht-procentig sol, benevens 2.5 cc electrolytoplossing uit Erlenmeyer a gebracht. Daarna voegen we aan A 2 cc H_2O , aan B 3 cc H_2O en aan ieder volgend buisje één cc meer dan het voorafgaande toe. Als dit gebeurd is, wordt in het uitvlokglasje A 13 cc alcohol 96 % gedaan, aan ieder volgend glaasje één cc minder dan het voorafgaande. De uitvlokgaasjes worden voorzien van een goedsluitende kurk, waarom een stanniolpapiertje is

gewikkeld, waarna de inhoud ervan door elkaar geschud wordt. Hierna laat men de buisjes eenigen tijd bij 40° C. staan. Na 5 minuten blijkt de inhoud van de glaasjes A, B en C troebel te zijn, terwijl vanaf D deze helder is. Nu wordt, om de grenzen nauwkeuriger te stellen, tusschen B en D een nieuwe reeks ingezet.

We nemen hiervoor 5 uitvlokglasjes, brengen in ieder weer 2.5 cc achtprocentig sol en 2.5 cc electrolytoplossing. Op ieder glaasje wordt een etiket geplakt, dat voorzien is van een cijfer. De nummering begint bij 12.5 en is respectievelijk 12.5, 12.3, 12.0, 11.7, 11.4 en 11.0, welke getallen de hoeveelheid alcohol in cc aangeven, die aan het buisje toegevoegd wordt. Nu wordt elk uitvlokglasje met zooveel water gevuld, dat steeds aan alcohol en water te zamen 15 cc aanwezig is. De alcohol-electrolyt-solmengsels worden omgeschud; na een half uur blijkt, dat het uitvlokglasje, waaraan 11.0 cc alcohol toegevoegd is, helder blijft, terwijl dat met 11.4 cc alcohol troebel is. Het alcoholgetal voor KCl is dan 11.4.

Op analoge wijze handelen we voor het maken van alcohol K_2SO_4 -solmengsels. We nemen echter nu inplaats van den Erlenmeyer a, den Erlenmeyer b.

Het alcoholgetal voor K_2SO_4 blijkt 11.0 te zijn.

Op dezelfde wijze bepalen we het alcoholcijfer van $K_3Fe(CN)_6$, doch nu nemen we den Erlenmeyer c voor het maken van alcohol-sol-electrolytmengsels. Voor $K_3Fe(CN)_6$ bedraagt dit getal 10.

Bij een andere p_H liggen de minima in de viscositeitslijnen bij andere electrolytconcentraties. De voorraad-oplossingen bevatten steeds zooveel zuur of alkali en zooveel electrolyt, dat, wanneer hiervan 2.5 cc genomen, in uitvlokglasjes bij 2.5 cc sol gebracht en deze hoeveelheid met alcohol en water tot 20 cc aangevuld wordt, de p_H benevens de electrolytconcentratie die zijn, welke bij de minima behooren. Overigens worden de mengsels voor ieder zout bij de gewenschte p_H 's op analoge wijze gemaakt.

Bij $p_H = 4.2$ is de alcoholwaarde voor $K_3Fe(CN)_6$ 11.4; voor K_2SO_4 is de grenswaarde niet te bepalen tengevolge van het feit, dat een deel van het K_2SO_4 door de alcohol geprecipiteerd wordt.

Bij $p_H = 5.0$ bedraagt de grenswaarde voor Cobalt hexamine chloride 10.0, voor KCl 11.0 en voor $BaCl_2$ tusschen 11.6 en 11.0.

Bij $p_H = 5.25$ is het alcoholgetal voor Cobalt hexamine chloride 11.6, voor KCl 11.4, terwijl het, tengevolge van precipitatie van $BaCO_3$, voor $BaCl_2$ niet nauwkeurig te bepalen is.

We zien, dat zoowel aan den alkalischen- als aan den zuren kant de hoeveelheid alcohol, die noodig is om het sol-electrolyt-mengsel neer te slaan, bij elk zout met een drie-waardig tegengesteld geladen ion kleiner is, dan bij een twee-waardig of éénwaardig ion. De verschillen zijn niet groot, doch ongetwijfeld reëel; ze zijn een aanwijzing, dat bij toevoeging van electrolyten — bij elke p_H — de hydratatie van het eiwit in de minima der viscositeitslijnen een verschillende waarde heeft en wel, hoe hoger de valentie van het tegengesteld geladen ion, des te kleiner is de hydratatie.

Deze resultaten bevestigen dus de in Hoofdstuk IV gegeven interpretatie der figuren 2, 3, 4, 6 en 7.

Samenvatting.

Uit dit onderzoek blijkt, dat de invloed van de H^+ - en OH^- -ionen kwalitatief niet verschillend is van die der andere ionen, daar de viscositeit ook door neutrale zouten verlaagd wordt. De daling in de viscositeit staat in nauw verband met de valentie van het ion, dat een lading draagt tegengesteld aan die van het kolloïddeeltje; de verlaging is des te grooter naarmate de waardigheid van het ion grooter is.

Wanneer het verloop der viscositeitslijnen bestudeerd wordt, blijkt dat bij een zelfde p_H de lijnen door een minimum gaan; hieruit valt op te merken, dat aan weerszijden van het laagste punt in elke lijn de lading van het gelatinedeeltje tegengesteld moet zijn, m.a.w. dat de electrolyten het deeltje opladen, wanneer de laagste viscositeitswaarde bereikt is.

Door L o e b en zijn aanhangers was beweerd, dat het opladen van een eiwitsol alleen door H^+ en OH^- -ionen gebeuren kon. Uit mijn onderzoek blijkt, dat deze veronderstelling niet juist is.

Verder komt uit mijn proeven voor den dag, dat de viscositeitswaarden in de minima verschillend zijn; naarmate de valentie van het tegengesteld geladen ion kleiner is, des te lager ligt het laagste punt in de viscositeitslijn.

Daar de viscositeit afhankelijk is van lading en hydratatie, doch de lading in het minimum steeds nul is, moet noodzakelijkerwijze het verschil in de viscositeitswaarden aan een verschil in hydratatie toegeschreven worden.

Uit proeven over de praecipitatie van gelatine-solen door alcohol, wanneer de eerste in isoelectrischen toestand zijn, blijkt, dat de alcoholgetallen lager zijn naarmate de valentie van het toegevoegde ontladende ion hooger is.

Verder komt voorbij het minimum telkens onmiskenbaar de lyotrope volgorde der toegevoegde ionen voor den dag.

A
19