



Dielectrische metingen aan sol en gel

<https://hdl.handle.net/1874/313560>

4. Ges. Nijh., 1933

DIELECTRISCHE METINGEN
AAN SOL EN GEL

P. J. DENEKAMP

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

DIELECTRISCHE METINGEN AAN SOL EN GEL

DIELECTRISCHE METINGEN AAN SOL EN GEL

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 C. W. STAR
BUSMANN, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER RECHTSGELEERDHEID, VOL-
GENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN
DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE OP MAAN-
DAG 23 OCTOBER 1933 DES NAMIDDAGS
TE VIER UUR

DOOR

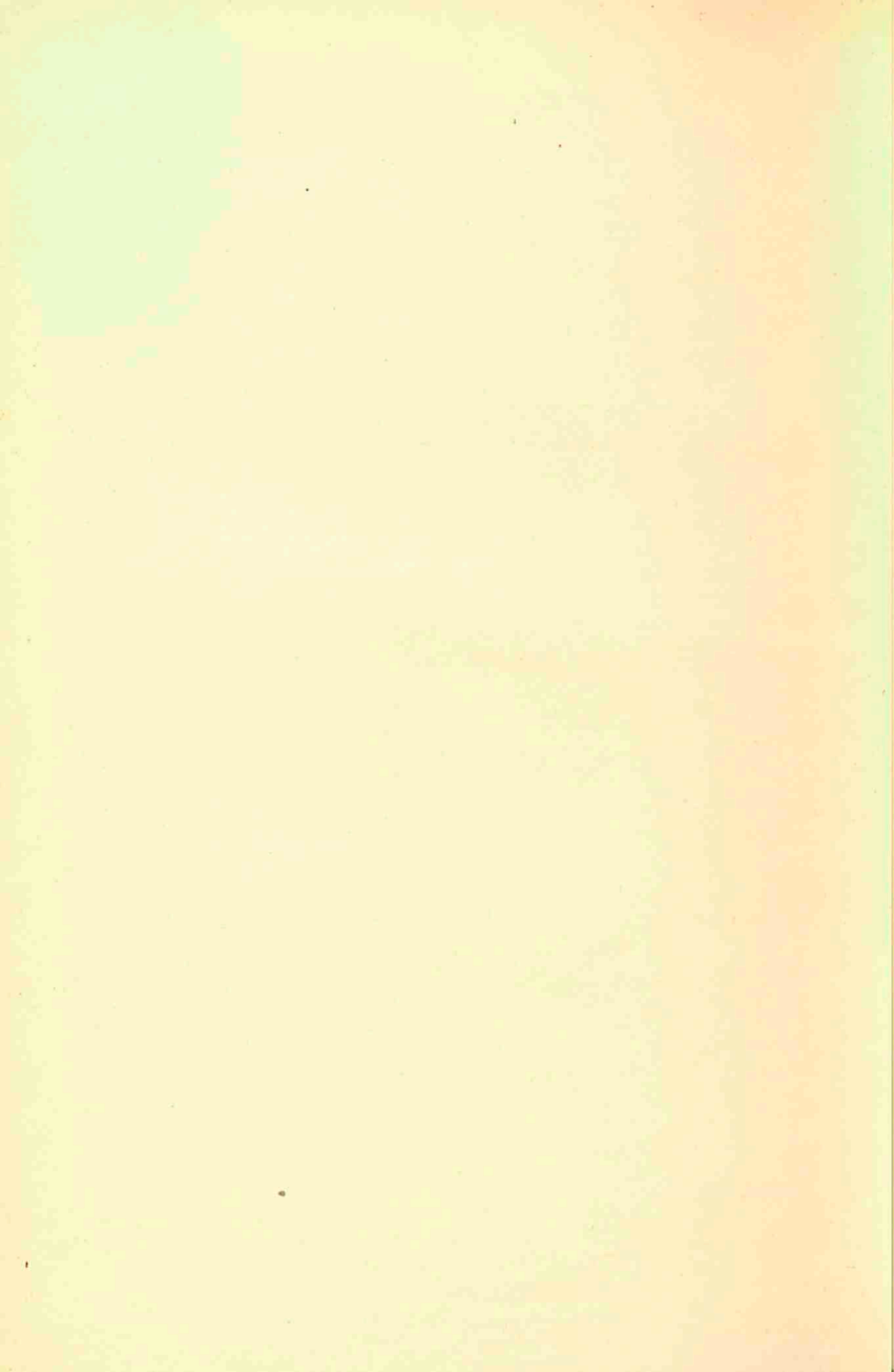
PAUL JACOBUS DENEKAMP

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

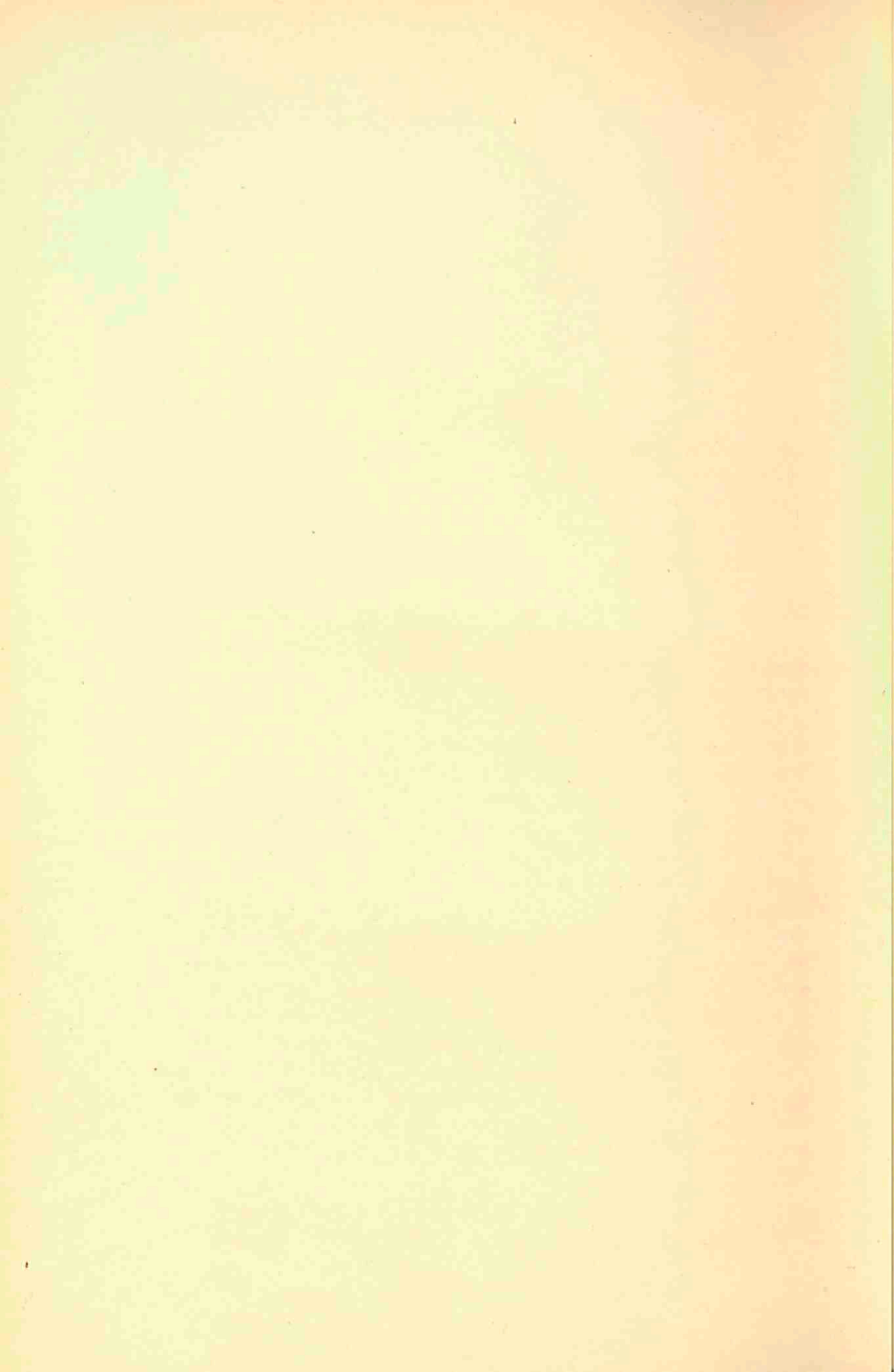
GEBOREN TE DELFT

NAAMLooZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, HIPPOLYTUSBUURT 6
DELFT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.



Aan mijn Ouders



Bij de voltooiing van dit proefschrift is het mij een behoefte, allen te danken, wier onderricht ik tijdens mijn studie heb genoten.

In de eerste plaats denk ik daarbij aan U, Hoogleraren van de afdeelingen der Algemeene Wetenschappen en der Scheikundige Technologie der Technische Hoogeschool.

Hooggeleerde DE HAAS, U wil ik in het bijzonder danken, zoowel voor Uw boeiend onderricht in de thermodynamica, als voor de mij zoo vaak verleende hartelijke gastvrijheid.

Hooggeleerde BÖESEKEN, de belangstelling, die Gij voor het werk van elk Uwer leerlingen toont, en de wijze, waarop Gij hen van het begin af tot zelfstandig onderzoek aanmoedigt, zullen mij steeds in herinnering blijven.

Hooggeleerde WATERMAN, de wetenschappelijke wijze, waarop Gij chemisch-technische vraagstukken weet aan te vatten en voor te dragen, heeft mijn bewondering gewekt.

Ook U, Hooggeleerde TER MEULEN en SCHEFFER, dank ik voor hetgeen ik in college en practicum van U heb mogen leeren.

Hooggeleerde REINDERS, in het jaar, waarin ik in Uw laboratorium mijn ingenieurs-studie mocht voltooien, is mijn belangstelling in kolloidchemische problemen gewekt en is de kiem voor dit onderzoek over het vraagstuk der gelatineering gelegd. Moge de uitwerking mij ook in andere richting geleid hebben, dan Gij en ik ons aanvankelijk voorstelden, ik geef U de verzekering, dat ik met bijzondere dankbaarheid aan Uwe leiding en Uw onderricht denk.

Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, gaarne grijp ik deze gelegenheid aan om U dank te zeggen voor de groote bereidwilligheid, waarmee gij mij in den kring Uwer leerlingen hebt opgenomen. Ondanks de vrijheid, die gij mij gelaten hebt, en waarvan ik een ruim gebruik gemaakt heb, hebt gij mijn werk voortdurend met Uw warme belangstelling, raad en — waar het noodig was — geduld ondersteund. Uw samenvattende blik op chemische problemen heeft mij herhaaldelijk voor een overhaast oordeel behoed. Ook den geest van vriendschappelijke samenwerking, die op Uw voorbeeld in het laboratorium heerscht, heb ik bijzonder gewaardeerd.

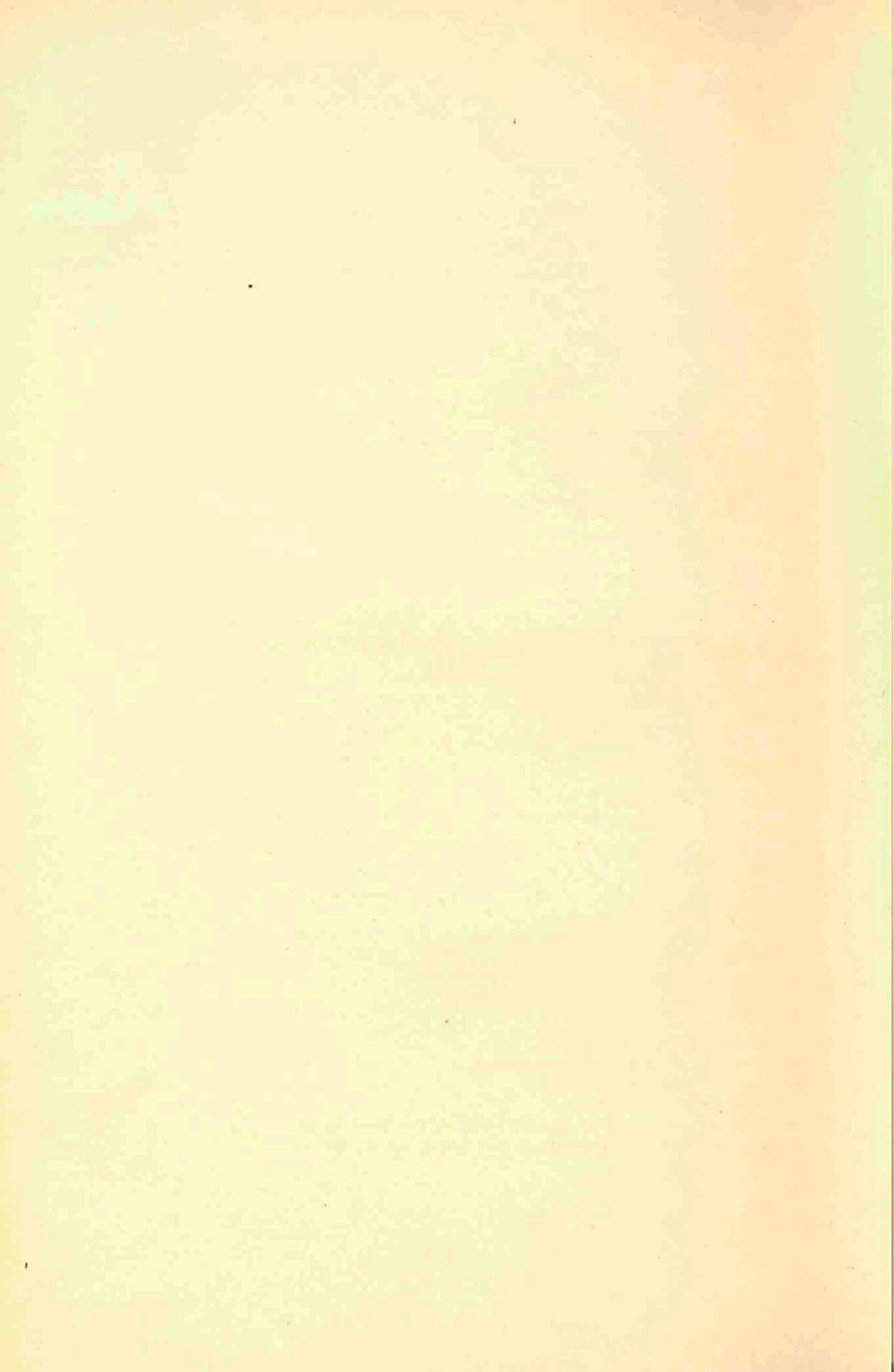
U, Hooggeleerde COHEN, dank ik voor Uw belangstelling, en voor de bereidwilligheid, waarmee gij de hulpmiddelen van het VAN 'T HOFF-laboratorium tot mijn beschikking hebt gesteld.

Zeergeleerde MOESVELD, tegenover U past een bijzonder woord van erkentelijkheid voor de onveranderlijke hulpvaardigheid, die Gij mij bij de samenstelling der apparaten betoond hebt.

Ten slotte dank ik U, Zeergeleerde Bos, voor Uw menigvuldige adviezen op radiotechnisch gebied.

INHOUD

NOTATIES EN AFKORTINGEN	11
I. INLEIDING	13
II. DIELECTRISCHE CONSTATE EN MOLECU- LAIRE EIGENSCHAPPEN	16
III. EXPERIMENTEELE METHODEN. ALGEMEEN GEDEELTE	34
IV. EXPERIMENTEELE METHODEN. BIJZONDER GEDEELTE	37
V. EIGEN OPSTELLING EN UITVOERING DER METINGEN	69
VI. EXPERIMENTEELE RESULTATEN	
A. AGARSOLEN EN -GELEN	90
B. GELATINESOLEN EN -GELEN	110
VII. HYDRATATIE EN GELATINEERING	
A. SOLEN	133
B. GELEN	138
C. DE OVERGANG VAN SOL IN GEL	155
VIII. SAMENVATTING	160



NOTATIES EN AFKORTINGEN.

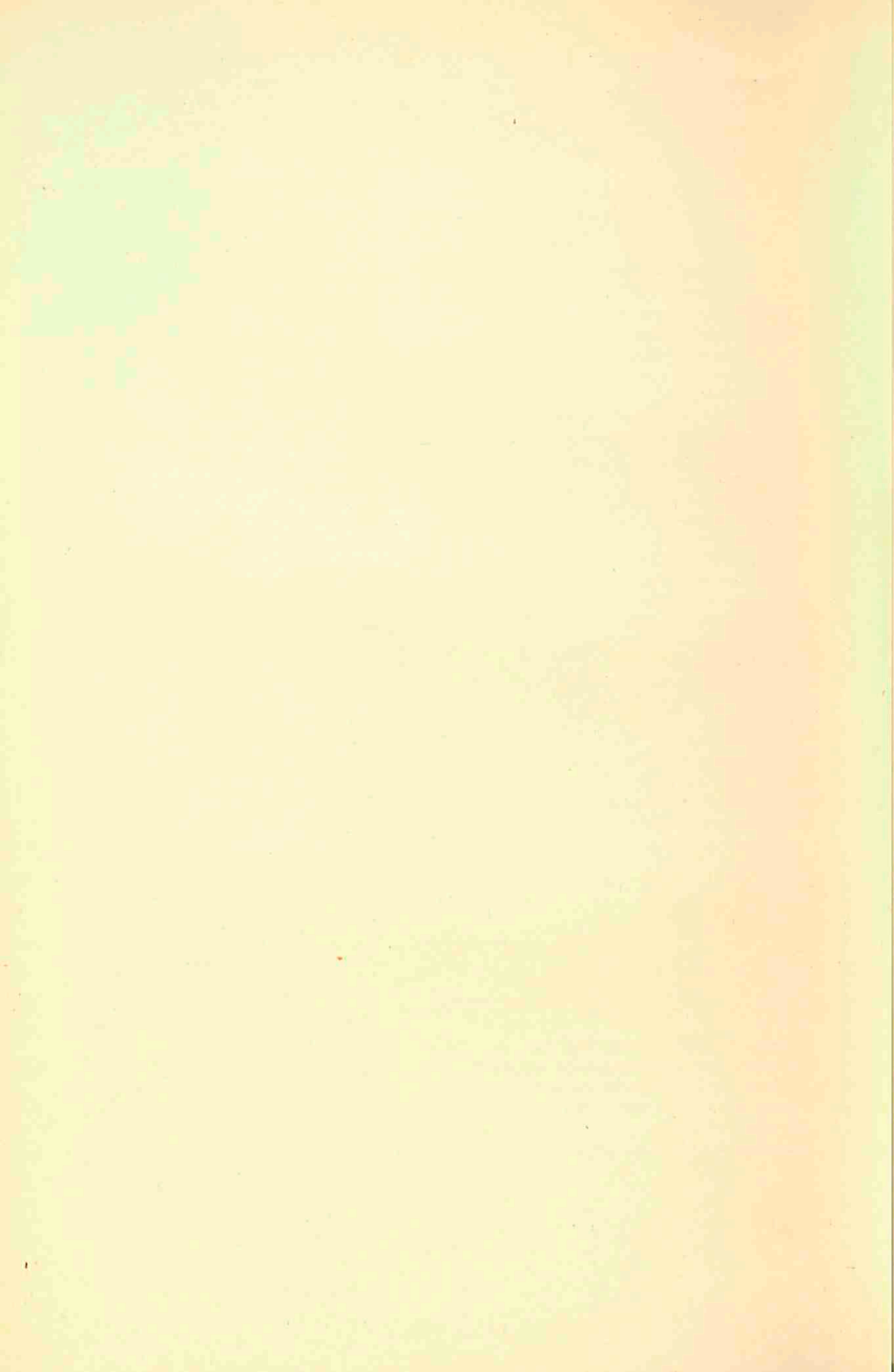
<p>a straal van een deeltje C capaciteit C_0 id. in vacuo (c.q. in lucht) C_x te bepalen capaciteit c capaciteit; lichtsnelheid; concentratie (in mol/l) E veldsterkte e lading; basis der nat. logarithmen F inwendige veldsterkte I stroomsterkte j $\sqrt{-1}$ k kracht; constante van BOLTZMANN L, l zelfinductie M draaimoment; moleculairgewicht m geïnduceerd moment N getal van AVOGADRO P elektrische polarisatie (per cm^3) P_O orienteerings-polarisatie pH waterstofionenexponent R weerstand r id. ; afstand T absolute temperatuur t tijd V spanning v volumeconcentratie (cm^3 per cm^3 mengsel) x afstand; verplaatsing Z weerstandsoperator z waardigheid van een ion</p>	<p>a polariseerbaarheid γ constante in de formule van SACK (pag. 28). ϵ dielectrische constante ϵ_o d.c. van het oplosmiddel ϵ_0 d.c. bij de frequentie 0 ϵ_ν d.c. bij de frequentie ν η viscositeit κ geleidingsvermogen λ golflengte λ_0 id. in vacuo (c.q. in lucht) μ permanent moment ν frequentie ρ dichtheid τ relaxatietijd ω cirkelfrequentie ($= 2\pi\nu$) ω_e eigenfrequentie ω_g frequentie van den generator ω_r resonantie-frequentie $-_x$ index vloeistofcondensator $-_c$ index compensatieweerstand \cong ongeveer gelijk aan \sim van de orde van $*$ (in tabel) vgl. pag. 85 d.c. dielectrische constante e.s.e. electrostatische eenheden mmol 0.001 grammolecuul (per liter) m.aequ. 0.001 gramaequivalent (per liter) n normaal</p>
---	--

ERRATA.

pag. 26, regel 13 van beneden:
in plaats van: tot isoelectrische oplossing
te lezen: in isoelectrische oplossing.

pag. 63, regel 8 van boven:

in plaats van: een verschuivingsstroom (I_R) en een geleidingsstroom (I_C)
te lezen: een verschuivingsstroom (I_C) en een geleidingsstroom (I_R).



HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek werd ondernomen met het doel, een nader inzicht te verkrijgen in de eigenschappen van lyophiele solen.

De lyophiele solen worden gekenmerkt door een sterke wisselwerking tusschen de gedispergeerde stof en het dispersiemiddel, welke wisselwerking (ook „solvatie” genaamd) in de eerste plaats tot uiting komt in een verhoogde viscositeit. Hierbij voegt zich in sommige gevallen de eigenschap dezer solen, onder bepaalde omstandigheden te gelatineeren; hieronder verstaan wij het vastworden van het geheele systeem tot een homogene, elastische massa („prise en masse”).

Bij het onderzoek dezer systemen is de meest toegepaste methode de meting der viscositeit, aangezien men in de viscositeit een maat heeft voor de solvatatie der gedispergeerde deeltjes. Langs dezen weg zijn onder meer de solen van agar en gelatine, waarmede ook dit proefschrift zich bezig houdt, uitvoerig onderzocht ¹⁾.

Er is echter nog een andere eigenschap, welke bestudeering licht kan werpen op de natuur der lyophiele systemen, namelijk de dielectrische constante. Want ook daarin zal zich een wisselwerking tusschen de componenten van het systeem weerspiegelen. Wij hebben hier een middel, om langs een geheel anderen weg de op grond van viscositeitsmetingen verkregen resultaten te verifiëren en aan te vullen.

Bij viscositeitsmetingen moet men de te onderzoeken oplossingen

¹⁾ Uit het groote materiaal noemen wij slechts de volgende onderzoekingen, waaraan ons eigen werk zich het nauwste aansluit:

agar-solen: H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Rec. trav. chim.* **42**, 1 (1923); **47**, 797 (1928). H. R. KRUYT und H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Kolloid-Beihefte* **28**, 1 (1929).

gelatine-solen: J. LOEB, *Proteins and the theory of colloidal behaviour* (New York, 1922). H. R. KRUYT and H. J. C. TENDELOO, *J. Phys. Chem.* **29**, 1303 (1925). H. R. KRUYT und H. P. GALEMA, *Kolloid-Beihefte* **37**, 154 (1933).

in strooming brengen. Er bestaat dus gevaar, dat men door de meting zelf de eventueele structuur der systemen verandert. Dit bezwaar doet zich vooral gevoelen bij gelatineerende solen; bij eenmaal gevormde gelen is de viscositeit uit den aard der zaak in het geheel niet meer te bepalen.

Hiertegenover bezit de meting der dielectrische constante het voordeel, dat de systemen in rust blijven. Weliswaar moet men ook bij deze meet-methode (electriche) energie aan het te onderzoeken systeem toevoeren, maar deze kan zonder bezwaar zoo gering zijn, dat een blijvende beïnvloeding van het systeem uitgesloten is. Daarom leent zich deze werkwijze zeer in het bijzonder voor het bestudeeren van het gelatineeringsproces.

Wij kozen als objecten voor ons onderzoek de solen van gelatine en agar, omdat dit twee sterk-hydrophiele solen zijn, welker eigenschappen met de gebruikelijke methoden uitvoerig zijn onderzocht. Voorts is het kenmerkende van deze solen, dat zij beide beneden een zekere temperatuur gelen vormen, en bij verwarming weer in den soltoestand terugkeeren. Men noemt dit: reversibele gelatineering.

Bij gelatine heeft men verband gezocht tusschen dezen overgang van sol in gel en de mutarotatie, die men in hetzelfde temperatuurtraject waarneemt. Het optreden dezer mutarotatie zou wijzen op een, voorloopig nog onbekende, verandering in de moleculaire structuur, die op haar beurt den sol-gel-overgang zou kunnen veroorzaken. Bij agarsolen, die eveneens een (geringe) optische rotatie vertoonen, is het niet mogelijk het al of niet optreden van mutarotatie vast te stellen, aangezien ons in een orienteerend onderzoek bleek, dat de gelatineering hier steeds gepaard gaat met een lichte troebeling van het aanvankelijk heldere sol, welke de meting der rotatie onmogelijk maakt. Deze troebeling is nòch door voortgezette zuivering van het sol, nòch door toevoeging van zouten te verhinderen. Het scheen dus interessant om, juist bij agar, een meetmethode toe te passen, die ons veroorlooft den overgang van sol in gel te volgen.

Metingen van de dielectrische constante van lyophiele solen stammen eerst uit de laatste jaren. Deze late ontwikkeling heeft haar oorzaak in twee omstandigheden:

In de eerste plaats zijn de meetmethoden vrij gecompliceerd, omdat zij vrijwel zonder uitzondering berusten op de toepassing van hoogfrequente stroomen. Eerst door de ontwikkeling der radiotechniek is het werken met stroomen van hooge frequentie, ook voor fysisch-chemische doeleinden, ingeburgerd, en zijn de benodigde apparaten onder het bereik van een chemisch laboratorium gekomen ¹⁾).

In de tweede plaats is de interpretatie der resultaten niet zoo eenvoudig als bijvoorbeeld de interpretatie van viscositeitsmetingen.

De weinige gegevens, die op dit gebied in de literatuur te vinden zijn, zijn dan ook meerendeels van zeer recenten datum. Wij hebben bij de discussie van onze eigen resultaten zooveel mogelijk rekening gehouden met de door andere onderzoekers gevonden feiten, voor zoover deze de critiek der experimenteele betrouwbaarheid kunnen doorstaan. In het volgende zal blijken, dat er in de verschillende gegevens, die elkaar op het eerste gezicht veelal schijnen tegen te spreken, eenige eenheid te brengen is, zoodat daaruit tenslotte enkele algemeene beginselen betreffende het dielectrische gedrag van lyophiele solen afgeleid kunnen worden.

Na deze inleiding bespreken wij in het volgende hoofdstuk de algemeene fysische beteekenis van de dielectrische constante, en in het bijzonder de beteekenis der d.c. in kolloide systemen. Daarna volgt in de hoofdstukken III en IV een discussie van de tot nu toe voor de bepaling der d.c. toegepaste meetmethoden en van de betrouwbaarheid der daarmee bereikte resultaten. Hoofdstuk V geeft een beschrijving van de door ons gebruikte apparatuur en van den gang der metingen. In hoofdstuk VI worden de verkregen resultaten vermeld met de daaraan vast te knoopen conclusies. Tenslotte brengt hoofdstuk VII eenige algemeene beschouwingen over hydratatie en gelatineering ²⁾).

¹⁾ Vgl. F. SCHEMINZKY, Elektronen- und Ionenröhren. Abderhalden's Handbuch, Abt. III, Teil A, Heft 6 (1928).

²⁾ De lezer, die zich minder voor de experimenteele zijde van het onderzoek, dan voor de resultaten en hun beteekenis interesseert, kan de hoofdstukken III, IV en V overslaan.

HOOFDSTUK II.

DIELECTRISCHE CONSTANTE EN MOLECULAIRE EIGENSCHAPPEN.

In dit hoofdstuk wordt een beknopt overzicht gegeven van de fysieke grondslagen, die in dit proefschrift toepassing vinden. De exacte afleiding der verschillende wetten en formules is achterwege gelaten; hiervoor wordt verwezen naar de desbetreffende monografieën en handboeken ¹⁾.

Twee ladingen e_1 en e_2 , die op een afstand r van elkaar verwijderd zijn, oefenen in vacuo een kracht k op elkaar uit, volgens de formule: $k = e_1 e_2 / r^2$.

Bevinden de ladingen zich niet in een vacuum, doch in een tussenstof, dan wordt de kracht k cet. par. verminderd in de verhouding $1 : 1/\epsilon$, zoodat algemeen geldt: $k = e_1 e_2 / \epsilon r^2$. Wij noemen ϵ de dielectrische constante (afgekort: d.c.) van het medium.

Een geheel gelijkwaardige definitie van ϵ is de volgende: De capaciteit van een condensator in het luchtledige bedrage C_0 ; omringt men de platen van den condensator met een stoffelijk medium, dan wordt de capaciteit verhoogd tot C . De verhouding C/C_0 is gelijk aan de dielectrische constante van het medium ²⁾.

ϵ is dus een verhoudingsgetal en als zoodanig dimensieloos.

Wij zoeken nu het verband tusschen de dielectrische constante van een medium en zijn moleculairen bouw. Hiertoe gaan wij niet

¹⁾ o.a.: P. DEBYE, Handbuch der Radiologie 6, 597 (1925); Polare Molekeln (Leipzig, 1929). A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, p. 887 vv. (Leipzig, 1930). C. P. SMYTH, Dielectric constant and molecular structure (New York, 1931). J. WYMAN, J. Biol. Chem. 90, 443 (1931).

²⁾ In den regel kan men voor de capaciteit in vacuo, de capaciteit in lucht in de plaats stellen. De d.c. van lucht bedraagt bij normale temperatuur en druk 1.000576; het hierdoor veroorzaakte verschil is dus gering, terwijl het bij relatieve metingen uit den aard der zaak geheel wegvalt. In het volgende wordt met C_0 steeds de capaciteit in lucht aangeduid.

uit van de direct-gemeten grootheid ε , doch van een afgeleide grootheid, de electricische polarisatie P , die uit ε berekend wordt volgens de formule van CLAUSIUS-MOSOTTI:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = P. \quad (\text{II-1})$$

P heeft betrekking op één cm^3 van het medium ¹⁾.

Noemen wij de dichtheid van het medium ϱ , dan bezit de uitdrukking P/ϱ de eigenschap, voor een groot aantal gassen en vloeistoffen onafhankelijk te zijn van de temperatuur. Dit geldt met name voor de verbindingen waarvan de moleculen symmetrisch gebouwd zijn (CO_2 , benzol, koolwaterstoffen).

Voorts blijkt bij (niet-associeerende) gas- en vloeistofmengsels de totale polarisatie additief samengesteld te zijn uit de polarisaties P_1, P_2, P_3, \dots der componenten, volgens de formule:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = P = v_1 P_1 + v_2 P_2 + v_3 P_3 + \dots, \quad (\text{II-2})$$

waarin v_1, v_2, v_3, \dots de volume-concentraties der componenten zijn, uitgedrukt in cm^3 per cm^3 van het mengsel.

Wat den algemeenen vorm van formule (II-1) betreft, is op te merken, dat met toenemende P ook ε steeds toeneemt. Terwijl echter in het gebied der lage ε een toeneming van P een ongeveer evenredige toeneming van ε veroorzaakt, heeft in het gebied der hoge ε een kleine toeneming van P een groote toeneming van ε tengevolge. Anders gezegd: bij hoge ε is de d.c. zeer gevoelig voor kleine veranderingen in P .

In alle gevallen waar P/ϱ onafhankelijk van de temperatuur blijkt te zijn, kunnen we een eenvoudig verband leggen tusschen P en de polariseerbaarheid a der afzonderlijke moleculen. Dan geldt namelijk de betrekking

$$P = \frac{4}{3} \pi \varrho N/M \cdot a \quad (\text{II-3})$$

Hierin is N het getal van Avogadro, M het molecuulair-gewicht.

De polariseerbaarheid a heeft de volgende beteekenis: Bringen

¹⁾ Wij voeren hier de volume-polarisatie in, in plaats van de meer gebruikelijke moleculaire polarisatie (polarisatie per gramme molecuul), omdat wij de formule willen toepassen op stoffen, waarvan het moleculairgewicht onbekend is.

wij één enkel atoom of molecuul in een electricch veld van de veldsterkte E , dan wordt onder den invloed van het veld de positieve lading (atoomkernen) ten opzichte van de negatieve (electronen) verschoven. De zwaartepunten der positieve lading e^+ en der negatieve lading e^- , die aanvankelijk samenvielen, worden uit elkaar getrokken over een kleinen afstand x . Bij niet te sterke velden is de verschuiving x evenredig met E . Daardoor ontstaat in het deeltje een geïnduceerd electricch moment m , bepaald door het product van lading en afstand: $m = e x$. De verhouding tusschen m en E noemen wij de polariseerbaarheid van het atoom of het molecuul: $m = a E$.

Wij gingen uit van de veronderstelling, dat er tusschen de platen van den condensator slechts één deeltje aanwezig was. In den regel is echter de condensator geheel met het medium gevuld. In dit geval is de inwendige veldsterkte F , die aan elk afzonderlijk molecuul aangrijpt, niet dezelfde als de veldsterkte E , die er zou zijn als het molecuul alléén aanwezig was. De inwendige veldsterkte wordt namelijk mede bepaald door de polarisatie der omringende deeltjes. Dit is de oorzaak dat er, behalve in verdunde gassen, geen eenvoudig lineair verband is tusschen ϵ en P . Brengt men deze invloed in rekening, dan resulteert, onder bepaalde vereenvoudigende veronderstellingen, de formule van Clausius-Mosotti (II-1). Streng geldt deze formule alleen voor gassen, en verder voor vloeistoffen, waarin de verdeeling der moleculen geheel onregelmatig is (niet-associeerende vloeistoffen).

Formule (II-3) geldt slechts voor die gevallen, waarin P/ρ onafhankelijk is van de temperatuur. Voor vele stoffen is echter P/ρ wel degelijk een functie van de temperatuur. DEBYE¹⁾ heeft dit verklaard door in deze gevallen de aanwezigheid van een permanente ladings-dissymmetrie in het molecuul aan te nemen. Het zwaartepunt van de gezamenlijke negatieve lading valt niet samen met dat van de positieve lading. De deeltjes hebben dus (naast het tijdelijke, geïnduceerde moment, dat zij in een uitwendig veld bezitten) een permanent electricch moment; zij zijn, electricch gesproken, dipolen. Terwijl nu het geïnduceerde

¹⁾ P. DEBYE, l.c.

moment, onafhankelijk van de toevallige ligging van het deeltje, steeds in de veldrichting ligt, heeft het permanente moment een vaste ligging in het molecuul. Onder den invloed van een uitwendig veld zal een dergelijk polair molecuul trachten zich in de veldrichting te oriënteren. Doch deze oriëntering is verre van volledig; de moleculaire temperatuurbeweging zal de ordening verstoren, zoodat de oriëntering bij alle gebruikelijke veldsterkten slechts zeer zwak is.

Het permanente moment μ is ook hier gelijk aan het bedrag der tegengestelde ladingen, vermenigvuldigd met den afstand hunner zwaartepunten: $\mu = e x$. Bij het ontbreken van een uitwendig veld zijn de moleculen in ordelooze beweging; alle richtingen van μ zijn op elk oogenblik even sterk vertegenwoordigd en de resultante van alle momenten is nul. Onder den invloed van een uitwendig veld echter zullen de momenten der deeltjes bij hun beweging iets vaker in de veldrichting wijzen en iets minder vaak in de tegengestelde richting. Er bestaat dan op elk oogenblik een resultante van μ in de veldrichting, die evenredig is met de veldsterkte E . Hierdoor wordt P en dus ook ϵ verhoogd.

Bij zéér hooge veldsterkten worden alle moleculen volledig gericht. Er treedt als het ware een verzadiging op; de oriëntering kan niet langer evenredig met de veldsterkte toenemen, waardoor ϵ met toenemende veldsterkte daalt. Van dit verschijnsel is bij de voor metingen gebruikelijke uitwendige veldsterkten ($E < 100$ volt/cm) nog niets te bespeuren. Daarentegen speelt het een groote rol bij aanwezigheid van sterke inwendige velden, zooals het elektrische veld der ionen in een electrolytoplossing.

Bij hogere temperaturen zal de oriëntering uit den aard der zaak geringer zijn dan bij lagere, omdat de warmtebeweging sterker stoort. Vandaar dus, dat P/ρ in deze gevallen een temperatuur-functie is. DEBYE berekende:

$$P = \frac{4}{3} \pi \rho N/M \cdot \left(a + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) \quad (\text{II-4})$$

Hierin is T de absolute temperatuur en k de constante van Boltzmann. Wij zien hieruit, dat de polarisatie bij polaire stoffen ($\mu \neq 0$) lineair verandert met $1/T$. Dit verloop is volledig bevestigd gevonden voor polaire gassen en voor verdunde oplossingen van

polaire stoffen in niet-polaire oplosmiddelen. Uit de gemeten temperatuur-coëfficiënt berekent men μ .

Volgens de formule van DEBYE (II-4) kunnen wij dus de totale polarisatie P in twee deelen verdeelen, nl. in de polarisatie door verschuiving van ladingen, korter: electronen-polarisatie P_E , en de polarisatie door orientering van permanente elektrische momenten, korter: orienterings-polarisatie P_O . Het aandeel P_E is onafhankelijk van de temperatuur, het aandeel P_O is omgekeerd evenredig met de abs. temperatuur:

$$P = P_E + P_O ; P_E = \frac{4}{3} \pi q N/M \cdot a ; P_O = \frac{4}{3} \pi q N/M \cdot \frac{\mu^2}{3kT}$$

Volledigheidshalve zij vermeld, dat in een molecuul, onder invloed van het uitwendig veld, behalve electronen ook tegengesteld geladen atomen of radicalen in hun geheel ten opzichte van elkaar verschoven kunnen worden. Dit beteekent, dat in het algemeen nog een atoom-polarisatie P_A en een radicaal-polarisatie P_R optreden.

We hebben dus: $P = P_E + P_A + P_R + P_O$. De laatst besproken termen zijn echter steeds klein ten opzichte van $P_E + P_O$ ¹⁾ en kunnen voor ons doel verwaarloosd worden.

Zuivere dipool-vloeistoffen voldoen in den regel niet aan de formule van DEBYE. Toch verraadt de aanwezigheid van polaire moleculen zich kwalitatief door een hooge polarisatie, en dus door een hooge d.c. Want reeds bij moleculen met een vrij gering elektrisch moment legt de orienterings-polarisatie meer gewicht in de schaal dan de electronen-polarisatie. De d.c. zal des te hooger zijn, naarmate het moment der moleculen hooger is, en naarmate er meer moleculen per volume-eenheid aanwezig zijn. De d.c. wordt dus niet beheerscht door de grootte van het elektrisch moment op zich zelf, maar door de verhouding van het moment tot het moleculair-volume. (Voorbeelden: d.c. van niet-polaire vloeistoffen: petroleum 2.13, benzol 2.3, vloeibaar CO₂ 1.60; polaire vloeistoffen: aethylaether 4.3, phenol 9.7, aethylalcohol 26, water 81.)

Quantitatieve overeenstemming met de theorie van DEBYE is in deze gevallen echter niet te verwachten. Want de dipool-moleculen oefenen op elkaar electrostatische krachten uit; zij

¹⁾ Dat dit ook theoretisch het geval moet zijn, wordt aangetoond door L. EBERT, Leipziger Vorträge (II) 1929, pag. 44-77.

bewegen zich niet meer onafhankelijk, doch richten elkaar of vereenigen zich zelfs tot meer of minder stabiele complexen. Wij noemen dit verschijnsel associatie.

Er zijn nu verschillende associatie-typen mogelijk, afhankelijk van den vorm van het molecuul en van de ligging van de dipool daarin. In het geval van fig. 1a vormen twee moleculen, die elk een moment μ bezitten, één complex van het moment 2μ ; en aangezien in de formule van DEBYE μ in het kwadraat voorkomt, leidt dit dus tot verhooging der d.c. Vaker zijn echter de omstandigheden gunstig voor een associatie volgens fig. 1b. Hier ontstaat een niet-polair complex, hetgeen leidt tot verlaging der d.c. ¹⁾.

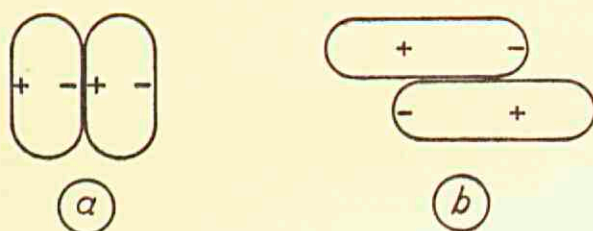


fig. 1. Associatie (schema).

a. polair complex.

b. niet-polair complex.

Tot hier toe beschouwden we het gedrag van stoffen in een statisch elektrisch veld. Praktisch zullen we echter de dielectrische constante meten met behulp van een wisselspanning. Elk medium bezit namelijk een merkbaar geleidingsvermogen, zoodat bijvoorbeeld een tot een zekere spanning opgeladen condensator zich door het medium heen ontladst, en wel sneller naarmate het geleidingsvermogen van het medium hooger is. De meting van de d.c. is dus meestal slechts uitvoerbaar bij het gebruik van een wisselstroom van zoodanige frequentie ν , dat de periode van den wisselstroom ($1/\nu$) kleiner is dan de ontladingstijd van den condensator, of ten hoogste van gelijke orde. Naarmate dus het geleidingsvermogen van het te onderzoeken medium toeneemt, moet men tot hogere frequenties overgaan. Praktisch beteekent dit, dat men bij het onderzoek van goed-isoleerende organische vloeistoffen

¹⁾ Zie voor nadere gegevens over associatie-typen: C. P. SMYTH, Dielectric constant and molecular structure, pag. 169 vv. (New York, 1931).

nog audio-frequenties ($\nu \sim 10^3$) gebruiken kan, doch dat men voor water en oplossingen in water moet overgaan tot radio-frequenties ($\nu \sim 10^6$ en hoger) ¹⁾.

Het gebruik van wisselspanningen brengt complicaties mede, die wij in het volgende willen bespreken:

Wij willen de d.c. onderzoeken van een mengsel van vele soorten polaire en niet-polaire deeltjes. Bij niet te hoge frequentie der wisselspanning zullen alle bestanddeelen van het medium zich van oogenblik tot oogenblik naar de wisselende veldsterkte kunnen richten. Is ϵ_0 de „statische” d.c. (d.w.z. gemeten met behulp van een statisch veld), en ϵ_ν de d.c. gemeten met een wisselspanning van de frequentie ν , dan geldt dus: $\epsilon_\nu = \epsilon_0$. Voeren wij echter de frequentie hoger op, dan blijven grotere polaire deeltjes door hun traagheid het eerst achter; zij hinken achter de wisselende veldsterkte aan en zullen zich bij nog iets hogere frequentie in 't geheel niet meer richten. Hun bijdrage tot de orienterings-polarisatie P_0 vervalt; P neemt dus af, zoodat $\epsilon_\nu < \epsilon_0$. De d.c. wordt zodoende afhankelijk van de bij de meting gebruikte frequentie; er treedt, met andere woorden, dispersie op.

Bij nog hogere frequentie zullen ook kleinere polaire deeltjes achterblijven. Men kan aan elk deeltje een relaxatietijd τ toekennen ²⁾; is de periode van het wisselveld veel grooter dan de relaxatietijd ($1/\nu \gg \tau$), dan levert het deeltje zijn volle aandeel in de orienterings-polarisatie. Is $1/\nu \ll \tau$, dan richt het deeltje zich niet meer; het gedraagt zich dus alsof het niet-polair is. In het tusschengelegen frequentie-gebied, waar $1/\nu \sim \tau$, is er een faseverschuiving tusschen het uitwendige veld en de beweging van het deeltje. Dit beteekent tevens, dat er in dit golflengte-gebied energie door het medium geabsorbeerd wordt (anomale absorptie).

DEBYE heeft voor deze verschijnselen een exacte theorie gegeven; op grond daarvan komt hij tot het resultaat dat de relaxatietijd τ

¹⁾ Er is een methode, die toestaat om ook bij goedgeleidende oplossingen lage frequenties toe te passen; vgl. hoofdstuk IV B.

²⁾ τ wordt als volgt gedefinieerd: Indien een medium onderworpen is aan een uitwendig electrisch veld, en dit veld wordt op een zeker tijdstip plotseling weggenomen, dan is de relaxatietijd τ (van een bepaalde in het medium aanwezige molecuulsoort) de tijd die verstrijkt tot de statistische orientering van die molecuulsoort afgenomen is tot $1/e$ van de oorspronkelijke waarde ($e = 2.71828 \dots$).

van een bolvormig deeltje van den straal a , in een medium van de viscositeit η , zal bedragen:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}. \quad (\text{II-5})$$

Deze formule geldt alleen voor het geïdealiseerde geval van een inderdaad bolvormig deeltje. Bovendien rijst bij de quantitative toepassing de vraag, of de inwendige wrijving η aan het oppervlak van het deeltje gelijk gesteld mag worden aan de makroskopische viscositeit η . Afgezien hiervan leert ons de formule, dat de relaxatietijd niet afhangt van de grootte van het moment μ , doch alléén van de afmetingen van het deeltje.

Om experimenteel den relaxatietijd van een molecuul-soort te bepalen, meet men de d.c. van het medium bij een reeks van golflengten. In een bepaald frequentiegebied, overeenkomend met $1/\tau$, vindt men dan een vrij plotselinge daling der d.c. (fig. 2).

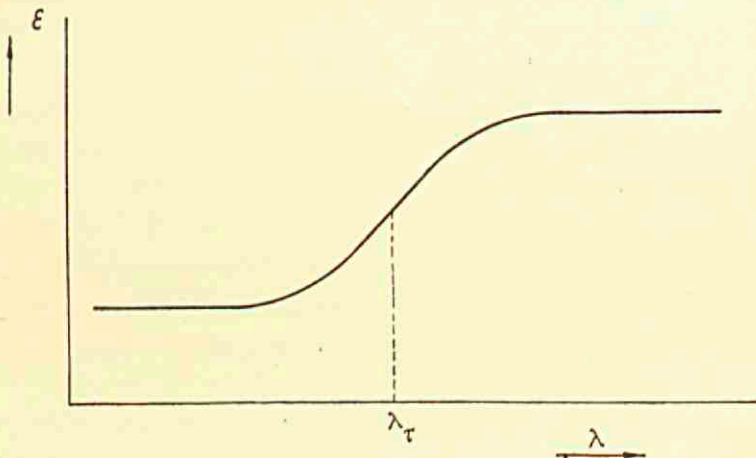


fig. 2. Dispersie der dielectrische constante (schema).

Waarnemingen op dit gebied zijn vooralsnog schaarsch; om de orde van grootte te kenschetsen, geven wij voor enkele stoffen de golflengte λ_τ ($\lambda_\tau = c\tau$), waarbij (bij kamertemperatuur) dispersie der d.c. optreedt:

water ¹⁾	$\lambda_T \sim 0.025-2.5 \text{ cm}$ (?)
<i>n</i> -propylalcohol ²⁾	$\lambda_T \sim 1 \text{ m}$
eiwit-solen ³⁾	$\lambda_T \sim 100-1000 \text{ m}$

Sterk viskeuze vloeistoffen vertoonen in overeenstemming met form. (II-5) dispersie bij vrij groote golflengten. Zoo is λ_T voor glycerine: bij $-20^\circ \sim 400 \text{ m}$; bij $+20^\circ \sim 1 \text{ m}$. De sterke verandering van λ_T met de temperatuur komt grootendeels op rekening van het feit dat de viscositeit η sterk afneemt met toenemende T .

Het bovenstaande geldt alléén voor de orienteerings-polarisatie P_O . De verschuiving van atoomgroepen, atomen en electronen binnen het molecuul geschiedt met zoo geringe traagheid, dat P_E , P_A en P_R tot in het gebied der zeer korte golven constant blijven. De term P_R verdwijnt vermoedelijk in het gebied der warmte-golven ($\lambda_T \sim 100 \mu$), P_A in het ultrarood en P_E ver in het ultraviolet ⁴⁾.

In verband met ons onderzoek van hydrosolen interesseert ons in het bijzonder het dielectrische gedrag van water. Uit metingen aan verdunden waterdamp weten wij, dat het watermolecuul een permanent moment bezit van $\mu = 1.87 \times 10^{-18} \text{ e.s.e.}$ ⁵⁾. (Hieruit volgt dat de atomen niet in een rechte lijn kunnen liggen, aangezien dan het moment 0 zou zijn; het molecuul moet als een driehoek opgebouwd zijn.)

Bij ijs vinden wij een dielectrische constante van omstreeks 3, dus van de orde der niet-polaire stoffen. Dit was te verwachten, aangezien in ijs de moleculen in het kristalrooster gefixeerd zijn, en zich dus niet kunnen orienteren. We meten hier slechts de electronen-polarisatie P_E ⁶⁾.

Vloeibaar water bezit bij kamertemperatuur een d.c. van ongeveer 80; dit is een van de hoogste dielectrische constanten, die bij

¹⁾ H. RUBENS, Verhandl. deut. physik. Ges., **17**, 315 (1915). J. D. TEAR, Phys. Rev. [2] **21**, 611 (1923).

²⁾ S. MIZUSHIMA, Physik. Z. **28**, 418 (1927).

³⁾ J. ERRERA, J. chim. phys. **29**, 577 (1932).

⁴⁾ vgl. A. J. WILDSCHUT, Diss. Delft 1932, p. 29.

⁵⁾ M. JONA, Physik. Z. **20**, 14 (1919); e.a.

⁶⁾ We zien hier af van de bij ijs waargenomen anomale dispersie; vgl. J. ERRERA, J. phys. radium [6] **5**, 304 (1924).

zuivere stoffen gemeten zijn. Qualitatief stemt dit overeen met wat te verwachten is bij een vloeistof, bestaande uit kleine moleculen met groot dipoolmoment.

De formule van DEBYE (II-4) kan hier niet toegepast worden. Dit wordt reeds bij voorbaat duidelijk, als men het volgende bedenkt: Zelfs wanneer ϵ zeer groot wordt, kan P niet groter worden dan 1. Ook al verwaarloost men nu P_E , en beschouwt men dus de polarisatie in haar geheel als orienteerings-polarisatie, dan volgt uit de theorie als grootst mogelijk moment voor een molecuul van de grootte van het watermolecuul toch slechts $\sim 0.9 \times 10^{-18}$ e.s.e., d.i. de helft van het werkelijk waargenomen moment van water.

Men zou ook kunnen trachten, uit den gemeten temperatuur-coëfficiënt van P/ρ een waarde voor μ te vinden. Deze methode blijkt namelijk bij weinig associeerende vloeistoffen zooals aethyl-aether waarden te leveren, die met de in de dampfase gemeten μ goed overeenstemmen ¹⁾. Bij water echter is $d(P/\rho)/dT$ positief in plaats van negatief; dit zou, zooals uit form. (II-4) onmiddellijk blijkt, een imaginair moment beteekenen.

Wel kunnen wij uit de totale polarisatie van water een schijnbaar moment vinden, wanneer wij als P_E de polarisatie van ijs in rekening brengen; deze rekenwijze is weliswaar niet streng, doch voor een benaderende berekening voldoende nauwkeurig. Wij vinden dan, dat water in de vloeistof-fase een schijnbaar moment bezit van $\sim 0.6 \times 10^{-18}$ e.s.e., dus omstreeks 1/3 deel van het werkelijke moment van een afzonderlijk watermolecuul. Volgens de formule van DEBYE (II-4) kan men dit zoo interpreteren, dat slechts één negende deel der watermoleculen vrij is, en de overige zich tot niet-polaire complexen vereenigd hebben. Ook op andere gronden neemt men, zooals bekend, een associatie van water aan. Onder andere wijst hierop het optreden van een dichtheidsmaximum bij 4° C. Uit energetische overwegingen blijkt als waarschijnlijkste samenstelling der complexen te volgen: $(H_2O)_4$ ²⁾.

Aangezien nu de associatie-graad een functie van de temperatuur

¹⁾ J. ESTERMANN, Z. physik. Chem. B 1, 134 (1928).

²⁾ A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel, pag. 207 (Amsterdam, 1930).

zal zijn, vermoedelijk in dier voege, dat bij hogere temperatuur méér vrije moleculen ontstaan, wordt daardoor $d(P/\rho)/dT$ mede beïnvloed, en wel in omgekeerden zin als de formule van DEBYE verlangt. Hiermee vindt dus ook de anomale temperatuur-coëfficiënt van P een verklaring.

BLÜH¹⁾ meende ter verklaring van de hooge d.c. van water de aanwezigheid te moeten aannemen van kettingvormig geassocieerde moleculen, die bastaardionen (Zwitterionen) met zeer hoog elektrisch moment zouden vormen. Wij hebben evenwel in het bovenstaande gezien, dat de d.c. van water, ofschoon hoog, geheel normaal is, en ter verklaring geen hypothesen *ad hoc* behoeft.

Wij gaan nu over tot het dielectrische gedrag van oplossingen in water, en wel in de eerste plaats van oplossingen van niet-electrolyten. Deze niet-electrolyten zijn in den regel of niet-polaire stoffen, of althans stoffen, welker polarisatie per volume-eenheid kleiner is dan die van water. Volgens de mengregel (II-2) zal dus het mengsel een lagere d.c. hebben dan zuiver water. Dit gedrag vinden wij bijvoorbeeld bij oplossingen van rietsuiker²⁾.

Er is één klasse van verbindingen, die in waterige oplossing zeer sterk polair zijn en dus op de d.c. van water verhoogend werken. Het is die der aminozuren. Reeds BJERRUM³⁾ meende te moeten aannemen, dat aminozuren tot isoelectrische oplossing geheel of grootendeels gedissocieerd zijn tot bastaardionen (Zwitterionen) van het type $^-OOC \cdot R \cdot NH_3^+$. Deze ionen dragen twee vrije ladingen van tegengesteld teeken. Naar buiten toe gedragen zij zich als ongeladen moleculen, zoodat potentiometrisch of conductometrisch niet is uit te maken of men met ongedissocieerde moleculen dan wel met bastaardionen te doen heeft. Wij kunnen de bastaardionen evenwel langs anderen weg herkennen, en wel door hun zéér hoog elektrisch moment.

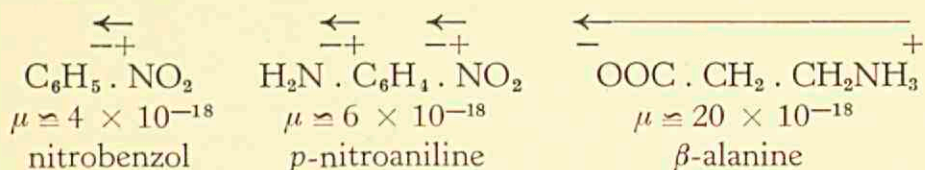
Bij normale polaire moleculen wordt het moment veroorzaakt door een geringe elektrische dissymmetrie van een bepaalde (polaire) groep, waarbij dan ten hoogste verschillende polaire groepen in één molecuul elkaar kunnen versterken. Hier echter

¹⁾ O. BLÜH, Z. phys. chem. **106**, 341 (1923); **111**, 251 (1924); Physik. Z. **27**, 226 (1926).

²⁾ o.a.: R. FÜRTH, Ann. Physik **70**, 63 (1923). L. KOCKEL, Ann. Physik **77**, 417 (1925).

³⁾ N. BJERRUM, Z. physik. Chem. **104**, 147 (1923).

zijn twee vrije elementair-ladingen van tegengesteld teeken aanwezig, die door een grooten afstand gescheiden worden, hetgeen een groot moment moet veroorzaken. Men vergelijke



Experimenteel vinden wij dan ook, dat door toevoeging van aminozuren de d.c. van water hooger wordt. Een verzadigde oplossing van glycocoll bezit een d.c., die ongeveer het dubbele bedraagt van de d.c. van zuiver water.

Gecompliceerder worden de verhoudingen, indien er een aanmerkelijke wisselwerking bestaat tusschen het water en de opgeloste stof, dus wanneer hydratatie optreedt. De eenvoudigste vorm van wisselwerking is de hydratatie van ionen in een verdunde electrolytoplossing. Wij moeten ons deze als volgt voorstellen: Elk ion is omgeven door een radiaal electricch veld, dat nabij het ion zeer sterk is (van de orde van 10^5 volt/cm); het fixeert door dit sterk inhomogene veld een aantal watermoleculen. Dit kan op verschillende wijzen geschieden ¹⁾). Rondom een klein ion rangschikken zich de moleculen zóó, dat de dipolen gericht zijn naar het centrale ion. Het behoeft niet bij een eerste laag te blijven; ook verder gelegen moleculen kunnen gebonden, of althans in hun vrije bewegelijkheid belemmerd worden. Hierbij komt, dat de dichtbij het ion gelegen watermoleculen sterk gepolariseerd worden; het geïnduceerde moment en het permanente moment versterken elkaar, waardoor de richtende invloed op verder gelegen moleculen nog toeneemt.

Is het ion grooter, dan is een andere configuratie stabiel. De eerste molecuul-laag legt zich kop-aan-staart rondom het centrale ion, waardoor de werking der permanente momenten naar buiten toe grootendeels opgeheven is. De in de moleculen geïnduceerde, radiaal gerichte momenten kunnen echter weer bijdragen tot de beïnvloeding van verderop gelegen moleculen.

¹⁾ A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER, l.c. pag. 226.

In het algemeen zien wij, dat rondom elk ion zich watermoleculen in een toestand van algeheele of partieele immobilisatie (electrische verzadiging) bevinden; door een uitwendig electrisch veld worden zij niet of nauwelijks meer gericht. De d.c. van het systeem zal dus lager zijn dan die van zuiver water: 1° in geringe mate door de aanwezigheid van de niet-polaire ionen; 2° in veel sterkere mate wegens de fixeering van watermoleculen rondom het ion. SACK ¹⁾ heeft getracht te berekenen, hoeveel deze invloed zou bedragen. Hij komt tot het resultaat, dat electrolyten (in zeer verdunde oplossing) de d.c. van water zullen verlagen volgens de betrekking: $\epsilon = \epsilon_0(1 - \gamma c)$. Hierin is ϵ de d.c. van de oplossing, ϵ_0 de d.c. van water, c de electrolyt-concentratie in mol/liter, en γ een constante, die voor 1-1-waardige zouten 3.0 zou bedragen. Voor hoogerwaardige zouten zou algemeen gelden: $\gamma = 1.5 \sum z^2/a^3$, waarbij z de waardigheid der verschillende ionen voorstelt, en men over alle ionen sommeeren moet.

Het is niet eenvoudig, de berekening van SACK aan de werkelijkheid te toetsen. Het geleidingsvermogen, zelfs van verdunde oplossingen, legt namelijk aan de meting der d.c. hinderpalen in den weg. Weliswaar zijn de verrichte onderzoekingen legio; maar de voetangels en klemmen zijn in dit terrein zoo talrijk, dat zelfs de nieuwste uitkomsten varieren tusschen aanzienlijke verhooging en aanzienlijke verlaging der d.c. door toegevoegde electrolyt. Er zijn echter een of twee onderzoekingen aan te wijzen, die tegen critiek bestand lijken; de resultaten daarvan zijn, althans wat betreft 1-1-waardige zouten, in behoorlijke overeenstemming met SACK's theorie. Men zie verder de hoofdstukken III en IV, in het bijzonder pag. 58 en 64.

De moderne theorie der sterke electrolyten doet verwachten, dat in het algemeen de d.c. van electrolytoplossingen hooger zal zijn dan die van water ²⁾. De verhooging zal gering zijn voor 1-1-waardige zouten, veel sterker voor meerwaardige. Deze theorie houdt evenwel geen rekening met de wisselwerking tusschen ionen en oplosmiddel. Om tot een volledig beeld te komen ware dus een verbinding noodig van deze theorie met die van SACK; voorzoover ons bekend is, is echter een dergelijke verbinding nog niet beproefd.

Het schijnt evenwel, dat het hier bedoelde z.g. DEBYE-FALKENHAGEN-effect bij de

¹⁾ H. SACK, Physik. Z. **27**, 206 (1926); **28**, 199 (1927).

²⁾ H. FALKENHAGEN, Elektrolyte (Leipzig, 1932). H. FALKENHAGEN und E. L. VERNON, Physik. Z. **33**, 218 (1932).

in den regel gebruikte vrij hoge frequenties en zeer lage concentraties te verwaarlozen is, zoodat in deze gevallen de theorie van SACK voldoende is om de verschijnselen te beschrijven (vgl. pag. 30).

FÜRTH en zijn leerlingen bepaalden de d.c. van electrolyt-oplossingen volgens een methode, die toelaat bij lage frequenties te werken (zie hoofdstuk IV B). Zij vonden met toenemende zoutconcentratie een vrij sterke daling der d.c. tot een minimum, waarna de d.c. weer snel stijgt, soms tot boven die van water. De aanvankelijke daling is sterker dan men volgens de theorie van SACK zou verwachten. FÜRTH ¹⁾ neemt ter verklaring aan, dat de invloedssfeer van een ion zich zeer ver in de vloeistof uitstrekt, doordat elk aan het ion vastgehouden watermolecuul aan zijn andere uiteinde weer een watermolecuul bindt, en zoo vervolgens, zoodat er zich als het ware ketens van watermoleculen vormen. Men kan dit vergelijken met de wijze waarop ijzerdeeltjes aan een magneet hangen tot op een afstand, waar de magneet geen directen invloed meer zou uitoefenen.

FÜRTH berekent uit zijn experimenteele gegevens, dat per éénwaardig ion $2 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^4$ watermoleculen gebonden worden; hij wil de sterke verlaging der d.c. nu aldus verklaren, dat bij lage frequenties al deze aangehechte watermoleculen geheel of gedeeltelijk „verzadigd” zijn, waardoor de d.c. sterk afneemt. Bij hogere frequenties hebben de kettingen geen tijd meer om zich te vormen, zoodat alleen de dicht bij het ion gelegen watermoleculen gebonden blijven en de overige zich vrij naar het veld kunnen richten. Dit zou dan verklaren, waarom anderen, die met hogere frequenties werkten, een geringere verlaging der d.c. vonden. Bij hogere electrolytconcentraties zouden volgens FÜRTH de tegengestelde ionen zich met hun watermantels aan elkaar hechten en aldus dipolen vormen. Hierdoor moet verklaard worden, dat de d.c. met toenemende concentratie een minimum doorloopt en vervolgens weer stijgt.

Over de door FÜRTH gegeven voorstelling van zaken is het volgende op te merken: Op zich zelf is het aannemen van ver-reikende krachten in de oplossing niet ongerijmd. Het is echter de vraag, of op deze wijze een verlaging der d.c. tot stand kan

¹⁾ R. FÜRTH, Physik. Z. 32, 184 (1931).

komen. Want in de eerste plaats zal, naarmate de ionen vrij water binden, het associatie-evenwicht van het water zich zoo verschuiven, dat opnieuw vrije moleculen gevormd worden. Hierdoor zou de verlaging van de d.c. weer goeddeels teniet gedaan worden. In de tweede plaats is het twijfelachtig, of men een lange keten van watermoleculen, die slechts aan één zijde aan het ion vastgehecht is, werkelijk als immobiel mag beschouwen. Naar onze meening kunnen zich zulke ketens zeer wel in hun geheel naar een uitwendig wisselveld richten. Men moet zich hierbij uit den aard der zaak niet voorstellen, dat de moleculen zelf zich onder den invloed van het veld door de vloeistof verplaatsen; veeleer zullen van oogenblik tot oogenblik, al naar de wisselende richting van het veld, andere moleculen tot de keten gaan behooren. Anders gezegd: de keten wordt van oogenblik tot oogenblik afgebroken en in een iets afwijkende richting weer opgebouwd. Het effect is, alsof een kettingvormige waterpolymeer (met een hoog electric moment) zich vrij in de vloeistof beweegt. Zooals wij reeds zagen, moet dit, evenals elke andere ketting-associatie, leiden tot verhooging der d.c.

Uit den aard der zaak kan dit samengestelde proces zich alleen bij lage frequenties voltrekken. Bij hogere frequenties hebben de ketens geen tijd om zich te verplaatsen. De verhooging der d.c. zal dus plaats maken voor een verlaging. De ketens bezitten als het ware een eigen relaxatietijd, die natuurlijk veel hoger is dan die van een enkel watermolecuul en daardoor reeds bij groote golflengten aanleiding zal geven tot dispersie.

Wij zien dus, dat FÜRTH's *ad hoc* opgestelde hypothese vermoedelijk geenszins verklaren kan, wat er mee verklaard moest worden, doch veeleer het tegendeel. Wat dan wèl de verklaring zou zijn, laten wij in het midden, aangezien de realiteit van de door FÜRTH waargenomen verschijnselen niet onomstootelijk vaststaat (zie pag. 41). Wij gingen slechts dàarom uitvoeriger op FÜRTH's hydratatie-beeld in, omdat wij in het volgende een dergelijk beeld zullen bezigen ter verklaring van het dielectrische gedrag van lyophile solen (zie hoofdstuk VII).

De proeven van FÜRTH zijn verricht bij vrij hoge concentraties en lage frequentie, zoodat hier reeds rekening gehouden zou moeten worden met de theorie van DEBYE-FALKENHAGEN, die vermoedelijk het minimum in de ϵ -c-kromme en de daarop volgende

stijging kan verklaren. Een soortgelijk verloop in de hogere concentraties is trouwens door andere onderzoekers ook bij hogere frequenties gevonden, o.a. door HELLMANN en ZAHN ¹⁾ voor CuSO_4 -oplossingen, en door WALDEN, ULICH en WERNER ²⁾ voor oplossingen van electrolyten in organische vloeistoffen.

Tot slot enkele woorden over de verhoudingen, die wij in kolloide oplossingen mogen verwachten. Beschouwen wij deze oplossingen eenvoudig als mengsels van water en gedispergeerde stof, dan zal, aangezien de gedispergeerde stof als regel per volume-eenheid een lagere polarisatie bezit dan water, de d.c. van het sol lager zijn dan die van het dispersiemiddel. Een uitzondering doet zich voor, indien de kolloide deeltjes zelf grote momenten dragen. Dit blijkt bij eiwitsolen het geval te zijn; men kan de eiwitdeeltjes blijkbaar vergelijken met bastaardionen van zeer groot moment. De d.c. van deze solen kan dan aanmerkelijk hoger zijn dan die van water ³⁾.

Een bijzonder geval vormen de solen van vanadiumpentoxyde, die, volgens metingen van ERRERA, in verouderden toestand een enorm hoge d.c. bezitten ⁴⁾ (voor een 1.4 % sol bedroeg de d.c. ~ 400). Vermoedelijk is de verklaring te zoeken in den zeer langgerekten vorm der V_2O_5 -deeltjes, gepaard gaande met een bewegelijkheid van de lading langs het oppervlak der deeltjes ⁵⁾.

In de door ons te onderzoeken solen moet men echter ook rekening houden met het optreden van hydratatie. Indien wij deze hydratatie eenvoudig kunnen opvatten als een fixatie van watermoleculen aan het oppervlak der deeltjes, dan zal zij tot uiting komen in een verlaging der d.c. *A priori* is echter de mogelijkheid niet uit te sluiten, dat een sterke hydratatie een verhooging der d.c. veroorzaakt, volgens het hierboven behandelde model.

Willen wij alle optredende effecten ook werkelijk meten, zoo moeten wij rekening houden met de te verwachten dispersie der d.c. Zoowel polaire deeltjes van kolloide afmetingen, als gecompliceerd gebouwde watermantels zullen een relatief hoogen relaxatietijd bezitten. Willen wij hun bijdrage tot de polarisatie gewaar worden,

¹⁾ H. HELLMANN und H. ZAHN, Ann. Physik **81**, 711 (1926).

²⁾ P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physik. Chem. **116**, 261 (1925).

³⁾ J. ERRERA, J. chim. phys. **29**, 577 (1932).

⁴⁾ J. ERRERA, Kolloid-Z. **31**, 59 (1922); **32**, 157, 373 (1923).

⁵⁾ A. SZEGVARI und E. WIGNER, Kolloid-Z. **33**, 218 (1923). J. J. BIKERMAN, Physik. Z. **27**, 769 (1926).

dan moeten wij zorgen dat de frequentie van het wisselveld zoo laag is, dat de periode groot is tegenover den relaxatietijd ($1/\nu > \tau$). Anderzijds zagen wij reeds, dat het geleidingsvermogen der vloeistoffen aan de verlaging der frequentie een grens stelt. Wij moeten dus een compromis zoeken, door de laagste frequentie te kiezen, die in verband met het geleidingsvermogen der oplossingen nog bruikbaar is.

Om een volledig beeld te verkrijgen van het dielectrische gedrag der oplossingen, zou men het beste doen, de d.c. te onderzoeken bij alle frequenties tusschen de laagst-bruikbare en de hoogst-bereikbare. Men zou dan zien, bij welke golflengten dispersie optreedt, en daaruit belangrijke gegevens verkrijgen over de samenstelling van het systeem. Een dergelijke dispersiemeting is gebruikelijk en gemakkelijk uitvoerbaar in het betrekkelijk smalle gebied der optische frequenties (dispersie van den brekingsindex). In ons geval zou een dispersiemeting echter moeten bestaan uit een serie bepalingen over een zeer groot golflengtegebied (bijv. tusschen 1 en 1000 meter of hooger). Het is niet mogelijk, dit geheele golflengtegebied met één meetmethode te bestrijken. Men zou moeten beschikken over verschillende apparaturen, elk voor een bepaalde golflengtestrook, die elk weer hun groote experimenteele moeilijkheden opleveren bij de toepassing op eenigermate geleidende systemen.

Wij hebben ons bij ons onderzoek moeten beperken tot één golflengte, en kozen daarvoor $\lambda \sim 300$ m, overeenkomende met een frequentie van ongeveer 10^6 . Wij konden dan gaan tot een geleidingsvermogen van $\sim 10^{-4}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$.

Ondanks deze beperking tot één golflengte bestaat er toch gelegenheid om door een juiste keuze der te verrichten metingen verschillende gegevens over de eigenschappen van een bepaald sol te verkrijgen. Wij kunnen namelijk naast elkaar de d.c. van het sol en van het gel bepalen; wij mogen daarbij aannemen, dat in het gel de vrije draaibaarheid der kolloïde deeltjes althans voor een belangrijk deel is opgeheven. Voorts kunnen wij eventueele veranderingen der d.c. bij den overgang van sol- in gel-toestand waarnemen.

Ook kunnen wij de d.c. van het sol bij verschillende temperaturen bepalen. De temperatuur-variatie kan in zekeren zin aequi-

valent worden geacht aan een variatie van de golflengte; want bij verandering van temperatuur wordt de viscositeit van het dispersiemiddel en daardoor de relaxatietijd der gedispergeerde deeltjes sterk gewijzigd (verg. form. II-5). Zijn er dus polaire deeltjes aanwezig, welke relaxatietijd van de orde is van de periode van het gebruikte wisselveld, dan moet dit tot uiting komen in een sterke variatie der d.c. met de temperatuur, en wel in een verhoging der d.c. met toenemende temperatuur. Dit verschijnsel zal des te kenmerkender zijn, omdat alle overige invloeden in omgekeerden zin werken, en dus met stijgende temperatuur een vermindering der d.c. tengevolge hebben.

Wij kunnen den invloed van de hydratatie nagaan, door aan het sol afwisselende hoeveelheden van een dehydrateerend agens toe te voegen, zooals aethylalcohol of aceton, en de daardoor veroorzaakte verandering der d.c. na te gaan.

Ten slotte is bij het gelatinesol variatie der pH mogelijk door toevoeging van geringe hoeveelheden zuur of alkali. Wij zijn hierbij echter aan nauwe grenzen gebonden, aangezien de metingen onmogelijk worden zoodra het geleidingsvermogen der systemen hooger wordt dan $\sim 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Hiermede hebben wij de hoofdrichtingen aangeduid, waarin ons experimenteel onderzoek zich zal moeten bewegen.

HOOFDSTUK III.

EXPERIMENTEELE METHODEN.

ALGEMEEN GEDEELTE.

Er bestaan voor de bepaling van de d.c. van vloeistoffen vele uitstekende en nauwkeurige methoden. Zoodra het echter vloeistoffen betreft, die een zeker geleidingsvermogen bezitten, stapelen de bezwaren zich op, en is er geen enkele methode aan te wijzen, die met volkomen zekerheid tot het doel voert. Integendeel, men komt in dit geval maar al te spoedig tot resultaten die elke realiteit missen.

Ons doel is: het meten van de d.c. van kolloïde oplossingen, die op zich zelf reeds een niet onaanzienlijk geleidingsvermogen bezitten. Zoo eenigszins mogelijk willen wij deze oplossingen ook onderzoeken, wanneer daaraan geringe hoeveelheden van electrolyten zijn toegevoegd (bijvoorbeeld: gelatine-oplossingen bij verschillende pH). Het zal echter blijken dat dit laatste desideratum slechts binnen enge grenzen voor verwezenlijking vatbaar is.

Onder deze omstandigheden blijkt het noodzakelijk, de verschillende methoden, die voor het bepalen van de d.c. van geleidende vloeistoffen in aanmerking komen, nader te beschouwen. Wij beoogen daarmee een drieledig doel.

Ten eerste willen wij vaststellen welke methode het best voldoet aan de eischen, die ons voorgenomen onderzoek stelt.

Ten tweede willen wij ons een oordeel vormen over de mate van betrouwbaarheid, die toekomt aan de resultaten van anderen, die op hetzelfde gebied gewerkt hebben. Immers, op dit terrein geldt, meer dan op enig ander, dat men geen enkel resultaat mag beschouwen los van de wijze waarop het verkregen is. Wanneer wij aan het slot van dit onderzoek zullen nagaan, in hoeverre onze resultaten met die van anderen in overeenstemming of in strijd

zijn, moet van te voren zijn uitgemaakt, welk gewicht aan die resultaten te hechten valt.

De derde overweging is er een *a posteriori*. Het zal blijken, dat een „absolute” meting van de d.c. onzer geleidende oplossingen niet wel doenlijk is. Wij zullen slechts relatieve resultaten verkrijgen, namelijk relatief ten opzichte van standaardoplossingen van even groot geleidingsvermogen. Als zoodanig kozen wij KCl-oplossingen; de hoogste benoodigde concentratie bedroeg ongeveer 0,001 n. Niets lijkt nu eenvoudiger dan in een tabellenwerk op te zoeken wat de d.c. van verdunde KCl-oplossingen is, om vervolgens uit de relatieve resultaten de absolute te berekenen. Het verwonderlijke feit doet zich echter voor — wij wezen daarop reeds in het kort —, dat er voor de d.c. van verdunde electrolytoplossingen zeer verschillende waarden gevonden zijn. Sommigen meenen dat de d.c. van bijv. een 0,001 n KCl-oplossing aanmerkelijk verhoogd is ten opzichte van de d.c. van zuiver water, anderen vinden daarentegen een aanzienlijke verlaging, en weer anderen constateeren, dat er slechts een gering verschil kan bestaan. Deze uiteenlopende resultaten hangen uit den aard der zaak samen met de experimenteele moeilijkheden, die aan deze metingen in den weg staan. Uit een nadere kennismaking met de desbetreffende literatuur zal echter blijken, dat het mogelijk is op dit gebied het kaf van het koren te scheiden; wij zullen dan tot het resultaat komen, dat de d.c. van verdunde KCl-oplossingen slechts zeer weinig van die van zuiver water verschilt; hetgeen aan te toonen voor ons doel voldoende is.

Bij de beoordeeling van de geschiktheid der diverse methoden voor ons eigen onderzoek, zullen wij vooral op de volgende punten hebben te letten:

1. Wij wenschen een niet te hooge frequentie toe te passen. De principieele reden daarvan is reeds op pag. 32 uiteengezet. Hierbij komt, dat het opwekken van hoogfrequente stroomen op zich zelf experimenteele moeilijkheden meebrengt, die wij bij voorkeur willen ontgaan.

2. Elke methode heeft een grens, waarboven het geleidingsvermogen der vloeistoffen storend begint te werken. Deze grens moet bij de te kiezen methode zoo hoog mogelijk liggen.

3. Voor elke meting staat slechts een beperkte hoeveelheid vloeistof ter beschikking.

4. Aangezien het ons veelal te doen is om het opsporen van kleine verschillen, is een vrij groote nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid der metingen noodzakelijk.

5. In den loop van eenige uren moet een reeks van bepalingen verricht kunnen worden; dit in verband met de spontane veranderingen, die de te onderzoeken vloeistoffen in betrekkelijk korten tijd ondergaan.



HOOFDSTUK IV.

EXPERIMENTEELE METHODEN.

BIJZONDER GEDEELTE.

Wij zullen de experimenteele methoden, naar de beginselen waarop zij berusten, in de volgende groepen verdeelen:

- A. Golflengtemethode.
- B. Krachtmethoden.
 - a. Ellipsoidmethode.
 - b. Electrometermethode.
- C. Interferometermethode.
- D. Capaciteitsmethoden.
 - a. Resonantiemethoden.
 - b. Tweede methode van DRUDE.
 - c. Zweingsmethode.
 - d. Brugmethode.

In dit overzicht blijven buiten beschouwing een aantal methoden, die slechts semi-quantitatieve resultaten opleveren.

A. GOLFLENGTEMETHODE.

Deze methode, die veelal aangeduid wordt als eerste methode van DRUDE ¹⁾, berust op het volgende beginsel: Wanneer men elektrische trillingen van bepaalde frequentie zich laat voortplanten in verschillende media, dan zijn de quadraten der golflengten omgekeerd evenredig met de d.c. der media. Noemen wij de golflengte in vacuo λ_0 , de golflengte in het te onderzoeken medium λ , dan is, aangezien de d.c. der ledige ruimte 1 bedraagt, de d.c. van het medium

$$\varepsilon = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \quad (\text{IV-1})$$

¹⁾ P. DRUDE, Z. physik. Chem. **23**, 267 (1897); **40**, 635 (1902). Dezelfde methode werd reeds toegepast door E. COHN, Ann. Physik [N.F.] **45**, 370 (1892).

Hierbij valt op te merken, dat men slechts een geringe fout begaat, indien men λ_0 in lucht bepaalt in plaats van in het vacuüm (vgl. pag. 16, noot 2).

De meting van de golflengte geschiedt door middel van twee lange, evenwijdig gespannen draden (LECHER-systeem), waarover twee brugdraden verschoven kunnen worden. Een generator induceert in dit systeem trillingen van een bepaalde frequentie. Wanneer men nu (in lucht) de afstand tusschen de beide brugdraden gelijk maakt aan λ_0 , treden daartusschen staande golven op (resonantie); de stroomamplitude bereikt in dit geval een maximum, hetgeen door middel van een detector (bijvoorbeeld een GEISSLER-buis) wordt vastgesteld. Dompelt men vervolgens de draden in het te onderzoeken medium, dan zal men, teneinde de resonantie te herstellen, de afstand tusschen de brugdraden moeten verminderen. Men vindt op deze wijze λ , en berekent ϵ uit form. (IV-1). DRAKE, PIERCE en Dow ¹⁾ hebben met deze methode in een veranderden vorm uiterst nauwkeurige resultaten bereikt.

De nauwkeurigheid gaat echter grootendeels verloren, wanneer men geleidende media onderzoekt. In dit geval worden namelijk de elektrische trillingen sterk geabsorbeerd, er treedt een aanzienlijke demping op, en de resonantie is niet meer scherp vast te leggen. DRUDE zoowel als DRAKE, PIERCE en Dow moesten zich dan ook vergenoegen met vast te stellen, dat de d.c. van verdunde electrolytoplossingen niet veel van die van water kan verschillen. DEUBNER ²⁾ vond, eveneens volgens deze methode, bij NaCl-oplossingen tot concentraties van 0,003 n geen verandering in d.c.; daarentegen vond hij bij CuSO₄-oplossingen een verlaging, die ongeveer lineair verliep met de concentratie ($\gamma = 7,5$ ³⁾).

Het is bij deze methoden noodig, om de paralleladraden geheel in het te onderzoeken medium te dompelen, en wel over een afstand van ten minste eenige malen de golflengte in het medium. Men moet zich dus eenerzijds beperken tot de kleinste golflengten (DRUDE gebruikte golven van 73 cm, DEUBNER golven van 260 cm, in lucht gemeten), en heeft zelfs dan in het gunstigste geval nog aanzienlijke hoeveelheden vloeistof noodig.

¹⁾ F. H. DRAKE, G. W. PIERCE and M. T. Dow, Phys. Rev. **35**, 613 (1930).

²⁾ A. DEUBNER, Ann. Physik **84**, 429 (1927).

³⁾ Zie voor de beteekenis van γ pag. 28.

B. KRACHTMETHODEN.

a. ELLIPSOIDMETHODE.

Wanneer men een metalen lichaam draaibaar ophangt in het veld van een condensator, waarvan de platen een spanningsverschil V bezitten, dan wordt op het lichaam een draaimoment M uitgeoefend, volgens de betrekking $M = \varepsilon V^2 h$, waarin ε de d.c. van het medium voorstelt, terwijl h alleen van vorm en orientatie van het lichaam afhangt. Vult men dus den condensator met verschillende vloeistoffen, dan is uit de verhouding der momenten (dus bijv. uit de verhouding der door spiegelaflezing waargenomen torsieuitslagen) de verhouding der dielectrische constanten te vinden. Het geleidingsvermogen der oplossingen heeft op deze betrekking geen invloed. Aangezien in de formule de spanning in het kwadraat voorkomt, kan zoowel wisselspanning als gelijkspanning toegepast worden. Voor eenigermate geleidende vloeistoffen is uit den aard der zaak alleen een wisselspanning bruikbaar.

Deze methode is in primitieven vorm reeds lang geleden toegepast door SILOW ¹⁾, voor zwak geleidende stoffen het eerst door COHN en ARONS ²⁾ en vervolgens door SMALE ³⁾. Later is zij opnieuw ter hand genomen door FÜRTH ⁴⁾ en nader uitgewerkt door PECHHOLD ⁵⁾. FÜRTH berekende, dat de genoemde betrekking alleen streng geldt voor omwentelingsellipsoiden, in welk geval men bovendien de constante h uit de afmetingen berekenen kan, waardoor de methode, althans in theorie, ook absolute metingen toelaat. COHN ⁶⁾ heeft onlangs de berekening van FÜRTH bestreden; hij is van meening, dat de formule algemeen geldt, zoodat voor het doen van relatieve metingen (waarom het practisch toch uitsluitend te doen is) elk lichaam te gebruiken is.

Door deze critiek wordt evenwel de waarde van FÜRTH's methode niet aangetast. Als gunstigsten vorm voor het draaiende lichaam vond FÜRTH een ellipsoïde, waarvan de omwentelingsas zeer kort is tegenover de beide andere assen; de gedaante nadert dus tot

¹⁾ P. SILOW, Pogg. Ann. **156**, 389 (1875).

²⁾ E. COHN und L. ARONS, Wied. Ann. **33**, 13 (1888).

³⁾ J. F. SMALE, Ann. Physik [N.F.] **57**, 215 (1896); **60**, 625 (1897).

⁴⁾ R. FÜRTH, Z. Physik **22**, 98 (1924); **44**, 256 (1927). Physik. Z. **25**, 676 (1924).

⁵⁾ R. PECHHOLD, Ann. Physik **83**, 427 (1927).

⁶⁾ E. COHN, Physik. Z. **32**, 687 (1931).

een plat schijfje. Dit wordt opgehangen aan een torsiedraad, zoodat het vlak van het schijfje verticaal is en een hoek van 45° maakt met de condensatorplaten. De gebruikte wisselspanningen hebben een frequentie van 50—2200 hertz. Hooger kan men niet gaan, omdat men dan niet meer gemakkelijk de benodigde spanningen (10—20 volt) kan verkrijgen. Bij deze lage frequenties bestaat echter gevaar voor polarisatie, hetgeen de resultaten zou bederven. Dit tracht men te vermijden door zorgvuldige platineering der elektroden en der ellipsoïde. Een tweede bezwaar is de warmteontwikkeling in de vloeistof, die toeneemt met het geleidingsvermogen; deze geeft aanleiding tot convectiestroomingen, die op hun beurt weer den uitslag van de ellipsoïde onregelmatig beïnvloeden.

Teneinde dit te vermijden zijn MILICKA en SLAMA ¹⁾ overgegaan tot ballistische aflezing, waarbij de spanning slechts een kort oogenblik behoeft te worden aangelegd. De ballistische uitslag is echter, behalve een functie van ϵ , ook een functie van η , de viscositeit van de vloeistof. Mag men deze in verdunde electrolytoplossingen bij benadering als constant beschouwen, in kolloïde oplossingen is dit zeker niet het geval. Bij metingen aan lyophiele solen zou men voor elke vloeistof afzonderlijk de viscositeit moeten bepalen. De hooge viscositeit van bijv. eenigermate geconcentreerde agar-solen zou bovendien de meting ernstig belemmeren. Metingen aan gelen zijn volgens deze methode uit den aard der zaak uitgesloten.

In aanmerking nemende de aanzienlijke hoeveelheid vloeistof, die voor elke meting vereischt wordt, en de vele voorzorgen, die voor het bereiken van een nauwkeurig resultaat genomen moeten worden (zie een recent artikel van ORTHMANN ²⁾), moeten wij concludeeren, dat deze methode, in weerwil van haar principieele voordeelen, voor ons doel niet in aanmerking komt.

De door de leerlingen van FÜRTH volgens deze methode verkregen resultaten zijn vrij merkwaardig. Terwijl andere onderzoekers in den regel een kleine verlaging van de d.c. van water door toegevoegde electrolyten constateeren, vinden zoowel PECHHOLD als MILICKA en SLAMA voor alle onderzochte zouten vrij aanzienlijke dalingen ($\gamma \cong 10$); bij concentraties van de orde van 0,01 n doorloopt de d.c. een minimum (soms ook achtereenvolgens twee minima), om daarna weer snel te stijgen, vaak tot boven de d.c.

¹⁾ O. MILICKA und A. SLAMA, Ann. Physik 8, 663 (1931).

²⁾ W. ORTHMANN, Ann. Physik 9, 537 (1931).

van water. Het ligt voor de hand, hier te denken aan de lage frequenties, waarbij deze metingen verricht zijn; de andere onderzoeken werden immers met frequenties van een geheel andere orde uitgevoerd. Op grond hiervan ontwerpt FÜRTH zijn (reeds op pag. 29 besproken) beeld der ionen-hydratatie, waarmee hij de discrepanties tusschen de uitkomsten bij hooge en bij lage frequenties wil verklaren.

Ondertusschen mag niet verzwegen worden, dat er sinds het onderzoek van ORTHMANN weer ruimte is voor twijfel aan de realiteit dezer verschijnselen. De laatste, een leerling van NERNST, onderzocht, om zich zooveel mogelijk tegen polarisatie-storingen te vrijwaren, slechts oplossingen van zilverzouten (AgNO_3 en Ag_2SO_4) tusschen zilveren elektroden en met gebruikmaking van een zilveren ellipsoïde. Hij vindt verlagingen der d.c., die wisselen met de gebruikte frequentie (50—10000 hertz), doch in geen geval de „normale” grenzen te buiten gaan. (Voor AgNO_3 -oplossingen varieert γ , afhankelijk van de golflengte, tusschen 0,5 en 1,4.) Minima werden in het concentratiegebied tot 0,1 n niet gevonden.

Aangezien de onderzoekers uit het kamp van FÜRTH geen zilverzouten onderzocht hebben, is een directe vergelijking helaas niet mogelijk. Er schijnt hier evenwel een tegenspraak te bestaan, waarvan de oplossing eerst door nader onderzoek gebracht kan worden.

b. ELECTROMETERMETHODE.

CARMAN ¹⁾ heeft een methode aangegeven, berustend op het beginsel, dat de kracht, waarmee twee condensatorplaten elkaar aantrekken, evenredig is met het kwadraat van het potentiaalverschil, en omgekeerd evenredig met de d.c. van het medium. Hij gebruikt naast elkaar twee gelijke vloeistofcondensatoren, elk bestaande uit een vaste en een beweegbare plaat. De twee beweegbare platen zijn onderling verbonden tot één systeem, en wel zoodanig dat de op de platen werkende krachten elkaar tegenwerken zoodat bij gelijkheid dezer krachten het systeem in rust blijft. Dit is het geval als de quadraten der aangelegde spanningen evenredig zijn met de dielectrische constanten der media: $V_1^2/\epsilon_1 = V_2^2/\epsilon_2$. Deze betrekking is onafhankelijk van het geleidingsvermogen van het medium. Men meet V_1 en V_2 , en vindt daaruit de verhouding ϵ_1/ϵ_2 . Is dus één der vloeistofcondensatoren gevuld met een stof van bekende d.c. (bijv. water), dan kan men onmiddellijk de d.c. van de tweede vloeistof bepalen. Evenals bij de ellipsoidmethode kan wisselstroom toegepast worden. Bovendien is deze methode als nulmethode in het voordeel boven de eerstgenoemde. De groote moeilijkheid is hier echter de in eenigszins geleidende media optredende sterke warmteontwikkeling. (De stroomsterkte in de vloeistof kan, bij een spanning van 27 volt, tot omstreeks 1 ampère stijgen!)

De eerste metingen volgens deze methode werden verricht door CL. C. SCHMIDT ²⁾ en leverden resultaten op, die met de bij gelijke frequentie volgens de ellipsoidmethode verkregen uitkomsten in goede overeenstemming waren. Een verbeterde opstelling leverde echter diametraal tegenovergestelde uitkomsten ³⁾ (verhooging der d.c., waar vroeger verlaging geconstateerd was, en vice versa). Dit klopt nu wel weer met de indertijd door SMALE (l.c.) verkregen cijfers, doch desondanks lijkt de methode weinig betrouwbaar.

¹⁾ A. P. CARMAN, Phys. Rev. **24**, 396 (1924). A. P. CARMAN and CL. C. SCHMIDT, Phys. Rev. **30**, 922 (1927).

²⁾ CL. C. SCHMIDT, Phys. Rev. **30**, 925 (1927).

³⁾ A. P. CARMAN, O. B. YOUNG and K. O. SMITH, Phys. Rev. **34**, 1040 (1929). A. P. CARMAN and K. O. SMITH, Phys. Rev. **34**, 1042 (1929).

C. INTERFEROMETER-METHODE.

Curiositeitshalve willen wij melding maken van een methode, toegepast door BRAMLEY¹⁾ voor het meten van de d.c. van NaCl-oplossingen. Deze methode is gebaseerd op de electrostrictie, die in een vloeistof optreedt onder den invloed van een electrisch veld E . Hiermee gaat gepaard een verandering van den brekingsindex Δn , die samenhangt met de d.c. ϵ , den brekingsindex n en den adiabatischen compressie-coëfficiënt X , volgens de formule:

$$\Delta n = \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)(n^2 - 1)(n^2 + 2) X E^2}{144 n}$$

BRAMLEY neemt deze verandering waar door middel van een interferometer-opstelling volgens MICHELSON; in een van de armen bevindt zich de trog, die de vloeistof en de electroden bevat. Gewerkt wordt met wisselspanningen van 3000—6000 volt. De frequentie wordt niet vermeld, maar deze zal, gezien de hooge spanningen, niet zeer hoog zijn geweest. Helaas ondervindt B. last van „disturbances in the liquid produced by the action of minute bubbles on the surface of the plates, which separated from them and diffused across the field of view”. Hij komt nu op het idee om de electroden door dunne plaatjes mica van de vloeistof te scheiden. Om te laten zien, dat dit geen merkbare wijziging brengt in de veldverdeling binnen de vloeistof, leidt hij een formule af, volgens welke bij geleidingsvermogens tot 10^{-2} ohm⁻¹ cm⁻¹ de veldsterkte in de vloeistof met den tijd afneemt volgens een exponentieele betrekking:

$$E = E_0 e^{-4 \cdot 10^{-6} t}$$

Hieruit concludeert BRAMLEY, dat gedurende de korte periode van de wisselspanning de veldsterkte niet beïnvloed wordt door het geleidingsvermogen. Het blijkt echter, dat hij de geleidingsvermogens in practische eenheden (ohm⁻¹ cm⁻¹) in rekening heeft gebracht, in plaats van in electrostatische eenheden. Het juiste resultaat luidt:

$E = E_0 e^{-4 \cdot 10^7 t}$, hetgeen wil zeggen dat binnen 10^{-7} sec. de veldsterkte reeds bijna tot nul is gedaald; practisch gesproken, concentreert het potentiaalverval zich in de isoleerende mica-plaatjes. De vloeistof daartusschen werkt als volkomen geleider.

Reeds NERNST²⁾ merkte dit op, toen hij de capaciteit wilde bepalen van een condensator, bestaande uit een dunwandig glazen trogje, van buiten aan twee tegenover elkaar liggende zijden beplakt met blaadjes stanniool als electroden, en gevuld met verschillende vloeistoffen. Hij vond toen, dat er (gemeten met wisselstroom van hoorbare frequentie) geen verschil in capaciteit was, wanneer men den trog vulde met water (geleidingsvermogen $2 \cdot 10^{-5}$) of met kwik (geleidingsvermogen 10^4).

Wij komen dus tot de conclusie, dat bij de proeven van BRAMLEY de effectieve veldsterkte, in plaats van eenige duizenden volt/cm, van de orde 0,00 . . volt/cm moet geweest zijn. Desniettenstaande komt hij tot niet al te onwaarschijnlijke uitkomsten. Vermoedelijk hebben temperatuur-invloeden een rol gespeeld. Men kan nagaan, dat een temperatuursverschil van $0,02^\circ$ voldoende zou zijn, om verschillen in brekingsindex te veroorzaken van dezelfde orde als BRAMLEY vond. Aangezien hij niets vermeldt over handhaving van een constante temperatuur, lijkt het niet al te gewaagd, te veronderstellen, dat de waargenomen effecten aan temperatuurschommelingen toe te schrijven zijn.

¹⁾ A. BRAMLEY, J. Franklin Inst. **205**, 649 (1928).

²⁾ W. NERNST, Ann. Physik [N.F.] **57**, 209 (1896).

D. CAPACITEITSMETHODEN.

De hierna te bespreken methoden berusten in tegenstelling tot de vorige op capaciteitsmeting. De capaciteit van een condensator wordt eerst bepaald, terwijl de electroden zich in vacuo bevinden (C_0); vervolgens omgeeft men de electroden met het te onderzoeken medium en bepaalt nogmaals de capaciteit (C). De verhouding der capaciteiten is dan gelijk aan de d.c. van het medium: $\varepsilon = C/C_0$. (In den regel kan men ook hier, evenals op pag. 16, noot 2 uiteengezet is, voor de capaciteit in vacuo de capaciteit in lucht in de plaats stellen.)

Voor capaciteitsmetingen bestaan verschillende methoden, waarvan wij er eenige nader willen beschouwen.

a. RESONANTIEMETHODEN.

Wij beschouwen een keten (fig. 3a), bestaande uit de capaciteit C en de zelfinductie L . Wanneer men aan den condensator een zekere lading mededeelt, dan zal in de keten een oscillerende

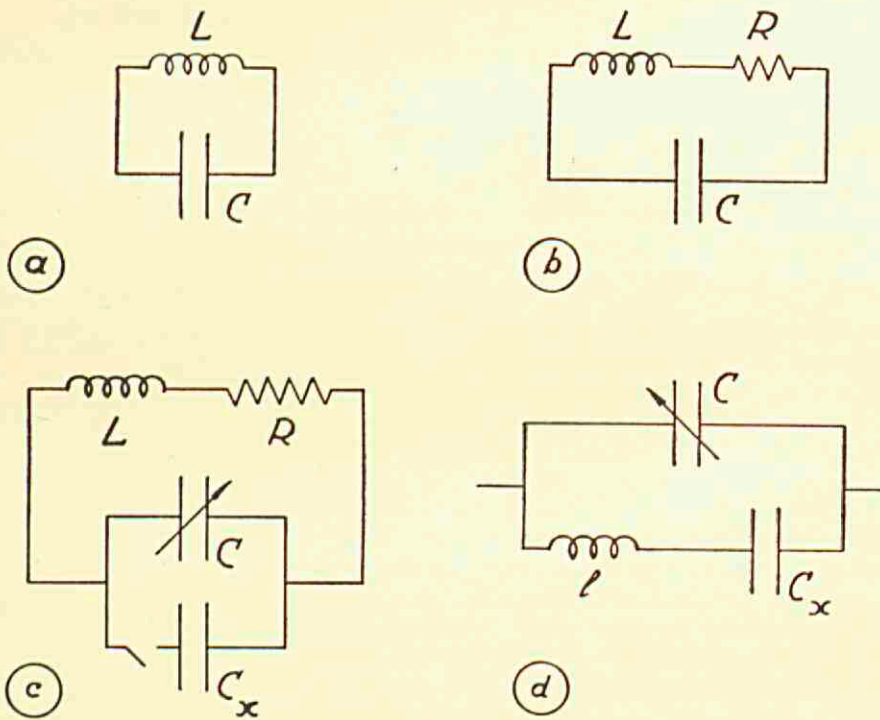


fig. 3. Schakelingen bij resonantiemetingen
(verklaring in den tekst).

ontladingsstroom optreden, met een frequentie $\omega_e = 1/\sqrt{LC}$. (Met ω duiden wij steeds de cirkelfrequentie aan. Is ν het aantal perioden per secunde, dan is $\omega = 2\pi\nu$.) De frequentie ω_e noemen wij de eigenfrequentie van de keten.

Men kan in dezelfde keten ook wisselstroomen opwekken van andere frequentie dan ω_e , n.l. door de keten (bijvoorbeeld inductief) te koppelen met een generator, die een wisselspanning levert van een willekeurige frequentie ω_g . Men spreekt dan van gedwongen trillingen. De stroomsterkte in de keten is in dit geval cet. par. afhankelijk van de aanwezige capaciteit en zelfinductie, en bereikt een maximum, wanneer $\omega_g = 1/\sqrt{LC} = \omega_r$. In dit geval is er resonantie tusschen generator en trillingsketen; de frequentie ω_r is de resonantie-frequentie. De keten, die tot resonantie gebracht wordt, noemen wij resonator.

Wij beschouwden tot nu toe het eenvoudigste geval, n.l. een resonator, waarvan de ohmsche weerstand te verwaarlozen is. In dit geval geldt, dat de eigenfrequentie gelijk is aan de resonantie-frequentie: $\omega_e = \omega_r = 1/\sqrt{LC}$. Gaan wij over tot een keten met een weerstand R (fig. 3b), dan geldt voor de eigenfrequentie:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}} = \frac{1}{\sqrt{LC}} \sqrt{1 - \frac{R^2C}{4L}},$$

waarin de laatste wortelvorm het karakter van een correctiefactor draagt, die bij kleine R tot 1 nadert. Bij de praktische metingen heeft men echter steeds te doen met gedwongen trillingen, waarvoor ook in dit geval geldt:

$$\omega_r = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad \text{of:} \quad C = \frac{1}{\omega^2 L}. \quad (\text{IV-2})$$

Men kan zich nu het verloop van een capaciteitsmeting als volgt denken: De te meten condensator wordt met een zelfinductie-spoel van bekende L vereenigd tot een keten, die gekoppeld wordt met een generator. Men varieert vervolgens de frequentie van den generator, tot resonantie intreedt. (De vaststelling van het resonantiepunt kan op verschillende, nader te bespreken wijzen geschieden.) Wanneer nu ω_r en L bekend zijn, is daaruit C te berekenen.

Practisch zal men deze methode niet toepassen; ten eerste omdat de totale zelfinductie van den resonator, incl. toevoerdraden

naar den condensator, niet gemakkelijk te bepalen is; ten tweede omdat men bij voorkeur de frequentie constant houdt. Men bedient zich liever van een keten als in fig. 3c, bestaande uit een zelfinductiespoel L met weerstand R en een variablen condensator C , waaraan de te meten condensator C_x parallel geschakeld kan worden. Men brengt nu eerst de keten in resonantie met een generator van constante frequentie, en wel door variatie van C . Noemt men de hiertoe benodigde capaciteit C_1 , dan geldt dus $\omega_g = 1/\sqrt{LC_1}$. Vervolgens wordt C_x ingeschakeld en wordt C zoover verminderd, dat opnieuw resonantie intreedt. Is de nieuwe waarde van de variabele capaciteit C_{11} , dan geldt: $\omega_g = 1/\sqrt{L(C_{11} + C_x)}$. Uit deze gegevens volgt ten slotte: $C_x = C_1 - C_{11}$. Het eenige benodigde meetinstrument is dus een variabele condensator met geijkte schaalverdeling; de zelfinductie moet tijdens de meting constant blijven, evenals de frequentie van den generator, doch de juiste waarde behoeft niet bekend te zijn. In dezen vorm wordt de methode vaak toegepast voor de meting van de d.c. van niet-geleidende stoffen.

Men moet in het oog houden, dat strikt genomen bij het parallel schakelen van C_x aan C niet alleen een capaciteit aan den keten toegevoegd wordt, maar ook de zelfinductie l der toevoerdraden (schematisch voorgesteld in fig. 3d). De invloed van deze zelfinductie komt tot uiting in een schijnbare verhooging van de capaciteit van den vloeistofcondensator. Terwijl de weerstandsoperator ¹⁾ van de capaciteit C_x geschreven kan worden

¹⁾ De weerstandsoperator Z geeft, voor een bepaalde cirkelfrequentie ω , de verhouding aan tusschen stroom en spanning, evenals de wet van OHM dit bij gelijkstroom doet: $E = Z I$.

De weerstandsoperator van een ohmschen weerstand R is: $Z = R$, van een zelfinductie L : $Z = j\omega L$, en van een capaciteit C : $Z = 1/j\omega C$. ($j = \sqrt{-1}$.) Men kan nu voor samengestelde schakelingen de weerstandsoperatoren met elkaar verbinden, evenals dit bij gewone weerstanden geschiedt. Voor serie-schakeling geldt dus: $Z = \sum Z_n$; voor parallelschakeling: $1/Z = \sum 1/Z_n$. In het algemeen is de weerstandsoperator een complexe grootheid, waarvan het reële deel den ohmschen weerstand, het imaginaire deel den capacitatieven (inductieven) weerstand voorstelt. Men kan met behulp van deze symbolische behandeling voor een gegeven schakeling gemakkelijk den totalen weerstand en capaciteit (of zelfinductie) voor een bepaalde frequentie berekenen. De methode mag echter uitsluitend toegepast worden voor het geval van quasistationaire stroomen (waarbij dus λ groot moet blijven ten opzichte van de afmetingen van de stroomketen).

Men zie verder bijv. G. HAUFFE, Die symbolische Behandlung der Wechselströme. Samml. Göschen no. 991 (Berlin und Leipzig, 1928).

als: $Z = 1/j\omega C_x$, is de operator van C_x in serie met l gelijk aan:

$$Z' = \frac{1}{j\omega C_x} + j\omega l = \frac{1}{j\omega C_x} (1 - \omega^2 l C_x).$$

De schijnbare capaciteit is dus:

$$C_{x_{sch}} = C_x \cdot \frac{1}{1 - \omega^2 l C_x}. \quad (\text{IV-3})$$

De fout wordt des te grooter, naarmate de gebruikte frequentie hoger is, en valt ook bij vergelijkende metingen niet weg.

Een numeriek voorbeeld, ontleend aan een artikel van LATTEY en GATTY¹⁾, kan dit duidelijk maken: Veronderstel een condensator van 1000 cm luchtcapaciteit, met toevoerdrazen van 10 cm lengte en 1 mm dikte, op 3 cm afstand van elkaar gelegen. Dan is $l = 0,18 \cdot 10^{-6}$ henry. Bij een golflengte van 200 m is de schijnbare capaciteit $C_{0_{sch}} = 1000/0,984 = 1016$ cm. Is de condensator gevuld met een vloeistof van d.c. 2,30, dan is de schijnbare capaciteit $C_{sch} = 2300/0,9634 = 2387$ cm, en de schijnbare d.c. $\epsilon_{sch} = C_{sch}/C_{0_{sch}} = 2387/1016 = 2,35$. Is de golflengte daarentegen 50 m, dan is de schijnbare d.c. $\epsilon_{sch} = (2300/0,415) / (1000/0,745) = 4,13$.

Met de mogelijkheid van deze fouten wordt in de literatuur niet steeds rekening gehouden, waarvan wij in het volgende (pag. 56) een voorbeeld zullen ontmoeten.

Wanneer wij nu geleidende stoffen wensen te onderzoeken, doet zich de volgende moeilijkheid voor: een condensator, gevuld met een geleidende vloeistof, bezit niet alleen capaciteit doch ook geleidingsvermogen. Het is dus niet meer een ideale condensator maar een „lekkende”. Wij kunnen ons zulk een condensator (fig. 4a) vervangen denken door een idealen condensator van gelijke capaciteit, kortgesloten door een eindigen weerstand (fig. 4b). Denken wij ons zulk een lekkenden condensator opgenomen in een resonantieketen, dan vragen wij ons af, welken invloed de lekweerstand heeft op de resonantie-instelling van de keten.

In de eerste plaats blijkt dan, dat het noodig is nader vast te stellen, wat wij onder resonantie verstaan. In den regel wordt ter bepaling van het resonantie-punt een detectorketen inductief (soms ook galvanisch) met de resonantieketen gekoppeld. De detectorketen kan bestaan uit een thermokruis, in verbinding met een galvanometer. Wij stellen nu in op maximalen uitslag van den galvanometer, dus maximale stroomsterkte in den resonator („stroomresonantie”).

¹⁾ R. T. LATTEY and O. GATTY, Phil. Mag. 7, 985 (1929).

Stroomresonantie treedt in wanneer de (complexe) weerstand van den resonator voor de gegeven frequentie minimaal is. Dit geval is het eerst beschouwd en in toepassing gebracht door

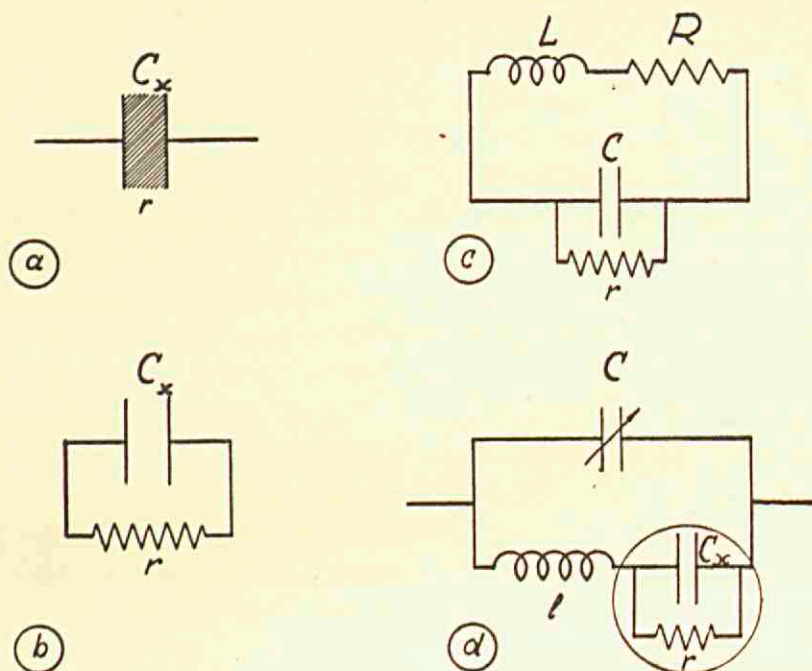


fig. 4. Schakelingen bij resonantiemetingen (verklaring in den tekst).

LATTEY ¹⁾. Neemt men een keten (fig. 4c), bestaande uit een zelfinductie L , een weerstand R , en een vloeistofcondensator met een capaciteit C en een lekweerstand r , dan is de weerstandsoperator van deze keten:

$$Z = R + \frac{r}{1 + \omega^2 r^2 C^2} + j \left(\omega L - \frac{\omega r^2 C}{1 + \omega^2 r^2 C^2} \right).$$

In den regel stellen wij op resonantie in door variatie van C (bijvoorbeeld door het parallel schakelen van een variablen luchtcondensator). De resonantie-capaciteit C_r wordt dan gevonden uit de betrekking: $dZ^2/dC = 0$.

Dit levert:

$$C_r = \frac{1}{\omega^2 L} \left(\frac{1}{2} + \frac{R}{r} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{R}{r} + \frac{R^2}{r} + \frac{\omega^2 L^2}{r^2}} \right).$$

¹⁾ R. T. LATTEY, Phil. Mag. 41, 829 (1921).

Wanneer wij ons beperken tot de gevallen dat $R \ll r$, wordt dit bij benadering:

$$C_r = \frac{1}{\omega^2 L} \left(1 + \frac{2R}{r} + \frac{\omega^2 L^2}{r^2} + \frac{R^2}{r^2} \right).$$

Vergelijkt men dit met form. (IV-2), dan ziet men dat de vorm tusschen de haakjes de rol speelt van een correctie-factor, die met toenemenden weerstand r tot 1 nadert.

Houdt men rekening met deze correctie, dan kan men dus ook vloeistoffen, die eenig geleidingsvermogen bezitten, langs dezen weg onderzoeken. Met toenemend geleidingsvermogen neemt echter de demping in de keten toe, de resonantiekromme wordt vlakker en daardoor de instelling minder nauwkeurig. Door de toenemende demping wordt dus een grens gesteld aan het toelaatbare geleidingsvermogen der oplossingen. Anderzijds kan men aantonen, dat de demping afneemt met afnemende golflengte. Door naar kortere golflengten over te gaan, kan men dus de grens van het toelaatbare geleidingsvermogen verhoogen.

Wanneer men volgens de op pag. 45 beschreven methode te werk wil gaan, en men dus den „lekkenden” condensator aan een idealen condensator parallel schakelt, treedt nog een extra complicatie op (fig. 4d), doordat de zelfinductie der toevoerdraden weer een rol gaat spelen. In dit geval vindt men voor de schijnbare capaciteit de betrekking:

$$C_{x_{sch}} = \frac{C_x r^2 (1 - \omega^2 C_x l) - l}{r^2 (1 - \omega^2 C_x l)^2 + \omega^2 l^2}, \quad (IV-4)$$

welke voor het geval $r = \infty$ overgaat in de form. (IV-3).

Van belang is nu het volgende: Volgens (IV-3) wordt de schijnbare capaciteit $C_{x_{sch}}$ gelijk aan de ware capaciteit, wanneer men de frequentie laag genoeg kiest. Maakt men echter in de formule (IV-4) de frequentie zoo klein, dat de termen met ω^2 wegvallen, dan blijft de betrekking:

$$C_{x_{sch}} = C_x - l/r^2. \quad (IV-5)$$

Tengevolge van het geleidingsvermogen blijft dus zelfs bij de laagste frequenties de zelfinductie der toevoerdraden een fout veroorzaken.

LATTEY heeft volgens deze methode bij golflengten van 15—150 meter metingen verricht aan oplossingen van KCl en CuSO₄, tot concentraties van ongeveer 0,005 n. Hij vond in beide gevallen een verlaging der d.c. Voor KCl is $\gamma \pm 24$, voor CuSO₄ ± 48 . De nauwkeurigheid der resultaten kan echter niet hoog worden aangeslagen, gezien de zeer onregelmatige ligging der afzonderlijke uitkomsten.

WALDEN, ULICH en WERNER¹⁾ hebben een geheel analoge opstelling gebruikt bij een golflengte van 4,5 m. Zij onderzochten oplossingen van verschillende zouten in water en in organische vloeistoffen²⁾. Voor oplossingen van KCl in water (tot 1,5 mmol/l) vonden zij een lineaire verlaging der d.c. ($\gamma = 20$), voor oplossingen van BaCl₂ (tot 0,6 mmol/l) eveneens een daling ($\gamma = 48$). Deze resultaten hebben sterk de aandacht getrokken; ten eerste wegens de globale overeenstemming met de cijfers, die de ellipsoidmethode levert (niettegenstaande de frequentie hier één miljoen maal hoger is), ten tweede wegens het feit, dat γ veel hoger gevonden wordt dan op theoretische gronden verwacht werd (zie pag. 28).

Bij de theoretische discussie van hun methode maken WALDEN, ULICH en WERNER melding van LATTEY's berekening van den correctiefactor, „die uns aber nicht befriedigen kann“. Zelf komen zij langs anderen weg tot een aan te brengen correctie van tegengesteld teken. LATTEY³⁾ teekent protest aan tegen de wijze, waarop de auteurs zijn berekeningen met een frase ter zijde schuiven; hij laat tevens zien, dat WALDEN, ULICH en WERNER in den loop van hun deducties een fout begaan, waardoor hun correctieformule onjuist is.

HELLMANN en ZAHN (die reeds eerder kritiek op deze proeven hadden doen hooren⁴⁾, welke echter door de auteurs weerlegd kon worden⁵⁾), hebben in een uitvoerige studie⁶⁾ laten zien, dat WALDEN, ULICH en WERNER hun theoretische beschouwingen opbouwen, alsof hun systeem eigentrillingen uitvoert, terwijl men in werkelijkheid met gedwongen trillingen te doen heeft. De formule van LATTEY is dus mutatis mutandis ook voor dit geval de juiste; ondertusschen heeft de begane fout op de resultaten slechts weinig invloed.

Vervolgens vestigen HELLMANN en ZAHN echter de aandacht op een punt van veel wijder strekking, n.l. op de fout, die veroorzaakt wordt door directe inwerking van den generator op de detectorketen, welke fout bij metingen aan goed geleidende stoffen de resultaten ten eenenmale kan vervalschen.

Bij een opstelling als op pag. 46 beschreven, is namelijk eenige directe koppeling tusschen generator en detector niet gemakkelijk te vermijden. (Deze koppeling zal in den regel inductief zijn, doch er kunnen ook capacitatieve invloeden in het spel zijn.) Tengevolge hiervan wordt in de detectorketen een wisselstroom geïnduceerd van constante amplitude en fase („nulstroom“). Hierop superponeert zich de door den resonator geïnduceerde stroom, die in het geval van resonantie maximaal is. Nu moet men bedenken, dat bij het overschrijden van het resonantie-punt de fase van den resonantiestroom bijna 180° omslaat, hetgeen dus tevens geldt voor de fase van den in den detector geïnduceerden stroom. Wanneer nu vlak voor het bereiken van de resonantie-instelling nulstroom en resonantiestroom elkaar versterken, zullen zij elkaar

¹⁾ P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physik. Chem. **115**, 177 (1925).

²⁾ P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physik. Chem. **116**, 261 (1925); **129**, 389 (1927).

³⁾ R. T. LATTEY, Z. physik. Chem. **119**, 104 (1926).

⁴⁾ H. HELLMANN und H. ZAHN, Physik. Z. **27**, 636 (1926).

⁵⁾ P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physik. Chem. **129**, 417 (1927).

⁶⁾ H. HELLMANN und H. ZAHN, Ann. Physik **86**, 687 (1928).

voorbij dat punt verzwakken. De resonantiekromme wordt hierdoor onsymmetrisch vervormd, en het stroommaximum in den detector valt niet meer samen met het stroommaximum in den resonator. Deze vervorming zal onbetekenend zijn, zoolang de resonator weinig demping bezit en dus de resonantiekromme scherp is (fig. 5a). Naarmate echter het geleidingsvermogen van de te meten vloeistof toeneemt, wordt de demping grooter, de resonantiekromme flauwer en daardoor de vervorming aanzienlijker (fig. 5b).

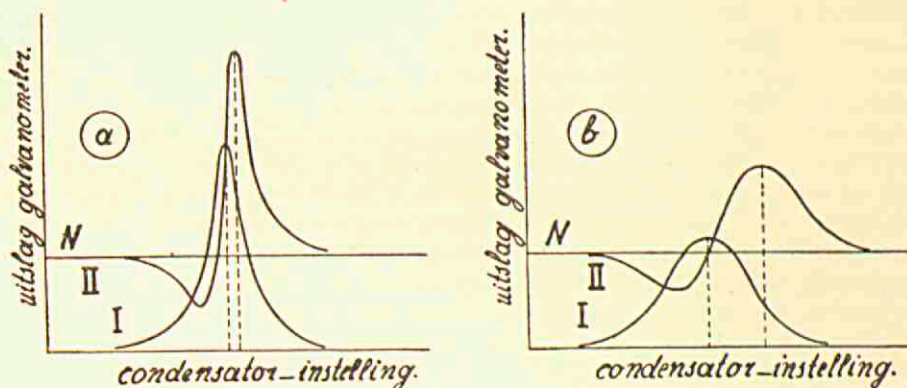


fig. 5. Vervorming van de resonantiekromme door directe inwerking van den generator op de detectorketen.

a. geringe demping.

b. groote demping.

N nulstroom.

I onvervormde resonantiekromme.

II vervormde resonantiekromme.

HELLMANN en ZAHN toonen aan, dat op deze wijze inderdaad de effecten voorgespiegeld kunnen worden, die WALDEN en medewerkers meenden te vinden. Mede in verband met het stilzwijgen van de laatstgenoemden concludeeren wij, dat de door hen gepubliceerde cijfers, voor zoover zij betrekking hebben op vloeistoffen van aanmerkelijk geleidingsvermogen, als onjuist moeten worden beschouwd.

Dezelfde fout kleeft vermoedelijk aan de hierboven geciteerde resultaten van LATTEY. Met zekerheid kunnen wij ditzelfde zeggen van een deel der proeven van MARINESCO ¹⁾, wiens onderzoekingen over dielectrische constanten van kolloide oplossingen wij in het volgende herhaaldelijk zullen noemen. Bij de beschrijving van de door hem toegepaste resonantiemethode zegt hij: „Malgré la cage de Faraday mise au sol qui entoure l'oscillateur et le résonateur, du rayonnement parasite est capté par les différentes parties du circuit [indicateur]; [le galvanomètre] détecte donc un courant supplémentaire, même si on ne se trouve pas à la résonance.” MARINESCO tracht hierin te voorzien door met een hulpbatterij de „courant supplémentaire” te compenseeren en zoo de nuluitslag te doen verdwijnen. Het is echter duidelijk, dat hiermee deze bron van fouten in het minst niet wordt geëlimineerd. De met deze opstelling verkregen waarden, voor zoover zij betrekking hebben op geleidende oplossingen (M. gaat tot geleidingsvermogens van de orde 10^{-4} ohm⁻¹ cm⁻¹), moeten dus als onjuist beschouwd worden, ook al is het niet mogelijk te zeggen, hoe groot de fout is.

¹⁾ N. MARINESCO, J. chim. phys. 24, 572 (1927).

Ook bij andere methoden dan de resonantie-methode kan de directe koppeling tusschen generator en detector tot fouten leiden. Zoo heeft DEUBNER¹⁾, die volgens de eerste methode van DRUDE werkte, zich daarvan reeds vóór HELLMANN en ZAHN nauwkeurig rekenschap gegeven.

In een recente publicatie houdt JEZEWSKI²⁾ een pleidooi voor de resonantiemethode. Hij meent, dat het (o. a. door het resonantiepunt op een bijzondere wijze te bepalen) mogelijk is alle bronnen van fouten te vermijden; hij toont dit ook experimenteel aan door te laten zien, dat bij zijn opstelling de resonantie-instelling niet verandert, wanneer men den met zuiver water gevulden vloeistofcondensator overbrugt door een capaciteits- en zelfinductievrijen (?) weerstand, bestaande uit een katoenen draad, die gedrenkt is in een electrolytoplossing. Hieruit concludeert hij, dat bij het onderzoek van geleidende vloeistoffen evenmin afwijkingen zullen optreden.

Hierbij moet evenwel worden opgemerkt, dat blijkens de publicatie de controleproef slechts verricht is met weerstanden > 5000 ohm, terwijl tijdens de meting van electrolytoplossingen veel geringere weerstanden (tot 1000 ohm) voorkwamen. Bij deze lage weerstanden kunnen allerlei fouten aan den dag treden, die bij hogere weerstanden nog niet merkbaar zijn; afwijkingen, zooals die bijvoorbeeld door de zelfinductie der toevoerdraden veroorzaakt worden, plegen namelijk met het kwadraat van het geleidingsvermogen toe te nemen. Onder deze omstandigheden moet men JEZEWSKI's resultaten³⁾, die zouden wijzen op een geringe toeneming der d.c. met stijgende electrolytconcentratie, met eenige reserve beschouwen.

Tot het vaststellen van de resonantie kan men ook gebruik maken van de terugwerking, die de resonator in het geval van resonantie op den generator uitoefent („reaction-tuning”). Deze terugwerking kan worden waargenomen als een plotselinge verandering in den anodestroom van de generator-lamp. Deze methode is toegepast door WYMAN⁴⁾, die aantoonde, dat bij vloeistoffen van gering geleidingsvermogen „current-tuning” en „reaction-tuning” dezelfde resultaten opleveren, doch dat bij toenemend geleidingsvermogen de laatste methode afwijkende resultaten geeft.

WYMAN gebruikt voor metingen bij de kortste golflengten ($\lambda < 30$ m) resonatoren uit één stuk. Een van de vormen bestaat uit twee in elkaar geplaatste cilindermantels als condensatorplaten, stevig met elkaar verbonden door een gebogen koperstaafje, dat tevens als zelfinductie fungeert. Zulk een resonator bezit in lucht een zekere resonantie-frequentie ω_{r_0} . Inplaats van nu den condensator te vullen met de te onderzoeken vloeistof, kan men

1) A. DEUBNER, Ann. Physik 84, 429 (1927).

2) M. JEZEWSKI, Physik. Z. 34, 88 (1933).

3) M. JEZEWSKI und J. KAMECKI, Physik. Z. 34, 561 (1933).

4) J. WYMAN, Phys. Rev. 35, 623 (1930); J. Biol. Chem. 90, 443 (1931).

het geheele apparaatje in de vloeistof onderdompelen, en opnieuw de resonantie-frequentie bepalen (ω_r)¹⁾. Dan geldt:

$$\varepsilon = \frac{\omega_{r_0}^2}{\omega_r^2} \quad (\text{IV-6})$$

Om de resonantie-frequentie te vinden, moet men beschikken over een geïjkt generator van variabele frequentie. Men verandert de golflengte van den generator, totdat uit een plotselinge sprong in den anodestroom blijkt, dat de resonantie bereikt is. De formule (IV-6) blijkt voor deze resonatoren slechts te gelden, als de demping gering is.

WYMAN heeft deze methode toegepast voor het meten van de d.c. van eiwit-solen (zeïne). Aan de voorwaarde van geringe demping schijnt bij deze vloeistoffen voldaan te zijn.

Ofschoon deze methode slechts beperkte nauwkeurigheid bezit ($\pm 1\%$), staat daar als voordeel tegenover, dat aan den resonator tijdens de metingen niets veranderd wordt, en dat dus fouten door parallelschakelen niet gemaakt kunnen worden. Men moet zich echter beperken tot kleine golflengten. Wil men resonatoren uit één stuk bouwen voor langere golven, dan worden de afmetingen zoodanig, dat voor onderdompeling belangrijke vloeistofhoeveelheden noodig zijn.

Tot nu toe hielden wij ons bezig met „current-tuning” en „reaction-tuning”, waarbij resp. ingesteld wordt op maximale stroomsterkte in den resonator, en op maximale terugwerking op den generator. Men kan echter met voordeel gebruik maken van een derde methode, de zoogenaamde „voltage-tuning”, waarbij ingesteld wordt op maximale spanning aan den in de resonator-keten liggenden condensator. Hiertoe verbindt men de condensatorplaten met een electrometer van geschikten vorm, en stelt in op maximalen uitslag van dit instrument. KNIEPKAMP²⁾ toonde aan, dat in dit geval de resonantie-instelling onafhankelijk is van den weerstand in den vloeistofcondensator. Metingen volgens dit principe zijn onlangs verricht door LATTEY en DAVIES³⁾; zij

¹⁾ Hetzelfde beginsel is reeds toegepast door R. WACHSMUTH, *Verhandl. deut. physik. Ges.* **3**, 7 (1922).

²⁾ H. KNIEPKAMP, *Z. Physik* **51**, 95 (1928).

³⁾ R. T. LATTEY and W. G. DAVIES, *Phil. Mag.* **12**, 1111 (1931); **13**, 444 (1932).

onderzochten oplossingen van diverse electrolyten bij golflengten tusschen 36 en 77,5 m. Zij hebben zich veel moeite gegeven om correcties aan te brengen voor zelfinductie en capaciteit der toevoerdraden, evenals voor de aardcapaciteit van den vloeistofcondensator. Helaas is uit hun artikel niet na te gaan, welk gewicht de diverse correcties in de schaal leggen. In ieder geval is het eenigszins verrassende resultaat, dat een lineaire verhooging der d.c. wordt gevonden, die voor alle 1-1-waardige zouten tot concentraties van 0.0125 n gelijk is ($\gamma = -4$). Deze uitkomst is enerzijds in strijd met wat men theoretisch te verwachten heeft, anderzijds onvereinigbaar met de meeste andere resultaten op dit gebied. Daarom is men geneigd te zoeken naar een mogelijke oorzaak van fouten. Wij zijn van meening, dat hier gedacht zou kunnen worden aan een directe capacitatieve koppeling tusschen generator en detector. Dit moet namelijk, volgens HELLMANN en ZAHN¹⁾, den schijn geven van een met het geleidingsvermogen toenemende d.c. Weliswaar vermelden de schrijvers het volgende:

„The length of the leads l and l_1 were reduced so as to be as small as possible, and the branch circuits containing C , C_x and the galvanometer were consequently brought very close together. Considerable trouble was then encountered by capacity coupling between the circuits After considerable experimental work the circuit was given its present geometrical arrangement, an arrangement which has been found to be free from all these coupling effects and which has proved very satisfactory.”

Maar uit niets blijkt, dat ook gelet zou zijn op een mogelijke directe koppeling van den generator op de detectorketen. Blijkens een bij het artikel gereproduceerde foto van de opstelling was de afstand tusschen generator en detector zoo klein, dat een onderlinge capacitatieve koppeling mogelijk moet worden geacht. Dit alles geeft ons reden om aan de door LATTEY en DAVIES gevonden resultaten, in afwachting van nadere bevestiging, niet te veel waarde toe te kennen.

ASTIN²⁾ heeft eveneens getracht om volgens een „voltage-tuning” resonantiemethode de d.c. van electrolytoplossingen te meten. Hij koos een vrij lage frequentie ($\sim 3 \cdot 10^6$ hertz), in de meening, dat hij zodoende storingen door zelfinductie der verbindingsdraden zou vermijden. Wij hebben reeds gezien (pag. 48), dat indien wij te doen hebben met geleidende vloeistoffen, verlaging der frequentie deze fouten niet opheft. Het is dus verder niet verwonderlijk, dat ASTIN in zijn eerste publicatie resultaten mededeelt, die geheel afwijken van wat er overigens op dit gebied gepubliceerd

¹⁾ H. HELLMANN und H. ZAHN, Ann. Physik **86**, 687 (1928).

²⁾ A. ASTIN, Phys. Rev. **34**, 300 (1929).

is. Van denzelfden schrijver is sindsdien een korte notitie verschenen ¹⁾, behelzende „corrected results”, volgens welke er geen verschil te vinden is tusschen de d.c. van water en die van KCl-oplossingen van 0.00025—0,01 n (welke correcties aangebracht zijn, wordt niet medegedeeld). Aangezien de waarschijnlijke fout bij de lage concentraties op 0,2 %, bij de hoogste op 6 % geschat wordt, kunnen intusschen geringe afwijkingen zeer goed aan de waarneming ontsnapt zijn.

b. TWEEDE METHODE VAN DRUDE.

Deze methode moet in dit verband besproken worden, omdat zij (ofschoon voortgekomen uit de eerste methode van DRUDE en daarmee vaak in een adem genoemd) in wezen een capaciteitsmethode is ²⁾. Ook hier wordt een LECHER-systeem gebruikt, in dit geval bestaande uit twee parallelle uitschuifbare geleiders, aan weerszijden begrensd door brugdraden. Men stelt nu eerst, door in- of uitschuiven der geleiders, in op resonantie met een generator, die een wisselspanning van constante frequentie levert. Vervolgens vervangt men een der brugdraden door den kleinen vloeistofcondensator *C*. Om de resonantie te herstellen, moet men de geleiders uitschuiven over den afstand *l*, die een maat is voor de capaciteit van *C*. Het beste is, de apparatuur te ijken met vloeistoffen van bekende d.c.

Deze methode leent zich, om gelijke reden als de eerste methode van DRUDE, alleen voor zeer kleine golflengten. DRUDE gebruikte golven van 73 cm. De afmetingen van den resonator zijn hier van dezelfde orde als de golflengte, en men kan dus de resonantie niet meer, gelijk tot dusverre geschiedde, als een quasistationair verschijnsel beschouwen. De invloed van een zeker geleidingsvermogen in den condensator is daarom moeilijker exact te becijferen. Dat deze invloed er zijn moet, blijkt duidelijk, als men bedenkt, dat in het extreme geval van een zeer hoog geleidingsvermogen de condensator weer als kortsluiting, dus als brugdraad, fungeert, zoodat *l* gelijk nul wordt.

Onderzoekt men oplossingen van gering geleidingsvermogen, dan is de invloed daarvan op de instelling nog te verwaarloozen. De demping neemt dan echter reeds sterk toe, waardoor de (toch reeds beperkte) instelscherpte veel verminderd wordt. De meeste onderzoekers konden volgens deze methode slechts vaststellen,

¹⁾ A. ASTIN, Phys. Rev. **35**, 1428 (1930).

²⁾ P. DRUDE, Z. physik. Chem. **23**, 267 (1897); **40**, 635 (1902).

dat de d.c. van verdunde electrolytoplossingen binnen de grenzen der bereikte nauwkeurigheid gelijk is aan die van water ¹⁾). Inderdaad zijn de te verwachten verschillen te gering om bij de begrensde nauwkeurigheid tot uiting te komen.

HELLMANN en ZAHN ²⁾ hebben voor goed geleidende electrolytoplossingen een verwante methode uitgewerkt, die zij „decrementmethode” noemen. Bij deze oplossingen is het resonantiepoint door de sterke demping niet meer met eenige zekerheid te bepalen. HELLMANN en ZAHN toonden echter aan, dat de stroomamplitude bij resonantie afhankelijk is van ϵ . Onderzoekt men achtereenvolgens twee vloeistoffen van gelijk geleidingsvermogen, dan is de verhouding der resonantie-amplituden gelijk aan de verhouding ϵ'/ϵ'' .

Deze methode stelt hen dus in staat de d.c. van geleidende oplossingen te vergelijken met de d.c. van even sterk geleidende oplossingen van een standaardstof (met een nauwkeurigheid van $\pm 1/2\%$). Helaas is de methode alleen van toepassing voor goed geleidende oplossingen (in het concentratiegebied tusschen 0.05 en 0.2 n), waarvan wij de d.c. niet langs anderen weg kunnen bepalen. Voorloopig moet men dus voor de d.c. van de standaardoplossingen (HELLMANN en ZAHN gebruiken HCl) een fiduciaire waarde aannemen, waarop alle andere waarden betrokken worden. Het blijkt dan, dat de d.c. van NaCl- en LiCl-oplossingen zich weinig van die van gelijk geleidende HCl-oplossingen onderscheidt, dat daarentegen de d.c. van CuSO₄-oplossingen merkbaar lager is, en wel zoodanig, dat ϵ bij toenemende concentratie een minimum doorloopt, om vervolgens weer te stijgen (steeds gerekend ten opzichte van gelijk geleidende HCl-oplossingen).

HELLMANN en ZAHN hebben in een van hun artikelen ³⁾, uitgaande van volgens hen waarschijnlijke (doch in waarheid zeer willekeurige) waarden voor de d.c. van HCl-oplossingen, de daarbij behorende d.c. berekend voor oplossingen van NaCl, LiCl en CuSO₄. Deze cijfers zijn hier en daar in de litteratuur overgenomen, alsof daaraan zelfstandige waarde zou toekomen ⁴⁾. Dit is echter niet het geval.

FÜRTH ⁵⁾ en BLÜH ⁶⁾ hebben volgens de tweede methode van DRUDE oplossingen onderzocht van rietsuiker en laevulose, diverse aminozuren, gelatine en albumine. KISTLER ⁷⁾ onderzocht met een eenigszins gewijzigde methode, waarover echter geen bijzonderheden gepubliceerd zijn, anorganische solen (Al₂O₃, Fe₂O₃, V₂O₅) en gelatine, bij een golflengte van 33 cm. Voorzover deze resultaten betrekking hebben op slechts zwak geleidende media, ver-

¹⁾ P. DRUDE, l.c. W. D. COOLIDGE, Ann. Physik [N.F.] **69**, 125 (1899). B. VOIGT, Z. Physik **44**, 70 (1927).

²⁾ H. ZAHN, Ann. Physik **80**, 182 (1926). H. HELLMANN und H. ZAHN, Physik. Z. **26**, 680 (1925); **28**, 916 (1927); Ann. Physik **80**, 191 (1926); **81**, 711 (1926).

³⁾ H. HELLMANN und H. ZAHN, Ann. Physik **81**, 711 (1926).

⁴⁾ R. FÜRTH, Phys. Z. **32**, 184 (1931). R. T. LATTEY and W. G. DAVIES, Phil. Mag. **12**, 1111 (1931). A. DEUBNER, Ann. Physik **84**, 429 (1927).

⁵⁾ R. FÜRTH, Ann. Physik **70**, 63 (1923).

⁶⁾ O. BLÜH, Z. physik. Chem. **106**, 341 (1923).

⁷⁾ S. S. KISTLER, J. Phys. Chem. **35**, 815 (1931).

dienen zij wel vertrouwen. Op sommige ervan komen wij in hoofdstuk VI terug.

Twee door MARINESCO¹⁾ voor het onderzoek van kolloide oplossingen gebruikte methoden willen wij hier nog nader beschouwen. De eerste komt in hoofdzaak overeen met de tweede methode van DRUDE. Slechts is een der beide brugdraden vervangen door een variabelen luchtcondensator C . Door middel daarvan worden de LECHER-draden in resonantie gebracht met den generator ($\lambda = 1,8$ m). De capaciteit is dan C_1 . Vervolgens wordt de vloeistofcondensator C_x parallel geschakeld aan C . Om nu de resonantie te herstellen, moet de capaciteit van den laatsten verminderd worden tot C_{11} . Dan is, volgens MARINESCO, $C_x = C_1 - C_{11}$. Hij vergeet daarbij echter, dat bij het inschakelen van den vloeistofcondensator niet alleen de capaciteit C_x , maar ook de zelfinductie l der toevoerdraden wordt ingeschakeld. Op pag. 46 berekenden wij reeds, dat daardoor een te hooge schijnbare capaciteit $C_{x_{sch}}$ gemeten wordt, volgens de betrekking:

$$C_{x_{sch}} = C_x \cdot \frac{1}{1 - \omega^2 l C_x}.$$

Uit de gegevens van MARINESCO volgt: $\omega^2 \sim 10^{18}$; $C_x = 7,2 \cdot 10^{-15}$ farad (in lucht). Wat de waarde van l betreft, zijn we op een schatting aangewezen. Wij stellen $l \sim 10^{-7}$ henry (dit is de zelfinductie van een rechten draad van 10 cm lengte en 1 mm doorsnede), hetgeen wel als een minimum beschouwd mag worden. Berekenet men met deze gegevens den factor $1/(1 - \omega^2 l C_x)$, dan blijkt dat deze te verwaarloozen is voor het geval de condensator leeg is, doch dat bij een met water gevulden condensator de capaciteit ongeveer 6% te hoog wordt gevonden. Daaruit volgt dus voor de gevonden d.c. eveneens een waarde, die 6% te hoog is. Is l grooter dan 10^{-7} henry (hetgeen niet onwaarschijnlijk is), dan wordt de fout ongeveer in dezelfde verhouding grooter. MARINESCO had deze fout, die binnen wijde grenzen onafhankelijk is van het geleidingsvermogen, kunnen elimineeren door de apparatuur te ijken met vloeistoffen van bekende d.c. Nu dit echter blijkbaar nagelaten is, kunnen er in zijn resultaten aanzienlijke fouten zijn binnengeslopen.

¹⁾ N. MARINESCO, J. chim. phys. 28, 51 (1931).

Naast deze methode past MARINESCO een andere toe, eveneens voor golflengten van $\sim 1,8$ m, waarbij de vloeistofcondensator niet in den resonator is opgenomen, maar in de trillingsketen van den generator. Bij verandering van de capaciteit van den condensator verandert dus tevens de golflengte van de door den generator geleverde trillingen. Deze golflengte kan men meten door middel van een LECHER-systeem, en daaruit, bijvoorbeeld na ijking met vloeistoffen van bekende d.c., de d.c. van de te meten vloeistof vinden. Hoe MARINESCO hier te werk is gegaan wordt uit zijn beschrijving niet geheel duidelijk. Doch afgezien hiervan blijft het bezwaar, dat bij het onderzoek van geleidende vloeistoffen een extra demping in de generatorketen optreedt — M. spreekt van „un amortissement notable, par suite une grande perte de puissance” —, die eveneens de golflengte zal beïnvloeden. Met dezen invloed houdt M. geen rekening, hetgeen zijn resultaten waarschijnlijk van een deel van hun waarde berooft.

In het algemeen zij opgemerkt, dat in de — overigens zeer belangwekkende — publicaties van MARINESCO weinig waarborgen worden gegeven voor de realiteit van de door hem gemeten grootheden. Het ware bij voorbeeld zeer te wenschen geweest, dat hij, ter contrôle van zijn metingen, met dezelfde apparaten de d.c. van verdunde electrolytoplossingen had bepaald. De daarbij verkregen uitkomsten hadden dan een indruk gegeven omtrent de betrouwbaarheid der overige resultaten. Zooals de zaken echter staan, is men gedwongen, de verschillende door MARINESCO medegedeelde uitkomsten met eenige reserve te aanvaarden.

Wij komen dus tot de slotsom, dat de eigenlijke resonantie-methoden allerlei mogelijkheden van fouten in zich bergen, zoodra het geleidingsvermogen der oplossingen een rol gaat spelen. De langs dezen weg gevonden waarden voor de d.c. van electrolytoplossingen kunnen niet als betrouwbaar aanvaard worden.

De tweede methode van DRUDE is voor eenig geleidingsvermogen der oplossingen minder gevoelig. Men is bij deze methode echter gebonden aan het gebruik van zeer korte golven ($\lambda \sim 1-2$ m), terwijl de nauwkeurigheid beperkt is.

c. ZWEVINGSMETHODE.

Wanneer zich in de anodeketen van een teruggekoppelde triode

een trillingsketen bevindt, bestaande uit zelfinductie L en capaciteit C , dan zal de frequentie ν van de opgewekte trilling afhankelijk zijn van L en C , en in geringere mate van de aanwezige demping. Stelt men daarnaast een generator op, die een wisselstroom levert van de vaste frequentie ν_0 , dan zullen er tusschen de beide trillingen zwevingen optreden van de frequentie $\nu_0 - \nu$; wanneer men zorgt dat $\nu_0 - \nu$ in het gebied der hoorbare frequenties ligt, kan men de zwevingen met behulp van detector en telefoon waarnemen. Een kleine verandering in de constanten van de trillingsketen (bijvoorbeeld een kleine verandering van C) zal dan een relatief groote verandering in de zwevings-frequentie teweeg brengen, welke verandering als toonsverhooging of -verlaging in de telefoon wordt gehoord.

Deze reeds vaak voor nauwkeurige capaciteitsmetingen toegepaste methode is door GRAFFUNDER en WEBER¹⁾ met veel zorg geschikt gemaakt voor het meten van de d.c. van electrolytoplossingen. Er is een kenmerkend verschil in opzet tusschen dit onderzoek en bijna alle overige. De meeste onderzoekers stelden zich ten doel, door te dringen tot oplossingen van steeds hoger geleidingsvermogen; hierbij moet men het nadeel op den koop toe nemen, dat met toenemend geleidingsvermogen de nauwkeurigheid der methoden snel afneemt, en allerlei fouten steeds meer gewicht in de schaal gaan leggen. GRAFFUNDER en WEBER beperkten zich echter tot lage concentraties ($< 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l); door de hooge nauwkeurigheid van hun methode konden zij de kleine optredende effecten nog met de noodige zekerheid vaststellen, en waren zij tevens gevrijwaard tegen oncontroleerbare fouten, zooals die bij de hogere concentraties op den voorgrond plegen te treden.

De zwevingsmethode leent zich trouwens niet voor toepassing op meer geconcentreerde oplossingen, aangezien er dan een storende warmte-ontwikkeling in den condensator te verwachten is; bij nog meer toenemende demping zal de generator zelfs niet meer tot trilling gebracht kunnen worden.

Het voornaamste deel van de door GRAFFUNDER en WEBER gebruikte opstelling kan als volgt beschreven worden: In de

¹⁾ W. GRAFFUNDER und R. WEBER, Z. Physik **65**, 723 (1930); Ann. Physik **9**, 887 (1931). R. WEBER, Z. Physik **70**, 711 (1931).

trillingsketen van een generator kunnen met behulp van een schakelaar beurtelings worden ingeschakeld: a. de vloeistof-condensator C_x (met een inwendigen weerstand r_x); b. de variabele condensator C , overbrugd door een variabele weerstand r van bijzondere constructie; r is namelijk zoodanig samengesteld uit twee trioden, dat men door regeling van den gloeistroom den weerstand binnen wijde grenzen kan veranderen, terwijl capaciteit en zelfinductie constant blijven. Men regelt nu C en r zoodanig, dat bij omlegging van den schakelaar noch de frequentie, noch de demping veranderen. Het eerste blijkt uit het onveranderd blijven van de toonhoogte in de telefoon, het tweede uit den constanten uitslag van een, met de trillingsketen inductief gekoppelden, lampvoltmeter. In dit geval is: $C_x = C$, en $r_x = r$.

In de praktijk blijkt, dat de capaciteit van r bij varieerenden weerstand niet volstrekt constant blijft. Daarom wordt hiervoor een correctiekromme vervaardigd, en wel op de volgende wijze: De ledige vloeistofcondensator C_x ($r_x = \infty$) wordt overbrugd door een vloeistofweerstand r_v , die achtereenvolgens met electrolytoplossingen van verschillende concentratie gevuld wordt. In dit geval kan men nagaan, dat de op zich zelf zeer geringe extra-capaciteit van dit apparaatje bij alle weerstanden constant blijft. Vindt men nu bij verschillende weerstanden van r_v , dat men (om bij omlegging van den schakelaar de frequentie en de demping constant te houden) niet alleen r maar ook C moet veranderen, dan wijst dit op een niet-constante capaciteit van r , waarmee men door het aanbrengen van een correctie rekening moet houden.

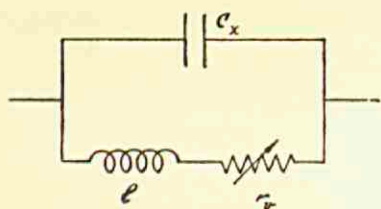


fig. 6. Parallelschakeling van een vloeistofweerstand (invloed van de zelfinductie der toevoerdraden).

De weerstand r dient dus bij deze metingen slechts als tusschenschakel. In laatste instantie vergelijkt men den lekkenden condensator C_x met een idealen condensator, kortgesloten door een capaciteitsvrijen weerstand r_v . Hierbij bestaat het gevaar (door GRAFFUNDER en WEBER blijkbaar over het hoofd gezien), dat de zelfinductie l van de toevoerdraden van r_v een fout veroorzaakt (zie fig. 6). Kan men in het ideale geval ($l = 0$) schrijven: $\frac{1}{Z} = j\omega C_x + \frac{1}{r_v}$,

in werkelijkheid wordt dit:

$$\frac{1}{Z'} = j\omega \left(C_x - \frac{l}{r_v^2 + \omega^2 l^2} \right) + \frac{r_v}{r_v^2 + \omega^2 l^2}.$$

Men vindt dan de schijnbare capaciteit:

$$C_{x_{sch}} = C_x - \frac{l}{r_v^2 + \omega^2 l^2}.$$

Aangezien de metingen bij vrij lage frequenties verricht zijn ($\lambda = 200-1000$ m), is $\omega^2 l^2$ naast r_v^2 te verwaarloozen; blijft dus een fout: $\Delta C_x = \frac{l}{r_v^2}$, die toeneemt met

afnemende r_v , dus toenemend geleidingsvermogen der vloeistoffen. De kleinste waarde van r_v is uit de gegevens af te leiden. Daarentegen is l afhankelijk van vorm en lengte der verbindingsdraden tusschen r_v en C_x , die we uit den aard der zaak niet uit de publicatie leeren kennen. We kunnen l echter schatten op $\sim 0,3 \cdot 10^{-6}$ henry (dit is ongeveer de zelfinductie van een draadvierkant van 10 cm zijde). Dan blijkt, dat bij deze metingen ΔC in het algemeen blijft beneden de instelfout, die de schrijvers op ten hoogste 0,10 cm schatten. Mocht op de kleinheid van l niet voldoende gelet zijn, dan is het mogelijk, dat bij de hoogerwaardige zouten een geringe fout in het resultaat geslopen is, die het algemeene beeld echter nauwelijks beïnvloed kan hebben.

GRAFFUNDER en WEBER onderzochten oplossingen van KCl, BaCl₂, La(NO₃)₃ en Th(NO₃)₄, en constateerden steeds een lineaire afneming van de d.c. met de concentratie. Voor KCl wordt gevonden $\gamma = 3$, in goede overeenstemming met de door SACK¹⁾ theoretisch afgeleide waarde. De andere waarden voor γ (BaCl₂ 11,5; La(NO₃)₃ 51,7; Th(NO₃)₄ 78,7) kloppen daarentegen minder goed met het door SACK voorspelde verloop.

d. BRUGMETHODE.

Ten slotte bespreken wij hier de brugmethode, die ook in onze eigen proeven gebruikt is. De toepassing van een brugschakeling voor capaciteitsmetingen onder gebruikmaking van wisselstroom is zeer verbreid. Het beginsel van dergelijke metingen is analoog aan het beginsel van de brug van Wheatstone voor weerstandsmetingen. In plaats van uit ohmsche weerstanden r bestaat de brugketen ($a-b-c-d$) hier echter in zijn algemeensten vorm uit complexe weerstanden Z (fig. 7a). De brug $b-d$ blijft stroomloos,

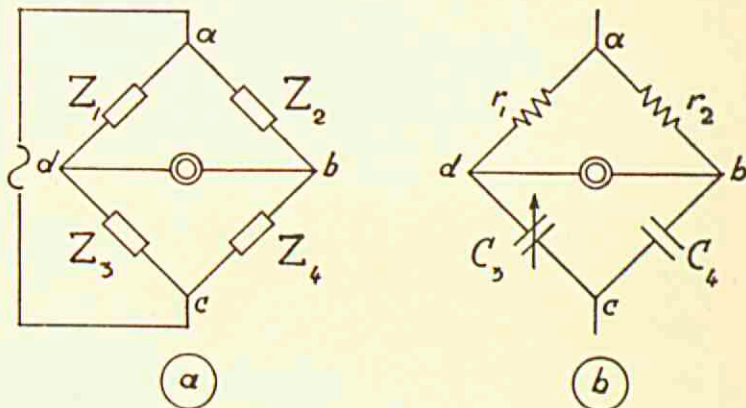


fig. 7. Brugschakelingen.

a. algemeen schema.

b. meting van zuivere capaciteiten.

¹⁾ H. SACK, Physik. Z. **27**, 206 (1926); **28**, 199 (1927).

wanneer in de punten b en d fase en amplitude van den wisselstroom gelijk zijn, hetgeen bijv. te constateeren is doordat een tusschen b en d geschakelde telefoon zwijgt ¹⁾. Dit is het geval, indien

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3. \quad (\text{IV-7})$$

Aan deze evenwichtsvoorwaarde moet dus voldaan worden zoowel door de reële als door de imaginaire gedeelten der complexe weerstanden Z . Dit beteekent, dat er hier twee van elkaar onafhankelijke voorwaarden voor evenwicht bestaan, waaraan gelijktijdig voldaan moet zijn.

Een eenvoudige schakeling voor de meting van capaciteiten is voorgesteld in fig. 7b. Z_1 en Z_2 zijn hier zuiver ohmsche weerstanden, Z_3 en Z_4 zuiver capacitatieve weerstanden (condensatoren). Wij hebben dus: $Z_1 = r_1$; $Z_2 = r_2$; $Z_3 = 1 / j\omega C_3$; $Z_4 = 1 / j\omega C_4$; en als evenwichtsvoorwaarde $r_1 / r_2 = C_4 / C_3$. Wanneer de verhouding der weerstanden, benevens de waarde van één der capaciteiten bekend is, is de andere capaciteit hieruit te berekenen.

Voor het meten van dielectrische constanten kan men als onbekende capaciteit (bijv. C_4) een vloeistofcondensator inschakelen, waarvan de capaciteit achtereenvolgens ledig en gevuld met het te onderzoeken medium gemeten wordt. Dit is evenwel alleen dan mogelijk, indien de betreffende stof zeer goed isoleert. Bezit het medium een merkbaar geleidingsvermogen, dan werkt de vloeistofcondensator niet meer als zuiver capacitatieve weerstand, doch als complexe weerstand. Hierdoor kan met deze schakeling aan de evenwichtsvoorwaarde (IV-7) niet meer voldaan worden; varieert men bijv. C_3 , dan vindt men wel een punt van minimale stroomsterkte in de brug $b-d$, doch men kan de brug nooit geheel stroomloos maken (d.w.z. de telefoon nooit geheel doen zwijgen). Om nu de meting van zwak-geleidende vloeistoffen toch mogelijk te maken, heeft NERNST ²⁾ den variabelen condensator C_3 eveneens van een „lek” voorzien door daaraan een regelbaren, capaciteitsvrijen

¹⁾ Wij noemen de geheele opstelling brugschakeling, de keten $a-b-c-d$ brugketen, de keten $b-d$ brug. De ketens $a-b$, $b-c$, $c-d$ en $d-a$ noemen wij de takken van de brugketen. Wanneer de brug $b-d$ stroomloos is, is de brugketen in evenwicht.

²⁾ W. NERNST, Z. physik. Chem. 14, 622 (1894).

weerstand r_3 parallel te schakelen (fig. 8). Hij gebruikt daarvoor een vloeistofweerstand. Het is dan steeds mogelijk door gelijktijdige regeling van C_3 en r_3 een scherp nulpunt te vinden. We hebben immers

$$Z_1 = r_1; \quad Z_2 = r_2; \quad 1/Z_3 = 1/r_3 + j\omega C_3; \quad 1/Z_4 = 1/r_4 + j\omega C_4.$$

Evenwichtsvoorwaarde is: $r_1(1/r_3 + j\omega C_3) = r_2(1/r_4 + j\omega C_4)$, waaruit volgt: $r_1/r_3 = r_2/r_4$ en $r_1/r_2 = C_4/C_3$.

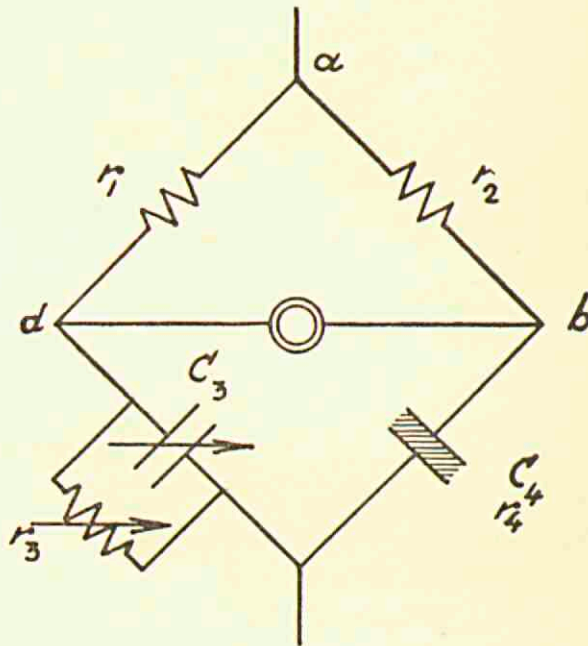


fig. 8. Brugschakeling voor de meting der d.c. van zwak-geleidende vloeistoffen.

Men meet hier dus steeds gelijktijdig den weerstand en de capaciteit.

Aanvankelijk maakte NERNST gebruik van audiefrequenten wisselstroom ($\nu \sim 1000$). Men kan zonder moeite inzien, dat bij deze lage frequentie zelfs een gering geleidingsvermogen spoedig storend moet werken, omdat de vloeistofcel dan een bijna zuiver ohmschen weerstand gaat vormen. Wij kunnen ons hiervan op de volgende wijze een quantitatief beeld vormen ¹⁾:

Een vloeistofcondensator, die gevuld met een vloeistof van d.c. ϵ een capaciteit C bezit, heeft een weerstand

$$R = \epsilon / 4 \pi \kappa C \cdot 10^{-12} \quad (\text{IV-8})$$

¹⁾ Vgl. M. WIEN, Physik. Z. **31**, 793 (1930).

(Hierin beteekent κ het geleidingsvermogen van de vloeistof in $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$; C wordt uitgedrukt in farad.)

Wij kunnen den condensator dus beschouwen als een ideale capaciteit C , overbrugd door een ohmschen weerstand R (vgl. pag. 46 en fig. 4). Wanneer nu aan de electroden van den condensator een wisselspanning wordt aangelegd (fig. 9), vloeit door den condensator een wisselstroom I , dien wij kunnen verdeelen in een verschuivingsstroom (I_R) en een geleidingsstroom (I_C). Voor de verhouding van deze stroomgedeelten geldt:

$$\frac{I_R}{I_C} = \frac{\frac{4 \pi \kappa C}{\epsilon} \cdot 10^{12}}{2 \pi \nu C} = \frac{2 \kappa}{\epsilon \nu} \cdot 10^{12} \quad (\text{IV-9})$$

Voor de frequentie $\nu = 1000$ en de dielectrische constante $\epsilon = 25$ (aethylalcohol) vinden wij, dat reeds

bij een geleidingsvermogen $\kappa = 1.2 \times 10^{-8}$ de verhouding I_R / I_C gelijk aan 1 wordt, en dus de ohmsche weerstand en de capacitatieve weerstand van den vloeistofcondensator even groot zijn. Men meet dan weerstand en capaciteit met gelijke scherpte. Stijgt κ tot 6×10^{-8} , dan wordt $I_R / I_C = 5$; in dit geval is de gevoeligheid der capaciteitsmeting nog slechts een vijfde

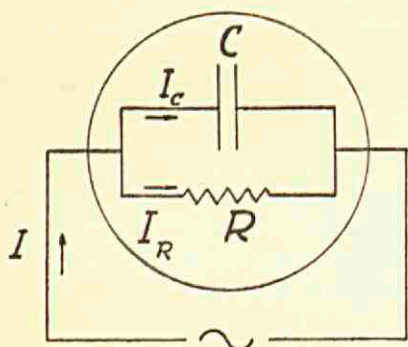


fig. 9. Vloeistofcondensator (schematisch).

deel van die der weerstandsmeting.

Aangezien dus de grens van bruikbaarheid der methode ligt bij geleidingsvermogens van de orde 10^{-8} , ging NERNST¹⁾ er toe over, hogere frequenties te bezigen, waardoor de verhoudingen gunstiger worden, gelijk men uit form. (IV-9) ziet. HERTWIG²⁾ en JOACHIM³⁾ hebben de methode verder uitgewerkt; de laatste paste hierbij voor het eerst een lampgenerator toe. NERNST waarschuwde reeds voor de fouten, die veroorzaakt kunnen worden door de zelfinductie der verbindingsdraden, welke

¹⁾ W. NERNST, Ann. Physik [N.F.] **60**, 600 (1897).

²⁾ W. HERTWIG, Ann. Physik **42**, 1099 (1913).

³⁾ H. JOACHIM, Ann. Physik **60**, 570 (1919).

fouten bij toenemend geleidingsvermogen der oplossingen steeds meer op den voorgrond treden. De waarden, die hij bij $\lambda = 62.5$ m voor verdunde KCl-oplossingen vindt en die op een geringe verhooging der d.c. zouden wijzen, geeft hij dan ook onder alle voorbehoud.

Een uitvoerige theoretische discussie der methode en haar fouten is gegeven door SKANCKE en SCHREINER ¹⁾, in verband met hun metingen van de d.c. van verdunde electrolytoplossingen. Helaas hebben deze auteurs hun berekeningen in een onnoodig ingewikkelden en duisteren vorm medegedeeld. Zij geven hun beschouwingen een schijn van exactheid door het in aanmerking nemen van verschillende secundaire factoren (wederzijdsche inductie tusschen de verschillende brugdeelen), die echter in den loop der berekening weer losgelaten worden. Aan deze omstandigheid is het waarschijnlijk toe te schrijven, dat latere onderzoekers van het door SKANCKE en SCHREINER verworven belangrijke inzicht meestal geen gebruik gemaakt hebben. Wij hebben in het onderstaande de betreffende berekeningen tot den eenvoudigsten vorm teruggebracht.

De opstelling blijkt uit fig. 10. R_1 en R_2 zijn gelijke weerstanden. C_1 is een vaste, C_2 een variabele condensator. c_1 en r_1 stellen capaciteit en weerstand van een vloeistofcondensator voor, c_2 en r_2

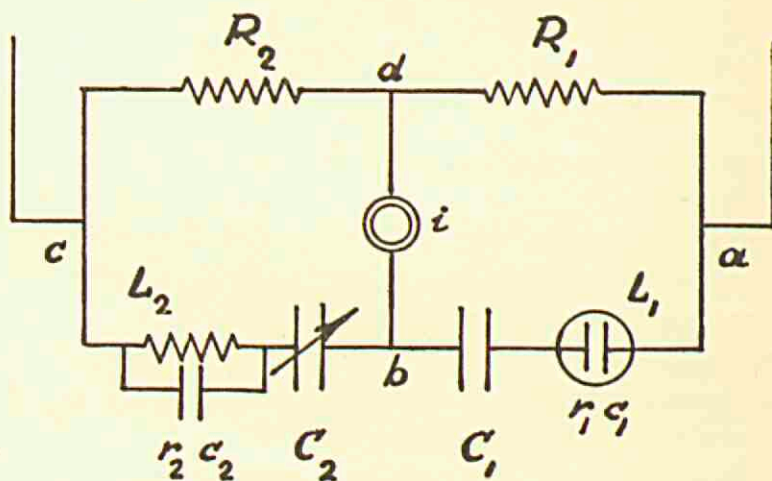


fig. 10. Opstelling volgens SKANCKE en SCHREINER.

¹⁾ S. SKANCKE und E. SCHREINER, Physik. Z. 28, 597 (1927).

die van een compensatie(vloeistof-)weerstand. L_1 en L_2 zijn resp. de zelfinducties van de verbindingsdraden $a-b$ en $b-c$. In de brug $b-d$ bevindt zich een indicator i .

Noemen wij de totale weerstandsoperatoren van de ketens $a-b$ en $b-c$ resp. Z_1 en Z_2 , dan geldt als evenwichtsvoorwaarde: $Z_1 = Z_2$.

$$\text{Nu is } Z_1 = j \omega L_1 + \frac{r_1}{p_1} - j \omega \frac{r_1^2 c_1}{p_1} - j \frac{1}{\omega C_1}.$$

$$Z_2 = j \omega L_2 + \frac{r_2}{p_2} - j \omega \frac{r_2^2 c_2}{p_2} - j \frac{1}{\omega C_2}.$$

Hierin beteekent $p_1 = 1 + (\omega r_1 c_1)^2$, en $p_2 = 1 + (\omega r_2 c_2)^2$. ω is de cirkelfrequentie ($= 2 \pi \nu$); de golflengte bedroeg bij deze proeven 345 m.

Stelt men nu achtereenvolgens de reële en de imaginaire deelen van Z_1 en Z_2 aan elkaar gelijk, dan vindt men:

$$\frac{r_1}{p_1} = \frac{r_2}{p_2} \quad (\text{IV-10})$$

$$\text{en } L_1 - \frac{r_1^2 c_1}{p_1} - \frac{1}{\omega^2 C_1} = L_2 - \frac{r_2^2 c_2}{p_2} - \frac{1}{\omega^2 C_2},$$

waaruit voor de te bepalen capaciteit c_1 van den vloeistofweerstand volgt:

$$c_1 = p_1 \frac{C_1 - C_2}{\omega^2 r_1^2 C_1 C_2} + p_1 \frac{L_1 - L_2}{r_1^2} - \frac{p_1 r_2^2}{p_2 r_1^2} c_2. \quad (\text{IV-11})$$

Men kan nu p_2 zonder meetbare fout gelijk stellen aan 1, waardoor (IV-10) overgaat in

$$r_1 / p_1 = r_2, \quad (\text{IV-10}')$$

en (IV-11) in

$$c_1 = p_1 \frac{C_1 - C_2}{\omega^2 r_1^2 C_1 C_2} + p_1 \frac{L_1 - L_2}{r_1^2} - \frac{c_2}{p_1}. \quad (\text{IV-11}')$$

De tweede en derde term van (IV-11') dragen het karakter van correcties. De tweede wordt veroorzaakt door onsymmetrische opstelling, waardoor $L_1 \neq L_2$ (een enkele cm verschil in draadlengte heeft hier reeds een aanmerkelijken invloed); de derde hangt

samen met de niet te verwaarloozen capaciteit c_2 van den compensatie-weerstand.

Bij een eerste lezing van het artikel van SKANCKE en SCHREINER krijgt men den indruk, alsof deze correcties afzonderlijk becijferd en in rekening gebracht zijn; er wordt dan voor oplossingen van LiCl van 0.001—0.005 n een geringe lineaire daling der d.c. met de concentratie gevonden. Men vraagt zich echter af, langs welken weg het mogelijk is geweest, L_1 — L_2 afzonderlijk te bepalen. Het artikel vermeldt hierover niets. Bij nader toezien rijst dan ook het vermoeden, dat dit niet geschied is; men heeft blijkbaar een zoodanige waarde voor L_1 — L_2 aangenomen, dat de waarden voor c_1 , die ongecorrigeerd op een kromme lijn liggen, na het aanbrengen der correctie zoo goed mogelijk een rechte lijn vormen. (Met den laatsten correctieterm c_2/p_1 , die blijkens de gegevens van de orde 0.05 cm worden kan, is in 't geheel geen rekening gehouden; toch worden de waarden van c_1 tot 0.01 cm nauwkeurig opgegeven!)

Uit het bovenstaande volgt, dat de door SKANCKE en SCHREINER gevonden waarden berusten op de veronderstelling, dat de d.c. van verdunde 1-1-waardige electrolyt-oplossingen lineair met de concentratie verloopt.

Dezelfde auteurs hebben ook een iets gewijzigde methode toegepast. Zij hebben namelijk de lengte der verbindingsdraden a - b en b - c gewijzigd, totdat zij een lineaire verandering van de d.c. met de concentratie vonden. Zij veronderstelden, dat dan L_1 gelijk was aan L_2 , zoodat de gevonden waarden de ware d.c. voorstelden. In wezen is dit dezelfde procedure als de eerstgenoemde.

De vooropgezette veronderstelling van een lineair verloop der d.c., die aan al deze metingen ten grondslag ligt, is geenszins onaanvechtbaar; dit blijkt reeds uit de waarnemingen zelf. Want wanneer de verbindingsdraden zoo gedimensioneerd zijn, dat voor LiCl en KCl een lineair verloop der d.c. gevonden wordt, blijkt dit voor hoogerwaardige electrolyten in hetzelfde concentratiegebied (tot 0.005 n) niet meer het geval te zijn.

Het blijft evenwel de verdienste van SKANCKE en SCHREINER, gewezen te hebben op de grove fouten, die door de zelfinductie der verbindingsdraden kunnen worden veroorzaakt. Ondanks de bezwaren, die er tegen hun methode in te brengen zijn, is het wel waarschijnlijk, dat hun resultaten de waarheid nabij komen. Zoo vonden zij voor KCl-oplossingen een lineaire vermindering der d.c. met de concentratie, waarbij $\gamma = 2.5$. Deze waarde komt goed overeen met het resultaat der metingen van GRAFFUNDER en WEBER (pag. 60), die volgens een zeer betrouwbare methode vonden: $\gamma = 3$, en tevens met de door SACK ¹⁾ theoretisch voor 1-1-waardige zouten afgeleide waarde $\gamma = 3.0$. Dit alles vormt een steun voor de opvatting, dat de d.c. van verdunde KCl-oplossingen slechts zeer weinig verschilt van die van water.

SKANCKE en SCHREINER hebben nog de aandacht gevestigd op verschillende andere bij brugmetingen in acht te nemen voorzorgen. Tevens kan verwezen worden naar een voordracht van WIEN ²⁾, die den nadruk legt op het feit, dat verandering van één element van de brugketen bijna steeds gepaard gaat met verandering van een of meer andere elementen. Zoo bezit b.v. elke weerstand eenige capaciteit en zelfinductie; elke verandering van den weerstand brengt dus tevens een grootere of kleinere verandering van capaciteit en zelfinductie mede. DEBYE maakte in de hierbij aansluitende discussie de opmerking, dat men strikt genomen tijdens de metingen de potentiaalverdeling in de geheele keten constant moet houden, ten eerste wegens de dwarscapaciteit tusschen de

¹⁾ H. SACK, Physik. Z. 28, 199 (1927).

²⁾ M. WIEN, l.c.

brugdeelen onderling, ten tweede wegens de capaciteit tegenover de omgeving. Al deze fouten treden des te meer op den voorgrond, naarmate de frequentie van den gebruikten wisselstroom hooger is.

WIEN en NEESE ¹⁾ hebben met inachtneming van het bovenstaande een z.g. baretter-methode ontworpen om de d.c. van geleidende vloeistoffen bij hooge frequenties te meten ($\lambda = 10-40$ m). Het geldt hier alleen vergelijkende metingen; men bepaalt verschillen in d.c. tusschen even sterk geleidende oplossingen van verschillende zouten, dit ter toetsing van de theorie van DEBYE-FALKENHAGEN (vgl. pag. 28). Men kan zich op de hier verkregen resultaten dus niet beroepen, wanneer het gaat om de absolute d.c. van electrolytoplossingen. JEZEWSKI ²⁾ verwijst dan ook ten onrechte naar deze resultaten ter staving van de door hem zelf gevondene.

SACK ³⁾ maakte gebruik van een brugmethode om ter toetsing van zijn theoretische beschouwingen de d.c. van verdunde electrolytoplossingen te meten (tot een concentratie van 1.3 mol/l). Nauwkeurige gegevens omtrent de gebruikte opstelling ontbreken. Het blijkt niet, of met den invloed der verbindingsdraden rekening is gehouden. Ook de fout wegens parallel schakelen van capaciteiten kan hier een rol gespeeld hebben (vgl. pag. 48). Uit de resultaten is dit niet op te maken, aangezien de metingen weinig nauwkeurig zijn en de afzonderlijke waarden een sterke spreiding vertoonen. SACK vindt voor 1-1-waardige zouten: $\gamma = 7$, terwijl hij theoretisch berekent: $\gamma = 3$. Wij zagen hierboven reeds, dat het resultaat van andere metingen (SKANCKE en SCHREINER; GRAFFUNDER en WEBER) de theoretische waarde zeer nabij komt.

Voorts heeft ERRERA ⁴⁾ volgens deze methode de d.c. van V_2O_5 -solen onderzocht. Hij vond een verbazend sterke toeneming van de d.c. met de solconcentratie (een 1.4% sol bezit een d.c. van ~ 400). Aangezien het geleidingsvermogen dezer solen vrij gering is, en de te meten verschillen in d.c. groot zijn, hebben eventueele fouten hier weinig invloed op het algemeene resultaat. ERRERA deelt echter mede ⁵⁾, dat er bij geleidingsvermogens $> 1.5 \times 10^{-4}$ aanmerkelijke afwijkingen optreden.

Onlangs heeft ERRERA ⁶⁾ de dispersie der d.c. van eiwitoplossingen onderzocht, en daarbij voor het gebied der lange golven (300-30000 m) gebruik gemaakt van een brugmethode. Het

¹⁾ O. NEESE, Ann. Physik 8, 929 (1931). M. WIEN, Ann. Physik 11, 429 (1931).

²⁾ M. JEZEWSKI, Physik. Z. 34, 88 (1933).

³⁾ H. SACK, l.c.

⁴⁾ J. ERRERA, Kolloid-Z. 31, 58 (1922); 32, 157, 240, 373 (1923).

⁵⁾ J. ERRERA, Kolloid-Z. 32, 157 (1923).

⁶⁾ J. ERRERA, J. chim. phys. 29, 577 (1932).

geleidingsvermogen der (isoelectrische) solen was gering, zoodat hierdoor waarschijnlijk geen fouten veroorzaakt zijn. Bovendien heeft E. ter contrôle steeds de d.c. gemeten van water, dat op gelijk geleidingsvermogen gebracht was als de betreffende solen; hij vond hierbij geen afwijkingen. Voor de door ERRERA verkregen resultaten wordt overigens verwezen naar pag. 115.

Ten slotte vermelden wij het onderzoek van FRICKE en HAVESTADT ¹⁾ over de d.c. van metaaloxyd-solen en -suspensies. Ook hierbij is gebruik gemaakt van een brugmethode ($\lambda = 450$ m). Het bleek, dat verdunde KCl-oplossingen, met deze apparatuur gemeten, met toenemende concentratie een (schijnbaar) sterk afnemende d.c. vertoonden; dit verloop komt geheel overeen met dat van de ongecorrigeerde uitkomsten van SKANCKE en SCHREINER (zie boven). F. en H. hebben, de oorzaak van deze afwijking in het midden latend, gemeend alle fouten te elimineeren door de d.c. van elk sol te betrekken op die van een KCl-oplossing van even groot geleidingsvermogen. Een tegen deze methode in te brengen bezwaar wordt op pag. 85 besproken.

HAVESTADT en FRICKE hebben ook het verloop der d.c. tijdens het gelatineeren van een gelatine-sol gevolgd; zij vonden, in overeenstemming met onze eigen ervaring, een daling (vgl. pag. 116).

¹⁾ L. HAVESTADT und R. FRICKE, Z. anorg. allgem. Chem. **188**, 357 (1930). R. FRICKE und L. HAVESTADT, Z. anorg. allgem. Chem. **196**, 120 (1931). R. FRICKE, Kolloid-Z. **56**, 166 (1931).

HOOFDSTUK V.

EIGEN OPSTELLING EN UITVOERING DER METINGEN.

Wij hebben bij onze metingen gebruik gemaakt van een brugmethode. Onze keus viel op deze methode, omdat zij toelaat bij niet te hoogē frequenties vloeistoffen van vrij aanzienlijk geleidingsvermogen te onderzoeken. Ook overigens voldoet zij aan de op pag. 35 en 36 gestelde eischen. Verdere voordeelen der methode zijn:

a. de aan het te onderzoeken medium toe te voeren energie kan zeer gering gehouden worden, waardoor temperatuurstijging tijdens de meting voorkomen wordt;

b. de golflengte van de te gebruiken wisselspanning behoeft niet streng constant te blijven, hetgeen de hanteerbaarheid der methode ten goede komt.

Het algemeene beginsel van de wisselstroom-brug is reeds op pag. 60 besproken. De door ons toegepaste schakeling is schematisch weergegeven in fig. 11.

Z is een lampgenerator („zender”), die een wisselspanning opwekt van een frequentie $\nu \sim 10^6$ ($\lambda \sim 300$ m). In de brugketen bevinden zich vier gelijke variabele luchtcondensatoren C_{1-4} . Aan C_1 kan parallel geschakeld worden de in een thermostaat geplaatste vloeistofcondensator C_x ; de weerstand daarvan is R_x . De verbindingsdraden tusschen C_1 en C_x bezitten een zelfinductie L_1 . Ter compensatie van het geleidingsvermogen van den vloeistofcondensator is aan den condensator C_2 parallel geschakeld een variabele capaciteitsvrije vloeistofweerstand R_c en een uitwisselbaar zelfinductiespoeltje L_2 . O is een zwevingsontvanger; hierin wordt op de frequentie ν van den zender een frequentie ν_1 gesuperponeerd, zoodat de zwevingstoon $\nu_1 - \nu$ in het hoorbare gebied ligt, en na gelijkrichting en versterking in

een telefoon waargenomen kan worden. Wanneer de brugketen in evenwicht is, is de brug stroomloos en verdwijnt de zwevingstoon.

Een meting verloopt — in beginsel — als volgt: Eerst wordt de vloeistofcondensator uitgeschakeld, en de brug door regeling van C_1 en R_c in evenwicht gebracht. (Theoretisch moet R_c hierbij

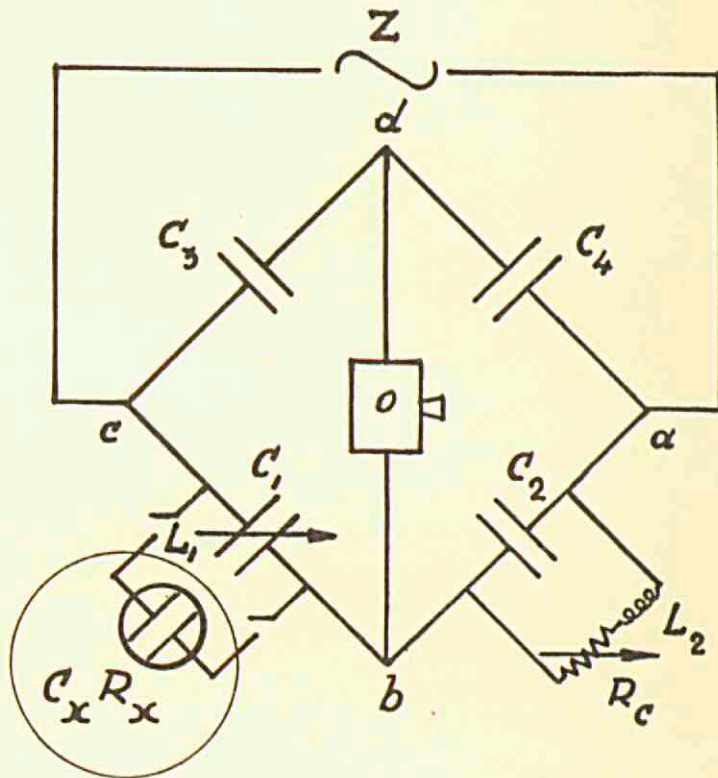


fig. 11. Gebruikte opstelling (schema.)

oneindig groot gemaakt worden, omdat C_1 een ideale condensator is; in werkelijkheid moet men in verband met niet-volledige isolatie R_c een eindige waarde geven.) De stand van C_1 wordt afgelezen. — Vervolgens wordt C_x (R_x) ingeschakeld; C_1 en R_c worden nu zoover verminderd tot opnieuw evenwicht bereikt is. Het verschil tusschen de beide waarden van C_1 is dan gelijk aan C_x .

Dit alles geldt, zoolang de weerstand R_x van den vloeistofcondensator hoog is. Bij onze metingen is dit echter in den regel niet het geval. De zelfinductie L_1 der toevoerdraden gaat dan in

het eindresultaat een rol spelen; men meet een schijnbare capaciteit C_x , die niet met de ware capaciteit overeenstemt. Men moet dezen invloed elimineeren door nauwkeurige regeling van L_2 . Dit kan slechts geschieden door de apparatuur te ijken met geleidende vloeistoffen van bekende dielectrische constante. Wij kozen daarvoor KCl-oplossingen, en wel tot concentraties van 1/2 mmol/l. Na een critische beschouwing der verschillende waarden, die voor de d.c. dezer verdunde KCl-oplossingen gevonden zijn (hoofdstuk IV), meenden wij te mogen aannemen, dat de d.c. dezer oplossingen slechts zeer weinig van die van water afwijkt. Deze meening berust op de theoretische beschouwingen van SACK¹⁾, gesteund door de onderzoeken van SKANCKE en SCHREINER²⁾ en GRAFFUNDER en WEBER³⁾, alsmede op de aanvechtbaarheid van de verschillende hiermee in strijd zijnde resultaten. Wij regelden nu L_2 zoodanig, dat voor KCl-oplossingen van verschillende concentratie dezelfde d.c. gevonden werd als voor zuiver water. Strikt genomen is dus de d.c. der onderzochte oplossingen betrokken op de d.c. van KCl-oplossingen van gelijk geleidingsvermogen. Nemen wij aan dat voor KCl-oplossingen geldt: $\gamma = 3$ ⁴⁾, dan is voor de sterkst geleidende oplossingen het verschil tusschen de relatieve en de absolute waarden ten hoogste 1.5 ‰. Wij hebben niet getracht hiervoor een correctie aan te brengen, aangezien het verschil van dezelfde orde is als de waarnemingsfout. De resultaten van het onderzoek kunnen hierdoor in geen geval beïnvloed zijn.

De hierboven geschetste opstelling werd gekozen, omdat hierbij C_x direct met C_1 vergeleken kan worden, en men dus van de al of niet constante verhouding tusschen C_3 en C_4 onafhankelijk is. Voor een theoretische analyse blijkt de schakeling echter ongunstig; een berekening van den invloed van het geleidingsvermogen op de gemeten schijnbare d.c. (analoog aan de berekening van SKANCKE en SCHREINER) is hier niet uitvoerbaar. Praktisch blijkt, dat de schijnbare capaciteit op zeer samengestelde wijze van het geleidingsvermogen afhankelijk is. Door regeling van L_2 kunnen de desbetreffende afwijkingen voor een beperkt gebied geneutraliseerd worden; bij hogere geleidingsvermogens blijven steeds afwijkingen bestaan. Wij moeten ons ook om deze reden tot het gebied der lage geleidingsvermogens beperken.

Van theoretisch standpunt lijkt voor hogere geleidingsvermogens een opstelling

1) H. SACK, *Physik. Z.* **28**, 199 (1927).

2) S. SKANCKE und E. SCHREINER, *Physik. Z.* **28**, 597 (1927).

3) R. WEBER, *Z. Physik* **70**, 711 (1931).

4) H. SACK, l.c.; vgl. pag. 28.

volgens fig. 8 gunstiger, ofschoon zich ook hier nog complicaties zullen voordoen. Wij hadden niet meer de gelegenheid, deze opstelling praktisch te beproeven. De schakeling volgens SKANCKE en SCHREINER is theoretisch de doorzichtigste, doch de praktische uitvoering der metingen wordt hier zeer omslachtig, zoodat zij voor seriemetingen ongeschikt is. Bij al deze opstellingen blijft men overigens gebonden aan relatieve metingen t.o.v. electrolytoplossingen van gelijk geleidingsvermogen; bovendien stuit men bij elke brugmethode op de moeilijkheid, dat met toenemend geleidingsvermogen de gevoeligheid der capaciteitsmeting afneemt.

De zender bestaat uit een teruggekoppelde triode (schema fig. 12). De schakeling is volgens MASKE¹⁾, waardoor een voldoende constante golflengte wordt gewaarborgd, onbeïnvloed door geringe schommelingen in anodespanning en gloeistroom. De gloeistroom wordt geleverd door twee accumulatoren, de anodespanning door zes plaatstroom-accumulatoren. De koppeling met de brugketen is inductief, en wel door tusschenkomst van één enkele draadwinding.

In den loop van de proefnemingen bleek, dat het noodzakelijk was elke directe inwerking van zender op ontvanger uit te sluiten.

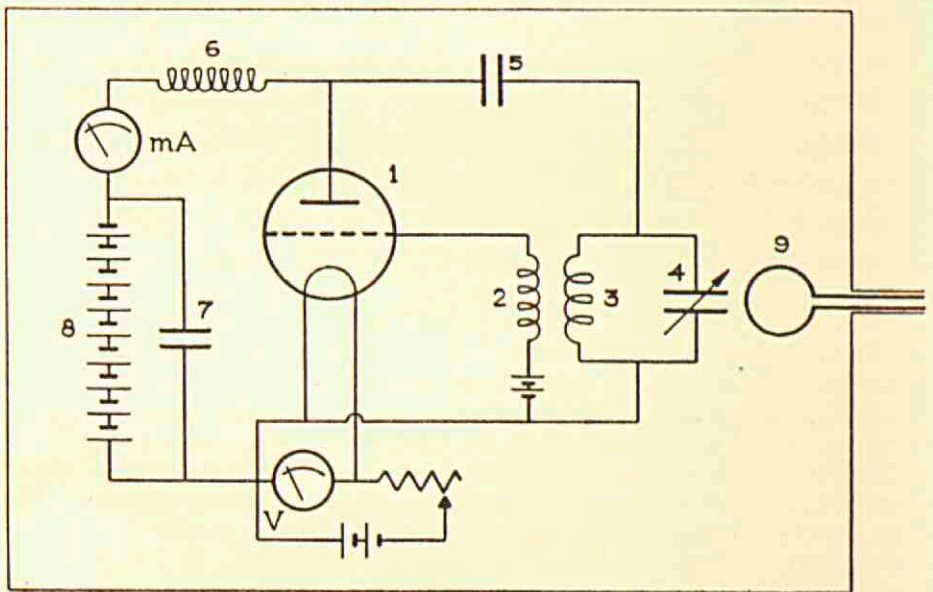


fig. 12. Schakeling van den zender.

1: generatorlamp. 2 en 3: spoelen van 25 windingen. 4: variabele condensator van $500 \mu\mu\text{F}$
 5: condensator van $200 \mu\mu\text{F}$. 6: H.F. smoorspoel. 7: condensator van $0.01 \mu\text{F}$.
 8: hoogspannings-accu's (100—120 volt). 9: inductieve koppeling met de brugketen (1 winding).

¹⁾ F. MASKE, Physik. Z. 30, 197 (1929).

Hiertoe werd de geheele zender, met accumulatoren, milliampère- en voltmeter, in een goed gesloten geaarde metalen kast ingebouwd, en op eenigen afstand (2 m) van de verdere apparatuur opgesteld. De verbinding met de brugketen werd tot stand gebracht door een twee-aderigen loodkabel, waarvan de mantel aan de kast aangesoldeerd werd.

De brugketen was opgebouwd volgens fig. 13. In de vier takken bevonden zich vier gelijke variabele condensatoren van

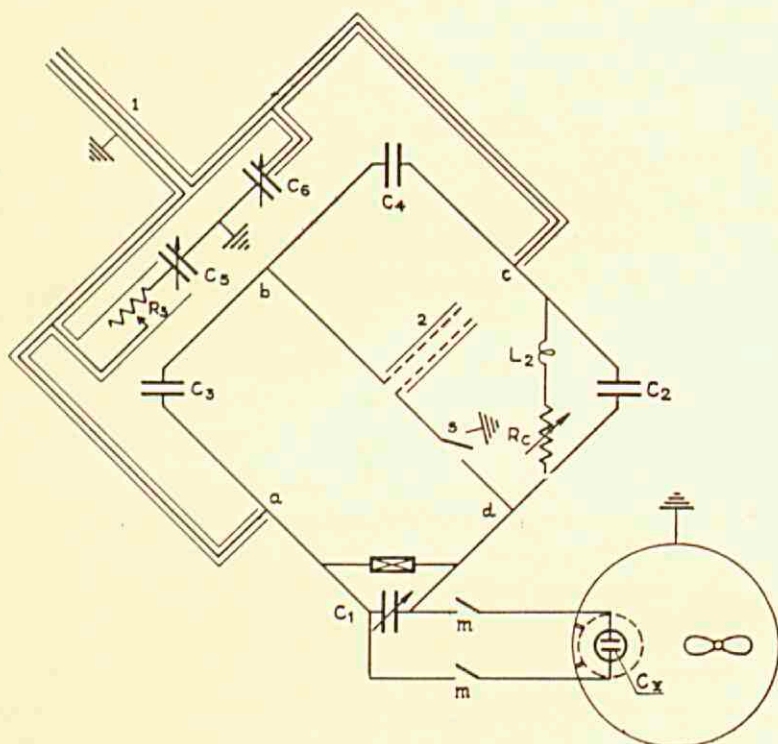


fig. 13. Schakeling van de brugketen.
 1: afgeschermd kabel van den zender.
 2: idem naar den ontvanger.
 Overige verklaringen in den tekst.

100 $\mu\mu\text{F}$ met halfcirkelvormige platen. Drie daarvan bleven in een vasten stand. Als vierde condensator (C_1) werd een exemplaar uitgezocht, dat geheel vrij was van speling in de as („dode gang”); deze deed dienst als afleescondensator en was voorzien van een

fijn-gegraveerde schaalverdeling en een instelknop, welks beweging met vertraging op de as werd overgebracht („fijnregeling”).

De vloeistofcondensator moet voor ons doel aan verschillende praktische eischen voldoen:

1. Hij moet in een thermostaat ondergedompeld kunnen worden.
2. Hij moet gemakkelijk gereinigd kunnen worden.
3. De electroden moeten zoo vast tegenover elkaar staan, dat de capaciteit voor en na de reiniging dezelfde is.
4. Hij moet tegen plotselinge temperatuurwisseling bestand zijn.
5. Het benodigde vloeistofvolume moet zoo gering mogelijk zijn.

Voorts moet rekening gehouden worden met den algemeenen eisch, waaraan een vloeistofcondensator moet voldoen: de krachtlijnen moeten geheel in de vloeistof verloop en, en de in de vloeistof stekende deelen der electroden mogen dus ook niet met glas bedekt zijn ¹⁾. Strikt genomen moet men dus condensatoren gebruiken, waarvan één electrode tevens buitenwand van het vat is en de andere electrode omhult. Deze vorm is echter om verschillende redenen weinig praktisch: de capaciteit verandert zeer sterk met de hoogte van de vloeistof in den condensator, en het is verder moeilijk een reproduceerbaren stand der electroden te verkrijgen.

Om deze redenen hebben wij vastgehouden aan den „klassieken” condensator-vorm, bestaande uit twee parallelle, cirkelvormige platen als electroden. Zij zijn op korten afstand tegenover elkaar geplaatst, opdat het veld zoo min mogelijk spreiding zal vertoonen. De buitenzijde der platen kan dan zonder bezwaar door glas worden gesteund, waardoor een onwrikbare stand der electroden wordt verkregen.

De constructie blijkt uit fig. 14. De afmetingen van het vat worden zoo klein mogelijk gekozen, opdat met geringe vloeistofhoeveelheden kan worden gewerkt, en ook een snelle warmte-uitwisseling bereikt kan worden (hetgeen bij gelatineeringsproeven

¹⁾ Vgl. W. NERNST, Z. physik. Chem. 14, 622 (1894).

van belang is). Dit brengt anderzijds het gevaar mee, dat een gedeelte van de krachtlijnen door den glaswand loopt, in welk geval de capaciteit van het vat niet streng evenredig zou zijn met de d.c. van de vulling. Wij hebben dit bezwaar echter niet zwaar laten wegen, aangezien het ons toch in geen geval om absolute metingen te doen is, doch om betrekkelijk geringe verschillen in d.c. tusschen sol (c.q. gel) en dispersiemiddel, in welk geval een eventueele fout in het eindresultaat wegvalt.

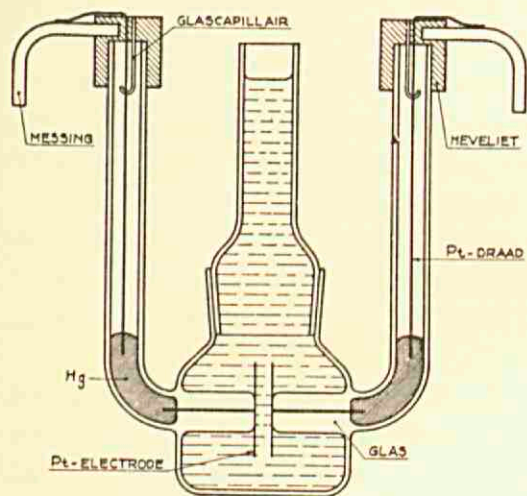


fig. 14. Vloeistofcondensator ($\frac{1}{2}$ ware grootte).

Het bovenste gedeelte van het condensatorvat is afneembaar. Hierdoor is het mogelijk, den condensator na gebruik met een dunnen straal heet water uit een spuitfleschje grondig te reinigen, hetgeen vooral van belang is, indien zich tijdens de voorafgaande meting een gel of een kleverig neerslag heeft gevormd. Het apparaat is geheel uit „Jena Geräteglas” vervaardigd; het verdraagt behandeling met kokend water en drogen in een

droogstoof ($\pm 110^\circ$) zonder gevaar voor springen.

Op de beide zijbuisjes zijn heveliet-dopjes ¹⁾ geplaatst, en met talk-waterglass-kit stevig bevestigd. Hierin zijn stevige koperen haken geschroefd, met behulp waarvan het geheele apparaat in kwiknapjes kan worden opgehangen.

Het was aanvankelijk de bedoeling, dat aan de beide electroden lange Pt-draden zouden worden aangeklonken, die door de zijbuisjes heen de verbinding met de koperen haken zouden vormen. Dit bleek echter technisch onuitvoerbaar; slechts korte draadstompjes konden in de zijbuisjes uitsteken. Het was dus noodig, de buisjes gedeeltelijk met kwik te vullen, en daarin van buiten af Pt-draden te steken, die met het andere uiteinde aan de haken gesoldeerd werden. Nu deed zich het bezwaar voor, dat er bij de manipulaties met het vat, ondanks de afsluiting, steeds kwik naar buiten trad; blijkbaar vulde het kwik de poriën van de kitsubstantie der dopjes, en werd het bij stijgende tem-

¹⁾ Dit materiaal werd gekozen, omdat het (in tegenstelling tot gewoon eboniet) bij hogere temperaturen niet zacht wordt.

peratuur door den in de buisjes optredenden overdruk naar buiten geperst. Om dit te voorkomen, werd in elk dopje een nauwe glaskapillair met omgebogen einde aangebracht. Hierdoor worden drukverschillen vermeden, en gaat er ook bij krachtig schudden van het vat geen kwik meer verloren.

De opanging van den vloeistofcondensator in den thermostaat geschiedt als volgt: In een waterbad is een koperen cylindermantel bevestigd. Aan de bovenzijde daarvan zijn aan weerszijden geïsoleerde kwiknapjes aangebracht, waarin de vloeistofcondensator kan worden opgehangen. Op deze wijze neemt hij steeds denzelfden stand in den thermostaat in; de koperen mantel, die het condensatorvat omringt en met het waterbad geaard is, zorgt voor een constante aardcapaciteit. De mantel is van ruime gaten voorzien, zoodat het water van den thermostaat ongehinderd rondom het vat kan circuleeren. Het water-niveau in den thermostaat bevindt zich steeds ongeveer op dezelfde hoogte; de vloeistofcondensator is dan tot ongeveer 1.5 cm van den bovenrand ondergedompeld. Kleine afwijkingen in de waterhoogte hebben geen invloed op de capaciteit.

De temperatuur van den thermostaat wordt geregeld door een thermoreguleator en afgelezen op een in $1/10^\circ$ verdeelden thermometer. Een mechanisch gedreven roerder zorgt voor een gelijkmatige temperatuurverdeling. De schommelingen zijn tijdens een meting niet grooter dan enkele honderdste graden, hetgeen met het oog op de bereikbare nauwkeurigheid der metingen ruimschoots voldoende is. Ten slotte is een kleine koelspiraal aangebracht, waardoor leidingwater circuleeren kan. Dit stelt ons in staat om zoo noodig beneden de kamertemperatuur te gaan.

Voor een meting wordt het vat tot ~ 1 cm onder den rand met de te onderzoeken vloeistof gevuld (inhoud 12–13 cm³). Een klein verschil in niveau heeft geen invloed op de gemeten capaciteit. Bij onderzoek van alcohol- of aceton-houdende vloeistoffen wordt de opening met een kurkje afgesloten.

Van de kwiknapjes leiden dikke koperdraden naar de brugketen. Ligging en onderlinge afstand der draden worden gedurende een reeks van metingen zorgvuldig onveranderd gelaten, opdat hun capaciteit en zelfinductie constant blijft. (Hetzelfde geldt voor alle andere verbindingsdraden.) De beide schakelaartjes m , waar-

mede de vloeistofcondensator in- en uitgeschakeld wordt, zijn vervaardigd volgens een door MÜLLER en SACK¹⁾ aangegeven model, waarbij de capaciteit zowel in geopenden als in gesloten toestand volledig reproduceerbaar is.

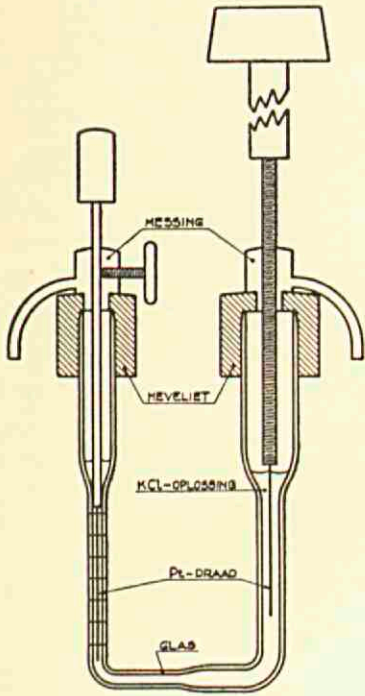


fig. 15. Compensatieweerstand
($\frac{1}{2}$ ware grootte).

De te gebruiken compensatieweerstand moet voldoen aan den eisch, dat de weerstand binnen zeer wijde grenzen veranderd kan worden, en dat daarbij de capaciteit constant blijft. Hieraan wordt het best voldaan door een vloeistofweerstand volgens het model van fig. 15. De vulling bestaat uit een KCl-oplossing. De nadere regeling van den weerstand geschiedt door verschuiving der electroden. Door de linker electrode wordt de grove instelling bewerkstelligd; daarna kan door een geringe draaiing der rechter electrode, die van een schroefbeweging voorzien is, nauwkeurige compensatie verkregen worden. Door de verplaatsing der electroden zal echter tevens de capaciteit iets veranderen.

Wij moeten nu de dimensies zoodanig kiezen, dat het veranderlijke deel der capaciteit te verwaarloozen is.

Hoe dit te bereiken is, leert de volgende globale berekening: De weerstand R_x van den vloeistofcondensator wordt gegeven door formule (IV-8): $R_x = \epsilon_x / 4 \pi \kappa_x C_x \cdot 10^{-12}$. Voor het doel der berekening kunnen wij ook den compensatieweerstand als een vloeistofcondensator beschouwen. Hiervoor geldt analoog: $R_c \cong \epsilon_c / 4 \pi \kappa_c C_c \cdot 10^{-12}$. (De beteekenis der symbolen is als op pag. 62. De index x heeft betrekking op den vloeistofcondensator, de index c op den vloeistofweerstand. Voor den laatste geldt form. (IV-8) slechts bij benadering, omdat hier de krachtlijnen niet

¹⁾ H. MÜLLER und H. SACK, Physik. Z. 31, 815 (1930).

alle door de vloeistof zullen lopen.) Om compensatie te bereiken, moet R_c gelijk gemaakt worden aan R_x . Dan geldt dus: $\epsilon_x / \kappa_x C_x = \epsilon_c / \kappa_c C_c$. Wanneer wij aannemen, dat ϵ_x en ϵ_c , dus de d.c. der te onderzoeken vloeistof en der KCl-oplossing, van dezelfde orde zijn, volgt hieruit: $C_c / C_x = \kappa_x / \kappa_c$. De verhouding tusschen de „parasitaire” capaciteit C_c van den compensatieweerstand en de te meten capaciteit C_x is dus gelijk aan de omgekeerde verhouding der geleidingsvermogens.

De afmetingen van onzen vloeistofweerstand worden nu zoo gekozen, dat indien de vloeistofcondensator gevuld is met een 0.0005 n KCl-oplossing, de compensatieweerstand voorzien moet worden van een 1 n KCl-oplossing. De verhouding κ_c / κ_x is dan ~ 1500 . De totale inwendige capaciteit van den vloeistofcondensator is dus $\sim 0.7 \text{ ‰}$ van de te meten capaciteit, en hiervan is wederom slechts een gedeelte veranderlijk. Voor ons doel is dus de capaciteit van den compensatieweerstand als constant te beschouwen.

De vloeistofweerstand was verder zoodanig gebouwd, dat met dezelfde vulling de minimale en maximale weerstand zich verhielden als $\sim 1 : 2.5$. Wij konden dus met een reeks voorraadsoplossingen van 1 n, 0.5 n, 0.25 n alle weerstandswaarden bestrijken. Ter contrôle werd bij enkele metingen de compensatie achtereenvolgens op twee wijzen verricht: eenmaal bijv. met een vulling van 0.25 n KCl-oplossing en geheel ingeschoven electroden, vervolgens met een vulling van 0.5 n KCl-oplossing en uitgeschoven electroden. De gemeten capaciteit bleek steeds in beide gevallen dezelfde te zijn. Hierdoor is ook het praktische bewijs geleverd, dat de capaciteit van den compensatieweerstand als constant kan worden beschouwd.

De constructie van den vloeistofweerstand blijkt verder uit de figuur. Op het vernauwde gedeelte werd een willekeurige schaalverdeeling aangebracht, zoodat de stand der linker electrode vastgelegd en genoteerd kon worden. De rechter electrode blijft steeds ongeveer op dezelfde hoogte, en dient slechts voor de nauwkeurige instelling. De uiteinden van het glazen gedeelte worden een weinig konisch afgeslepen, zoodat de ebonieten koppen klemmend daarop passen. Hierdoor kan het apparaatje zeer gemakkelijk uiteengenomen en de vloeistof verwisseld worden.

De ophanging geschiedt in twee kwiknapjes, waarbij het benedenste gedeelte tusschen twee ebonietblokjes op zijn plaats wordt gehouden. Deze vaste stand is noodzakelijk, omdat het apparaatje met de toevoerdraden bij een bepaalden stand een zekere zelfinductie representeert, die bij een reeks van metingen constant moet blijven.

Aangezien de compensatieweerstand dus in totaal een zekere constante capaciteit en zelfinductie vertegenwoordigt, moet hij bij alle metingen ingeschakeld blijven, ook wanneer de te compenseren weerstand oneindig of zeer hoog is. Dit geval doet zich voor bij de nul-instelling van de brug (vloeistofcondensator uitgeschakeld) of wanneer de vloeistofcondensator met gedestilleerd water gevuld is. Het uitzoeken van de juiste vulling voor den compensatieweerstand is dan een weinig omslachtig. Het bleek daarom praktisch, om den afleescondensator C_1 permanent te overbruggen met een vast staafweerstandje van 25000 ohm; ook in de genoemde gevallen behoeft dan in den compensatieweerstand geen verdundere oplossing dan $1/50$ n KCl gebruikt te worden.

Ter compensatie van de zelfinductie L_1 der verbindingsdraden wordt in serie met den compensatieweerstand een uitwisselbaar zelfinductiespoeltje L_2 aangebracht. Dit is een kleine solenoïde uit blank koperdraad, die aan de hand van de later te beschrijven ijking op de juiste waarde gebracht wordt. In den regel zijn 7—9 windingen met een straal van 2 cm noodig. Door het spoeltje een weinig uit te rekken of in te drukken wordt de nauwkeurige dimensionering bereikt.

Om de brugketen een zooveel mogelijk gedefinieerde potentiaal tegenover de aarde te geven, werd een indirecte aarding volgens WAGNER ¹⁾ toegepast. Hiervoor worden twee variabele condensatoren C_5 en C_6 van 500 cm, benevens een variabele weerstand R_5 van 400 ohm gebruikt, die op eenigen afstand van de brugketen afgeschermd zijn opgesteld. Door juiste instelling dezer capaciteiten en weerstand kunnen de punten b en d van de brugketen

¹⁾ K. W. WAGNER, Electrotech. Z. 32, 1001 (1911); vgl. S. SKANCKE und E. SCHREINER, l.c.

op aard-potentiaal gebracht worden. Dit geschiedt aldus: eerst wordt de brugketen in evenwicht gebracht, zoodat de telefoon zwijgt; vervolgens wordt de ontvanger tusschen b en aarde geschakeld (waartoe een omschakelaartje s gemonteerd is), waardoor weer een toon optreedt. Men regelt nu C_5 en R_5 zoodanig, dat b op aardpotentiaal komt; in dit geval zwijgt de telefoon opnieuw. Schakelt men nu den ontvanger weer tusschen b en d , dan zal men in den regel de instelling van de brugketen weer iets moeten bijregelen om het geluid te doen verdwijnen. Op deze wijze wordt de aarding aan het begin van elke serie metingen ingesteld.

De onderdeelen van de brug-opstelling werden zooveel mogelijk symmetrisch en op eenigen afstand van elkaar op een ebonieten plaat gemonteerd. Van afschermingen werd afgezien, aangezien het niet zeker is, dat bij hoogfrequente stroomen de fouten hierdoor afnemen ¹⁾. Wel is het noodig, de door het lichaam van den waarnemer teweeg gebrachte capaciteitseffecten te elimineeren. Hiertoe wordt de geheele brug-opstelling achter een geaard koperen scherm geplaatst. De instelknop van den condensator C en de fijnregelings-electrode van den compensatieweerstand worden door tusschenkomst van lange ebonieten staven bewogen, zoodat men bij de definitieve instelling de apparaten niet met de hand behoeft te naderen. De instellingen blijken bij deze voorzorgsmaatregelen volkomen reproduceerbaar.

Van de brugketen leidt een loodkabel met geaarden mantel naar den ontvanger, die evenals de zender in een gesloten, geaarde metalen kast ingebouwd is. Na verschillende proefnemingen werd de definitieve schakeling als in fig. 16. De koppeling met de brugketen is inductief, door middel van de los gekoppelde spoelen S_1 en S_2 , die zich in een afzonderlijk afgeschermd afdeeling bevinden. De van de brugketen ontvangen hoogfrequente trillingen (frequentie ν) worden toegevoerd aan een schermroosterlamp, en na versterking geïnduceerd in de roosterketen van een teruggekoppelde triode in detector-schakeling. Deze lamp levert tevens een eigen trilling, waarvan de frequentie ν_1 bepaald wordt door de

¹⁾ Vgl. O. NEESE, Ann. Physik 8, 929 (1931).

zelfinductie S_1 en de variabele capaciteit K . Parallel met K is een kleine variabele condensator K_1 geschakeld, die van buiten af bediend kan worden. Hiermede kan de frequentie ν_1 zoodanig

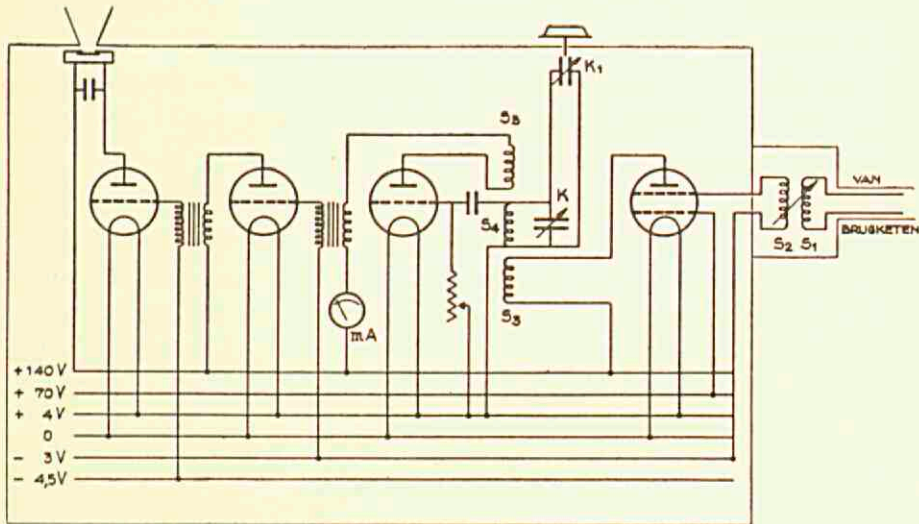


fig. 16. Schakeling van den ontvanger.

ingesteld worden, dat de zwevingstrilling $\nu_1 - \nu$ in het hoorbare gebied ligt. De zwevingen worden tweemaal laagfrequent versterkt en aan de telefoon T toegevoerd. De versterkingsgraad is zoodanig dat, zoolang de brugketen niet in evenwicht gebracht is, een „gillend” geluid geproduceerd wordt. Deze ruime geluidsterkte blijkt noodzakelijk, wil men bij de evenwichts-instelling van de brugketen een werkelijk scherp minimum waarnemen ¹⁾. De telefoon is aangebracht tegen een kleine opening in den wand van de metalen kast; aan de buitenzijde is op dezelfde plaats een kleine metalen hoorn aangebracht, juist ter hoogte van het oor van den waarnemer.

Deze uitvoering wordt gekozen, omdat een buiten de kast uitstekend snoer met hoofd-telefoon tevens als antenne blijkt te werken en een ongewenschte koppeling tusschen brugketen en ontvanger teweeg brengt; hierdoor zou de evenwichts-instelling afhankelijk worden van den toevalligen stand van het telefoon-snoer.

De voeding ware ook hier het beste met ingebouwde accu's geschied. Daar er echter niet genoeg plaatstroomaccu's ter be-

¹⁾ Vgl. L. W. JANSSEN, Chem. Weekblad 28, 242 (1931); diss. Utrecht 1933, p. 59.

schikking stonden, maakten wij gebruik van den gelijkstroom van het stadsnet (220 volt), in combinatie met een afvlakkring en een Lorenz-stabilisatorlamp, waarvan constante spanningen van 75 en 150 volt konden worden afgetakt. Het nog resterende netgeruisch bleek goeddeels te verdwijnen, wanneer de nulleider van het net nogmaals via een condensator van $2 \mu\text{F}$ geaard werd. Toch konden vonkende apparaten in de omgeving somtijds de metingen onmogelijk maken.

De terugkoppeling in zender en ontvanger werd niet te sterk gemaakt, teneinde vervorming der trillingen te vermijden. De verkregen zwevingstoon was dan ook vrij van boventonen, zoodat bij evenwichtinstelling van de brug de telefoon volledig tot zwijgen gebracht kon worden. De hoogte van den zwevingstoon bleek zonder invloed op het resultaat van de meting; men kon dus telkens dien toon kiezen, waarvoor telefoon en oor het gevoeligst waren.

De constructie met afzonderlijk afgeschermd koppelingspoelen en schermroosterlamp werd toegepast om te verhinderen, dat de ontvanger op zijn beurt trillingen in de brugketen en van daar in den zender zou induceeren, hetgeen gelijk zou staan met een koppeling tusschen ontvanger en zender. Neemt men hiertegen geen voorzorgen, dan levert dit moeilijkheden op: Wanneer de frequenties ν_1 en ν elkaar naderen, zullen zender en ontvanger elkaar plotseling „meenemen”, d.w.z. in een gemeenschappelijke, tusschengelegen frequentie gaan trillen; de zwevingstoon breekt dan beneden een bepaalde toonhoogte af. Dit inconvenient werd op de bovenbeschreven wijze uitgeschakeld.

Ofschoon dus een terugwerking van den ontvanger op de brugketen zooveel mogelijk ondervangen was, bleek toch dat de toestand van den ontvanger eenigszins van invloed bleef op de evenwichtinstelling. Werd er iets aan de terugkoppeling of de voeding der lampen veranderd, dan vond men niet meer geheel dezelfde instelling als te voren. Daarom werden ontvanger en zender steeds één uur van te voren in werking gesteld, opdat zij bij het begin der metingen een stabielen toestand bereikt zouden hebben. Tijdens een serie metingen bleven de kasten van ontvanger en zender gesloten en werd er niets aan hun toestand veranderd. Dank zij deze voorzorgen werd aan het begin en aan het einde

van een serie binnen de waarnemingsfout steeds dezelfde nulinstelling gevonden.

Vóórdat met de proeven begonnen kan worden, zijn enkele voorbereidende metingen noodzakelijk.

Voor de bepaling van de gebruikte golflengte werd gebruik gemaakt van een generator-golfmeter, zooals beschreven door HIDDINK ¹⁾. Deze werd geijkt op een aantal golflengten van radiozendstations. Door interpolatie werd de door onzen zender geleverde frequentie bepaald op 1150 kilohertz, hetgeen overeenkomt met een golflengte van 261 m; deze golflengte werd gedurende alle proeven gehandhaafd.

Door middel van een tweetal hulpcondensatoren werd van den afleescondensator C_1 in willekeurige eenheden een ijkkromme vervaardigd. De kromme blijkt tusschen de schaalverdeelingen 10 en 90 slechts zeer weinig van de lineariteit af te wijken. Waar het ons niet om absolute metingen, doch slechts om de bepaling van vrij kleine capaciteitsverschillen te doen is, kan van het aanbrengen van correcties afgezien worden.

De capaciteitswaarden zijn steeds direct genoteerd als schaaldeelen van den afleescondensator, die ongeveer overeenkomen met $1 \mu\mu\text{F} = 0.9 \text{ cm}$. Vergelijking met een standaardcapaciteit is onnoodig, aangezien de gebruikte capaciteitseenheid in het eindresultaat wegvalt.

De direct gemeten bruto-capaciteit C_x van den vloeistofcondensator bestaat uit twee gedeelten: één deel is evenredig met de d.c. van het medium, een ander (kleiner) deel representeert de constante capaciteit der toevoerleidingen:

$$C_x = \varepsilon C_0 + C'.$$

C' is te bepalen door eerst de bruto-capaciteit te meten met een vulling van water (waarvan de d.c. bekend is), en vervolgens de bruto-capaciteit bij ledigen condensator ($\varepsilon = 1$). Wij vinden hiervoor bij 40° resp. 57.6 en 3.5 schaaldeelen. Wij hebben dus:

¹⁾ J. L. HIDDINK, Diss. Utrecht 1932. Het apparaat ontvingen wij in bruikleen uit de verzameling van het Fysisch instituut der Rijksuniversiteit te Utrecht. Prof. Dr. L. S. Ornstein zijn wij hiervoor dank verschuldigd.

$$\begin{array}{r} \varepsilon C_0 + C' = 57.6 \\ C_0 + C' = 3.5 \\ \hline (\varepsilon - 1) C_0 = 54.1 \end{array}$$

De d.c. van water bij 40° is 73.28 ¹⁾. C_0 is dus $54.1/72.28 = 0.75$, en C' bedraagt $3.5 - 0.75 = 2.75$ schaaldeel. Dit bedrag moet van alle gemeten capaciteitswaarden worden afgetrokken, om de netto-capaciteit van den vloeistofcondensator te vinden. C' werd steeds opnieuw bepaald, zodra er aan de toevoerdraden naar den vloeistofcondensator iets veranderd kon zijn. Overigens heeft een fout in deze waarde weinig of geen invloed op het eindresultaat.

Vóór elke serie van metingen wordt de variabele zelfinductie L_2 door ijking op de juiste waarde gebracht. Hiertoe wordt de capaciteit bepaald van den vloeistofcondensator, achtereenvolgens gevuld met water en met een aantal KCl-oplossingen van verschillende concentratie. Stellen wij de capaciteit met water gelijk aan 1, dan liggen de overeenkomstige (schijnbare) capaciteitswaarden voor de geleidende oplossingen op één van de krommen van fig. 17, afhankelijk van de waarde van de zelfinductie L_2 . Men regelt nu L_2 zoo, dat de kromme zoover mogelijk horizontaal loopt (kromme 3);

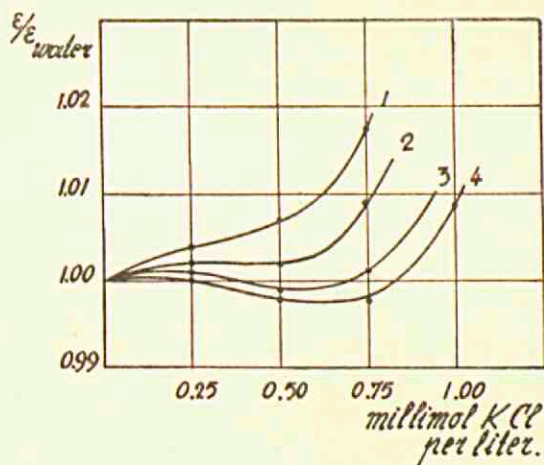


fig. 17. Schijnbare d.c. van electrolytoplossingen bij verschillende waarden van L_2 .

in dat geval is, beneden de concentratie van 0.00075 n, de afwijking van de „waterwaarde” niet hoger dan 1 ‰. Men kan dus ook andere vloeistoffen onderzoeken, welker geleidingsvermogen niet hoger is dan dat van een 0.75 mmolaire KCl-oplossing, zonder dat afwijkingen tengevolge van het geleidingsvermogen te vreezen zijn.

Wanneer de juiste dimensie van L_2 eenmaal gevonden is, is vóór elke meetserie meestal slechts een geringe

¹⁾ Vgl. noot pag. 98.

correctie (door uittrekken of indrukken van het spoeltje) noodig. Soms wordt aan het einde van de serie de juiste instelling van L_2 nog eens gecontroleerd.

Het geleidingsvermogen van het te onderzoeken medium blijkt tijdens de meting uit de instelling van den compensatieweerstand, waarvan de stand bij elke meting genoteerd wordt. Men kan zich op deze wijze ervan overtuigen, dat de toelaatbare grens niet overschreden wordt. — Een enkele maal moet een vloeistof onderzocht worden, welker geleidingsvermogen een weinig boven deze grens ligt. Ook kan — bij uitzondering — achteraf blijken, dat de ijking niet geheel juist is geweest. In zulke gevallen wordt bij onveranderde zelfinductie L_2 nogmaals een kromme als in fig. 17 opgenomen, waaruit dan de aan te brengen correctie kan worden afgelezen. De enkele waarden, die aldus achteraf zijn gecorrigeerd, zijn in de tabellen met * aangeduid.

De gevolgde ijkmethode is, streng genomen, alleen geldig wanneer vloeistoffen worden onderzocht, waarvan de d.c. niet veel van die van water verschilt. Dit is bij hydrosolen en -gelen in het algemeen het geval. Wanneer echter alcohol- of acetonhoudende solen onderzocht worden, welker d.c. sterk afwijkt van die van water, is de ijking niet meer geheel juist. Wij hebben in dat geval als ijkvloeistoffen KCl-oplossingen gebruikt, waaraan evenveel alcohol of aceton is toegevoegd als de te onderzoeken systemen bevatten.

De door ons toegepaste meetmethode komt in zooverre overeen met die van HAVESTADT en FRICKE ¹⁾ (vgl. pag. 68), dat in beide gevallen de d.c. der geleidende systemen wordt betrokken op de d.c. van even sterk geleidende KCl-oplossingen. Het verschil is, dat H. en F. gebruik maken van een ijk-kromme, die aangeeft welke correctie bij een bepaald geleidingsvermogen aan de gemeten waarde moet worden aangebracht. De geleidingsvermogens, zoowel der KCl-ijkoplossingen als der kolloide systemen, werden daartoe afzonderlijk bij lage frequentie (zoemer) bepaald. Deze werkwijze veronderstelt dus, dat een electrolytoplossing en een kolloid systeem, die bij audiofrequentie hetzelfde geleidingsvermogen bezitten, ook bij de 10^3 maal hogere radiofrequentie even sterk geleiden. Nu is het geleidingsvermogen van 1-1-waardige electrolytoplossingen bij de beide frequenties hoogstwaarschijnlijk even groot; in kolloide oplossingen daarentegen kan in bepaalde frequentiegebieden anomale absorptie optreden, hetgeen overeenkomt met een verhoogd geleidingsvermogen. Zou men dan de correctie bepalen volgens het laagfrequent-geleidingsvermogen, dan zou men verkeerde waarden vinden. Bij onze solen, die bij de gebruikte frequentie dispersie der d.c. en dus anomale

¹⁾ L. HAVESTADT und R. FRICKE, Z. anorg. allgem. Chem. 188, 357 (1930).

absorptie blijken te vertoonen, zou dit tot fouten kunnen leiden. Dit is de reden, waarom aan de door ons gevolgde methode de voorkeur gegeven moet worden.

Wanneer men den vloeistofcondensator vult met een vloeistof van kamertemperatuur, dan zullen zich bij de hoogere temperatuur van den thermostaat aan de elektroden luchtbelllen ontwikkelen, waardoor de capaciteit van het vat afneemt. Om dit buiten te sluiten, worden alle gebruikte vloeistoffen vooraf gedurende geruimen tijd vóórverwarmd in een thermostaat, waarvan de temperatuur eenige graden hooger is dan de hoogste temperatuur, waarbij gemeten wordt (50°).

Een reeks van metingen verloopt nu als volgt:

Tenminste één uur voor den aanvang der metingen zijn de lampen van zender en ontvanger in bedrijf gesteld. De temperatuur van den thermostaat wordt op de gewenschte hoogte ingesteld. De compensatieweerstand wordt gevuld met $1/50$ n KCl-oplossing. De vloeistofcondensator wordt in den thermostaat geplaatst, en door middel van een pipet gevuld met voorgewarmd, tweemaal gedestilleerd water. De zwevingstoon wordt op de gunstigste hoogte ingesteld. Nu worden, bij uitgeschakelden vloeistofcondensator, de afleescondensator C_1 en de compensatieweerstand R_c beurtelings zoodanig geregeld, dat de telefoon zwijgt. Hierna wordt de omschakelaar s op „aarde” gesteld (waarbij als regel het geluid weer terugkeert), en C_5 en R_5 zoodanig ingesteld dat het geluid opnieuw verdwijnt. Men weet dan, dat de punten b en d van de brug zich op aardpotentiaal bevinden. Nu wordt de schakelaar s weer in den oorspronkelijken stand gebracht, waarna C_1 en R_c nog een weinig bijgeregeld moeten worden om de telefoon opnieuw te doen zwijgen¹⁾. Met behulp van een loupe wordt de stand van den condensator C_1 afgelezen en genoteerd („nul-instelling”); na eenige oefening kunnen $1/20$ schaaldeelen geschat worden. Ook vulling en instelling van den compensatieweerstand worden genoteerd.

¹⁾ Men mag zich niet tevreden stellen met het opzoeken van een minimum in de geluidsterkte. Slechts wanneer het geluid volkomen verdwenen is heeft men zekerheid, dat de juiste instelling bereikt is. Hiervoor is, behalve de goede stand van C_1 , vooral bij grootere geleidingsvermogens een uiterst fijne regeling van den compensatieweerstand noodig.

Vervolgens wordt de vloeistofcondensator ingeschakeld, C_1 wordt teruggedraaid en R_c bijgesteld tot de telefoon opnieuw zwijgt. Om zeker te zijn, dat het temperatuurevenwicht bereikt is, wordt de instelling na eenige minuten herhaald. Leest men beide malen een overeenstemmende waarde af (hetgeen bijna steeds het geval is, aangezien het kleine condensatorvat zeer snel de temperatuur van het bad aanneemt), dan wordt deze genoteerd („waterwaarde”). Nu wordt ter controle van de juiste instelling van L_2 de vloeistofcondensator geleidigd en met een KCl-oplossing gevuld. De concentratie der KCl-oplossing wordt zoodanig gekozen, dat het geleidingsvermogen hooger is dan dat van de te onderzoeken systemen. De compensatieweerstand wordt, wegens het grootere te compenseeren geleidingsvermogen, met een geconcentreerdere KCl-oplossing gevuld. Na voltooide temperatuuruitwisseling wordt eenige malen ingesteld en afgelezen. Wanneer de gevonden waarden binnen $1/20$ schaaldeel overeenstemmen met de tevoren bepaalde „waterwaarde”, dan blijkt hieruit, dat L_2 goed afgeregeld is. Bij een kleine afwijking wordt L_2 zoodanig veranderd, dat overeenstemming bereikt wordt. De stand van den afleescondensator wordt weer genoteerd, evenals de vulling en electrodeestand van den compensatieweerstand. Vooral dit laatste is hier van belang; want bij de volgende metingen moet de weerstand van R_c steeds boven deze waarde blijven, aangezien men slechts in dat geval een waarborg heeft, dat er door het geleidingsvermogen geen fouten ontstaan. — Zoo noodig wordt de vloeistofcondensator nog eens met een KCl-oplossing van bijv. de halve concentratie gevuld, om de juiste instelling van L_2 nogmaals te controleeren. Daarna worden de „nulinstelling” (vloeistofcondensator uitgeschakeld) en de „waterwaarde” opnieuw bepaald.

Men kan nu den vloeistofcondensator achtereenvolgens vullen met de te onderzoeken kolloide oplossingen, en op de aangegeven wijze de bijbehorende instellingen van den afleescondensator bepalen. Tusschen twee metingen wordt de vloeistofcondensator met heet water uit een ballonspuitfleschje gereinigd en zoo noodig in een droogstoof gedroogd, waarna het vat met de nieuwe vloeistof wordt gevuld. Is dit een aan gelatineering onderhevig sol, dan wordt het ledige vat eerst in den thermostaat geplaatst, en vervolgens door middel van een voorverwarmde pipet gevuld; op

deze wijze wordt ontijdige gelatineering van het sol vermeden.

Door de losse koppeling van zender en brugketen is de aan de laatste toegevoerde energie zoo gering, dat tijdens de meting van temperatuurstijging in het condensatorvat geen sprake is. Ook indien men het vat langen tijd in de brugketen ingeschakeld laat, blijft de capaciteitswaarde streng constant.

Na afloop der metingen wordt ter contrôle nogmaals de „nul-instelling” en vaak ook de „waterwaarde” bepaald.

Wij geven in tabel I een voorbeeld van de tijdens een waarnemings-serie gemaakte aantekeningen (overeenkomende met tabel II, kolom 7 en 8, pag. 92).

TABEL I.
AGARSOLEN VAN LAGE CONCENTRATIE.
(volledige aantekeningen)

1 Juni 1932.

temperatuur 40.00°; C' = 4.1 schaaldeelen.						
vulling vloeistof- condensator	stand aflees- condensator	$\epsilon C_0 + C'$	ϵC_0	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	compensatie- weerstand	
					vulling	stand
nul-instelling	89.1				$\frac{1}{50}$ n KCl	2.0
water	29.9				„ „ „	0.0
$\frac{1}{4}$ mmol KCl	29.9				$\frac{1}{2}$ „ „	0.7
nul-instelling	89.0 ₅				$\frac{1}{50}$ „ „	2.1
water	29.8 ₅	59.2	55.1		„ „ „	0.2
$\frac{1}{4}$ 0/0 agar-sol	28.3	60.7 ₅	56.6 ₅	1.028	$\frac{1}{2}$ „ „	2.2
$\frac{1}{8}$ „ „ „	28.8 ₅	60.2	56.1	1.018	$\frac{1}{4}$ „ „	2.2
$\frac{3}{22}$ „ „ „	29.0 ₅	60.0	55.9	1.015	$\frac{1}{8}$ „ „	0.0
$\frac{1}{16}$ „ „ „	29.3	59.7 ₅	55.6 ₅	1.010	„ „ „	1.5
$\frac{1}{32}$ „ „ „	29.5 ₅	59.5	55.4	1.005	$\frac{1}{16}$ „ „	0.0
nul-instelling	89.0 ₅				$\frac{1}{50}$ „ „	...
water	29.8 ₅				$\frac{1}{32}$ „ „	-0.3

Wij willen ons tenslotte een oordeel vormen over de bereikte nauwkeurigheid. Elke aflezing van den condensator is tot op $\frac{1}{20}$ schaaldeel nauwkeurig en reproduceerbaar. Aangezien

elke capaciteitswaarde gevonden wordt uit het verschil tusschen twee aflezingen, is de onzekerheid $\frac{1}{10}$ schaaldeel of $\sim 2 \text{ }^0/_{00}$. Hierbij komt bij sterker geleidende oplossingen een mogelijke resteerende fout wegens niet-volledige correctie van het geleidingsvermogen; deze fout kan onder omstandigheden eveneens $2 \text{ }^0/_{00}$ bedragen. Alle andere bronnen van fouten zijn van ondergeschikte beteekenis. Wij komen dus voor relatieve metingen t.o.v. een standaardvloeistof tot een maximale fout van $4 \text{ }^0/_{00}$. Uit de regelmatigheid en reproduceerbaarheid der resultaten blijkt intusschen, dat de werkelijke fout voor niet al te sterk geleidende vloeistoffen niet meer bedraagt dan $1-2 \text{ }^0/_{00}$.

Voor ons doel was deze nauwkeurigheid voldoende, zoodat wij ons ermede tevreden hebben gesteld. Wij willen er echter bijvoegen, dat de scherpte van het minimum in de telefoon zoodanig was, dat bij gebruik van een precisie-condensator met nonius een belangrijk nauwkeuriger aflezing mogelijk moet zijn. De bereikbare nauwkeurigheid wordt in dat geval uitsluitend beheerscht door de mate, waarin de storende invloeden van het geleidingsvermogen uitgeschakeld kunnen worden. Wellicht dat in dit opzicht een andere schakeling, zooals op pag. 71 aangegeven, nog betere resultaten zal blijken op te leveren. In dit geval zouden mogelijk ook vloeistoffen van nog eenige malen hooger geleidingsvermogen onderzocht kunnen worden. In deze richting is dus verder onderzoek gewenscht.

HOOFDSTUK VI.

EXPERIMENTEELE RESULTATEN.

A. AGARSOLEN EN -GELEN.

Het gebruikte praeparaat was *American Agar Agar, Flake*, afkomstig van de *American Agar Company, Inc., San Diego, California*¹⁾. 100 g van dit product werden bij kamertemperatuur gewassen met gedestilleerd water, dat in 48 uur zes maal ververscht werd. De aldus voorloopig gereinigde agar werd in een eenvoudig, continu-werkend apparaat gedurende 10 uur uitgewassen met ongeveer 24 liter gedestilleerd water, bij een temperatuur van 50°. Vervolgens werd de sterk gezwollen massa eenigen tijd in de ijskast geplaatst, waarbij de zwelling wat teruggaat. Het overtollige water wordt dan zooveel mogelijk uitgeperst, en het residu op glazen platen uitgespreid en in een droogkast geplaatst, waarin verwarmde lucht over de massa strijkt. Na volledige droging wordt de agar met een scherp voorwerp van de glasplaten gelicht. Het aldus verkregen product is vrij sterk hygroscopisch, hetgeen het afwegen bemoeilijkt. Daarom wordt de agar nog eenigen tijd, onder uitsluiting van vallend stof, in aanraking met de atmosfeer gelaten, tot het watergehalte weer ongeveer in overeenstemming is met het gemiddelde vochtgehalte van de lucht. Agar met een watergehalte van omstreeks 20% vertoont aan de lucht slechts een geringe toe- of afneming van gewicht, en is zonder moeite nauwkeurig af te wegen. Het praeparaat wordt, zonder toevoeging van een desinfectans, in een glazen stopflesch bewaard, en blijkt niet aan bederf onderhevig te zijn. Waar niet anders vermeld, zijn alle solen hieruit bereid.

Het watergehalte (bepaald door drogen bij 105°—115° tot constant gewicht) bedroeg in twee bepalingen 18.75 %, het aschgehalte (bepaald door verbranden en gloeien in Fletcher-oven bij 480°) 1.30 % en 1.33 %, alles berekend op het waterhoudende praeparaat. De concentratie der solen is steeds uitgedrukt in grammen waterhoudende agar per 100 cm³ sol.

De oplossingen werden bereid door in een uitgestoomd, getarreerd kolfje de afgewogen hoeveelheid agar gedurende eenige uren te weken met iets minder dan de berekende hoeveelheid gedistilleerd water; vervolgens werd boven de vlam verhit en gedurende precies 6 minuten gekookt. Hierbij moet men met eenige zorg te werk gaan, aangezien de solen de neiging bezitten om plotseling heftig over te schuimen. Het kolfje met het nog heete sol wordt dan op de balans geplaatst, en met water bijgevuld tot het juiste gewicht. Daarna is het sol voor gebruik gereed; het wordt in een thermostaat bij 50° bewaard. Deze temperatuur wordt gekozen, omdat zij zeker boven de gelatineerings-temperatuur ligt, terwijl de ontleding (de z.g. irreversibele reactie), die bij hogere temperatuur aanzienlijk is, bij deze temperatuur slechts langzaam verloopt²⁾.

Voor elke serie van metingen werd, om vergelijkbare waarden te verkrijgen, steeds

¹⁾ Vgl. G. ROSS ROBERTSON, *Ind. Eng. Chem.* **22**, 1074 (1930).

²⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Rec. trav. chim.* **42**, 1 (1923). H. R. KRUYT und H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Kolloid-Beihefte* **28**, 1 (1929).

één versch bereid sol gebruikt. Dit is noodig, omdat men een gegeven sol niet met zekerheid reproduceeren kan; twee op gelijke wijze bereide solen zullen bijna steeds een weinig in viscositeit en d.c. verschillen. Deze verschillen worden veroorzaakt door kleine verschillen in den tijd van opkoken. Bij de hooge temperaturen zijn de solen nl. sterk aan ontleding onderhevig.

De tot één serie behorende metingen werden steeds onmiddellijk na elkaar verricht en namen ten hoogste eenige uren in beslag. De irreversibele reactie is onder deze omstandigheden geheel te verwaarloozen.

Filtratie der solen, bij viscositeitsmetingen noodzakelijk, kan hier achterwege blijven; enkele vlokjes, die zich langzaam op den bodem van het kolfje afzetten en vermoedelijk uit gecoaguleerd eiwit bestaan, storen de metingen niet.

Verduunningen en mengsels werden steeds bereid met behulp van pipetten. Bij het pipetteeren van agarsolen zou in de pipet een begin van gelatineering kunnen optreden. Om dit te vermijden, wordt de pipet vooraf boven een vlam verwarmd. De kleine onnauwkeurigheid in volume, die hiermee gepaard gaat, speelt bij ons onderzoek geen rol.

Onze eerste bepalingen betreffen de d.c. van agarsolen van verschillende concentratie bij 50°. Wij kunnen gaan tot een agarconcentratie van 0.5%, hoogstens 0.75%, omdat daarmee de grens van het toelaatbare geleidingsvermogen bereikt wordt. Wij vinden nu, dat de d.c. dezer solen, zelfs bij deze vrij geringe concentraties, niet onbelangrijk hoger is dan die van water.

Ook bij lagere temperaturen blijkt het verloop geheel analoog te zijn. Wij onderzochten voorts, in een afzonderlijke serie, solen

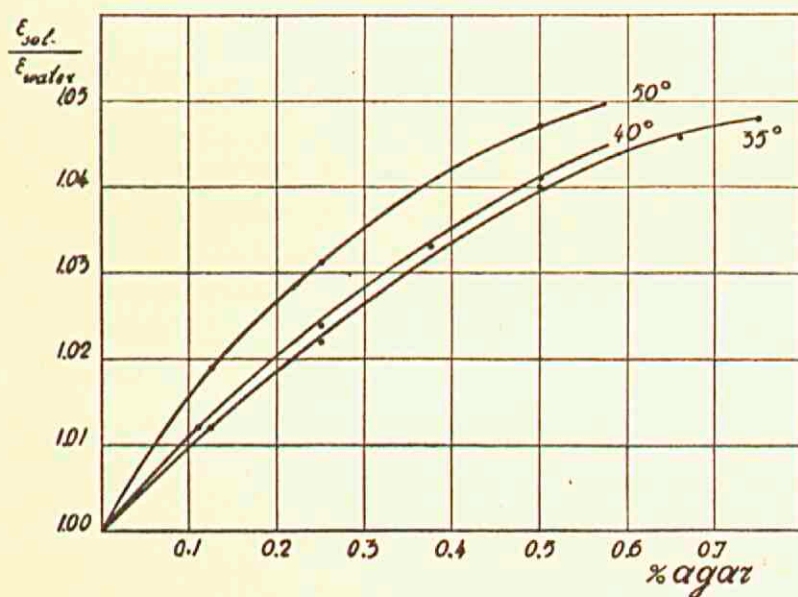


fig. 18. Dielectrische constante van agarsolen.

van lage concentratie, omdat in dit concentratie-gebied, bijvoorbeeld ten gevolge van associatie, een onregelmatig verloop mogelijk zou zijn. Het blijkt echter, dat ook hier geen afwijking van het algemeene gedrag te vinden is (tabel II; fig. 18).

TABEL II.
D.C. VAN AGARSOLEN.

50°		40°		35°		40°	
conc. sol	$\frac{\epsilon_{\text{sol}}}{\epsilon_{\text{water}}}$	conc. sol	$\frac{\epsilon_{\text{sol}}}{\epsilon_{\text{water}}}$	conc. sol	$\frac{\epsilon_{\text{sol}}}{\epsilon_{\text{water}}}$	conc. sol	$\frac{\epsilon_{\text{sol}}}{\epsilon_{\text{water}}}$
0.125 %	1.019	0.111 %	1.012	0.125 %	1.012	0.031 %	1.005
0.25 %	1.031	0.25 %	1.024	0.25 %	1.022	0.062 %	1.010
0.50 %	1.047	0.375 %	1.033	0.50 %	1.040	0.094 %	1.015
		0.50 %	1.041	0.66 %	1.046	0.125 %	1.018
				0.75 %	1.048	0.25 %	1.028

Wij geven hier en verder de resultaten in den regel op als de verhouding tusschen de d.c. van het sol en de d.c. van water bij dezelfde temperatuur, dus als $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$. In dezen vorm komt namelijk de mate van afwijking der d.c. het duidelijkst tot uiting. Rekenen wij de dielectrische constanten tot polarisaties om (hetgeen van physisch standpunt juister is, en in het volgende ook menigmaal noodig zal blijken), dan worden de verschillen zeer klein. Wij zouden bijvoorbeeld, in plaats van $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}} = 1.030$, moeten schrijven $P_{\text{sol}} : P_{\text{water}} = 1.0015$. Dit laatste cijfer geeft een verkeerd beeld van de experimenteel gevonden afwijking, en men krijgt daardoor bovendien een overdreven indruk van de nauwkeurigheid der metingen.

Opgemerkt zij, dat de bij verschillende temperaturen gevonden cijfers betrekking hebben op verschillende solen, en dus onderling niet geheel vergelijkbaar zijn; vandaar de eenigszins onregelmatige ligging der krommen ten opzichte van elkaar. In het volgende zullen wij de verandering van de d.c. met de temperatuur nog afzonderlijk nagaan.

Wat ons in deze eerste resultaten het meest treft, is de verhooging der d.c. boven die van water, terwijl onze aanvankelijke voorstelling van een hydrophiel sol (hoofdstuk II) ons een verlaging deed verwachten, tengevolge van fixeering van watermoleculen aan de deeltjes.

Daarnaast trekt echter het volgende onze aandacht: Wij be-

vinden ons bij 35° reeds een eindweegs beneden de gelatineerings-temperatuur van agar; aan het eind van elke meting zien wij dan ook, dat de inhoud van het vat duidelijk gegelatineerd is, bij de concentraties boven 0.5% zelfs tot een stijf gel. Evenwel bemerken wij tijdens de meting, ondanks de voortschrijdende gelatineering, géén verandering van de d.c. Deze blijft, nadat het vat eenmaal de temperatuur van het waterbad heeft aangenomen, volkomen constant.

Wel nemen wij, althans in de meer geconcentreerde solen, een geringe doch voortdurende toeneming van den weerstand waar, die blijkbaar met de voortgaande gelatineering verband houdt. Op de verklaring daarvan gaan wij later uitvoeriger in; het zal dan blijken, dat dit verschijnsel waarschijnlijk samenhangt met de lichte troebeling, die in elk gelatineerend agarsol optreedt.

De voorloopige conclusie is, dat de d.c. van een agar-sol tijdens de gelatineering niet verandert. Nadere toetsing hiervan is gemakkelijk, omdat er bij agarsolen een groot temperatuurtraject bestaat, waarbinnen sol en gel beide bestendig zijn. Immers, een agarsol gelatineert bij afkoeling beneden $\pm 40^\circ$; maar een eens gevormd gel gaat eerst bij verwarming tot $80^\circ-90^\circ$ weer in een sol over. Wij kunnen dus als volgt te werk gaan: de vloeistofcondensator wordt met een sol gevuld, en de d.c. bepaald bij een temperatuur boven de gelatineeringstemperatuur; vervolgens wordt het vat uit den thermostaat genomen en op kamertemperatuur gehouden tot de inhoud gegelatineerd is; tenslotte wordt het vat weer in den thermostaat geplaatst en opnieuw de d.c. gemeten. Wij vinden dan in twee bepalingen het volgende resultaat (tabel III):

TABEL III.
D.C. VAN AGARSOL EN AGARGEL.

temp. 45°		
inhoud van het vat	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	
0.5% agarsol	1.039	1.040
idem na gelatineering	1.039	1.041

Wij zien dus, dat er — althans bij de hier bereikbare nauwkeurigheid —, geen enkel verschil in d.c. is te vinden tusschen

agarsol en agargel. Dit resultaat is vooral van belang in verband met de verklaring van het eerst waargenomen feit: de verhoogde d.c. der solen, waar een verlaagde d.c. verwacht werd. Wij zijn namelijk geneigd, het eerst te denken aan de mogelijkheid, dat de kolloïde deeltjes zelf sterk polair zijn, en als zoodanig de verhooging der d.c. veroorzaken. Deze verklaring wordt echter zeer onwaarschijnlijk, nu wij zien dat een gel dezelfde d.c. heeft als een sol. Immers, afgezien van elke speciale theorie betreffende de structuur van een gel, moeten wij aannemen, dat in het gel de kolloïde deeltjes, of althans een belangrijk deel daarvan, hun vrije draaibaarheid hebben verloren. Leverden dus in een sol de kolloïde deeltjes door hun polariteit een bijdrage tot ϵ , dan zou deze bijdrage in het gel geheel of voor een belangrijk deel vervallen, zoodat de d.c. van het gel lager zou moeten zijn dan die van het sol. Nu dit niet het geval is, concludeeren wij dat de agardeeltjes niet polair zijn.

Wij kunnen vervolgens veronderstellen, dat de verhooging der d.c. toe te schrijven is aan een sterk polaire stof, die als bijmengsel van de agar in het sol aanwezig is, niet aan de gelvorming deelneemt, en dus in sol en in gel gelijkelijk tot de verhooging van ϵ zou bijdragen. Aangezien echter bij de voorafgegangene reiniging van de agar al dergelijke stoffen uitgewassen moeten zijn, kan alleen in aanmerking komen een ontledingsproduct van de agar zelf, dat ontstaan zou kunnen zijn tijdens het opkoken van het sol.

Indien dit vermoeden juist is, moet de d.c. van een sol bij verdere ontleding toenemen. Wij hebben een agarsol gedurende eenigen tijd in een waterbad op 100° verhit, en op verschillende tijdstippen in een deel van het aldus behandelde sol de d.c. bepaald. Wij vinden dan geen stijging, doch integendeel een zeer duidelijke vermindering der d.c., overeenkomende met de ontleding van de agar (tabel IV).

TABEL IV.
ONTLEDING VAN EEN AGARSOL BIJ 100° .

temp. 40° ; 0.25% agarsol					
kooktijd in min.	0	30	60	90	210
$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	1.026	1.024	1.022	1.020	1.014

BUNGENBERG DE JONG¹⁾ nam waar, dat de viscositeit van een agarsol na verwarming verminderd was; door de ontleding was de „effectieve concentratie” der kolloïde substantie gedaald. Hetzelfde zien wij weerspiegeld in de daling der d.c. Het blijkt ook, dat het laatst gemeten sol (kooktijd 210') na afkoeling een gel levert van zeer verminderde stijfheid, vergeleken bij het gel van het oorspronkelijke sol. — Uit deze gegevens blijkt wel, dat de verhooging der d.c., zoo goed als de viscositeit, parallel gaat met de „effectieve agarconcentratie”, en dus niet veroorzaakt wordt door niet-kolloïde substantie.

Waar nu eenerzijds de kolloïde agardeeltjes aansprakelijk moeten zijn voor de verhooging der d.c., en anderzijds blijkt, dat een eigen electrisch moment der deeltjes niet de oorzaak der verhooging kan zijn, rijst het vermoeden, dat het de hydratatie der deeltjes is, die op voorloopig nog onbekende wijze tot verhooging der d.c. leidt.

Om deze veronderstelling te toetsen, zoeken wij naar middelen om de hydratatie der deeltjes te beïnvloeden. Wij kunnen het hydrophiele agarsol op twee wijzen in een hydrophoob (niet-gehydrateerd, niet-viskeus, opalescent) sol veranderen, en wel:

1. door toevoeging van een looistof;
2. door toevoeging van alcohol of aceton (in groote concentraties).

Wij hebben beide methoden toegepast.

Van de looistoffen is de tannine verreweg het sterkst werkzaam. Wij hebben dus getracht om de d.c. te bepalen van solen, zonder en met toevoeging van tannine. Het blijkt evenwel, dat toevoeging van tannine (*acid. tannic. puriss. leviss. D.A.B. 6 KAHLBAUM*) het geleidingsvermogen van het sol sterk doet toenemen. Bij een tanninegehalte van 0.25—0.5% is de grens van het toelaatbare geleidingsvermogen bereikt, terwijl voor volledige dehydrateering 1% of meer tannine noodig is²⁾. Aangezien het mogelijk was, dat de verhooging van het geleidingsvermogen veroorzaakt werd door een geringe verontreiniging der tannine door electrolyten, hebben wij het praeparaat nog eens gezuiverd

¹⁾ H. G. DE JONG, Diss. Utrecht 1921, pag. 39; Rec. trav. chim. 42, 19 (1923).

²⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG, Rec. trav. chim. 42, 437 (1923).

door oplossen in aethylacetaat, uitwasschen met water en indampen in vacuo¹⁾). Het geleidingsvermogen der met het nieuwe praeparaat bereide solen is echter even hoog als te voren. Het is blijkbaar de tannine zelf, die de verhooging van het geleidingsvermogen veroorzaakt.

Wij moeten ons dus beperken tot tannine-concentraties, die slechts een gedeeltelijke dehydratatie teweeg brengen. Daarbij zullen wij ook hebben rekening te houden met den eventueelen invloed der tannine zelf op de d.c. van water. Wij moeten dus telkens met elkaar vergelijken de d.c. van een agarsol, van een tannine-oplossing, en van een agarsol met tannine. (Strikt genomen zou men niet de ϵ , maar de P moeten beschouwen; maar bij de onderhavige kleine verschillen in d.c. maakt dit voor een kwalitatieve vergelijking geen verschil.) De resultaten der metingen zijn in tabel V vereenigd.

TABEL V.
DEHYDRATIE VAN AGARSOLEN DOOR TANNINE.

temp. 45° tannine Kahlbaum		temp. 40° tannine Kahlbaum, gezuiverd	
samenstelling der opl.	$\epsilon_{\text{opl.}} : \epsilon_{\text{water}}$	samenstelling der opl.	$\epsilon_{\text{opl.}} : \epsilon_{\text{water}}$
$\frac{1}{4} \text{ ‰ agar}$	1.026	$\frac{1}{4} \text{ ‰ agar}$	1.026
$\frac{1}{2} \text{ ‰ tannine}$	0.993*	$\frac{1}{4} \text{ ‰ tannine}$	0.996
$\frac{1}{4} \text{ ‰ agar}$ + $\frac{1}{2} \text{ ‰ tannine}$	1.005*	$\frac{1}{4} \text{ ‰ agar}$ + $\frac{1}{8} \text{ ‰ tannine}$	1.018
		$\frac{1}{4} \text{ ‰ agar}$ + $\frac{1}{4} \text{ ‰ tannine}$	1.016

De met * gemerkte waarden zijn gecorrigeerd wegens niet-volledige compensatie van het geleidingsvermogen.

We zien dus in de eerste plaats, dat tannine op zich zelf de d.c. van water een weinig verlaagt, dat echter toevoeging van tannine aan een agarsol een belangrijk sterkere verlaging der d.c. veroorzaakt, die parallel gaat met de optredende opalescentie van het sol.

¹⁾ E. FISCHER und K. FREUDENBERG, Ber. **45**, 915 (1912).

Het heeft den schijn, dat hydratatie-vermindering inderdaad gepaard gaat met vermindering der d.c., in overeenstemming met onze veronderstelling. Intusschen zijn deze gegevens nog niet zeer overtuigend.

Duidelijker resultaten vinden wij bij de dehydratatie door alcohol of aceton. Voegt men bij een zeker volume van een agarsol een gelijk of grooter volume aethylalcohol of aceton, dan wordt het sol opalescent; bovendien coaguleert de agar gedeeltelijk tot een sponsachtige, snel bezinkende massa. Door langzame vermenging kan men in den regel bereiken, dat er slechts een onbeteekenend deel coaguleert; het overgrootste deel van de agar blijft in den soltoestand en slaat ook na langer tijdsverloop niet neer.

De gebruikte alcohol was verkregen door handelsalcohol met CaO en K_2CO_3 in een kolf met terugvloeiakoeler te koken, en vervolgens te fractioneeren. De gebruikte fractie kookte constant bij 78.0° .

Aceton werd gezuiverd door het handelsproduct te schudden met geconc. K_2SO_4 -oplossing, te destilleeren, het destillaat te drogen met $CaCl_2$, te filtreeren en te fractioneeren. Gebruikt werd de fractie, die overging tusschen 56.0° en 56.2° .

De interpretatie der gevonden cijfers zal hier niet zoo eenvoudig kunnen zijn als in het voorafgaande geval. Bij de dehydratatie door tannine konden wij ermee volstaan, met elkaar te vergelijken de d.c. van het oorspronkelijke sol en de d.c. van hetzelfde sol met een zeker gehalte aan tannine, waarbij dan rekening kon worden gehouden met het feit, dat de tannine zelf de d.c. van het systeem een weinig verlaagt. Hier is dat niet meer mogelijk, omdat de d.c. van het systeem door de toevoeging van zoo groote hoeveelheden van een organische vloeistof sterk verandert. Men mag dan niet meer de direct gemeten dielectrische constanten met elkaar vergelijken, en evenmin $\epsilon_{sol} : \epsilon_{opl}$. Het is in dit geval noodig, de polarisaties P te berekenen volgens de formule van Clausius-Mosotti (II-1), en eerst op grond dáárvan conclusies te trekken.

De gevolgde rekenwijze kan het best toegelicht worden aan de hand van een voorbeeld; we kiezen daartoe de proef, waarvan in tabel VI, no. 1 de resultaten vermeld zijn.

Gemeten is de capaciteit van den vloeistofcondensator, achter-eenvolgens gevuld met:

water	$C_{\text{water}} = 55.3$
mengsel van 1 vol. water en 2 vol. alcohol	$C_{\text{opl}m} = 29.4_5$
mengsel van 1 vol. van een 1% agar-sol en 2 vol. alcohol	$C_{\text{sol}} = 29.5_5$

(De capaciteiten zijn uitgedrukt in schaaldeelen van den meetcondensator; de temperatuur is steeds 40.0°.) Verder weten we uit voorafgaande metingen, dat bij 40.0° de d.c. van een 1/3% agar-(hydro)sol 1.030 maal die van water bedraagt.

Bij 40.0° is de d.c. van water: $\epsilon_{\text{water}} = 73.28^1$, en dus de d.c. van het hydrosol: $\epsilon_{\text{sol}} = 1.030 \times 73.28 = 75.48$. De resp. polarisaties zijn:

$$P_{\text{water}} = 72.28/75.28 = 0.9601_5$$

$$P_{\text{sol}} = 74.48/77.48 = 0.9612_8$$

De aanwezigheid van 1/3% agar verhoogt dus in het hydrosol de polarisatie met

$$\Delta P = 0.9612_8 - 0.9601_5 = 0.0011_3.$$

Wij berekenen nu hetzelfde voor het alcoholhoudende sol. Een mengsel van 1 vol. water en 2 vol. alcohol heeft een d.c. van

$$\epsilon_{\text{opl}m} = \frac{C_{\text{opl}m}}{C_{\text{water}}} \times \epsilon_{\text{water}} = \frac{29.4}{55.3_5} \times 73.28 = 38.92.$$

De d.c. van een mengsel van 1 vol. 1% agarsol en 2 vol. alcohol bedraagt:

$$\epsilon_{\text{sol}} = \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{water}}} \times \epsilon_{\text{water}} = \frac{29.5_5}{55.3_5} \times 73.28 = 39.12.$$

Hieruit berekent men de polarisaties:

$$P_{\text{opl}m} = 37.92/40.92 = 0.9266_8.$$

$$P_{\text{sol}} = 38.12/41.12 = 0.9270_4.$$

De aanwezigheid van 1/3% agar verhoogt dus in het alcoholhoudende sol de polarisatie met

$$\Delta P = 0.9270_4 - 0.9266_8 = 0.0003_6.$$

¹⁾ De standaard-waarden voor de d.c. van water bij verschillende temperaturen zijn steeds berekend volgens een door WYMAN (Phys. Rev. **35**, 623 (1930)) gegeven formule, die in het gebruikte temperatuur-gebied ongeveer overeenstemt met de formule van DRAKE, PIERCE en DOW (Phys. Rev. **35**, 613 (1930)).

Verdere waarnemingen, ook betreffende dehydratatie met aceton, zijn vermeld in tabel VI. Opgemerkt zij nog, dat alle onderzochte alcohol- en aceton-houdende solen een duidelijke opalescentie vertoonen. Bij afkoeling gelatineeren zij niet; ook de metingen bij 30° hebben dus betrekking op den soltoestand.

Tegen de juistheid van de bovenstaande berekening zou het volgende zijn aan te voeren:

1. Wij zagen reeds (hoofdstuk V), dat de gevolgde meetmethode onnauwkeurig wordt, wanneer er een groot verschil in d.c. bestaat tusschen de ijkvloestof (water) en de te meten vloeistof, zooals hier het geval is. De waarde van ϵ_{oplm} is dus eenigszins onzeker. Hiertegenover is op te merken, dat een afwijking in deze waarde op het resultaat der berekeningen geen grooten invloed heeft, mits slechts het verschil tusschen ϵ_{oplm} en ϵ_{sol} nauwkeurig gemeten is.

2. Er is geen rekening gehouden met de verschillende uitzettingscoëfficiënten der vloeistoffen. De uitzettingscoëfficiënt van een hydrosol zal geringer zijn dan die van een alcohol- of aceton-houdend sol, en dus zullen twee solen, die bijv. bij 50° een gelijke volume-concentratie aan agar bezitten, bij 30° eenigszins in concentratie verschillen. Dit geringe verschil kan evenwel verwaarloosd worden.

Afgezien van het bovenstaande speelt de uitzetting der vloeistoffen geen rol, omdat vloeistoffen van overeenkomstige samenstelling steeds bij gelijke temperatuur onderzocht worden.

3. Strikt genomen is $\Delta P (= P_{\text{sol}} - P_{\text{oplm}})$ niet gelijk aan de bijdrage van de agar tot de polarisatie, doch gelijk aan de verandering der polarisatie, die plaats vindt indien, in een medium van bepaalde samenstelling, een zeker volume water vervangen wordt door een gelijk volume agar. Terwille van de berekening kunnen wij ons het tot stand komen van een sol als volgt denken: Eerst wordt per cm^3 van het oplosmiddel $v \text{ cm}^3$ water daaraan onttrokken (bij constant volume). Hierdoor neemt de polarisatie af met $v P_{\text{water}}$. Vervolgens wordt $v \text{ cm}^3$ agar toegevoegd. De polarisatie stijgt daardoor met $v P_{\text{agar}}$ (waarbij wij onder P_{agar} verstaan de schijnbare polarisatie van de agar, die dus ook omvat alle invloeden op P tengevolge van de wisselwerking tusschen de agar en het medium).

We meten dus ten slotte als ΔP het verschil $v (P_{\text{agar}} - P_{\text{water}})$. Is deze uitdrukking negatief, dan is de polarisatie van het sol lager dan die van water; is zij positief, dan is de polarisatie van het sol verhoogd. Wanneer nu blijkt, dat in media van verschillende samenstelling ΔP verschillend is, dan behoeft dit niet alleen veroorzaakt te zijn door een verandering van P_{agar} . Want ook P_{water} zal in media van verschillende samenstelling, en dus verschillende associatietoestand, variëren.

Een directe berekening van P_{water} in afhankelijkheid van de alcohol- of acetonconcentratie is niet mogelijk. Zou men daartoe willen uitgaan van de verandering, die in de polarisatie van een mengsel optreedt, wanneer men de waterconcentratie iets verlaagt, dan moet men bedenken, dat gelijktijdig de volumeconcentratie aan alcohol of aceton hooger wordt, zoodat de gevonden verandering van P_{oplm} niet alleen samenhangt met P_{water} , doch tevens met P_{alcohol} (P_{aceton}).

Op grond van een globale becijfering is echter aan te nemen, dat in het algemeen het genoemde effect van secundairen invloed is in verhouding tot de geconstateerde waarden van ΔP , zoodat wij een aanmerkelijke verandering van ΔP in hoofdzaak mogen toeschrijven aan een verandering van P_{agar} . Wij zullen echter zoowel bij agar als later bij gelatine enkele gevallen ontmoeten, waarin het hier besproken „substitutie-effect” wellicht een rol speelt.

4. Het ware mogelijk, dat de gedeeltelijke coagulatie, die bij de alcohol- en acetonhoudende solen optrad, van invloed zou zijn op ΔP . Wij hebben, om dezen invloed na te gaan, de solen 1b en 5b (tabel VI) tweemaal, en het sol 4b driemaal bereid, waarbij wij de wijze van vermenging van het uitgangsol en den alcohol (of de aceton) zooveel mogelijk varieerden, en waarbij dan ook de hoeveelheid coagulum telkens verschillend was. Er werden echter steeds geheel overeenstemmende waarden der d.c. gevonden, hetgeen er op wijst, dat onder alle omstandigheden slechts een zeer gering deel van de agar coaguleerde.

TABEL VI.

DEHYDRATATIE VAN AGARSOLEN DOOR ALCOHOL EN ACETON.

No.	temp.	agar-concentratie	samenstelling van het oplosmiddel.	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{oplm}}$	ΔP (= $P_{\text{sol}} - P_{\text{oplm}}$)
1	40°	1/3 ‰	a. water	1.030	0.0011 ₃
			b. 1 vol. water; 2 vol. alcohol	1.005	0.0003 ₆
2	40°	1/6 ‰	a. water	1.017	0.0006 ₅
			b. 1 vol. water; 2 vol. alcohol	1.003	0.0002 ₄
3	30°	1/4 ‰	a. water	1.021	0.0007 ₈
			b. 1 vol. water; 1 vol. aceton	1.017	0.0009 ₀
4	40°	1/3 ‰	a. water	1.030	0.0011 ₃
			b. 1 vol. water; 2 vol. aceton	1.000	0.0000 ₀
5	40°	1/2 ‰	a. water	1.041	0.0015 ₃
			b. 1 vol. water; 3 vol. aceton	0.990	-0.0008 ₂

Wij zien uit tabel VI duidelijk, dat in de alcohol- en acetonhoudende, dus gedehydrateerde solen ΔP lager is dan in de hydrosolen van gelijke concentratie. Hierdoor wordt wederom aangetoond, dat het de hydratatie van de agar is, die de verhooging der d.c. teweeg brengt, en dat dan ook bij vermindering der

hydratatie deze verhooging verdwijnt. Bij hogere agarconcentraties (no. 4 en 5) wordt ΔP nul of zelfs negatief. Dit laatste is te verwachten; want na de opheffing van de wisselwerking tusschen de agar en het medium speelt nog slechts de eigen polarisatie van de agar een rol, en aangezien deze zeker lager is dan die van water, moet het gedehydrateerde sol een lagere d.c. bezitten dan het oplosmiddel. Weliswaar wordt, zelfs bij de hoogste acetonconcentraties, vermoedelijk geen volledige dehydratatie bereikt, zoodat elk agardeeltje ook hier nog een beperkt aantal watermoleculen zal binden. Deze zullen dan echter volledig gefixeerd zijn, zoodat hierdoor de d.c. van het sol in geen geval verhoogd, vermoedelijk zelfs nog meer verlaagd zal worden.

Een afwijkende uitkomst levert proef no. 3b. We zien hier, dat weliswaar de verhouding $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{opl}}$ tegenover het hydrosol iets verminderd is; doch deze vermindering is slechts schijnbaar. Bij omrekening blijkt, dat ΔP hier zelfs iets hoger is dan in het overeenkomstige hydrosol. Een dergelijk feit, een geringe verhooging van ΔP bij kleine acetonconcentraties, zullen wij ook bij gelatinesolen terugvinden. Mogelijk is hier het op pag. 99 onder 3. besproken „substitutie-effect” in het spel. Aangezien immers in het sol agar (of gelatine) voor water in de plaats is gekomen, heeft ook de polarisatie van het vervangen water invloed op de grootte van ΔP . Nu kan in een mengsel van gelijke volumina aceton en water P_{water} geringer zijn dan in zuiver water; anderzijds zal P_{agar} in beide gevallen ongeveer gelijk zijn, aangezien blijkens viscositeitsmetingen de dehydrateerende werking van 50 volumeprocent aceton slechts gering is. Het gevolg is dus, dat $\Delta P (= v P_{\text{agar}} - v P_{\text{water}})$ een weinig toeneemt. Eerst bij hogere acetonconcentraties krijgt de dehydrateerende werking de overhand, waardoor ΔP daalt.

Of deze verklaring geheel en al juist is, willen wij evenwel in het midden laten. Wij moeten namelijk bedenken, dat wij hier te maken hebben met systemen van drie componenten, waarvan één een lyophile substantie is (agar, c.q. gelatine), en de beide andere polaire, associeerende vloeistoffen zijn (water en alcohol, c.q. aceton). Het dielectrisch gedrag dezer systemen wordt bepaald door gecompliceerde associatieverhoudingen der componenten onderling. Elke wijziging in de samenstelling van het systeem zal al deze verhoudingen beïnvloeden, en daardoor zal dus de d.c. op samengestelde wijze veranderen. Al te gedetailleerde conclusies kan men uit metingen aan deze systemen dan ook niet trekken.

Wij zien intusschen, dat vermindering der hydratatie, teweeggebracht hetzij door toevoeging van tannine, hetzij door toevoeging van alcohol of aceton, hetzij door langdurige verhitting, steeds tot gevolg heeft, dat de verhooging der d.c. ten deele of geheel verdwijnt. Wij komen dan ook tot het besluit, dat deze verhooging slechts veroorzaakt kan zijn door de hydratatie, dus door de wisselwerking tusschen de agardeeltjes en het medium. De vraag,

hoe wij ons dezen samenhang tusschen d.c. en hydratatie moeten denken, zal in hoofdstuk VII aan de orde komen.

Is er een oorzaak aan te wijzen voor het feit, dat agarsolen in een nauw-begrensd temperatuurinterval¹⁾ beginnen te gelatineeren? Men zou allereerst willen denken aan een bij deze temperatuur optredende verandering der hydratatieverhoudingen. Wij zagen echter, dat de d.c. van een sol tijdens het gelatineeren niet verandert. Men moet dus aannemen, dat de hydratatieverhoudingen in sol en gel bij gelijke temperatuur dezelfde zijn.

Een andere mogelijkheid is, dat zich bij een bepaalde temperatuur, of in een bepaald temperatuur-interval, een snelle verandering in de hydratatie van het sol voltrekt, waardoor dit in staat is een gel te vormen; de gelvorming zelf zou een secundair verschijnsel kunnen zijn, dat langzaam verloopt. Meet men de d.c. bij één bepaalde temperatuur, dan zou van den primairen overgang niets te bespeuren zijn, aangezien deze zich voltrekt in den tijd, die noodig is om het sol de temperatuur van den thermostaat te doen aannemen. Men zou evenwel, indien men de metingen over een zeker temperatuur-interval verricht, bij de overgangstemperatuur een sprong in de d.c.-kromme moeten vinden.

Wij hebben een dergelijke serie metingen verricht; men vindt de resultaten, uitgedrukt als ΔP , vereenigd in tabel VIII en fig. 19.

¹⁾ Uit een voorafgaand (niet gepubliceerd) viscosimetrisch onderzoek bleek ons, dat de temperatuur, waarbij een agarsol met meetbare snelheid begint te gelatineeren, eenigszins afhangt van de concentratie van het sol (tabel VII).

TABEL VII.

GELATINEERINGSTEMPERAATUUR BIJ VERSCHILLENDE AGARCONCENTRATIES.

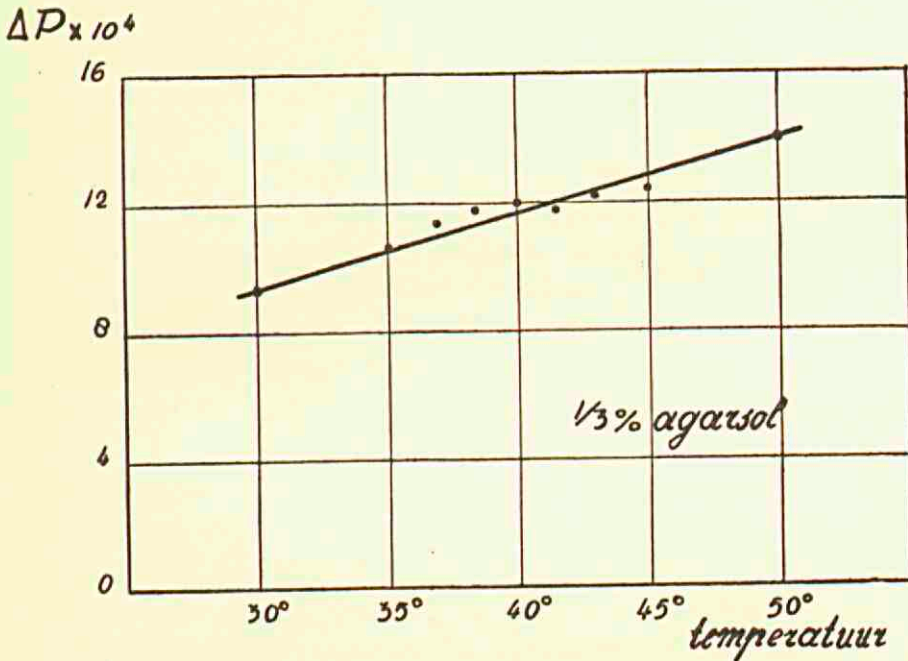
concentratie van het sol	temperatuur van beginnende gelatineering
1 %	42° — 41°
0.5 %	41° — 40°
0.25 %	39° — 37°
0.125 %	37° — 35°

Hoewel men dus van een scherp gedefinieerde gelatineeringstemperatuur niet spreken kan, loopen toch de temperaturen, waarbij de gelatineering intreedt, bij verschillende concentraties niet ver uiteen.

TABEL VIII.

 ΔP VAN EEN AGARSOL BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

agarconcentratie : $\frac{1}{3}$ ‰										
temp.	30°	35°	37°	38.5°	40°	41.5°	43°	45°	50°	
ΔP (= $P_{\text{sol}} - P_{\text{oplm}}$)	0.00	09 ₄	10 ₆	11 ₄	11 ₈	12 ₀	11 ₈	12 ₂	12 ₄	14 ₀

fig. 19. Verandering van ΔP van een agarsol met de temperatuur.

Men ziet, dat de gevonden waarden zich — behoudens de proeffout, die een afwijking van ongeveer 7 eenheden in de laatste decimaal van ΔP kan veroorzaken — goed aan een rechte lijn aansluiten. Van een sprong in de dielectrische eigenschappen is tusschen 50° en 30° niets te bespeuren, waarmede dus tevens onze boven ontwikkelde onderstelling vervalt. Langs dezen weg gelukt het niet, om een verandering in het agarsol aan te toonen, die als de oorzaak van het gelatineeringsproces zou kunnen worden aangemerkt.

Opvallend is in de bovenstaande cijfers, dat ΔP bij verhooging der temperatuur vrij sterk toeneemt. Wij zouden veeleer het tegendeel verwachten, omdat de hydratatie met toenemende temperatuur, en dus toenemende storing der orienteering door de temperatuurbeweging, zal afnemen. Het blijkt ook experimenteel, dat de relatieve viscositeit, die te beschouwen is als een maat voor de hydratatie der deeltjes, bij verhooging der temperatuur een weinig vermindert¹⁾. Volgens viscositeitsmetingen zou de hydratatie van een agarsol bij verwarming van 30° tot 50° met ongeveer 6% afnemen. Wij zien echter, dat in ditzelfde temperatuurtraject ΔP met bijna 50% toeneemt.

De meest voor de hand liggende verklaring is, dat we ons hier bevinden in een gebied van dispersie der d.c. (vgl. hoofdstuk II), dus in een gebied, waar de verschillende deeltjes, belemmerd door de inwendige wrijving van het medium, de wisselingen van het veld niet volledig kunnen volgen. De polarisatie P is daardoor minder hoog, dan zij in een statisch veld zou zijn. Wanneer wij nu de temperatuur verhoogden, zoodat de inwendige wrijving afneemt, dan ondervinden de deeltjes minder weerstand, zij kunnen zich vollediger naar het uitwendige veld richten, en P nadert dichter tot de maximale, „statische” waarde.

Wij moeten nu aannemen, dat ook de verhooging van P door de hydratatie („hydratatie-effect”) in het gebruikte golflengtegebied dispersie vertoont. Aangezien de viscositeit van water tusschen 30° en 50° met ongeveer 30% afneemt²⁾, is dan een belangrijke verhooging van ΔP met stijgende temperatuur zeer verklaarbaar.

Met het verschijnsel van dispersie hangt wellicht ook de vorm van de d.c.-concentratie-lijn (fig. 18) samen, die reeds bij de laagste solconcentraties een duidelijke kromming vertoont³⁾. Wij weten uit viscositeitsmetingen, dat bij de lage agarconcentraties de hydratatie der agardeeltjes nagenoeg constant is; dit blijkt uit de vrijwel rechtlijnige toeneming der viscositeit met de agarcon-

¹⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG, Rec. trav. chim. **47**, 797 (1928).

²⁾ De viscositeit van het sol zal nog iets sterker afnemen; dit is echter niet precies na te gaan, omdat het temperatuurtraject gedeeltelijk in het gelgebied ligt.

³⁾ Bij de kleine verschillen in d.c., waar het hier om gaat, heeft de ΔP -concentratie-lijn geheel dezelfde gedaante, en is omrekening dus onnoodig.

concentratie ¹⁾. Wij zouden dus ook een lineaire toeneming van ΔP mogen verwachten. Dat dit niet het geval is, zal geweten moeten worden aan de met de concentratie snel toenemende viscositeit der solen, die — in verband met de dispersie — een verlagenden invloed op ΔP uitoefent. Hiermee wordt dus voor het concave verloop der ΔP -concentratie-kromme een aannemelijke verklaring verkregen.

Op de vraag, hoe wij ons de verhooging van P door de hydratatie („hydratatie-effect”), en de dispersie daarvan, moeten voorstellen, willen wij hier nog niet ingaan; dit komt in het volgende hoofdstuk ter sprake.

Om de dispersieverhoudingen nauwkeurig na te gaan, ware een reeks van proeven bij verschillende golflengten, concentraties en temperaturen noodig. Wij hebben ons op dit gebied niet verder begeven, omdat wij ons onderzoek in de eerste plaats in andere richting wenschten uit te breiden. Er staat hier evenwel nog een ruim terrein voor onderzoek open.

Het geleidingsvermogen der agarsolen vormt bij ons onderzoek een ernstige belemmering. Wij hebben getracht dit geleidingsvermogen door intensieve reiniging van de agar te verlagen. Het blijkt evenwel, dat men door lang voortgezet uitwasschen bij hogere temperatuur weliswaar het aschgehalte verlagen kan, doch dat tegelijkertijd de „werkzaamheid” van de agar achteruit gaat. Wat men wint door verminderd geleidingsvermogen van het sol, verliest men door het afnemende effect op de d.c.

De eigenschappen van een aantal agarpraeparaten van verschillende herkomst en op verschillende wijze gezuiverd, vindt men in tabel IX.

Men ziet uit deze tabel, dat Japansche agar, gedurende een week met telkens ververscht koud water uitgewasschen, verreweg het sterkste effect op de d.c. vertoont; daarbij is het geleidingsvermogen van het sol slechts weinig hooger dan bij de intensiever gezuiverde praeparaten. De Amerikaansche agar is witter van uiterlijk en levert helderder solen, doch heeft een vrij wat geringer

¹⁾ H. R. KRUYT und H. G. BUNGENBERG DE JONG, Kolloid-Beihefte 28, 15 (1929).

TABEL IX.
VERGELIJKING VAN EENIGE AGAR-PRAEPARATEN.

temp. 40° concentratie van de solen 0.5 %				
no.	uitgangproduct	uitgewassen:	asch- gehalte	$\epsilon_{\text{sol}}:\epsilon_{\text{water}}$
I	Japansche agar (linten)	met koud water	1.5 %	1.067
II	Amerik. agar (vlokken)	continu, met koud water	1.36 %	1.049
B	„ „	ged. 10 u. met 24 l. water bij 48°	1.31 %	1.045
A	„ „	ged. 48 u. met 24 l. water bij 45°	0.88 %	1.037

effect op de d.c. (Praeparaat B is de agar, die bij alle overige proeven gebruikt is.)

Electrodialyse scheen een goed middel om agar zonder ontleding van electrolyt te bevrijden. Wij vulden de middelste kamer van een electrodialysator met een agarsol, en lieten dit daarin vast worden tot een stijf gel. Dit gelblok kan dan, zonder membranen, aan electrodialyse onderworpen worden. Tijdens de dialyse blijkt het, dat de stroomsterkte niet op de normale wijze achteruit gaat, doch eenige dagen lang zoo goed als constant blijft (70—80 milliampère bij een spanning van 80—100 volt). Het gel werd vervolgens op de gewone wijze gedroogd. Het drogen verloopt, ondanks het groote watergehalte, opvallend snel; blijkbaar wordt het water niet sterk vastgehouden. Het verkregen praeparaat wijkt in zijn eigenschappen sterk af van andere agarsoorten. Het lost reeds beneden 100° in water op; het levert een enigszins opalesceerend sol, dat niet tot gelatineeren is te brengen, doch na 24 uur teekenen van bezinking vertoont. Het sol reageert zwak zuur. Het watergehalte kan niet bepaald worden, aangezien de massa bij verwarming tot 110° gedeeltelijk verkoolt. Het aschgehalte is 0.30%, dus veel lager dan dat van andere praeparaten. Desondanks is het geleidingsvermogen der solen ongeveer zes maal

zoo hoog als dat van normale solen. Voorts is de d.c. van een $1/16$ ‰ sol gelijk aan die van water, terwijl $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$ bij een normaal $1/16$ ‰ sol ongeveer 1.010 bedraagt. Uit dit alles blijkt duidelijk, dat de kolloïde eigenschappen van de agar door electro-dialyse geheel veranderd zijn.

De verklaring is niet moeilijk te geven. Het is reeds aan verschillende onderzoekers ¹⁾ gebleken, dat bij agar de „asch” geen toevallige bijmenging is, doch een integreerend bestanddeel van het product vormt. Men kan agar van organisch-chemisch standpunt beschouwen als het Ca-zout van een zwavelzuren ester. Het Ca-ion kan gemakkelijk vervangen worden door elk ander kation; men behoeft daartoe slechts uit te wasschen met een electrolyt-oplossing, die dit kation in overmaat bevat. Hierbij blijft het vermogen tot gelvorming behouden. Dit vermogen verdwijnt echter, wanneer men agar met zuren behandelt, en dus Ca^{++} door H^+ vervangt. Neutraliseert men het „agarzuur” met een willekeurige base, dan keert het gelvormend vermogen terug. Bij electro-dialyse wordt nu blijkbaar Ca^{++} door H^+ vervangen; vandaar de zure reactie en het hooge geleidingsvermogen van het verkregen sol. De verkoling van de agar bij verhitting op 110° is vermoedelijk toe te schrijven aan het ontstaan van vrij zwavelzuur.

KRUYT en BUNGENBERG DE JONG hebben uitvoerig den invloed nagegaan, die electrolyten in verschillende concentraties op de viscositeit van een agarsol uitoefenen. Op analoge wijze hebben wij getracht, den invloed van toegevoegde zouten op de d.c. van een agarsol te bepalen. Hierbij doet zich het groote bezwaar voor, dat reeds bij een zout-concentratie van $\sim 1/4$ m.aequ. per liter de grens van het toelaatbare geleidingsvermogen bereikt is. De gegevens van KRUYT en BUNGENBERG DE JONG leeren ons, dat bij deze concentraties alléén de hoogerwaardige zouten, vooral het vierwaardige $\text{Pt}(\text{Aeïn})_3(\text{NO}_3)_4$, een aanmerkelijken invloed op de

¹⁾ C. NEUBERG und H. OHLE, *Biochem. Z.* **125**, 311 (1921). P. HAAS, *Biochem. J.* **15**, 469 (1921). P. HAAS and B. RUSSEL-WELLS, *Biochem. J.* **17**, 696 (1923). M. SAMEC et V. ISAJEVIC, *Compt. rend.* **163**, 1474 (1921); *Kolloid-Beihefte* **16**, 285 (1922). F. FAIRBROTHER and J. H. MASTIN, *J. Chem. Soc.* **123**, 1412 (1923). W. F. HOFFMANN and R. A. GORTNER, *J. Biol. Chem.* **65**, 371 (1925). H. DE WAELE, *Ann. physiol. physicochim. biol.* **5**, 877 (1929).

viscositeit uitoefenen¹⁾. Dezen invloed vinden wij echter in het verloop der d.c. niet terug; in tabel X zijn de desbetreffende resultaten, bij drie verschillende solen verkregen, weergegeven.

TABEL X.
INVLOED VAN Pt (Aeïn)₃ (NO₃)₄ OP DE D.C. VAN EEN AGARSOL.

temp. 40°; 0.25 % agarsol			
conc. Pt-zout in m.aequ. per l.	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$		
—	1.026	1.027	1.027
$\frac{1}{8}$	1.025	—	—
$\frac{1}{4}$	1.027	1.028	1.029

Wij zien dus eerder een kleine verhoging der d.c. met toenemende zoutconcentratie. Hierbij moeten wij in aanmerking nemen, dat een oplossing van het zout alléén reeds een iets hogere d.c. blijkt te bezitten dan water, zoodat wellicht het zout zelf eenigszins verhoogend op de d.c. werkt. Nemen we dit in aanmerking, dan blijkt, dat de d.c. door toevoeging van het zout niet verandert.

KRUYT en BUNGENBERG DE JONG schrijven de verlaging der viscositeit toe aan een vermindering van de elektrische lading der deeltjes (electroviskeus effect), niet aan een vermindering der hydratatie. Aangezien nu de d.c. van het sol, blijkens onze proeven, vooral samenhangt met de hydratatie, is het begrijpelijk, dat wij dit effect bij onze metingen niet terugvinden. Omgekeerd kan men ons negatief resultaat opvatten als een steun voor de opvatting van KRUYT en BUNGENBERG DE JONG (die o.a. door PAULI en VALKÒ²⁾ bestreden is).

Om evenwel met zekerheid te kunnen beslissen, of de d.c. door het electroviskeus effect al of niet beïnvloed wordt, zouden metingen bij hogere zoutconcentraties en met grootere nauwkeurigheid noodig zijn, dan in dit onderzoek mogelijk was. Wellicht is dit

¹⁾ H. R. KRUYT und H. G. BUNGENBERG DE JONG, Kolloid-Beihefte **28**, 26 (1929).

²⁾ W. PAULI und E. VALKÒ, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), pag. 610.

doel met behulp van een nog verder verbeterde meet-methode te bereiken.

Wij hebben nog een reeks van metingen met andere zouten verricht. De geconstateerde invloeden van de electrolyt-toevoeging op de d.c. blijken echter zoo gering, en de afwijkingen door verschil in geleidingsvermogen zijn naar verhouding zoo storend, dat wij daaruit geen eenigermate betrouwbare conclusies kunnen trekken. Wij moeten ons ertoe bepalen, in het algemeen vast te stellen, dat electrolyten in concentraties tot $\frac{1}{4}$ m.aequ. per liter de d.c. van een agarsol nauwelijks of niet beïnvloeden.

In de litteratuur vinden wij één mededeeling over de d.c. van agarsolen. MARINESCO¹⁾, die bij een golflengte van 6.5 m werkte, deelt hieromtrent het volgende mede: „La constante diélectrique des solutions préparées vers 45°—60° croît énormément avec la concentration. Ainsi pour 3 % on trouve, $\epsilon = 167$. Au contraire, dans les solutions préparées à l'ébullition l'agar-agar diminue la constante diélectrique de l'eau; dans ces conditions on obtient par exemple pour 0.3 %, $\epsilon = 69.5$." M. neemt aan, dat de hooge d.c. veroorzaakt wordt door een permanent electricisch moment der agardeeltjes, terwijl bij koken deze deeltjes vernietigd zouden worden.

Wij weten niet, welke agarsoort bij 45°—60° in oplossing te brengen is; M. vermeldt niets omtrent het gebruikte praeparaat. Wat de gevonden abnormaal-hooge d.c. betreft, moeten wij bedenken, dat het geleidingsvermogen van een 3 % sol, zelfs bij gebruik van een goed-gereinigd agarpraeparaat, aanzienlijk is. Wij hebben er reeds op gewezen (hoofdstuk IV, pag. 50), dat dit bij de door MARINESCO gebruikte meetmethode aanleiding moet geven tot grove fouten. De gevonden waarden van ϵ zijn dus aan ernstige bedenking onderhevig, zoodat aan de daaruit getrokken conclusies niet te veel gewicht te hechten is.

Wij willen de voornaamste resultaten van ons onderzoek aan agarsolen als volgt samenvatten:

1. De d.c. van een agarsol is hooger dan die van water. Deze verhooging is een gevolg van de hydratatie der deeltjes.
2. De agardeeltjes bezitten géén permanent electricisch moment.
3. De d.c. — en dus de hydratatie — is in agarsol en agargel gelijk.
4. Van een chemischen overgang van een solvorm in een gelvorm, als oorzaak der gelatineering, is bij agar niets te bespeuren.

¹⁾ N. MARINESCO, J. chim. phys. 28, 83 (1931).

B. GELATINESOLEN EN -GELEN.

De hierna volgende proeven zijn verricht met een isoelectrisch gelatinepraeparaat, dat gereinigd was volgens LOEB¹⁾ en vervolgens door electrolyse van de laatste sporen electrolyt bevrijd was. Onze pogingen om zelf een dergelijk praeparaat te bereiden, mislukten in verband met het warme jaargetijde. Wij maakten daarom gebruik van een praeparaat, dat te onzer beschikking was gesteld door Dr. A. H. A. de Willigen. Voor bijzonderheden betreffende de reiniging zij verwezen naar zijn dissertatie²⁾. Het praeparaat bezat een watergehalte van 13.7 %. Het ware aschgehalte was moeilijk te bepalen, daar de verbrandingsrest in hoofdzaak uit kleine stukjes glas bleek te bestaan, die bij de reiniging door de gelatine waren opgenomen. (Het is een bekend verschijnsel, dat gelatine, bij het indrogen op glasplaten, daaruit glasdeeltjes lostrekt.)

De solen worden bereid door een afgewogen hoeveelheid gelatine in de benodigde hoeveelheid water te weeken, en vervolgens gedurende een half uur op 60° te verwarmen. Zij worden in een thermostaat bij 40° bewaard. De voor een serie metingen gebruikte oplossingen worden steeds bereid uit één versch voorraad-sol.

De solen bezitten een pH van 4.7. Het geleidingsvermogen van een 1 % sol bedraagt ongeveer 10^{-5} ohm⁻¹ cm⁻¹, d.i. nauwelijks hoger dan het geleidingsvermogen van het gedestilleerde water, waarmee het sol bereid is,

Evenals bij agar, hebben wij het eerst nagegaan, hoe de d.c. van een gelatinesol verandert met de concentratie (tabel XI en fig. 20).

TABEL XI.
D.C. VAN ISOELECTRISCHE GELATINESOLEN.

temp. 40°		
concentratie (% gelatine)	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	ΔP (= $P_{\text{sol}} - P_{\text{water}}$)
0.125	1.014	0.0005 ₃
0.25	1.026	0.0010 ₀
0.5	1.046	0.0017 ₁
1.0	1.092	0.0032 ₇
1.5	1.136	0.0046 ₅
2.0	1.182	0.0059 ₇

Wij constateeren ook hier een toeneming van de d.c. met de concentratie, die nog duidelijker naar voren komt dan bij de

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

²⁾ A. H. A. DE WILLIGEN, Diss. Utrecht 1933, pag. 50.

agarsolen, omdat ditmaal wegens het geringe geleidingsvermogen ook meer geconcentreerde solen voor de meting toegankelijk zijn.

Verder zien wij, dat de ΔP -concentratie-kromme, anders dan bij agar, weinig van de lineariteit afwijkt. Dit was te verwachten, aangezien bij toenemende concentratie de viscositeit van een (isoelectrisch) gelatinesol in verhouding veel minder stijgt dan

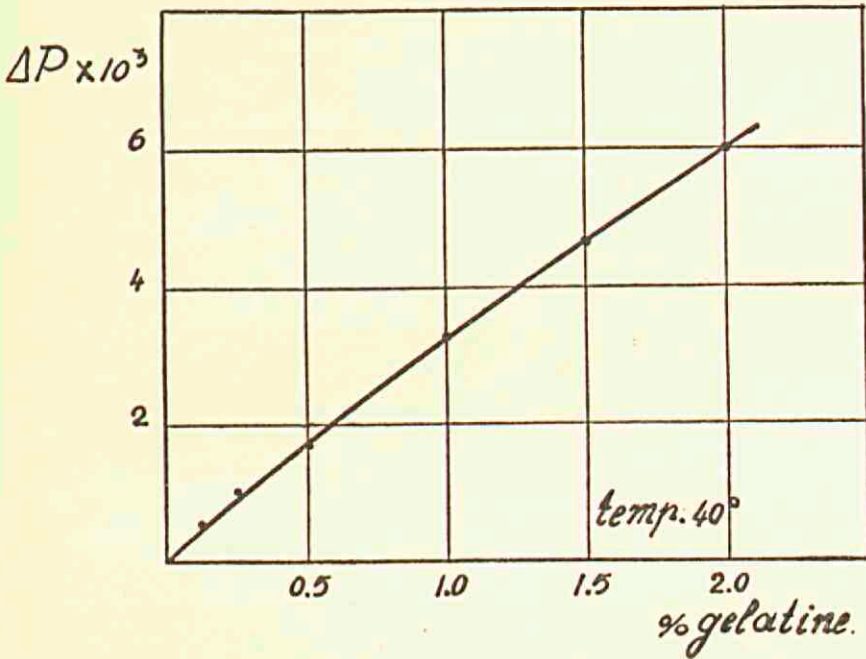


fig. 20. ΔP van gelatinesolen.

die van een agarsol ¹⁾. De kromming van de ΔP -concentratie-lijn, die wij in het vorige (pag. 104) in verband brachten met de toenemende viscositeit van het sol, zal daarom bij gelatinesolen ook geringer zijn dan bij agarsolen.

Vervolgens hebben wij nagegaan, of de d.c. verandering ondergaat tijdens het gelatineeren. Hiertoe werd een warm 1% gelatinesol gebracht in den vloeistofcondensator, die op een

¹⁾ Ter vergelijking de volgende cijfers (40°):

	relatieve viscositeit (η_{sol}/η_{water})
1 % agarsol	3.35
1 % gelatinesol (isoelectrisch)	1.40

temperatuur van 20°, dus beneden de gelatineeringstemperatuur, gehouden werd. Op verschillende tijdstippen werd de d.c. gemeten (tabel XII, fig. 21).

TABEL XII.
D.C. VAN EEN GELATINEEREND GELATINESOL.

temp. 20°; 1 % gelatinesol (isoelectrisch)									
tijd na de vulling (in min.)	7	11	18	24	32	39	48	56	71
$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	1.064	1.062	1.059	1.056	1.054	1.052	1.050	1.049	1.048

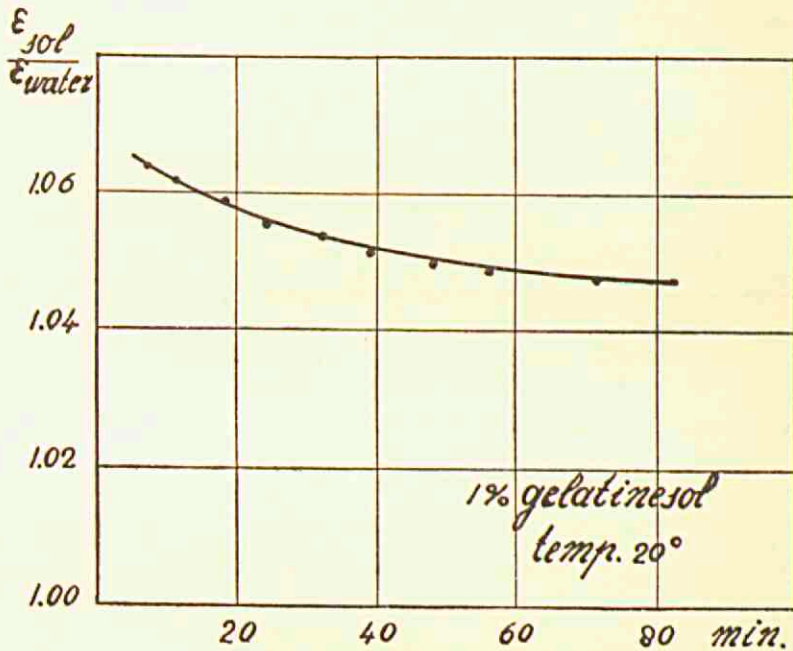


fig. 21. Dielectrische constante van een gelatineerend gelatinesol.

Na afloop van de proef is de inhoud van den condensator duidelijk stijf en troebel.

We zien dat, geheel anders dan bij een agarsol, de d.c. tijdens het gelatineeren sterk daalt. Tevens valt op, dat het geleidingsvermogen van het sol tegelijkertijd langzaam doch duidelijk af-

neemt. Het zal later blijken, dat de vermindering van het geleidingsvermogen, evenals de troebeling, alléén optreedt bij isoelectrische solen; de daling der d.c. treffen wij echter in alle gevallen aan, ook bij niet isoelectrische solen.

Hoe moeten wij de daling der d.c. verklaren? Wij kunnen denken aan een chemisch evenwicht, dat bij verandering van temperatuur verschuift en zich met meetbare snelheid instelt; deze verschuiving zou dan de d.c. kunnen beïnvloeden, en mogelijk ook de oorzaak zijn van de intredende gelatineering. Deze veronderstelling ligt des te meer voor de hand, omdat bekend is dat gelatinesolen in ditzelfde temperatuurgebied mutarotatie vertoonen (pag. 14 en 155).

Om dit na te gaan, hebben wij de d.c. van sol en gel gemeten in het temperatuurgebied, waarin beide bestendig zijn. Dit gebied is weliswaar bij gelatine veel kleiner dan bij agar, maar toch duidelijk aanwezig. Het resultaat is als volgt (tabel XIII):

TABEL XIII.

VERSCHIL IN D.C. TUSSCHEN GELATINESOL EN GELATINEGEL.

temp. 25°; 1% gelatinesol (isoelectrisch)					
tijd in min.		5	10	15	20
$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	sol	—	1.075	1.075	1.075
	gel	1.055	1.055	1.056	1.056

We zien dus, dat we bij 25° voor sol en gel zeer verschillende waarden der d.c. vinden, die echter beide constant zijn. Dit is uit den aard der zaak onvereinigbaar met de voorstelling van een chemisch evenwicht, dat zich met meetbare snelheid instelt. Uit deze proef blijkt veeleer, dat de verandering der d.c. samenhangt met den gelatineeringstoestand zelf.

De eenvoudigste veronderstelling is dan, dat de gelatinedeeltjes zelf een permanent electric moment dragen, en dus in den soltoestand een bijdrage tot de orienterings-polarisatie P_o leveren, in den geltoestand daarentegen niet meer vrij draaibaar zijn, waardoor hun bijdrage tot P_o vervalt. Tijdens het gelatineeren

moet dan de d.c. geleidelijk afnemen, zooals inderdaad waargenomen wordt.

Bij een gelatinesol wordt dus de totale verhooging der d.c. blijkbaar veroorzaakt door twee invloeden: ten eerste door hydratatie (evenals bij agar), ten tweede door de polariteit der deeltjes zelf. Ofschoon een gelatinesol kennelijk veel minder gehydrateerd is dan een agarsol van gelijke concentratie, wordt door het dipool-effect de d.c. van het gelatinesol toch weer ongeveer even hoog als die van het agarsol.

Alleen deeltjes met een zeer groot moment zijn in staat de d.c. van water in deze mate te verhoogen (vgl. pag. 26). Het aannemen van een dergelijk groot moment in gelatinedeeltjes lijkt echter niet al te gewaagd, gezien de nauwe relatie tusschen gelatine en de aminozuren, welke laatste in water als sterk polaire bastaardionen (Zwitter-ionen) voorkomen (vgl. pag. 27). Blijkbaar moeten wij de gelatinedeeltjes in zekeren zin eveneens als bastaardionen opvatten, doch van kolloide afmetingen ¹⁾.

Merkwaardig is in dit verband, dat de ε -c-lijn (tabel XI) bij gelatinesolen bijna zuiver lineair verloopt, evenals men dit bij alle aminozuren, tot in hooge concentraties, aantreft ²⁾. Dit is een opvallende bijzonderheid, omdat ε géén additieve grootheid is (vgl. hoofdstuk II) en een zuiver lineair verloop dus a priori geenszins te verwachten is.

In het ideale geval, een oplossing van een sterk polaire, niet-associeerende stof in een indifferent oplosmiddel, zal ΔP namelijk evenredig zijn met de volumeconcentratie. Nu geldt de betrekking:

$$\begin{aligned} \Delta P = P_{\text{opl}} - P_{\text{opl}m} &= \frac{\varepsilon_{\text{opl}} - 1}{\varepsilon_{\text{opl}} + 2} - \frac{\varepsilon_{\text{opl}m} - 1}{\varepsilon_{\text{opl}m} + 2} = \frac{3(\varepsilon_{\text{opl}} - \varepsilon_{\text{opl}m})}{(\varepsilon_{\text{opl}} + 2)(\varepsilon_{\text{opl}m} + 2)} = \\ &= \frac{3 \Delta \varepsilon}{(\varepsilon_{\text{opl}m} + \Delta \varepsilon + 2)(\varepsilon_{\text{opl}m} + 2)} \end{aligned}$$

($\Delta \varepsilon$ beteekent hierin: $\varepsilon_{\text{opl}} - \varepsilon_{\text{opl}m}$.)

Als ΔP evenredig is met de concentratie, moet $\Delta \varepsilon$ sneller dan evenredig toenemen; de ε -concentratie-lijn zal dus in het ideale geval ten opzichte van de concentratie-as convex zijn.

Bij toenemende afwijking van het ideale gedrag der oplossingen (associatie) zal ε in den regel steeds minder snel met de concentratie toenemen; de ε -c-kromme zal van convex (t.o.v. de c-as) tot concaaf overgaan. Een zuiver lineair verloop is een toe-

¹⁾ Tot een overeenkomstige conclusie kwamen op andere gronden: L. J. HARRIS, Proc. Roy. Soc. London **97B**, 364 (1924). A. E. STEARN, J. Phys. Chem. **34**, 973, 981 (1930). H. H. WEBER, Biochem. Z. **218**, 1 (1930).

²⁾ G. HEDESTRAND, Z. physik. Chem. **135**, 36 (1928). G. DEVOTO, Gazz. chim. ital. **60**, 520 (1930); **61**, 897 (1931). J. WYMAN and T. L. McMEEKIN, J. Am. Chem. Soc. **55**, 908 (1933); e.a.

vallig tusschenliggend geval. Dat zoowel gelatinesolen als waterige oplossingen van aminozuren juist dit lineaire verloop vertoonen, kan beschouwd worden als een aanwijzing van hun verwantschap.

Wij hebben geen afzonderlijke metingen verricht over de afhankelijkheid van ΔP van een gelatinesol van de temperatuur. Wij kunnen echter aan de voorafgaande metingen de volgende cijfers ontleenen (tabel XIV):

TABEL XIV.

ΔP VAN EEN GELATINESOL BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

1% gelatinesol (isoelectrisch)			
temp.	ontleend aan tabel	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	ΔP (= $P_{\text{sol}} - P_{\text{water}}$)
20°	XII	1.068	0.0023 ₇
25°	XIII	1.075	0.0025 ₄
40°	XI	1.092	0.0032 ₇

Wij zien, dat ΔP toeneemt met de temperatuur, evenals dit bij een agarsol het geval is (tabel VIII, fig. 19) en ongeveer in dezelfde mate. We hebben dus blijkbaar ook hier te maken met dispersie. Deze kan ten deele veroorzaakt worden door het hydratatie-effect (evenals bij agar). Het is echter zeer goed mogelijk, dat bij de gebruikte golflengte ook de polaire gelatinedeeltjes dispersie veroorzaken. ERRERA ¹⁾ vond, dat andere eiwitten (haemoglobine, glutine, ovalbumine, serum-albumine) een dispersiegebied bezitten bij golflengten tusschen 100 en 10000 m; vermoedelijk zal dus gelatine zich ongeveer evenzoo gedragen.

Ook in het geval van gelatine is een contrôle noodig, of het niet afbraakproducten der gelatine zijn, die de verhooging der d.c. teweeg brengen. Deze zouden tijdens het oplossen der gelatine ontstaan moeten zijn, aangezien het uitgangspräparaat zoolang uitgewassen was, dat dit geen oplosbare ontledingsproducten

¹⁾ J. ERRERA, J. chim. phys. 29, 577 (1932).

meer kon bevatten. Om dit na te gaan hebben wij, evenals bij agar, een sol op 100° verwarmd, van tijd tot tijd een gedeelte uitgepipetteerd en daarvan (bij 40°) de d.c. bepaald (tabel XV).

TABEL XV.
ONTLEDING VAN EEN GELATINESOL BIJ 100°.

temp. 40°; 1% gelatinesol (isoelectrisch)					
kooktijd in min.	0	15	30	60	90
$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	1.096	1.101	1.105	1.108	1.112

Na 90' kooktijd heeft het sol zijn gelvormend vermogen goeddeels verloren, waaruit blijkt, dat de gelatine voor een belangrijk deel afgebroken is.

Wij zien, dat de d.c. bij toenemende ontleding stijgt. Dit is begrijpelijk, aangezien vermoedelijk aminozuren gevormd worden, die sterk verhoogend op de d.c. werken. Bij de veel lagere temperatuur, waarbij het oplossen der gelatine plaats vindt (60°), kan de ontleding echter nog niet belangrijk zijn, zoodat de bij gewone solen waargenomen verhooging der d.c. niet — of slechts voor een minimaal gedeelte — aan afbraakproducten toegeschreven kan worden.

Soortgelijke proeven, met overeenkomstig resultaat, zijn verricht door MARIE en MARINESCO ¹⁾.

In de recente litteratuur vinden we enkele verspreide gegevens over de d.c. van gelatinesolen en -gelen, die wij in verband met het bovenstaande willen behandelen.

FRICKE en HAVESTADT ²⁾, die evenals wij werkten met een brugmethode (golflengte 450 m), onderzochten de d.c. van een 1.8% gelatinesol bij 18°. Zij vonden, dat $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$ tijdens het gelatineeren eerst snel, dan langzamer afneemt van 1.175 tot 1.112 (na 24 uur). Dit klopt, althans kwalitatief, geheel met onze eigen waarnemingen. Uit de gegevens van F. en H. blijkt ook, dat de

¹⁾ CH. MARIE et N. MARINESCO, J. chim. phys. **27**, 237 (1930).

²⁾ R. FRICKE und L. HAVESTADT, Z. anorg. allgem. Chem. **196**, 120 (1931).

weerstand van het sol toenam, doch slechts uiterst weinig. Dit komt goed overeen met de opgegeven pH : 5.2; het gebruikte sol was dus waarschijnlijk eenigszins van het isoelectrische punt verwijderd, in welk geval — ook volgens onze eigen metingen — tijdens het gelatineeren de weerstand niet of slechts zeer weinig toeneemt.

Andere metingen zijn, oppervlakkig beschouwd, in strijd met onze uitkomsten. Zoo vond FÜRTH ¹⁾, dat bij een golflengte van 76 cm de d.c. van een gelatinesol belangrijk lager is dan die van water. KISTLER ²⁾, die werkte bij een golflengte van 32.7 cm, vond hetzelfde (tabel XVI).

TABEL XVI.

D.C. VAN GELATINESOLEN BIJ HOOG FREQUENTIE.

	KISTLER $\lambda = 32.7 \text{ cm}$		FÜRTH $\lambda = 76 \text{ cm}$	
	0.55	1.1	1.9	4.8
gelatineconcentratie (%)	0.55	1.1	1.9	4.8
$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	0.990	0.980	0.919	0.838

KISTLER vindt tevens, dat er géén verschil in d.c. is tusschen sol en gel.

De tegenstelling tusschen deze waarnemingen en de onze, die op het eerste gezicht onoverbrugbaar schijnt, verdwijnt, wanneer wij bedenken dat de hier genoemde proeven verricht zijn bij frequenties, die 500 tot 1000 maal zoo hoog zijn als bij onze eigen metingen. De periode van het veld is hier zeker veel kleiner dan de relaxatietijd der kolloïde deeltjes, die dus noch in het sol noch in het gel gelegenheid hebben zich naar het uitwendige veld te richten. De deeltjes gedragen zich dus, als waren zij niet polair; vandaar dat ϵ_{sol} en ϵ_{gel} bij deze frequentie gelijk gevonden worden.

Bleef het alleen bij de uitschakeling van het dipool-effect, dan zou men toch nog een verhoogde d.c. verwachten ten gevolge van de hydratatie. We zien echter integendeel, dat de solen bij deze

¹⁾ R. FÜRTH, Ann. Physik **70**, 63 (1923).

²⁾ S. S. KISTLER, J. Phys. Chem. **35**, 815 (1931).

frequenties een lagere d.c. bezitten dan water. Dit doet vermoeden, dat het hydratatie-effect eveneens dispersie vertoont, dus bij groote golflengten de d.c. verhoogt, doch dit bij kleine golflengten niet meer doet (eventueel zelfs een verlagende werking uitoefent). Een dergelijk gedrag is ook van theoretisch standpunt waarschijnlijk, gelijk wij bij een nadere discussie van het hydratatievraagstuk (hoofdstuk VII) zullen zien. Experimenteel hebben wij een aanwijzing in deze richting in de door ons geconstateerde dispersieverschijnselen bij agarsolen (waar immers alleen de hydratatie een rol kan spelen).

Wanneer dus bij hooge frequenties zoowel het dipool-effect als het hydratatie-effect uitgeschakeld zijn, kan de gelatine — die zich nu als een niet-polaire stof gedraagt — alleen nog verlagend op de d.c. werken, evenals bijvoorbeeld gedehydrateerde agar (pag. 101) of rietsuiker dit doen. Op deze wijze worden de resultaten van FÜRTH en KISTLER verklaard.

In dit verband is van belang het onderzoek van WYMAN ¹⁾ over de d.c. van solen van zeïne (een uit maïs bereid eiwit). Metingen werden gedaan aan een 4.2% sol, bij verschillende golflengten tusschen 4 en 260 meter, en bij temperaturen tusschen 0° en 70°. Bij gemiddelde temperatuur vindt men bij $\lambda = 4$ m een wat lagere d.c. dan die van het oplosmiddel (70% propylalcohol); bij toenemende golflengte neemt de d.c. geleidelijk toe tot $1.3 \times$ de d.c. van het oplosmiddel.

WYMAN verklaart zijn resultaten — verlaging der d.c. bij kleine golflengten, verhooging bij groote — door het aannemen van een sterke polariteit der zeïne-deeltjes, verbonden met dispersie. Hij berekent uit het verloop der kromme zelfs de grootte van het electrisch moment (waarbij hij een „moleculairgewicht” van 100000 aanneemt). Hiertegen moet worden aangevoerd, dat de gevonden krommen in hun gedaante nauwelijks overeenkomen met typische dispersiekrommen van polaire kolloïde deeltjes, zooals die later door ERRERA ²⁾ bij eiwitoplossingen gevonden zijn (ook niet wanneer men de golflengten, evenals E. dit doet, logaritmisch uitzet). Voorts vermeldt WYMAN, dat de gelen, die zich binnen

¹⁾ J. WYMAN, J. Biol. Chem. **90**, 443 (1931).

²⁾ J. ERRERA, J. chim. phys. **29**, 577 (1932).

eenige dagen uit de zeïnesolen vormen, dezelfde d.c. hebben als de solen, ook bij de grootste golflengten. Hij neemt ter verklaring aan, dat slechts een zeer klein deel der moleculen het gelnetwerk vormt, en de overige vrij bewegelijk blijven. Maar deze hypothese *ad hoc* klinkt niet zeer overtuigend. Eerder moet men aannemen, hetzij dat de zeïne-deeltjes niet of niet sterk polair zijn, hetzij dat men zich zelfs bij de grootste golflengte (260 m) nog beneden het dispersiegebied der zeïne-dipolen bevindt. In ieder geval is het waarschijnlijk, dat het waargenomen effect althans in hoofdzaak een hydratatie-effect is, evenals wij bij agarsolen vonden, en dat dit effect op de reeds beschreven wijze dispersie vertoont, zoodat het alleen bij grootere golflengten tot een verhooging der d.c. leidt.

De door WYMAN voor verschillende temperaturen gevonden krommen hebben alle een overeenkomstig verloop, met dien verstande dat bij hoogere temperatuur $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$ steeds hoger is dan bij lagere. Vergelijkt men dus bij één golflengte de cijfers voor verschillende temperaturen, dan vindt men een dispersie van denzelfden aard en van dezelfde orde van grootte als onze eigen metingen voor agar- en gelatinesolen te zien geven.

Opgemerkt moet nog worden, dat het oplosmiddel hier niet een enkelvoudige stof is, doch een mengsel van propylalcohol en water; dit maakt, dat men met het trekken van verdergaande conclusies voorzichtig moet zijn, omdat in dergelijke samengestelde systemen allerlei secundaire factoren kunnen optreden, die de d.c. eveneens beïnvloeden (vgl. pag. 101).

MARINESCO ¹⁾ heeft een reeks van gegevens gepubliceerd betreffende de d.c. van gelatine-solen. Bij golflengten van 1.7—1.9 m vond hij, evenals FÜRTH en KISTLER, een verlaging der d.c.; de cijfers voor het isoelectrische sol stemmen goed met die van FÜRTH overeen. Bij een grootere golflengte ($\lambda = 6.5$ m) vond hij echter een verhoogde d.c., die aanvankelijk lineair toeneemt met de concentratie. Van een gelatineconcentratie van 1.5% af vindt hij echter een scherpe daling; de d.c. van een 2% sol is reeds lager dan die van water. MARINESCO verklaart dit verloop door

¹⁾ N. MARINESCO, J. chim. phys. **28**, 51, 233 (1931); Compt. rend. **188**, 1163 (1929); **192**, 625 (1931).

aan te nemen, dat bij de laatstgenoemde, grootste golflengte de polaire gelatinedeeltjes den tijd hebben zich naar het uitwendige veld te orienteeren, zoodat onder hun invloed de d.c. verhoogd wordt. Bij de concentratie van 1.5% zouden dan (plotseling) niet-polaire dubbeldeeltjes gevormd worden, waardoor de d.c. afneemt. M. vermoedt hier de „*passage d'une limite de métastabilité*”, doch verzuimt mede te deelen, hoe hij zich dit nader voorstelt.

Wij zijn geneigd, de geheele door M. gegeven verklaring in twijfel te trekken, vooral omdat hij elders¹⁾ mededeelt, bij $\lambda = 6.5$ m géén verschil in d.c. te vinden tusschen sol en gel. Hij verklaart dit door aan te nemen, dat het gel opgebouwd wordt door de niet-polaire dubbeldeeltjes. Waarschijnlijker is het, dat men zich bij deze golflengte nog verre beneden het dispersiegebied der gelatinedeeltjes bevindt. Met zekerheid is dit niet te zeggen, aangezien volledige dispersiekrommen voor gelatine niet bekend zijn. ERRERA (pag. 115) vond echter voor andere eiwitten, dat het dispersiegebied zich bij veel grootere golflengten (> 100 m) bevindt. Hierdoor wordt het wel zeer onaannemelijk, dat de door M. gevonden verhooging der d.c. samenhangt met de polariteit der deeltjes.

Veel waarschijnlijker is het, dat de waargenomen dispersie der d.c. teweeg gebracht wordt door de hydratatie der deeltjes. Wij zagen reeds, dat bij lange golven de hydratatie van agar en gelatine de d.c. der solen verhoogt, doch dat men bij gebruik van zeer korte golven een verlaging vindt. Het is nu zeer wel mogelijk, dat juist in het golflengte-gebied tusschen 2 en 6 m de verlaging in een verhooging overgaat. (Ook WYMAN vindt voor zijn zeïne-solen, dat, bij 50° , de verlaging der d.c. bij golflengten > 4 m geleidelijk plaats maakt voor een verhooging; bij een temperatuur van 25° ligt de overgang bij $\lambda \sim 25$ m.) MARINESCO constateert overigens, dat bij een golflengte van 6.5 m de dispersie nog niet ten einde is; tusschen 6.5 m en 75 m golflengte vindt hij nog een verdere toeneming der d.c. Dit komt overeen met onze eigen conclusie, dat er zelfs bij de door ons gebruikte golflengte van 260 m nog dispersie bestaat.

De scherpe daling in de d.c., die MARINESCO boven een zekere solconcentratie waarnam, is moeilijk als reëel op te vatten. Ten eerste is een dergelijk abrupt verloop op zich zelf volkomen onaan-

¹⁾ P. GIRARD et N. MARINESCO, *Compt. rend. soc. biol.* **102**, 302 (1929).

nemelijk; ten tweede vinden wij bij onze eigen, ten minste even nauwkeurige metingen niet de minste aanduiding van een discontinuïteit. Hoogstens kan men met toenemende concentratie een geleidelijke kromming der ϵ - c -lijn in de richting van de c -as aannemen. Overigens zal men het gevonden verloop moeten toeschrijven aan fouten tengevolge van het, met de concentratie toenemende, geleidingsvermogen der oplossingen. Dat M.'s experimentele methode bij eenigermate geleidende media moet falen, hebben wij reeds in hoofdstuk IV uiteengezet. Het is zelfs de vraag, of men de aanvankelijke stijging der d.c., die opvallend sterk is, niet eveneens op rekening van dergelijke fouten moet stellen. Zooals reeds gezegd, treffen wij in geen enkele van M.'s talrijke publicaties gegevens aan omtrent contrôleproeven, die ons enig idee zouden kunnen geven omtrent de mate van betrouwbaarheid der resultaten, vooral voor geleidende oplossingen. Wij moeten dus ten opzichte van M.'s gegevens en daarop gebaseerde conclusies eenige voorzichtigheid betrachten.

Het is nu van belang, na te gaan, hoe de d.c. van een gelatinesol verandert bij variatie van de pH. Uit den aard der zaak moeten wij ons beperken tot het pH-gebied in de omgeving van het isoelectrisch punt; want bij sterkere afwijkingen der pH wordt het geleidingsvermogen der solen zoodanig, dat metingen onmogelijk zijn.

Betrouwbare pH-waarden dezer media zijn niet gemakkelijk te verkrijgen. Het geringe geleidingsvermogen, dat de meting der d.c. gemakkelijk maakt, vormt voor de electrometrische pH-bepaling juist een ernstige belemmering. Wij hebben gemeend te kunnen volstaan met een orienteerende pH-bepaling langs colorimetrischen weg. Als indicatoren werden gebruikt broomkresolblauw en chloorphenolrood, als bufferoplossingen de citroenzuur-natriumfosfaat-mengsels volgens Mc ILVAINE¹⁾. De resultaten vindt men in tabel XVII.

Hierdoor krijgen wij een indruk van de variatie der pH bij toevoeging van bepaalde hoeveelheden zuur en alkali. Bij de hierna volgende proeven volstaan wij steeds met het opgeven van de concentratie aan HCl of NaOH. De uitvoering van een serie d.c.-metingen laat namelijk geen tijd, om daaraan parallel de pH der solen te meten; bovendien is bij de later te bespreken sterk aceton-houdende solen een betrouwbare pH-meting in het geheel niet uitvoerbaar.

¹⁾ Zie: Chemisch jaarboekje 1930, pag. 106.

TABEL XVII.
pH VAN GELATINESOLEN.

gelatineconcentratie 1 %	
concentratie HCl of NaOH	pH
1 m. aequ. HCl	4.3
0.5 m. aequ. HCl	4.4
—	4.7
0.5 m. aequ. NaOH	4.9
1 m. aequ. NaOH	5.1

In tabel XVIII en fig. 22 zijn de resultaten der d.c.-metingen weergegeven.

TABEL XVIII.
D.C. VAN EEN GELATINESOL BIJ VERSCHILLENDE pH.

temp. 40°; gelatineconcentratie 1 %			
No.	concentratie HCl of NaOH	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$	ΔP (= $P_{\text{sol}} - P_{\text{water}}$)
1	1 m.aequ. HCl	1.091	0.0032 ₅
2	0.75 „ „ „	1.093 *	0.0033 ₃ *
3	0.5 „ „ „	1.095	0.0033 ₇
4	— — —	1.098	0.0035 ₀
5	0.5 m.aequ. NaOH	1.104	0.0036 ₈
6	0.75 „ „ „	1.108	0.0037 ₉
7	1 „ „ „	1.112	0.0039 ₃

* Deze waarde is gecorrigeerd wegens niet-volledige compensatie van het geleidingsvermogen.

Uit de bovenstaande cijfers blijkt, dat de d.c. zoo al niet zeer sterk, toch duidelijk met de pH verandert. Wat ons het eerst treft, is dat de d.c. bij het isoelectrisch punt géén minimum of maximum vertoont, in tegenstelling met de meeste andere eigenschappen van een gelatinesol (viscositeit, troebeling van het gel, kataforetische snelheid der deeltjes). Wél is de helling van de kromme in het zure gebied duidelijk geringer dan in het alkalische

gebied. De nauwkeurigheid der metingen laat niet toe, te beslissen of er in het isoelectrisch punt werkelijk een knik in de d.c.lijn is, of slechts een kromming.

Men zou kunnen meenen, dat dit verloop veroorzaakt werd door de een of andere verandering van het sol tijdens den duur van de metingen. Dit kan echter niet het geval geweest zijn, aangezien de metingen niet in de boven aangegeven volgorde zijn geschied, doch in een geheel andere, nl. achtereenvolgens nos. 4, 1, 7, 3, 5, 2, 6, 1 (duplo). Een tweede reeks metingen, in andere volgorde uitgevoerd, gaf trouwens geheel overeenkomstige resultaten.

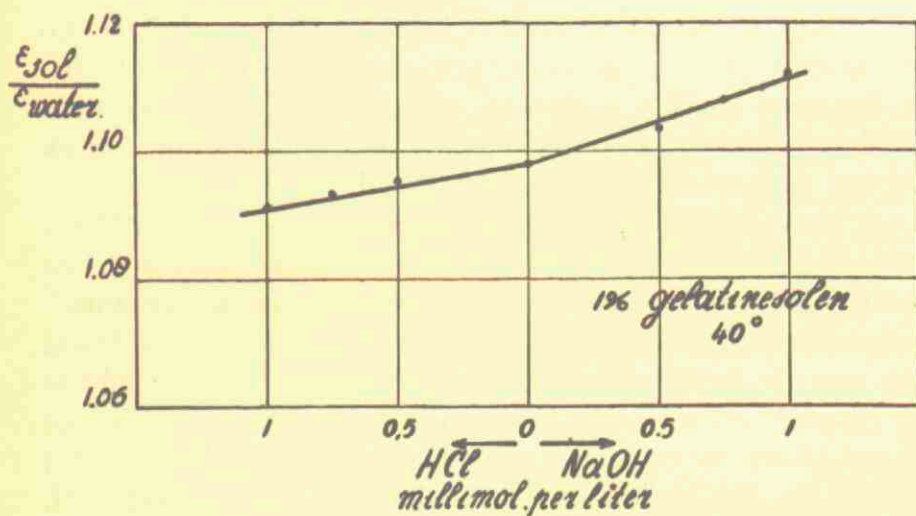


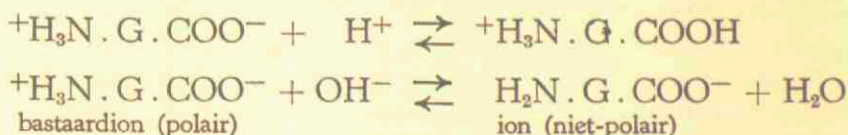
fig. 22. Dielectrische constante van gelatinesolen bij verschillende pH.

Tot goed begrip van het volgende zij hier reeds op de mogelijke verklaring van dit verloop der kromme gewezen:

Uit viscositeitsmetingen blijkt ten eerste, dat de hydratatie van een gelatinesol in het isoelectrisch punt een scherp minimum vertoont. Dit minimum zal zich dus ook in het verloop der d.c. moeten weerspiegelen.

Anderzijds is het duidelijk dat, indien wij de gelatinedeeltjes als bastaardionen mogen opvatten, de polariteit dezer deeltjes in het isoelectrische punt maximaal zal zijn. Immers, in het isoelectrische sol zijn de deeltjes ongeladen (kataforesesnelheid 0) en is dus de concentratie aan bastaardionen maximaal. Voegt men HCl of NaOH toe, dan worden de deeltjes éézijdig geneutra-

liseerd, waardoor zij hun karakter van elektrische dipool verliezen. Men kan dit als volgt schematisch voorstellen:



(G beteekent „gelatine-rest“.)

Het hydratatie-effect moet dus in het isoelectrisch punt een minimum in de $\text{pH}-\epsilon$ -kromme veroorzaken, het dipool-effect daarentegen een maximum. De werkelijke kromme zal het resultaat zijn van de superpositie van de beide effecten; deze blijkt te leiden tot een kromme zonder maximum of minimum, doch met een knik in het isoelectrisch punt. Deze komt blijkbaar tot stand, doordat het verloop van beide of een van beide effecten ten opzichte van het isoelectrisch punt niet geheel symmetrisch is. Dit is bijvoorbeeld het geval, indien de „zure dissociatieconstante“ van de gelatine niet gelijk is aan de „basische dissociatieconstante“.

Om deze verklaring te toetsen, zoeken wij naar een mogelijkheid om een van de beide effecten te elimineeren. Het geschiktste middel daartoe is de solen te laten gelatineeren, waardoor het dipool-effect vermindert, zoo niet geheel verdwijnt. Wij hebben dus de d.c. onderzocht van solen van verschillende pH , bij een temperatuur waarbij zij in een vrij snel tempo vast worden (15°). De resultaten zijn weergegeven in fig. 23. De tijd is steeds gerekend van het moment, dat het warme sol gebracht werd in den vloeistofcondensator, die zich reeds in het waterbad bij 15° bevond. De eerste meting werd gedaan, zoodra de temperatuuruitwisseling had plaatsgevonden; dit was te constateeren doordat daarna de weerstand van het vat niet of slechts weinig meer verandert.

Het gevonden gedrag past geheel in het kader van onze veronderstellingen. Extrapolereen wij de krommen naar den tijd 0, dan vinden wij de volgorde, zooals wij die bij hogere temperatuur aantreffen (fig. 22), nl. toenemende d.c. met toenemende pH , zoodat de kromme voor het isoelectrische sol in het midden gelegen is. Na langeren tijd vinden wij een geheel andere volgorde, namelijk de kromme voor het isoelectrische sol het laagst, en

daarboven die voor de andere solen. Het blijkt dus, dat bij (gedeeltelijke) uitschakeling van het dipool-effect door gelatineering,

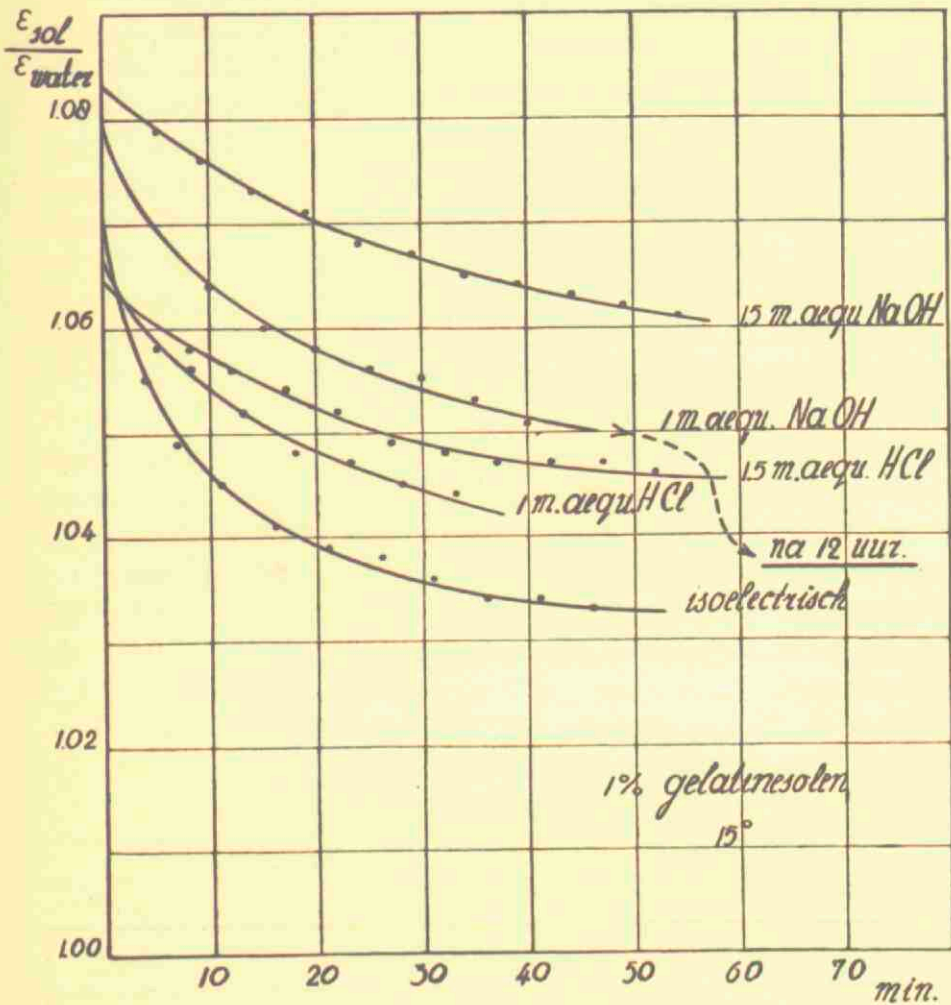


fig. 23. Dielectrische constante van gelatineerende gelatinesolen bij verschillende pH.

inderdaad het te verwachten hydratatie-effect, met zijn minimum in het isoelectrisch punt, te voorschijn komt; het isoelectrische, dus minst gehydrateerde gel bezit een lagere d.c. dan alle andere gelen.

Bij deze proeven is nog het volgende op te merken: Het zou natuurlijk gewenscht zijn, om de gelatineeringsmetingen over

langeren tijd, bijv. over 12—24 uur, uit te strekken, zoodat werkelijk een eindtoestand bereikt wordt. Dit bracht echter bezwaren mee, omdat het niet mogelijk is, de electricische apparatuur gedurende zoo langen tijd constant te houden. Voor het opnieuw regelen daarvan zou men een tweeden vloeistofcondensator moeten gebruiken, waarover wij echter niet beschikten. Wij hebben slechts in één geval (voor het gel met 1 m.aequ. NaOH) de d.c. na 12 uur bepaald, zooals in de figuur is aangegeven. (De aan te brengen correctie wegens niet-volledige compensatie van het geleidingsvermogen werd dan achteraf bepaald.) Men ziet daaruit, dat na volledige gelatineering het aanvankelijke effect met ongeveer de helft verminderd is, waaruit blijkt, dat het aandeel van de hydratatie en dat van het dipoolmoment in de verhooging der d.c. bij deze pH ongeveer even groot zijn.

In het verschil in d.c. tusschen het sol en het gel heeft men een relatieve maat voor de polariteit der deeltjes. Weliswaar kennen we nòch de d.c. bij het begin der gelatineering, nòch vooral de d.c. na voltooide gelatineering nauwkeurig, maar we kunnen toch uit het algemeene verloop der krommen van fig. 23 wel kwalitatieve conclusies trekken. Vergelijken we namelijk de (geëxtrapoleerde) d.c. op den tijd 0 met de d.c. na 50 minuten, dan vinden wij het volgende (tabel XIX en fig. 24):

TABEL XIX.
VERMINDERING DER D.C. VAN GELATINESOLEN
BIJ DE GELATINEERING.

temp. 15°; 1% gelatinesolen			
concentratie zuur of base	$\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$		(3) vermindering
	(1) na 0 min. (sol)	(2) na 50 min. (gel)	
1.5 m.aequ. HCl	1.064	1.046	0.018
1 „ „ „	1.066	1.041	0.025
— — —	1.070	1.033	0.037
1 m.aequ. NaOH	1.079	1.050	0.029
1.5 „ „ „	1.083	1.062	0.021

Hieruit blijkt, dat de met de gelatineering gepaard gaande vermindering van $\epsilon_{\text{sol}} : \epsilon_{\text{water}}$ maximaal is in [het isoelectrisch punt, zoodat wij met groote waarschijnlijkheid mogen concluderen, dat

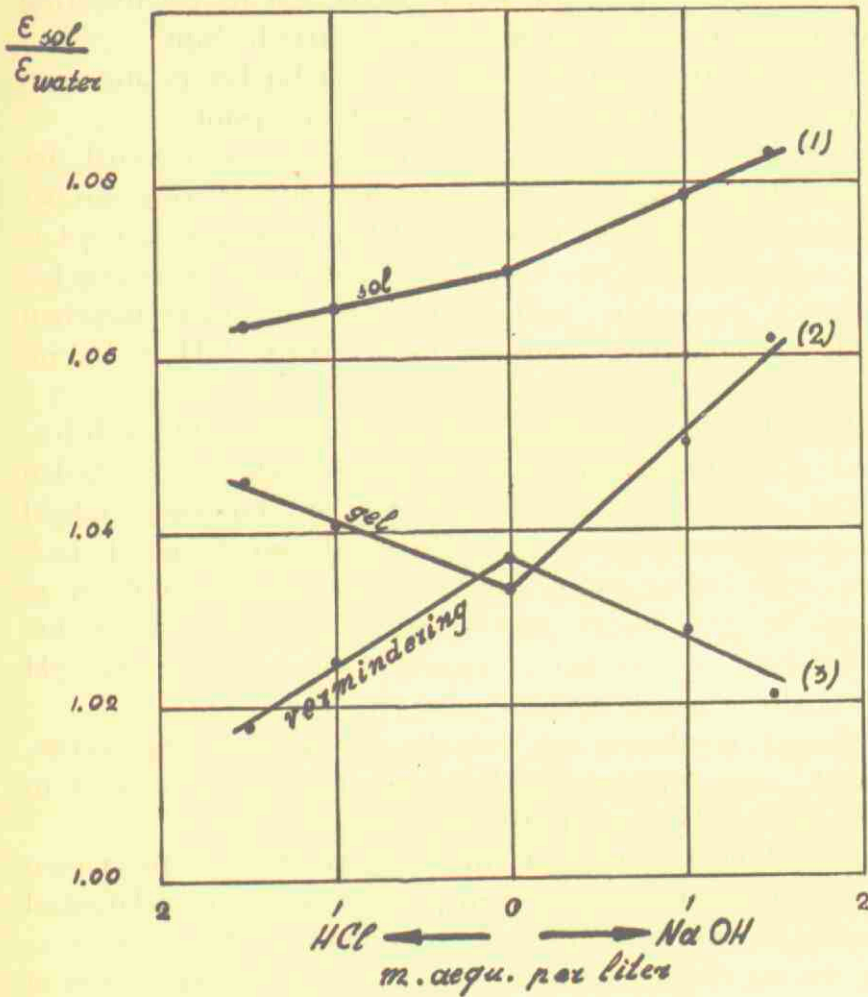


fig. 24. Vermindering der d.c. van gelatinesolen bij de gelatineering.
 (1) sol
 (2) gel (hydratatie-effect)
 (3) vermindering bij de gelatineering (dipool-effect).

in het isoelectrisch punt de polariteit der deeltjes het grootst is, en dat deze zoowel bij toevoeging van zuur als van base vermindert.

Het onderzoek van gelatineerende solen bevestigt dus in alle opzichten de verklaring, die wij in het voorafgaande van het dielectrische gedrag van gelatinesolen bij verschillende pH gaven.

Tabel XIX en fig. 24 laten duidelijk zien, hoe de totale verhoging der d.c. in het sol (1), die geen minimum of maximum vertoont, te splitsen valt in:

(2) het hydratatie-effect, d.i. het gedeelte, dat na gelatineering overblijft, met een minimum in het isoelectrisch punt;

(3) het dipool-effect, d.i. het gedeelte, dat bij het gelatineeren verval, met een maximum in het isoelectrisch punt.

Zoals reeds opgemerkt werd, verandert de weerstand der solen tijdens de gelatineering nauwelijks, met uitzondering van het isoelectrische sol, welks weerstand duidelijk toeneemt. Dit sol is ook het eenige, dat een zeer troebel gel levert; de overige gelen zijn, praktisch gesproken, helder. Op den samenhang tusschen deze beide verschijnselen gaan we in hoofdstuk VII nader in.

Ten slotte hebben wij solen van verschillende pH gedehydrateerd door toevoeging van uiteenlopende hoeveelheden aceton. Het isoelectrische gelatinesol vlokt uit bij aanwezigheid van 50 volumeprocent of meer aceton, omdat in dit geval noch hydratatie noch lading meer aanwezig zijn om de stabiliteit te verzekeren. Bij deze hoge acetonconcentraties zijn dus slechts die solen stabiel en voor het onderzoek toegankelijk, welker pH afwijkt van die van het isoelectrische sol.

De verkregen resultaten zijn, terwille van de onderlinge vergelijkbaarheid, uitgedrukt als ΔP ; men vindt ze vereenigd in tabel XX en fig. 25 (pag. 130).

Bij het beschouwen van deze cijfers en van fig. 25 moet men bedenken, dat de toevoeging van aceton aan een gelatinesol niet alleen dehydratatie ten gevolge zal hebben. Het is te verwachten, dat bij de aanwezigheid van aceton de bastaardionen in aantal zullen verminderen of zelfs geheel zullen verdwijnen, door terugdringing der dissociatie¹⁾. Verder hebben we gezien (pag. 101), dat door de eerste toevoeging van aceton ΔP een weinig verhoogd kan worden. Dit is een gevolg van het feit dat ΔP niet slechts van de polarisatie der gelatine afhangt, maar ook beïnvloed wordt door een eventueel verschil tusschen P_{water} in zuiver water en in het mengsel („substitutie-effect”). De sterke verlaging van ΔP

¹⁾ L. EBERT, Z. physik. Chem. **121**, 385 (1926).

TABEL XX.

ΔP VAN GELATINESOLEN
BIJ VERSCHILLENDE ACETONCONCENTRATIE EN pH.

temp. 40°; gelatineconcentratie 1%				
concentratie zuur of base	volumeprocent aceton			
	0**	33	49.5	66
2 m.aequ. HCl				0.0039 ₀
1 " " "	0.0032 ₅	0.0035 ₇	0.0032 ₃	0.0029 ₂
0.75 " " "	0.0033 ₃ *		0.0030 ₁	
0.66 " " "		0.0035 ₇		
0.50 " " "	0.0033 ₇		0.0024 ₅	0.0017 ₈
0.33 " " "		0.0035 ₀		
— — —	0.0035 ₀	0.0035 ₀		
0.33 m.aequ. NaOH		0.0036 ₁		
0.50 " " "	0.0036 ₈		0.0026 ₇	0.0019 ₀
0.66 " " "		0.0039 ₀ *		
0.75 " " "	0.0037 ₉		0.0033 ₀	
1 " " "	0.0039 ₃	0.0041 ₅	0.0035 ₈	0.0031 ₄
2 " " "				0.0041 ₀

* Waarde gecorrigeerd wegens niet-volledige compensatie van het geleidingsvermogen.

** Deze kolom stemt overeen met tabel XVIII.

door dehydratatie treedt eerst bij hogere acetonconcentraties in.

Op dezen grondslag kunnen wij fig. 25 als volgt verklaren:

1. De kromme voor 0% aceton kunnen we (volgens pag. 123) beschouwen als de resultante van het hydratatie-effect, dat in het isoelectrisch punt een minimum vertoont, en het dipool-effect, dat in het isoelectrisch punt maximaal is.

2. De kromme voor 33% aceton is, zooals reeds opgemerkt, in verband met den invloed van P_{water} („substitutie-effect”) waarschijnlijk iets naar boven verschoven. Aangezien dit effect met de gelatine als zoodanig niets te maken heeft, willen wij hiervan afzien. Denkt men zich dus de kromme iets lager gelegen, zoodat zij in haar geheel beneden de eerstgenoemde verloopt, dan ziet

men hoe door terugdringing van het dipool-effect de vorm van de kromme verandert, zoodat er een, voorloopig nog weinig geprononceerd, minimum optreedt.

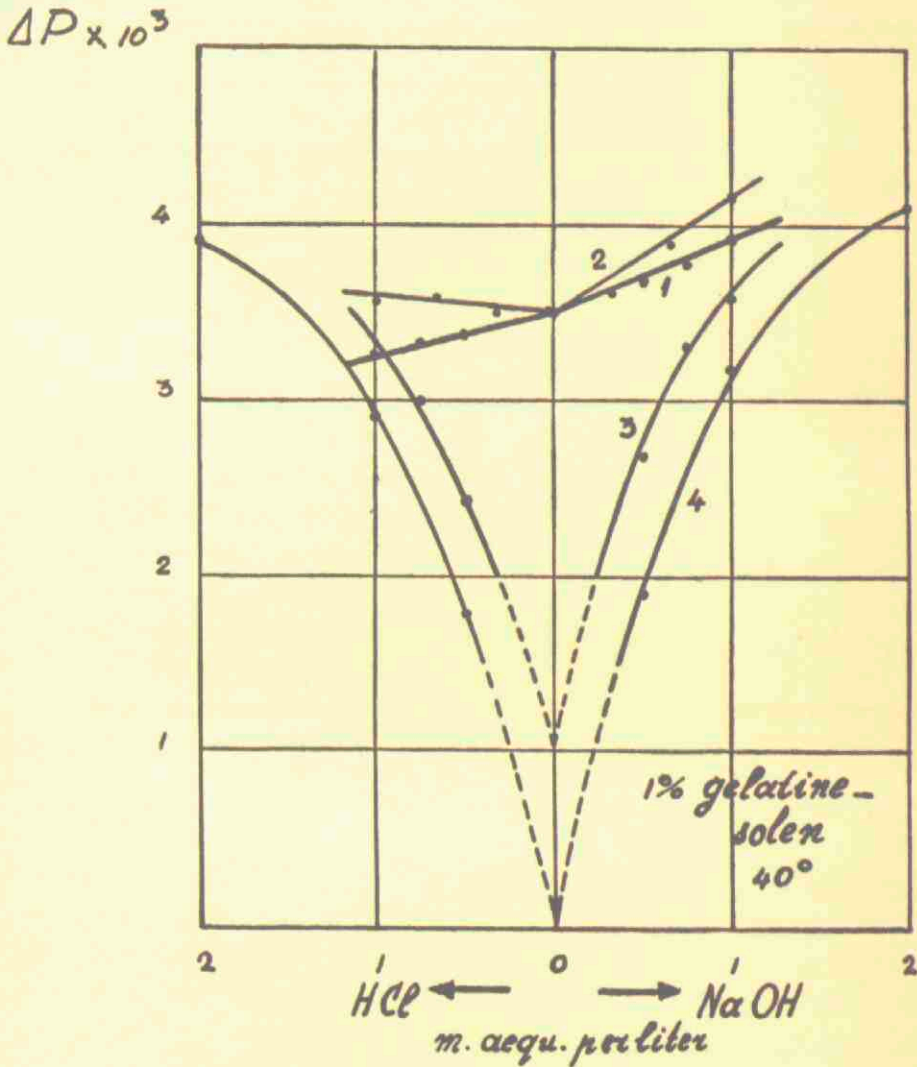


fig. 25. ΔP van gelatinesolen bij verschillende pH en acetonconcentratie.

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1: 0 % aceton | 2: 33 % aceton |
| 3: 49.5 % aceton | 4: 66 % aceton. |

3. Bij hogere acetonconcentraties (49.5 en 66%) is het dipoolmoment der deeltjes geheel verdwenen, en komt de hydratatiekromme duidelijk voor den dag. De dehydrateerende werking is

nog niet sterk genoeg om ook dit effect te doen verdwijnen. Vooral bij de meest zure en alkalische solen is de waterbinding blijkbaar zoo krachtig, dat de aceton hierop nauwelijks van invloed is. Hoe dichter men het isoelectrische punt nadert, des te gemakkelijker worden de deeltjes gedehydrateerd, totdat zij in het isoelectrische punt al hun gebonden water verliezen en uitvlokken.

Met de mate van dehydratatie gaat de opalescentie der solen parallel. De solen met 33% aceton opalesceeren niet, althans niet sterker dan het waterige sol. Bij hogere acetonconcentraties treedt opalescentie op, die des te sterker is, naarmate men het isoelectrische punt nadert.

Tot slot willen wij hier de opmerking herhalen, die wij reeds maakten naar aanleiding van de alcohol- en aceton-houdende agarsolen: Wij hebben hier te doen met systemen van vier componenten: gelatine, water, aceton en HCl (of NaOH); de d.c. dezer samengestelde systemen kan beïnvloed worden door velerlei secundaire omstandigheden, die wij zeker niet alle overzien. Wij moeten ons dus met globale conclusies tevreden stellen, en mogen aan deze conclusies geen zelfstandige bewijskracht toekennen. Wij wilden in het voorafgaande slechts aantonen, dat het dielectrische gedrag van acetonhoudende gelatinesolen zich *grosso modo* aansluit aan hetgeen wij op grond van de reeds verkregen inzichten mochten verwachten.

Metingen der d.c. van gelatine-solen bij verschillende pH zijn verricht door GIRARD en MARINESCO¹⁾. Zij vinden bij 2% solen ($\lambda = 6.5 \text{ m}$) een scherp minimum der d.c. in het isoelectrische punt; ook in het minimum is de d.c. echter hooger dan die van water. MARINESCO verklaart dit verloop (in aansluiting aan zijn reeds besproken denkbeelden) door aan te nemen dat, naarmate de solen verder van het isoelectrisch punt verwijderd zijn, het moment der deeltjes toeneemt. Wij hebben echter reeds gezien, dat bij deze kleine golflengten de deeltjes niet meer met het veld mee bewegen; hun moment speelt hier dus geen rol, zoodat deze onderstelling, die ook op zich zelf hoogst onwaarschijnlijk is,

¹⁾ P. GIRARD et N. MARINESCO, Compt. rend. soc. biol. **102**, 726 (1929).

vervallen kan. Veeleer is aan te nemen, dat wij hier een zuivere hydratatie-kromme voor ons hebben, zooals wij die voor acetonhoudende solen vonden, en voor waterige solen na de gelatineering.

Er moet echter op gewezen worden, dat deze gegevens van MARINESCO in flagranten strijd zijn met zijn latere publicatie¹⁾, waar hij bij dezelfde gelatineconcentratie en golflengte, en bij elke pH uitsluitend verlaagde dielectrische constanten vindt. MARINESCO gaat zelf op deze tegenspraak tusschen zijn oudere en zijn jongere werk niet in, en zoo mogen wij ons wel van de taak ontslagen achten, hiervoor een oorzaak op te sporen. Wij wezen er reeds op, dat ernstige fouten bij M.'s metingen niet uitgesloten waren.

Op grond van ons onderzoek van gelatine-solen komen wij tot de volgende conclusies:

1. De d.c. van gelatinesolen is — bij groote golflengten — hooger dan die van water. Deze verhooging wordt gedeeltelijk veroorzaakt door de hydratatie der gelatinedeeltjes, gedeeltelijk door het permanent electrisch moment dier deeltjes.

2. De d.c. van een gelatinegel is lager dan die van een gelatine-sol. Het verschil wordt veroorzaakt, doordat de sterk polaire gelatinedeeltjes zich in het gel niet (of niet volledig) naar het uitwendig veld kunnen richten.

3. Van een chemischen overgang van een „sol-vorm” in een „gel-vorm”, als oorzaak der gelatineering, is langs den door ons gevolgen weg niets te bespeuren.

4. De gelatinedeeltjes gedragen zich in isoelectrische oplossing als bastaardionen.

¹⁾ N. MARINESCO, J. chim. phys. **28**, 78 (1931).

HOOFDSTUK VII.

HYDRATATIE EN GELATINEERING.

Twee eigenschappen treden bij de door ons onderzochte systemen het meest op den voorgrond: ten eerste de sterke hydratatie; ten tweede het vermogen tot gelvorming bij afkoeling. Wij staan voor de vraag, waarom water onder invloed van een relatief zeer geringe toevoeging van bepaalde stoffen (agar, gelatine e.a.) zoo sterk van eigenschappen verandert; en waarom zulke oplossingen zich boven een zekere temperatuur als vloeistoffen gedragen, doch bij afkoeling in hun geheel elastisch en vast worden.

Aan pogingen tot verklaring ontbreekt het niet; zij zijn echter tot dusverre weinig bevredigend, omdat zij meestal gebaseerd zijn op een beperkt aantal verschijnselen, met andere verschijnselen daarentegen geen rekening houden of zelfs daarmede in tegenspraak zijn. Voor een waarlijk bevredigende en gefundeerde verklaring schijnt de tijd nog niet gekomen te zijn. Wij moeten ons voorshands bepalen tot onderzoek en classificatie der verschijnselen, en tot kritische beschouwing der geponeerde theorieën. Het volgende moge als een bijdrage hiertoe beschouwd worden, waarbij uiteraard meer in het bijzonder rekening wordt gehouden met de resultaten van ons onderzoek.

A. SOLEN.

Uit tal van eigenschappen blijkt, dat er in lyophiele solen een sterke wisselwerking bestaat tusschen de kolloïde deeltjes en het dispersiemiddel (in ons geval water). Men noemt deze wisselwerking „hydratatie”, waarbij men in eerste instantie in het midden laat, hoe deze wisselwerking tot stand komt. Men is echter geneigd zich voor te stellen, dat in een sol de lyophiele deeltjes water „binden”, dus bij hun beweging een hoeveelheid water meevoeren; spreekt men van een „watermantel”, dan suggereert dit de nog specialere voorstelling van een deeltje, waarvan

de kern uit kolloide stof bestaat, de periferie daarentegen uit gebonden water.

Er moge hier allereerst op gewezen worden, dat „hydratatie” niet identiek behoeft te zijn met „meevoering”. Men kan volgens BORN ¹⁾ volstaan met aan te nemen, dat in de omgeving van een deeltje de (polaire) watermoleculen onder invloed van een rondom het deeltje aanwezig electricch veld georianteerd zijn. Beweegt zich het deeltje, zoo behoeven zich niet alle naburige watermoleculen translatorisch mede te verplaatsen; wèl zullen zij roteeren om een as, loodrecht op de dipoolrichting, en zich zoo van oogenblik tot oogenblik richten naar het zich mèt het deeltje verplaatsende electriche veld. Deze instelling geschiedt ten gevolge van de inwendige wrijving niet terstond; de watermoleculen blijven in hun orienteering een weinig achter en oefenen daardoor een remmenden invloed op de beweging van het deeltje uit. De viscositeit van het systeem wordt zodoende verhoogd, zonder dat uitsluitend „binding” van water in engeren zin moet worden aangenomen.

BORN paste dit beeld toe op de bewegelijkheid van ionen. Hij nam aan, dat door het electriche veld rondom het ion één laag watermoleculen inderdaad „gebonden” is en met het ion meebeweegt. De verder van het ion gelegen moleculen zijn eveneens georianteerd; voor zoover zij de translatorische beweging van het ion niet volgen, werken zij door de traagheid hunner rotatie toch remmend op de bewegelijkheid van het ion.

Een dergelijk beeld zou kunnen gelden voor de hydratatie van kolloide deeltjes. Wij moeten echter bedenken, dat de hier waargenomen hydratatie veel sterker is dan de normale ionenhydratatie. Het is moeilijk, een zoo sterke wisselwerking te verklaren door eenvoudige electrostatische beïnvloeding van watermoleculen door een geladen deeltje. Stelt men zich zulk een orienteering kettingvormig voor volgens fig. 26a, dan ziet men, dat naast elkaar gelegen watermoleculen elkaar afstooten. De energie van een dergelijke configuratie is hoog, en neemt toe naarmate men zich de water-ketens langer denkt. Men kan zich daarom moeilijk voorstellen, dat op deze wijze een aanmerkelijk hydratatie-effect tot stand kan komen.

¹⁾ M. BORN, Z. Physik I, 221 (1920).

DE BOER en DIPPÉL¹⁾ zoeken daarom (voor gelatine) de oorzaak der uitzonderlijk sterke hydratatie in een specifieke ladingsverdeeling aan het oppervlak der deeltjes, nl. in een regelmatige afwisseling van positieve en negatieve ladingen. De zetel der alterneerende ladingen zou de combinatie $-\text{CO}-\text{NH}-$ kunnen zijn, die in de polypeptideketens der gelatine regelmatig terugkeert. De watermoleculen zijn dan rondom het deeltje gerangschikt als in fig. 26b (waarbij men zich de rangschikking natuurlijk ook

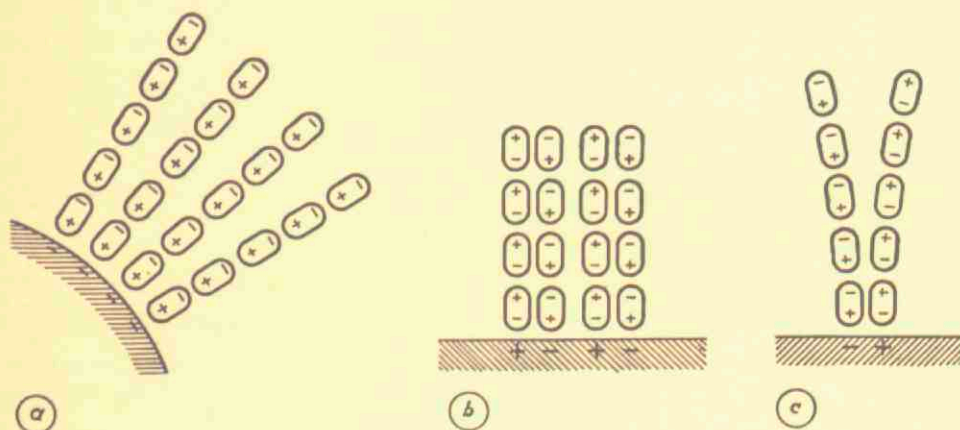


fig. 26. a. Kettingvormige orienteering van watermoleculen aan den wand van een deeltje.
 b. Hydratatie-schema volgens DE BOER en DIPPÉL.
 c. Invloed van een uitwendig electricch veld.

in de derde dimensie voortgezet moet denken). Men ziet, dat nu in naast elkaar gelegen watermoleculen steeds tegengestelde ladingen aan elkaar grenzen. Deze configuratie bezit dus een geringe energie en daardoor een vrij groote stabiliteit. Ook hier moet men zich natuurlijk niet voorstellen, dat alle watermoleculen volledig gefixeerd zijn. Zij hebben hun bewegelijkheid voor een deel behouden; de werkelijke ordening zal dan ook niet zoo regelmatig zijn als in fig. 26b voorgesteld is.

Door dit beeld wordt duidelijk, waarom de (zwakke) hydratatie van ionen een algemeene eigenschap is, de (sterke) hydratatie van kolloïden echter tot enkele stoffen beperkt blijft. Voor dit laatste is namelijk een speciale ladingsverdeeling aan het oppervlak der deeltjes vereischt.

¹⁾ J. H. DE BOER en C. J. DIPPÉL, Rec. trav. chim. 52, 214 (1933).

In aansluiting hiermede kunnen wij het dielectrische gedrag der solen nader bespreken. Experimenteel vonden wij, dat — bij niet te hooge frequentie — de hydratatie gepaard gaat met een verhooging van de dielectrische constante van het systeem. Dit was in strijd met onze aanvankelijke verwachting. Want als wij ons de hydratatie op de gebruikelijke wijze voorstellen als een fixeering van watermoleculen, dan kan daaruit niet anders dan een verlaging der d.c. voortvloeien. Op een mogelijkheid tot verklaring hebben wij reeds in hoofdstuk II gewezen. Wij willen op deze plaats nader hierop ingaan, en wel in aansluiting aan het meer gedetailleerde hydratatie-beeld, dat wij hierboven schetsten.

Wij vragen ons dus af, hoe een systeem volgens fig. 26b zich zal gedragen, indien ten behoeve van de meting der d.c. een uitwendig veld aangelegd wordt, waarbij de uitwendige veldsterkte steeds zeer gering zal zijn in verhouding tot de inwendige moleculaire velden (fig. 26c)¹⁾. Men kan aannemen, dat de onmiddellijk aan het deeltje grenzende laag watermoleculen volledig electrisch verzadigd, dus gefixeerd zal zijn, zoodat het uitwendige veld op deze moleculen geen invloed heeft. Een verder gelegen molecuul heeft echter nog eenige vrijheid van rotatie en kan zich eenigszins naar het uitwendige veld richten. Hierdoor wordt de keten een weinig omgebogen. Het daarop volgende molecuul moet zich iets verplaatsen om in de keten te blijven en tevens het uitwendige veld te gehoorzamen. Een nog verder gelegen molecuul zal wellicht geheel buiten de keten komen te liggen; in zijn plaats zal een gunstiger gelegen naburig molecuul de voortzetting van de keten gaan vormen. Zoo bouwt de keten zich dus onder invloed van het uitwendige veld in een nieuwe richting op. Het effect is, alsof een ketenvormige waterpolymeer van hoog moment zich als zelfstandige eenheid naar het uitwendige veld orienteert. Dit moet leiden tot een verhooging der d.c. boven de d.c. van zuiver water (vgl. pag. 21).

Indien het uitwendige veld een wisselveld is, moet de waterketen van oogenblik tot oogenblik in een andere richting opgebouwd worden, hetgeen een zekeren tijd in beslag neemt. Dit zal dus slechts kunnen geschieden, zoolang de frequentie van het

¹⁾ De afwijkingen onder invloed van het uitwendige veld zijn in de teekening zeer overdreven voorgesteld; in werkelijkheid zijn zij uiterst gering.

uitwendige veld niet te hoog is. Bij toenemende frequentie zal de keten zich steeds minder verplaatsen, en ten slotte in een middenstand blijven. De deeltjes oriënteren zich dan elk afzonderlijk, doch wegens de gedeeltelijke elektrische verzadiging in geringere mate dan in „vrij” water het geval zou zijn. Het resultaat is, dat bij toenemende frequentie de verhooging der d.c. verdwijnt, en plaats maakt voor een verlaging der d.c. beneden die van water, zooals dit inderdaad gebleken is het geval te zijn.

Men zou bovendien rekening moeten houden met het feit, dat zuiver water voor een belangrijk deel bestaat uit niet-polaire molecuulcomplexen. Door toevoeging van een hydrophiele substantie zal dit associatie-evenwicht verschoven worden ten gunste der enkelvoudige moleculen, hetgeen eveneens verhoogend op de d.c. zal werken. De d.c. van een hydrophiel sol wordt dus door zoo vele factoren beheerscht, dat een quantitative behandeling vooralsnog onmogelijk lijkt.

Er zij nog op gewezen dat onze beschouwing van kracht is voor elke kettingvormige hydratatie; zij staat dus los van het speciale model van fig. 26b.

Wij konden uit onze waarnemingen afleiden, dat agardeeltjes niet-polair zijn, gelatinedeeltjes daarentegen in sterke mate polair. Deze polariteit vertoont verschillende punten van overeenkomst met die der aminozuren: zij bezit evenals deze een uitgesproken maximum in het isoelectrische punt, en zij vermindert (resp. verdwijnt) bij toevoeging van organische vloeistoffen. Voorts heeft de ϵ -c-kromme voor aminozuur-oplossingen en gelatinesolen eenzelfde kenmerkende verloop. Een isoelectrisch gelatinedeeltje gedraagt zich dus als een bastaard-ion van kolloide afmetingen; de eindstandige COO- en NH₃-groepen dragen tegengestelde vrije ladingen, die aan het deeltje zijn polair karakter geven. Wij mogen, gezien het sterk polaire gedrag der deeltjes, wel aannemen, dat zij elk vele paren van tegengestelde ladingen dragen ¹⁾. Dit leidt er toe, dat wij tevens een geordenden polairen opbouw van het deeltje moeten aannemen. Want in een niet-geordend deeltje (bijv. een sponsachtig aggregaat) zouden de COO⁻- en NH₃⁺-groepen ordeloos verdeeld zijn; het zwaartepunt der positieve ladingen zou samenvallen met dat der negatieve, zoodat een niet-polair deeltje zou resulteren. Om dezelfde reden komt een

¹⁾ Een sterke polariteit zou ook veroorzaakt kunnen worden door één enkel paar vrije ladingen, mits deze ladingen gelegen zijn aan de uiteinden van een zéér langgerekt deeltje. Het is echter om nog te noemen redenen onwaarschijnlijk, dat in een gelatinesol zulke langgerekte deeltjes voorkomen (vgl. pag. 147).

radiaal-symmetrische opbouw evenmin in aanmerking. Wij moeten aannemen, dat de positieve groepen op een andere plek van het deeltje gelocaliseerd zijn dan de negatieve. Wij kunnen ons het deeltje bijvoorbeeld opgebouwd denken uit parallelle polypeptideketens, volgens fig. 27. De zijdelingsche samenhang kan dan toegeschreven worden aan de onderlinge aantrekking der afwisselende

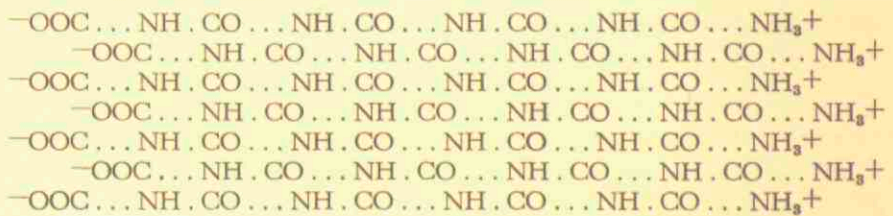


fig. 27. Schematische voorstelling van een gelatinedeeltje.

CO- en NH-groepen. Op deze wijze komt tevens aan het zijdelingsche oppervlak der deeltjes het CO—NH-rooster tot stand, dat volgens de voorstelling van DE BOER en DIPPÉL de oorzaak is der hydratatie.

Agardeeltjes bezitten (gezien de volstrekt gelijke d.c. van sol en gel) géén electrisch moment. Hiermee staat nog niet vast, dat in dit geval de aanwezige lading gelijkmatig over het deeltje verdeeld is. Agar bezit ionogene groepen (vgl. pag. 107), die op bepaalde plekken van het deeltje geconcentreerd kunnen zijn, en daar een lading kunnen teweeg brengen (afgezien van de kapillair-electrische lading). Indien deze ladingen alle van gelijk teken zijn, is er geen resulterend moment. Ook zouden positieve en negatieve ladingscentra in de tegenover elkaar gelegen hoekpunten van een ruit of parallelopipedum gelegen kunnen zijn, in welk geval er evenmin een dipoolmoment zou ontstaan. Hoe de ladingsverdeling op een agardeeltje is, kunnen wij dus op grond van dielectrische metingen niet te weten komen.

B. GELEN.

Het is noodig, vooraf aan te geven wat wij onder de woorden „gel” en „gelatineering” willen verstaan (vgl. hoofdstuk I). De benaming „gel” wordt veelal aan zeer uiteenlopende systemen

gegeven; men duidt met dien naam, behalve de in hun geheel vast geworden solen, soms ook allerlei volumineuze, gelei-achtige neerslagen aan.

Wij willen echter onder gellen alléén verstaan de elastische, uitwendig homogene massa's, die uit niet-elastische solen zijn ontstaan, en in gedaante en volume aan die solen gelijk zijn ¹⁾. Hierbij wordt uit den aard der zaak afgezien van latere veranderingen door zwelling, uitdroging enz.

Onder gelatineering verstaan wij, in overeenstemming hiermede, het proces waarbij een sol in zijn geheel elastische eigenschappen aanneemt (hetgeen goed uitgedrukt wordt in de Fransche term „prise en masse”).

In sommige gevallen spelen zich nà het vast- worden nog verdere processen in het gel af. Onder gelatineering verstaan wij echter uitsluitend het vast- worden zelf; alles wat daarna geschiedt, vatten wij voorloopig samen onder den naam van „nawerking”. Men kan de nawerkingsverschijnselen onderscheiden van de gelatineering in engeren zin, doordat onder omstandigheden de gelatineering ook zònder deze verschijnselen kan verlopen.

Ook onder het aldus beperkte gel-begrip valt nog een groote verscheidenheid van systemen ²⁾. Men krijgt sterk den indruk, dat hier fundamenteele verschillen aanwezig zijn, en dat het dus onmogelijk moet zijn, om voor zoo uiteenlopende gel-typen één enkele, voor alle gevallen geldige theorie te geven. Wij willen ons hier dan ook bepalen tot de groep der temperatuur-reversibele gellen. Dit zijn de gellen, die ontstaan door afkoeling van solen beneden een zekere temperatuur, en die door verwarming weer in den soltoestand overgaan. Agar en gelatine zijn hiervan de bekendste representanten. Alles wat in het volgende over gelatineering gezegd wordt, heeft dus slechts betrekking op gellen van dit type. Bij andere groepen zullen wellicht geheel andere verklarings-principes dienst moeten doen.

Bij het onderzoek naar het wezen der gelatineering moet men in het onderhavige geval vóór alles de groote overeenkomst

¹⁾ Vgl. H. R. KRUYT, *Colloids*, 2nd ed. (New York 1930), p. 7.

²⁾ Vgl. het overzicht bij Wo. OSTWALD, *Kolloid-Z.* **46**, 248 (1928).

tusschen sol en gel in het oog houden. Sol en gel verschillen weliswaar opvallend in hun elastisch gedrag, doch vele andere eigenschappen blijken bij den overgang van sol in gel gelijk te blijven. Voor zoover er nog andere aantoonbare veranderingen optreden, blijken deze veelal niet samen te hangen met de gelatineering, zooals die boven gedefinieerd werd, doch met een nawerking, die na de gelatineering plaats heeft en min of meer los daarvan staat. Onder bepaalde omstandigheden kan het systeem dan ook gelatineeren, terwijl de bedoelde veranderingen achterwege blijven. Hieruit blijkt, dat de eigenlijke gelatineering met deze veranderingen niet in direct verband staat.

Een eigenschap, die somtijds met de gelatineering parallel schijnt te gaan, is de lichtverstrooiing (opalescentie, troebeling); deze is voor gelatine onderzocht door KRAEMER en DEXTER ¹⁾ en door KRISHNAMURTI ²⁾. Het blijkt, dat in het algemeen de lichtverstrooiing tijdens de gelatineering niet verandert. Alleen bij solen, welker pH niet ver van het isoelectrisch punt verwijderd is, gaat de gelatineering gepaard met een langzaam voortschrijdende troebeling, die nog lang nadat het gel zich gevormd heeft blijft toenemen. In nauwkeurig isoelectrische, electrolytvrije solen kan de troebeling zelfs zeer sterk worden. Dit geldt echter alleen voor de verdunde solen; bij geconcentreerde isoelectrische solen (5% en hoger) blijft de troebeling uit, ofschoon zij bij afkoeling een zeer stijf gel leveren ³⁾. DE WILLIGEN concludeert uit deze feiten, dat de troebeling niet inhaerent is aan de gelatineering, doch samenhangt met een secundaire rangschikking (aggregatie) der isoelectrische deeltjes, die plaats heeft nadat het gel zich heeft gevormd; in een geconcentreerd sol is de bewegelijkheid der deeltjes zoodanig belemmerd, dat deze nawerking slechts langzaam of in het geheel niet plaats vindt ⁴⁾.

Ook agarsolen worden na gelatineering eenigszins troebel (vgl. pag. 14) ⁵⁾. De troebeling is echter belangrijk minder sterk,

¹⁾ E. O. KRAEMER and S. T. DEXTER, *J. Phys. Chem.* **31**, 764 (1927).

²⁾ K. KRISHNAMURTI, *Proc. Roy. Soc. London* **A 129**, 490 (1930).

³⁾ K. KRISHNAMURTI, I. c. A. H. A. DE WILLIGEN, diss. Utrecht 1933, p. 54.

⁴⁾ A. H. A. DE WILLIGEN, I. c. pag. 62 v.

⁵⁾ K. KRISHNAMURTI, *Proc. Roy. Soc. London* **A 122**, 76 (1929). F. G. DONNAN and K. KRISHNAMURTI, *Colloid Symposium Annual* **7**, 1 (1930).

wanneer het sol snel beneden de gelatineeringstemperatuur wordt afgekoeld. Dit wijst dus eveneens op een secundaire werking, die bij een langzame gelatineering de gelegenheid heeft in te treden, doch die bij een plotseling stijf-worden van het sol grootendeels uitblijft.

Analoge verhoudingen treffen wij aan bij het geleidingsvermogen der gelen. Reeds ARRHENIUS¹⁾ nam waar, dat het geleidingsvermogen van een zouthoudend gelatinesol niet verandert, wanneer het sol in een gel overgaat. Uit onze waarnemingen bleek hetzelfde: niet-isoelectrische gelatinesolen hebben tijdens de (isotherme) gelatineering een volkomen constant geleidingsvermogen. Bij isoelectrische solen neemt echter de weerstand tijdens het gelatineeren duidelijk toe. Ook bij agarsolen is tijdens het gelatineeren een zwakke toeneming van den weerstand waarneembaar. Wij concludeeren, dat de eigenlijke gelatineering plaats vindt zonder verandering van het geleidingsvermogen. Alleen daar waar troebeling optreedt, is ook een vermindering van het geleidingsvermogen vast te stellen. Beide verschijnselen schijnen samen te hangen met de boven besproken „nawerking”.

HATSCHEK en HUMPHREY²⁾ en eveneens IWASE³⁾ vonden, in tegenstelling met ons resultaat, dat het geleidingsvermogen van geconcentreerde agarsolen na het gelatineeren is toegenomen. De eerstgenoemde auteurs zeggen niets over de gebruikte agar-soort; IWASE vermeldt, dat het gebezigde praeparaat een aschgehalte bezat van 3.5-4 %, dus aanzienlijk meer dan een goed uitgewassen praeparaat pleegt te bezitten. Het is dan ook niet te verwonderen, dat zulke agar langzaam electrolyt afstaat aan de omringende vloeistof; en aangezien blijkbaar steeds eerst het geleidingsvermogen van het sol, daarna dat van het gel bepaald werd, is de gevonden toeneming van het geleidingsvermogen op deze wijze te verklaren. Speciale veronderstellingen, zooals door de auteurs ter verklaring worden gebezigd (associatie van deeltjes, gepaard gaande met adsorptie-vermindering), zijn dus onnoodig.

Wij zien, dat in het algemeen het geleidingsvermogen van een gel niet verschilt van dat van het overeenkomstige sol. Blijkbaar ondervinden de zich bewegende ionen in het gel geen grooteren weerstand dan in het sol. Merkwaardig is, dat ditzelfde ook voor

¹⁾ Sv. ARRHENIUS, Öfversigt Akad. Stockholm **42**, no. 6, p. 121 (1885). Vgl. ook H. BRINTZINGER, Kolloid-Z. **43**, 93 (1927).

²⁾ E. HATSCHEK and R. H. HUMPHREY, Trans. Faraday Soc. **20**, 18 (1924).

³⁾ E. IWASE, Kolloid-Z. **43**, 70 (1927).

grovere deeltjes geldt. FREUNDLICH en ABRAMSON ¹⁾ vonden, dat de kataforetische snelheid van mikroskopisch zichtbare zinkdeeltjes in een gelatinesol niet verandert, wanneer het sol gelatineert tot een stijf gel. Eerst in verouderde gelen (na 24 uur en langer) wordt de beweging der zinkstofjes trager. FREUNDLICH merkt naar aanleiding van deze waarnemingen op „dass die Unterschiede zwischen Sol und Gel trotz des grossen Unterschiedes in der Elastizität im Grunde gering sind”.

Verscheidene onderzoeken houden zich bezig met het al of niet aanwezig zijn van een warmte-effect bij de gelatineering. Een gebruikelijke methode is het opnemen van een afkoelingskromme van het gelatineerende systeem. Dit werd voor gelatinesolen gedaan door LOTTERMOSER en MATTHAES ²⁾, nauwkeuriger door Miss PLEASS ³⁾. In beide gevallen vond men omstreeks de gelatineeringstemperatuur een geringe vertraging in de temperatuursdaling, waaruit besloten werd tot het bestaan van een meetbare gelatineeringswarmte. Men moet hierbij o.i. wel in aanmerking nemen, dat op het oogenblik dat het systeem vast wordt, de warmte-uitwisseling door convectorie ophoudt, zoodat reeds hierdoor de temperatuursdaling een vertraging zal ondervinden. Toch is hiermee het verloop der krommen niet volledig te verklaren, zoodat ook het bestaan van een gering warmte-effect waarschijnlijk is. Bij de proeven van Miss PLEASS, die verricht werden met isoelectrische, aschvrije gelatine, is het verder opvallend, dat de meest geprononceerde effecten gevonden worden bij solen van middelbare concentratie (2.5% gelatine), waar ook de gel-troebeling het sterkst is. Bij meer geconcentreerde solen, die toch de stevigste gelen vormen, is de afwijking in de afkoelingskromme veel minder duidelijk. Dit wijst er op, dat het warmte-effect althans voor een deel niet samenhangt met de gelatineering zelf, doch met de reeds eerder gesignaleerde nawerking, die in geconcentreerde gelen uitblijft.

Een tweede methode, het plaatsnemen van een vooraf gelatineerd

¹⁾ H. FREUNDLICH und H. A. ABRAMSON, Z. physik. Chem. **128**, 25 (1927); **131**, 278 (1928); **133**, 51 (1928).

²⁾ A. LOTTERMOSER und W. MATTHAES, Z. physik. Chem. **141**, 129 (1929).

³⁾ W. B. PLEASS, Proc. Roy. Soc. London **A 126**, 406 (1930).

systeem in een bad van hoge temperatuur en het opnemen van een verwarmings-kromme, is uitgevoerd door FRANK ¹⁾ en door Miss PLEASS ²⁾. De verkregen krommen vertoonen een normaal verloop. FRANK meent daarom, dat er geen smeltwarmte aanwezig is; Miss PLEASS acht haar resultaten daarentegen wel verenigbaar met het bestaan van een zeker warmte-effect. Men moet in het oog houden, dat in dit geval bij de overschrijding der smelttemperatuur de warmte-convectie hersteld en daardoor de temperatuurstijging sneller wordt. Hierdoor kan een tengevolge van vrijkomende smeltwarmte optredende knik in de kromme overdekt worden.

HOLLEMAN ³⁾ concludeert uit zijn proeven over de bevochtigingswarmte van gelatine, dat gelatine bij het „smelten” een warmte-hoeveelheid opneemt van 10 cal/g. Het lijkt ons echter niet juist, om dit warmte-effect zonder meer gelijk te stellen aan de gelatineeringswarmte. HOLLEMAN gaat namelijk uit van een fabriekspraeparaat, dat dus vermoedelijk een sterke veroudering heeft ondergaan; hij merkt terloops op, dat zelf-bereide praeparaten (die niet in die mate verouderd geweest zullen zijn) onregelmatige uitkomsten gaven. Waar wij zoeven reeds verband vonden tusschen warmte-effect en „nawerking”, is het wel waarschijnlijk, dat voor de dispergeering van een sterk verouderd gelatinepraeparaat méér warmte nodig is dan overeenkomt met de normale gelatineeringswarmte.

De vraag, of de eigenlijke gelatineering van gelatine met een meetbaar warmte-effect gepaard gaat, kan dus nog niet met zekerheid beantwoord worden. Hiervoor ware het nodig, ook te beschikken over gegevens van niet-isoelectrische systemen, waarbij dus de invloed van de nawerking uitgeschakeld is. Voorloopig kunnen wij slechts concludeeren, dat de gelatineeringswarmte van gelatine, indien zij bestaat, slechts gering kan zijn ⁴⁾.

Er zijn verschillende waarnemingen gedaan betreffende de bij het gelatineeren

¹⁾ J. FRANK, *Kolloid-Beihefte* 4, 195 (1912).

²⁾ W. B. PLEASS, l.c.

³⁾ L. W. J. HOLLEMAN, *Diss.* Leiden 1932.

⁴⁾ Dit wordt bevestigd door de resultaten van J. STRAUB en R. N. M. A. MALOTAUX, *Rec. trav. chim.* 52, 275 (1933), die door middel van „calorimetrische analyse” slechts een kleine smeltwarmte vinden (volgens mondelinge mededeeling ~ 3 cal/g).

optredende volumeverandering. SVEDBERG¹⁾ vond dat er géén verandering in volume is, wanneer een gelatinesol overgaat in een gel. HATSCHKE en HUMPHREY²⁾ vonden hetzelfde voor agar. In beide gevallen werden sol en gel bij eenzelfde temperatuur vergeleken.

FRANK³⁾ onderzocht de uitzetting van een gelatinesol bij verwarming tot boven de smelt-temperatuur. Hij vond dat de uitzettingscoëfficiënt van het systeem bij de smelt-temperatuur ($\sim 36^\circ$) plotseling een weinig daalt. Een tegengesteld verschijnsel vonden NEVILLE, THEIS en OSWALD⁴⁾; bij de afkoeling van een 10 % gelatinesol vertoonde de uitzettingscoëfficiënt bij 37° , dus ver boven de gelatineeringstemperatuur, plotseling een geringe vermindering. Daarentegen vonden DAVIS en OAKES⁵⁾, evenals TAFFEL⁶⁾, dat de dichtheidsverandering van een 1 % gelatine-sol tusschen 0° en 60° geen discontinuïteit vertoont.

Welke van deze tegenstrijdige waarnemingen met de werkelijkheid overeenstemt, moeten wij in het midden laten. Wij kunnen echter constateeren, dat de volumeverandering bij den overgang van sol in gel, indien al aanwezig, uiterst gering moet zijn.

Als laatste eigenschap moet de dielectrische constante besproken worden. Wij zagen in het voorafgaande, dat er géén verschil in d.c. te vinden is tusschen een agarsol en het daaruit ontstane gel. Dit bewijst, meer dan iets anders, dat er bij den sol-gel-overgang van een ingrijpende verandering geen sprake kan zijn, aangezien er geen verandering denkbaar is, die niet tot uiting zou komen in een verandering der d.c.

Hetzelfde geldt voor gelatinesolen, mits de d.c. bij hooge frequentie gemeten wordt. Dan vindt men ook hier geen verschil tusschen sol en gel⁷⁾, hetgeen bewijst, dat belangrijke inwendige verschillen, met name in de waterbinding, niet aanwezig kunnen zijn. Dat men bij lagere frequenties wél een verschil vindt, hangt samen met de eigen polariteit der gelatinedeeltjes, die in het sol vrij beweegelijk zijn, in het gel daarentegen een vasten stand innemen. Hierover is op pag. 113 uitvoerig gesproken.

Met de in het voorafgaande genoemde feiten moet men rekening houden bij de beoordeeling van de verschillende theorieën, die ter verklaring van het gelatineeringsverschijnsel zijn opgesteld.

¹⁾ THE SVEDBERG, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2673 (1924).

²⁾ E. HATSCHKE and R. H. HUMPHREY, l.c.

³⁾ J. FRANK, l.c.

⁴⁾ H. A. NEVILLE, E. R. THEIS and C. T. OSWALD, Ind. Eng. Chem. **22**, 60 (1930).

⁵⁾ C. E. DAVIS and E. T. OAKES, J. Am. Chem. Soc. **44**, 464 (1922).

⁶⁾ A. TAFFEL, J. Chem. Soc. **121**, 1971 (1922).

⁷⁾ P. GIRARD et N. MARINESCO, Compt. rend. soc. biol. **102**, 302 (1929). S. S. KISTLER, J. Phys. Chem. **35**, 815 (1931).

Het is hier niet de plaats om een volledig overzicht dezer theorieën te geven, waarvan enkele thans nog slechts historische beteekenis hebben. Wij beperken ons tot die voorstellingen, die tegenwoordig het meest op den voorgrond treden.

Vaak kiest men als uitgangspunt voor de verklaring van den sol-gel-overgang een aggregatie. Men stelt zich voor, dat de kolloïde deeltjes, die in het sol los van elkaar zijn, zich bij de gelvorming aaneenleggen, en wel tot complexen, die door de geheele vloeistof heen als een netwerk samenhangen, zoodat hierdoor de elastische eigenschappen van het systeem verklaarbaar worden.

Deze opvatting vond een sterken steun in een publicatie van BACHMANN ¹⁾, die in gelatine- en in agarsolen dergelijke structuren ultramikroskopisch waargenomen had. Bij nauwkeurige lezing van BACHMANN's artikel blijkt evenwel, dat er ook gelen zijn, die geen waarneembare aggregatie vertoonen; in geconcentreerde gelatinegelen (> 2% gelatine) wordt géén structuur waargenomen. Het ultramikroskopische beeld is het meest gedifferentieerd bij de gel-concentratie (1% gelatine), waarbij ook de makroskopische troebeling het sterkst is. Dit wijst er op, dat het waargenomen „netwerk” niet met de gelatineering als zoodanig samenhangt, doch verband houdt met de nawerking, evenals dit met de isoelectrische troebeling het geval is ²⁾. DE WILLIGEN ³⁾ vond dan ook, dat niet-isoelectrische gelen bij geen enkele concentratie een ultramikroskopische structuur vertoonen. Bij gelatinegelen gaan dus ultramikroskopische structuur en troebeling parallel; ook voor agar is wel aan te nemen, dat het door BACHMANN waargenomen beeld samenhangt met de hier steeds optredende geringe troebeling.

Hiermee is dus het directe bewijs voor de bovengenoemde geltheorie vervallen; het blijkt dat in gelatinegelen (behalve in het speciale geval van isoelectrische gelen beneden een bepaalde concentratie) ultramikroskopisch géén netwerk zichtbaar is. Natuurlijk is dit nog geen bewijs tegen de genoemde theorie; want evenals in het sol de gelatinedeeltjes normaliter niet zichtbaar zijn, kan in

¹⁾ W. BACHMANN, Z. anorg. allgem. Chem. **73**, 125 (1912).

²⁾ Dat BACHMANN's solen isoelectrisch waren, is af te leiden uit zijn mededeeling, dat verdunde solen ($\frac{1}{2}$ % gelatine) op den duur teekenen van uitvloeking vertoonen.

³⁾ A. H. A. DE WILLIGEN, Diss. Utrecht 1933, p. 51 v.

het gel een netwerk in onzichtbaren toestand aanwezig zijn. Er zijn echter verschillende andere omstandigheden, die de voorstelling van een aggregatie der soldeeltjes minder waarschijnlijk maken.

In de eerste plaats moet er op gewezen worden, dat in de enkele gevallen, waar men een gelatineering van begin tot einde ultramikroskopisch kon volgen (dus waar de afzonderlijke deeltjes zoowel in het sol als in het gel zichtbaar zijn), van een aaneenlegging der deeltjes niets werd waargenomen. Wij doelen hierbij op het onderzoek van SCHALEK en SZEGVARI¹⁾ aan thixotrope ijzeroxyde-solen en op dat van HAUSER²⁾ aan thixotrope bentoniet-solen. In beide gevallen ziet men in het ultramikroskoop slechts, hoe bij voortschrijdende gelatineering de translatorische en roteerende Brownsche beweging der deeltjes ophoudt. De deeltjes blijven echter even ongeordend als in den soltoestand. SCHALEK en SZEGVARI schrijven: „So ist insbesondere von einer Bildung von Sekundärteilchen keine Spur; die Teilchen befinden sich in derselben mittleren Entfernung voneinander, wie im flüssigen Zustand”. Hier ontstaan dus duidelijk-elastische systemen, zonder dat daarmee een ordening der deeltjes gepaard gaat.

Een tweede argument tegen een aanmerkelijk verschil tusschen sol en gel is gelegen in het gelijkblijvend geleidingsvermogen. Indien het gelatineeren inderdaad gepaard zou gaan met aggregaatvorming, dan zou dit van invloed moeten zijn op den weerstand, dien een bewegend ion in het systeem ondervindt, en dus moeten leiden tot een verandering van het geleidingsvermogen. Wij zagen bij onze metingen ook werkelijk, dat in de gevallen, waar (door BACHMANN) ultramikroskopisch „aggregaten” of „structuren” werden aangetroffen, tevens een duidelijke verandering in geleidingsvermogen te constateeren is (pag. 128). Waar nu echter in heldere gelen het geleidingsvermogen streng constant blijft, is men geneigd te concludeeren, dat hier geen structuurvorming optreedt.

Ten slotte is er een bezwaar van algemeenen aard: „Aggregatie”

¹⁾ E. SCHALEK und A. SZEGVARI, Kolloid-Z. 33, 326 (1923).

²⁾ E. A. HAUSER, Kolloid-Z. 48, 57 (1929).

betekent in het algemeen slechts, dat deeltjes elkaar naderen, zich op bepaalde plaatsen ophoopen en „vlokken” vormen. Inderdaad zien wij in kolloide systemen vaak vlokvorming optreden, maar dit is dan iets geheel anders dan gelatineering! Voor de verklaring van de „prise en masse” is, wil men aan de aggregatiehypothese vasthouden, méér noodig: de gevormde aggregaten moeten door het geheele volume heen samenhangen. Nu treft men bij sommige auteurs schematische voorstellingen van gelstructuren aan, die plausibel zouden zijn, ware het niet onmogelijk zich voor te stellen, hoe deze dichte structuren in een verdund sol kunnen ontstaan ¹⁾. Wanneer men zich nader voor oogen tracht te stellen, hoe uit een sol, dat slechts één procent of minder aan kolloide stof bevat, een samenhangend netwerk opgebouwd kan worden, dan ziet men dat dit slechts onder zeer speciale voorwaarden mogelijk is. Deze voorwaarden zijn: òf de aanwezigheid van zéér langgerekte deeltjes, die zich in het sol ongeordend bewegen, doch zich in het gel, bij gelijkblijvenden onderlingen afstand, zoodanig richten, dat zij de mazen van een netwerk vormen; òf, bij ontstentenis van zulke langgerekte deeltjes, de vorming van zeer langgerekte aggregaten, die op hun beurt het netwerk opbouwen. OSTWALD ²⁾ heeft dit in zijn overzicht over het gebied der gelen zeer duidelijk in het licht gesteld (vgl. de schema's op pag. 261 van zijn artikel).

De aanwezigheid van zeer langgerekte deeltjes in een gelatine-sol is nu allerminst waarschijnlijk. Hiertegen pleiten de afwezigheid van dubbele breking in een stroomend sol ³⁾, de praktisch volledige polarisatie van het loodrecht afgebogen Tyndall-licht ⁴⁾ en de van de stroomings-snelheid onafhankelijke viscositeit ⁵⁾. Men zou zich nu nog kunnen helpen met de reeds genoemde veronderstelling, dat „primaire” soldeeltjes zich kettingvormig aaneen leggen tot zeer langgerekte secundaire deeltjes, die zich op hun beurt tot een netwerk rangschikken. Zoolang echter deze voor-

¹⁾ Bijv. H. G. BUNGENBERG DE JONG, Z. physik. Chem. **130**, 205 (1927).

²⁾ Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. **46**, 248 (1928).

³⁾ E. KRÜGER, Z. physik. Chem. **109**, 438 (1924); Y. BJÖRNSTÄHL, Diss. Uppsala 1924. Beneden de gelatineeringstemperatuur treedt wèl dubbele breking op!

⁴⁾ K. KRISHNAMURTI, Proc. Roy. Soc. London **A 129**, 490 (1930).

⁵⁾ Vgl. W. KUHN, Z. physik. Chem. **161**, 1, 427 (1932).

stelling niet door experimenteele gegevens gesteund wordt, lijkt zij wel zeer kunstmatig. Het is immers a priori niet in te zien, waarom de aggregatie-neiging der deeltjes juist tot de vorming van een zeer open netwerk moet leiden, en niet tot een veel meer voor de hand liggende vlokvorming. Zij blijft bovendien, evenals elke aggregatie-theorie, in strijd met de gelijkheid van tal van eigenschappen in sol en gel; vooral met het gelijkblijvende geleidingsvermogen zijn al deze voorstellingen onvereinigbaar.

Het lijkt ons zeer wel mogelijk, bij de verklaring van den gelbouw geheel afstand te doen van het zooveel moeilijkheden opleverende aggregatie-beginsel. Wij nemen met FREUNDLICH¹⁾ aan „dass sich die Teilchen nicht zu berühren brauchen, damit das Sol zum Gel erstarrt“. De eenige noodzakelijke veronderstelling is, dat de deeltjes, die in het sol vrij bewegelijk zijn, in het gel een vasten stand ten opzichte van elkaar innemen, zonder dat evenwel de statistische verdeeling der deeltjes in de ruimte anders wordt dan in den soltoestand. Elk deeltje neemt ten opzichte van de omringende deeltjes een evenwichtsstand in, waarin het door elastische krachten wordt vastgehouden. Het is gemakkelijk in te zien, dat dit voldoende moet zijn om aan het geheele systeem elastische eigenschappen te verleenen.

Natuurlijk moet men zich nu allereerst de vraag stellen, hoe de gefixeerde ligging der deeltjes ten opzichte van elkaar tot stand komt. Het ligt voor de hand, om hier aan de hydratatie als oorzaak te denken. Wij moeten dus teruggrijpen naar het beeld van een gehydrateerd deeltje, zooals dat op pag. 135 voor gelatine ontworpen werd. Elk deeltje is omgeven door een laag water van vrij groote dikte, waarin zich de moleculen in een vèrgaande ordening bevinden, zonder echter geheel van hun bewegingsvrijheid beroofd te zijn. Men zou van een „vloeibaar rooster“ kunnen spreken. In den regel zal op eenigen afstand van het deeltje deze geordende toestand overgaan in den niet-geordenden toestand van vrij water. Elk deeltje beweegt zich met zijn invloedssfeer vrij in het systeem rond (waarbij wij, zooals eerder uiteengezet, in het midden laten, welk gedeelte van het „gebonden“ water zich in werkelijkheid medeverplaatst).

¹⁾ H. FREUNDLICH, Kapillarchemie II, 4te Aufl. (Leipzig 1932), p. 624.

Beschouwen wij nu twee naburige deeltjes, dan kunnen de beide „vloeibare roosters” in elkaar grijpen en over een zekeren afstand tot één rooster versmelten (fig. 28). Hiermede is nu nog geenszins gezegd dat de beide deeltjes samen een star geheel

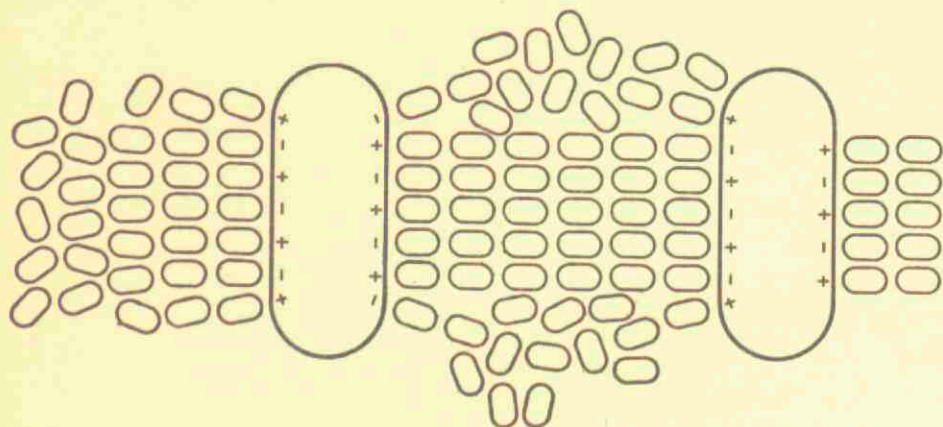


fig. 28. Oriëntering van het water bij de nadering van twee gelatinedeeltjes (schema).

vormen. Integendeel: de niet gebonden watermoleculen der omgeving zullen zich in het rooster willen dringen, en daardoor worden de deeltjes uit elkaar gedreven¹⁾. Het is alsof er een afstootende kracht tusschen de deeltjes bestaat.

In een niet te verdund sol is elk soldeeltje echter van alle zijden door andere deeltjes omgeven. Het ondervindt van alle zijden afstooting, doch anderzijds tracht het op elk oogenblik een zoodanige positie in te nemen, dat zijn watermantel met die der omringende deeltjes kan inéénvloeien. Bij toenemende hydratatie zal het deeltje een vasten stand opzoeken, waarin de van de omringende deeltjes ondervonden afstootende krachten elkaar in evenwicht houden en anderzijds de energie-inhoud van het geheele systeem een minimum is. Naarmate er méér deeltjes ten opzichte van hun omgeving vast raken, verliest het systeem zijn vloeibaar karakter en neemt het elastische eigenschappen aan (fig. 29).

Dit beeld verklaart het specifieke kenmerk der gelatineering, namelijk het elastisch worden van het geheele systeem. Door

¹⁾ Dit proces is analoog met de wijze, waarop een electrolyt in water in zijn ionen gesplitst wordt: het sterk polariseerbare watermolecuul wordt getrokken naar de plaats van de grootste veldsterkte en drijft de minder polariseerbare ionen uit elkaar.

de afstootende krachten, die tusschen de deeltjes heerschen, zullen deze immers trachten zich zoo ver mogelijk van elkaar te verwijderen en zich hiertoe zoo gelijkmatig mogelijk over het geheele vloeistof-volume verspreiden. In dezen uitersten stand zullen zij vast raken en het gel vormen. Hiermee wordt tevens duidelijk, waarom de gelvorming als regel zoo ver afstaat van elken vorm van „neerslaan” of „uitvlokken”, iets wat de aggregatie-voorstellingen ons niet duidelijk konden maken.

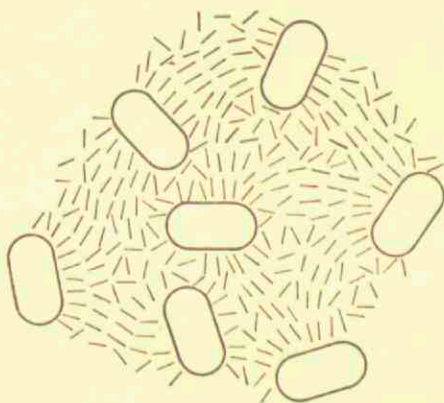


fig. 29. Bouw van het gel (schema).

daarbij optredende warmte-effect schijnt gering te zijn. Voorts is er een aanzienlijk temperatuurgebied, waar sol en gel beide stabiel zijn.

Er is dus ook niet veel energie noodig om deeltjes uit een eens gevormd gelverband te doen losraken. Bij niet verouderde gelatine-gelen blijkt, dat men reeds door krachtig schudden de gelstructuur verstoren kan: dit is het door FREUNDLICH ¹⁾ beschreven verschijnsel der thixotropie. Ook zal het vaak voorkomen, dat door de Brownsche beweging een enkel deeltje zijn plaats weer verlaat of dat zelfs plaatselijk het geheele verband verstoord wordt. De deeltjes zijn daarom ook na de gelvorming in staat, gunstiger standen op te zoeken en zich nader te rangschikken. Dit heeft tot gevolg, dat nog lang na de eigenlijke gelatineering de stevigheid en bestendigheid van het gel blijven toenemen, hetgeen tot uiting komt in een stijgende smelttemperatuur ²⁾. Voorts geeft hetzelfde

¹⁾ H. FREUNDLICH, *Kolloid-Z.* **46**, 289 (1928). H. FREUNDLICH und H. A. ABRAMSON, l.c.

²⁾ J. H. DE BOER en C. J. DIPPEL, *Rec. trav. chim.* **52**, 214 (1933). Vgl. ook L. ARISZ, *Kolloid-Beihefte* **7**, 1 (1915). A. G. OLSEN, *J. Phys. Chem.* **36**, 529 (1932).

verschijnsel gelegenheid tot de reeds gesignaleerde, met troebeling gepaard gaande nawerking, waarover wij nog uitvoeriger zullen spreken. Beide verschijnselen blijven grootendeels uit, wanneer men het sol plotseling tot ver beneden de gelatineeringstemperatuur afkoelt; de elastische krachten zijn dan blijkbaar van het begin af aan zoo sterk, dat de deeltjes de eens ingenomen plaats niet meer verlaten.

Men moet zich niet voorstellen, dat het water in een gel vaster „gebonden” zou zijn dan in een sol. De hydratatie, d.w.z. de mate waarin het water door de deeltjes beïnvloed wordt, blijft bij den isothermen sol-gel-overgang constant; slechts vormen de watermoleculen in het gel een permanente „brug” tusschen naburige deeltjes ¹⁾, wat in het sol niet het geval is. Op dit enkele détail na is de opbouw van sol en gel dezelfde. Hiermee is dus in overeenstemming, dat het geleidingsvermogen tijdens de isotherme gelatineering niet verandert, evenmin als de dielectrische constante (de laatste indien gemeten bij zoo hooge frequentie, dat de bijdrage door orientering der kolloïde deeltjes wegvalt).

Bij het ontwerpen van het hierboven geschetste beeld namen wij alléén de hydratatie der kolloïde deeltjes in aanmerking. Voor het geval van gelatine kunnen wij tot een completere voorstelling komen, indien wij ook de vrije lading der deeltjes beschouwen ²⁾.

Wij konden uit onze proeven opmaken (hoofdstuk VI B), dat in het isoelectrische sol het gelatinedeeltje een groot dipoolmoment bezit. Een verzameling van dergelijke polaire deeltjes zal neiging tot associatie vertoonen. Deze associatie wordt echter tegengewerkt door de hydratatie, die tot onderlinge afstooting der deeltjes leidt. Ook al is de hydratatie in het isoelectrische sol geringer dan in niet-isoelectrische solen, zij is toch voldoende sterk om het tot stand komen van associatie te verhinderen. Wel

¹⁾ Men moet dit uitsluitend statistisch opvatten. Evenals in het sol is ook in het gel slechts een gering gedeelte van het water werkelijk gefixeerd; de overige watermoleculen staan weliswaar onder den invloed van sterke electriche krachten, maar zij zijn daardoor geenszins onbeweeglijk geworden. Elk molecuul kan zijn plaats in het „rooster” verlaten en voor een ander molecuul plaats maken.

²⁾ Wij beschouwen alleen de ionenlading der deeltjes, niet een eventueele kapillair-electrische lading.

zullen de deeltjes trachten elkaar te naderen; doch ten gevolge van de hydratatie neemt met verminderenden afstand de onderlinge afstooting toe, zoodat vereeniging van deeltjes niet plaats vindt.

Wanneer echter bij de gelatineeringstemperatuur de deeltjes een vasten stand ten opzichte van elkaar gaan innemen, zullen zij trachten zich ten opzichte van elkaar zóó te rangschikken, dat de totale energie een minimum wordt. Door de aantrekking der tegengestelde ladingen komt er een zekere associatieve ordening tot stand; de verdeeling der deeltjes in de ruimte is niet meer gelijkmatig, er vormen zich discontinuïteiten van de orde der golflengte van het zichtbare licht, hetgeen tot uiting komt in de isoelectrische troebeling en ook ultramikroskopisch waarneembaar is.

Wij moeten hierbij verschillende gevallen onderscheiden. Wordt een geconcentreerd sol snel afgekoeld tot een eindweegs beneden de gelatineeringstemperatuur, zoo vormt zich in vrij korten tijd het gelverband. De deeltjes worden vastgelegd in de rangschikking, die zij toevallig innemen, zonder dat zij gelegenheid vinden ten opzichte van elkaar den toestand van geringste energie op te zoeken. Dit kan echter na de gelvorming alsnog geschieden; ten gevolge van de moleculaire beweging zullen plaatselijk deeltjes losraken en de gelegenheid hebben een stand van geringere energie op te zoeken. De isoelectrische troebeling treedt hier dus als „nawerking” op; zij blijft toenemen, nadat het gel zich reeds lang heeft gevormd.

In de zeer geconcentreerde gelen (> 5% gelatine) blijft de troebeling goeddeels uit, zooals op grond van het bovenstaande te verwachten is. Immers, hier is in de eerste plaats het gelverband krachtiger; het zal dus minder vaak voorkomen dat een eens vast geraakt deeltje zijn plaats kan verlaten om een gunstiger stand in te nemen. In de tweede plaats is de gemiddelde onderlinge afstand der deeltjes hier geringer dan in een verdund sol; de afstootende krachten tusschen de deeltjes zijn sterk, en een verdere nadering der deeltjes brengt nauwelijks (of geen) energiewinst.

Een ander geval doet zich voor in verdunde en langzaam afgekoelde solen. Hier wordt het gelverband zoo langzaam opgebouwd, dat de deeltjes reeds van het begin af gelegenheid hebben

om een gunstigen stand ten opzichte van elkaar in te nemen. Wij zien bij zulke systemen dan ook, dat de troebeling reeds begint op te treden vóór dat zich, makroskopisch gezien, een gel gevormd heeft ¹⁾. De isoelectrische troebeling is hier dus slechts ten deele een nawerking.

Aangezien in verdunde solen de afstand tusschen de deeltjes in verhouding groot is en de afstootende krachten dus zwak zijn, bestaat er meer gelegenheid voor de deeltjes om elkaar te naderen. De associatie-tendens kan daarom gemakkelijker tot vorming van discontinuïteiten aanleiding geven, zoodat hier de troebeling tot volle ontwikkeling komt. In nauwkeurig isoelectrische en geheel aschvrije solen kunnen zich zelfs groote vlokken vormen, zoodat de gelatine op den duur uitzakt ²⁾.

Terwijl dus het gedrag van isoelectrische gelatinesolen den schijn zou kunnen wekken, dat gelatineering, aggregatie en uitvlokking vergelijkbare processen zijn, blijkt het tegendeel uit het gedrag van niet-isoelectrische solen, d.w.z. van alle gelatinesolen, welker pH slechts enkele tienden van eenheden van het isoelectrisch punt verschilt. Deze solen gelatineeren namelijk steeds tot heldere gelen, zonder eenige troebeling of neiging tot uitvlokken.

De verklaring is, in analogie met het bovenstaande, niet moeilijk te geven. Wij concludeerden uit onze proeven, dat gelatinedeeltjes buiten het isoelectrisch punt hun polair karakter verliezen (vgl. fig. 24 en schema pag. 124). Een geringe verandering in pH maakt hier reeds een belangrijk verschil. De deeltjes nemen het karakter aan van gelijk-geladen ionen; de onderlinge aantrekking zal dus plaats maken voor afstooting. Tegelijkertijd neemt ook de hydratatie aan weerszijden van het isoelectrisch punt toe, waardoor de afstooting tusschen de deeltjes nog vergroot wordt. Het is dus duidelijk, dat reeds op geringen afstand van het isoelectrisch punt de afstootende krachten zoodanig domineeren, dat er geen troebeling meer optreedt.

Dat er in een niet-isoelectrisch gel tusschen de gelatine-deeltjes een afstooting heerscht, kan men opmaken uit de sterke zwellung, die optreedt, wanneer men een (niet-ingedroogd) gel

¹⁾ K. KRISHNAMURTI, l.c.

²⁾ Zie bijv. J. KNAGGS, A. B. MANNING and S. B. SCHRIJVER, *Biochem. J.* **17**, 483 (1923).

in water van dezelfde pH plaatst¹⁾. Vermoedelijk leidt deze zwelling op den duur zelfs tot algeheele oplossing.

Wij hebben hierboven het gedrag van gelatinegelen slechts in groote lijnen geschetst. Wat den invloed van de lading der deeltjes betreft, hielden wij uitsluitend rekening met vrije (ionen-)ladingen, omdat alleen deze over grootere afstanden aantrekking en afstooting kunnen veroorzaken. In hoeverre ook kapillair-electrische ladingen bij den gelbouw een rol spelen, willen wij hier in het midden laten; daarom blijft ook de invloed van toegevoegde electrolyten op de gelvorming buiten beschouwing.

De gelatineering van agar vertoont op tal van punten overeenstemming met die van gelatine. Het hierboven gegeven algemeene beeld zal dus ook in dit geval van toepassing zijn.

Toch vertoont agar bij de gelatineering verschillende afwijkende bijzonderheden: het agarsol gelatineert nooit zonder eenige troebeling, ook al is deze bij snelle afkoeling minder geprononceerd dan bij langzame. Bij uiterst langzame afkoeling kunnen zich zelfs met het bloote oog waarneembare vlokken vormen. Toegevoegde electrolyten zijn vrijwel zonder invloed op de troebeling²⁾. Het is verder opvallend, dat een eenmaal gevormd agargel bij plaatsing in water niet verder zwelt; onder invloed van electrolytoplossingen vermindert het veeleer een weinig in volume³⁾.

Een agargel lijkt dus in verschillende opzichten op een isoelectrisch gelatinegel. Waar wij echter over bouw en ladingsverdeling van een agardeeltje niets weten, hebben bijzondere speculaties over de bij gelatineering van agar werkzame krachten weinig zin.

Wij willen er echter nog eens den nadruk op leggen, dat juist bij agar de isotherme gelatineering verloopt zonder eenige verandering der dielectrische constante; hieruit volgt, dat ook in dit geval slechts een gelatineeringsbeeld kan bevredigen, dat ruimte laat voor de grootst mogelijke overeenstemming tusschen sol en gel.

¹⁾ Bijv. H. G. BUNGENBERG DE JONG und I. PH. HENNEMANN, Kolloid-Beihefte **36**, 123 (1932).

²⁾ Eigen waarnemingen.

³⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG, Kolloid-Beihefte **29**, 454 (1929). H. G. BUNGENBERG DE JONG und I. PH. HENNEMANN, l.c.

C. DE OVERGANG VAN SOL IN GEL.

Na de bespreking van de gelstructuur als zoodanig komen wij nu tot de wellicht lastigste zijde van het probleem der gelatineering, namelijk de vraag, waarom het gel alleen beneden een vrij scherp bepaalde temperatuur gevormd wordt. Voor zoover ons bekend, is er geen theorie die hiervan een eenigermate sluitende verklaring heeft weten te verschaffen. Wèl heeft men verband gezocht tusschen de gelatineering en verschillende andere verschijnselen, die daarmee min of meer parallel loopen, zonder dat men echter kon aangeven hoe men zich den onderlingen samenhang moest voorstellen. Ook wij kunnen op dit gebied geen bevredigende verklaring aan de hand doen. Wij willen ons daarom bepalen tot een overzicht van de voornaamste op dit gebied geopperde mogelijkheden.

Bij een oppervlakkige beschouwing ligt het voor de hand de gelvorming te vergelijken met de afscheiding van een nieuwe (in dit geval zeer fijn verdeelde) fase uit een verzadigde oplossing; hiermee ware namelijk het temperatuur-reversibele karakter van het verschijnsel verklaard. Men stuit hierbij echter terstond op de moeilijkheid, dat solen van zeer uiteenlopende concentratie bij ongeveer dezelfde temperatuur gelatineeren, zoodat de „oplosbaarheid” als functie van de temperatuur hier wel ongewoon steil zou moeten verlopen. Voorts ware niet zonder meer verklaarbaar, waarom het gel eerst bij een belangrijk hogere temperatuur weer in het sol overgaat. Zonder nog in te gaan op vele andere omstandigheden, die zich tegen een dergelijke verklaring verzetten, is het duidelijk dat zij voor solen als die van agar en gelatine niet kan gelden.

Een vaak geuite meening is, dat de deeltjes reeds in den sol-toestand een temperatuur-reversibele verandering ondergaan, volgens het schema $A \rightleftharpoons B$. De deeltjes B zijn in staat een gel te vormen, de deeltjes A kunnen dit niet.

Voor gelatine werd inderdaad een aanwijzing gevonden van een dergelijke verandering. Het bleek namelijk, dat gelatinesolen tusschen de temperatuurgrenzen 35° en 15° mutarotatie vertoonen ¹⁾; dit scheen er op te wijzen dat zich juist in het gebied

¹⁾ H. TRUNKEL, *Biochem. Z.* **26**, 493 (1910). C. R. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 135 (1919).

der gelatineering een verandering in de moleculaire structuur van de gelatine voltrekt. De overeenkomst tusschen mutarotatie en gelvorming is zelfs zoo groot, dat de mutarotatie een betrouwbare maat blijkt voor de sterkte van het gevormde gel ¹⁾). Uitgebreide onderzoekingen van lateren datum hebben aangetoond, dat alle omstandigheden (pH, toegevoegde electrolyten, thermolyse) die de gelvorming beïnvloeden, een volkomen overeenkomstigen invloed op de mutarotatie hebben ²⁾). De overeenstemming is zoo volledig, dat sommige auteurs zich afvragen of de mutarotatie, inplaats van samen te hangen met de oorzaak der gelatineering, niet veeleer een uitvloeisel der gelatineering is ³⁾); zij meenen dat de mutarotatie niet in alle gevallen het gevolg behoeft te zijn van een moleculaire verandering, doch ook direct kan samenhangen met den kolloïdchemischen toestand van het systeem. Ook FREUNDLICH ⁴⁾ helt tot deze opvatting over: „KRAEMER und FANSELOW betonen wohl mit Recht, dass hier anscheinend die bei der Gelbildung wirksame Kraft in irgendeiner Weise auf die für die optische Aktivität verantwortliche Schraubenform der Moleküle verzerrend wirkt". Hij zoowel als K. en F. ⁵⁾ wijzen op analoge gevallen, waarin de optische activiteit eveneens beïnvloed wordt door zuiver kolloïdchemische veranderingen. Er is dus reden tot twijfel, of de mutarotatie ons omtrent de oorzaken der gelatineering iets leeren kan ⁶⁾).

CUSTERS, DE BOER en DIPPEN ⁷⁾ vinden in het ultraviolet een gering, doch regelmatig verschil in lichtabsorptie tusschen gelatinesol en -gel, waaruit zij concludeeren tot het bestaan van

¹⁾ C. R. SMITH, J. Ind. Eng. Chem. **12**, 878 (1920).

²⁾ F. VLÈS et E. VELLINGER, Compt. rend. **180**, 439 (1925). R. H. BOGUE and M. T. O'CONNEL, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1694 (1925). E. O. KRAEMER and J. R. FANSELOW, J. Phys. Chem. **29**, 1169 (1925); **32**, 894 (1928). J. R. FANSELOW, Colloid Symposium Monograph **6**, 237 (1928). J. R. KATZ en J. F. WIENHOVEN, Rec. trav. chim. **52**, 36, 385, 487 (1933).

³⁾ E. O. KRAEMER and J. R. FANSELOW, l.c.

⁴⁾ H. FREUNDLICH, Kapillarchemie II, 4. Aufl. (Leipzig 1932), p. 671.

⁵⁾ E. O. KRAEMER and J. R. FANSELOW, J. Phys. Chem. **32**, 894 (1928).

⁶⁾ Wellicht is dit punt op te helderen door onderzoek van de optische activiteit van thixotrope gelatine-systemen, eerst in gelvorm, en vervolgens na mechanische vervloeiing. Indien de mutarotatie werkelijk met een intramoleculair proces samenhangt, moet de optische rotatie bij deze uitsluitend mechanische bewerking onveranderd blijven.

⁷⁾ J. F. H. CUSTERS, J. H. DE BOER en C. J. DIPPEN, Rec. trav. chim. **52**, 195 (1933).

twee vormen der gelatine, een „solvorm” en een „gelvorm”, die bij temperatuursverandering in elkaar overgaan. Het verschil in absorptie is voor alle pH-waarden beneden 8.6 constant. Dit is in tegenstelling tot de mutarotatie, die sterk met de pH verandert; men moet dus wel aannemen, dat mutarotatie en verandering der lichtabsorptie in wezen geen verband met elkaar houden.

Met welke moleculaire verandering het verschil in lichtabsorptie zou kunnen samenhangen, wordt niet aangegeven. In een aansluitend artikel ¹⁾ ontwerpen de auteurs een beeld der gelatineering, waarin echter de door hen aangenomen overgang van „solvorm” A in „gelvorm” B niet ter sprake komt. Het verband tusschen dezen veronderstelden overgang en de gelvorming is blijkbaar niet duidelijk.

Ten slotte zijn er röntgenspectrografische verschillen tusschen gelatinesol en gelatinegel gevonden ²⁾. Het sol levert alleen „amorfe” interferentieringen; in het gel treden daarnaast verschillende scherpe, „kristallijne” ringen op. Uit deze en andere waarnemingen wordt geconcludeerd, dat de gelatine in den soltoestand bestaat uit langgerekte enkelvoudige polypeptide-ketens, die zich echter bij afkoeling beneden een bepaalde temperatuur associeeren tot bundels, waarin de polypeptide-ketens parallel gerangschikt zijn. Deze bundels leveren door hun min of meer regelmatigen opbouw vrij scherpe röntgeninterferenties ³⁾. De uiteinden der bundels zijn echter ongeordend; uitstekende polypeptide-ketens vormen hier een losse „franje” en kunnen een brug slaan tusschen verschillende bundels onderling. Zoo kan dus door de geheele vloeistof heen een gelstructuur opgebouwd worden ⁴⁾.

Tegen de geschetste voorstelling is echter het een en ander in het midden te brengen: ten eerste richten zich daartegen dezelfde

¹⁾ J. H. DE BOER en C. J. DIPPEN, *Rec. trav. chim.* **52**, 214 (1933).

²⁾ O. GERNGROSS, K. HERRMANN und R. LINDEMANN, *Kolloid-Z.* **60**, 276 (1932).
J. R. KATZ en J. C. DERKSEN, *Rec. trav. chim.* **51**, 513 (1932).

³⁾ Deze voorstelling komt min of meer overeen met die van onze fig. 27. Laatstgenoemde geldt echter voor het (primaire) soldeeltje, terwijl hier sprake is van een secundair aggregaat, dat slechts in het gel zou voorkomen. De beide voorstellingen zijn op grond van geheel verschillende overwegingen tot stand gekomen; de overeenkomst is slechts toevallig.

⁴⁾ J. R. KATZ, *Rec. trav. chim.* **51**, 835 (1932); vgl. het schema bij W. ABITZ, O. GERNGROSS und K. HERRMANN, *Naturwissenschaften* **18**, 754 (1930).

bezwaren als tegen elke aggregatie-theorie; voorts is de aanwezigheid van langgerekte deeltjes in het sol onwaarschijnlijk te achten (vgl. pag. 147). Ook zou men volgens deze theorie moeten verwachten, dat bij afkoeling van een sol de bundelvorming en dus de kristalinterferenties optreden vóór de gelvorming, of althans gelijktijdig daarmee. Dit blijkt echter niet het geval te zijn: versch gegoten gelatinegelen leveren vaak in het geheel geen kristallijne ringen; deze ontwikkelen zich eerst bij de veroudering van het gel. Bij snel afgekoelde gelen kan het kristallijne röntgenspectrum geheel uitblijven ¹⁾). Dit zou er op wijzen, dat de röntgenspectrografische veranderingen niet inhaerent zijn aan de gelvorming als zoodanig, doch samenhangen met de reeds meermalen genoemde nawerking. Het schijnt, dat de besproken onderzoekingen alle verricht zijn met isoelectrische, aschvrije praeparaten, die deze nawerking in sterke mate vertoonen. Het zou dus gewenscht zijn, dat zij uitgebreid werden tot niet-isoelectrische solen en gelen. Eerst dan is uit te maken, of röntgenbeeld en gelatineering inderdaad onverbrekkelijk samenhangen.

Op grond van het voorafgaande is het dus nog onzeker, of zich in gelatinesolen omstreeks de gelatineeringstemperatuur een specifieke verandering voltrekt, die men als de oorzaak der gelatineering zou kunnen aanzien, en zoo ja, van welken aard die verandering is.

Voor agar-solen ontbreken op dit gebied alle gegevens. Zooals reeds in hoofdstuk I vermeld werd, is meting der optische rotatie in agargelen onmogelijk door de onvermijdelijke troebeling. Röntgenografisch is agar alleen in den gel-toestand, niet in den sol-toestand onderzocht ²⁾). Wél konden wij bij agar constateeren, dat tusschen 30° en 50° de dielectrische constante der solen ongeveer lineair met de temperatuur verandert, hetgeen er op wijst, dat er in dit gebied, althans wat de hydratatie betreft, geen plotselinge veranderingen plaatsvinden (vgl. tabel VII en fig. 19).

Misschien is het niet uitgesloten, dat de gelvorming verklaard kan worden ook zonder het aannemen van plotselinge veranderingen in den bouw der deeltjes. Het is immers te verwachten

¹⁾ O. GERNGROSS, K. HERRMANN und R. LINDEMANN, l.c.

²⁾ J. R. KATZ en J. C. DERKSEN, l.c.

dat met dalende temperatuur de hydratatie in het algemeen stijgen zal, aangezien de afnemende temperatuurbeweging de ordening der watermoleculen rondom het deeltje minder verstoort. Wanneer wij dus terugkeeren tot het op pag. 148 geschetste beeld, kunnen wij aannemen, dat bij afkoeling van het sol de invloedssfeer van elk deeltje grooter wordt; bij een bepaalde temperatuur zullen deze sferen elkaar raken, zoodat de „vloeibare roosters” ineen kunnen vloeien en het gel zich kan vormen. Men zou dan echter moeten verwachten, dat verdunde solen, waarin de onderlinge afstand der deeltjes groot is, eerst bij een veel lagere temperatuur zouden gelatineeren dan geconcentreerde solen. Experimenteel blijkt nu inderdaad, dat de gelatineeringstemperatuur merkbaar van de solconcentratie afhangt. Een 1 % agarsol vertoont de eerste sporen van gelatineering bij 42°, een $\frac{1}{8}$ % sol eerst bij 37° (vgl. tabel VII). Dit verschil, ofschoon onmiskenbaar, lijkt toch geenszins voldoende om de geopperde theorie aanvaardbaar te doen schijnen. Wij zouden dan immers moeten veronderstellen, dat de invloedssfeer van een agardeeltje bij 37° tweemaal zoo ver reikt als bij 42°. Een dergelijk verschil lijkt weinig aannemelijk, vooral indien men daarnaast als maat voor de hydratatie de relatieve viscositeit beschouwt; deze neemt namelijk in hetzelfde temperatuurtraject met slechts ongeveer 1.5% toe. Anderzijds is de met de zwelling van gelatine gepaard gaande volumecontractie (die men eveneens als een maat voor de hydratatie zou kunnen opvatten) veel sterker van de temperatuur afhankelijk ¹⁾. De gegevens lijken echter nog onvoldoende om een verklaring langs dezen weg te rechtvaardigen.

Wij komen dus tot de conclusie, dat het voor agar en gelatine mogelijk is, een beeld van den gelbouw aan te geven, dat met de voornaamste verschijnselen in overeenstemming is. Wat betreft de oorzaak van den sol-gel-overgang, en in het bijzonder de vraag, waarom gelen van zeer uiteenlopende concentratie zich bij ongeveer dezelfde temperatuur vormen, tasten wij echter vooralsnog in het duister.

¹⁾ THE SVEDBERG, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2673 (1924); H. A. NEVILLE and E. R. THEIS, Colloid Symposium Annual **7**, 41 (1930); Ind. Eng. Chem. **22**, 57 (1930). Volgens de laatste auteurs is de contractie (per 20 g gelatine) bij 36°: 0.07 cm³, bij 16°: 0.26 cm³.

HOOFDSTUK VIII.

SAMENVATTING.

Na een inleiding over de theoretische grondslagen van het onderzoek, en een overzicht over de methoden, die voor de meting der dielectrische constante van geleidende vloeistoffen in aanmerking komen, wordt een opstelling beschreven, die toestaat om de d.c. van vloeistoffen met een geleidingsvermogen tot $10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ te meten met een nauwkeurigheid van $\sim 0.2 \%$. Hiertoe wordt gebruik gemaakt van een brugschakeling volgens NERNST. De frequentie van den gebruikten wisselstroom bedraagt 1150 kilohertz ($\lambda = 261 \text{ m}$).

Onderzocht worden solen en gelen van agar en gelatine. De d.c. van een agarsol blijkt hooger te zijn dan die van water. Aan-gezien tijdens den isothermen overgang van sol in gel de d.c. onver-anderd blijft, kan deze verhooging niet veroorzaakt zijn door polariteit der agardeeltjes zelve. Daarentegen blijkt, dat de ver-hooging der d.c. nauw verband houdt met de hydratatie. Ver-mindert men de hydratatie der agardeeltjes, hetzij door langdurig uitwasschen of door electro-dialyse van het agarpraeparaat, hetzij door verhitting van het sol (irreversibele reactie), dan nadert de d.c. van het sol tot die van water. Door dehydratatie met behulp van alcohol of aceton kan de verhooging van de d.c. ten opzichte van het oplosmiddel geheel tot verdwijning gebracht worden.

Voegt men geringe hoeveelheden van een electrolyt met hooger-waardig kation $[\text{Pt}(\text{Aeïn})_3(\text{NO}_3)_4]$ toe, dan wordt de d.c. niet waarneembaar beïnvloed, ofschoon bij dezelfde concentratie de viscositeit reeds een aanzienlijke vermindering ondergaat. Hierdoor wordt bewezen, dat deze viscositeitsvermindering (electroviskeus effect) niet gepaard gaat met een vermindering der hydratatie.

Uit de verandering der d.c. van het sol met de temperatuur is

af te leiden, dat er bij de gebruikte frequentie dispersie der d.c. bestaat; hiermee is ook de concave gedaante der d.c.-concentratie-kromme in overeenstemming.

Bij gelatinesolen wordt eveneens een verhooging der d.c. boven die van water gevonden. In tegenstelling met agar heeft hier echter bij voortschrijdende gelatineering een duidelijke daling der d.c. plaats. Dit wijst er op, dat gelatinedeeltjes een sterk polair karakter dragen; zij gedragen zich in een electrisch veld als bastaardionen (Zwitterionen), zoodat er, wat dit betreft, analogie bestaat tusschen gelatine en de aminozuren. Deze analogie blijkt bovendien uit het zuiver lineaire verloop van de d.c. met de gelatine-concentratie. De verhooging der d.c. in een gelatinesol wordt dus blijkbaar gedeeltelijk veroorzaakt door de hydratatie (als bij agar), voor een ander deel door de polariteit der deeltjes.

Door toevoeging van geringe hoeveelheden zuur of alkali ondergaat de d.c. een verandering; zij neemt een weinig toe met stijgende pH en omgekeerd. In het isoelectrische punt is geen minimum of maximum te vinden, doch ten hoogste een knik in het verloop der kromme. Dit verloop kan verklaard worden uit de superpositie van twee effecten: de hydratatie, die in het isoelectrische punt minimaal is, en de polariteit der deeltjes, die in het isoelectrische punt maximaal zal zijn. Door gelatineeringsproeven bij verschillende pH kunnen deze beide effecten duidelijk gedemonstreerd worden.

Tenslotte wordt de d.c. van gelatinesolen bepaald na toevoeging van varieerende hoeveelheden aceton en bij verschillende pH. Hierbij blijkt, dat de polariteit der deeltjes bij groote acetonconcentraties verdwijnt, gelijk dit van bastaardionen verwacht kan worden. Overigens kan het verloop der d.c. in overeenstemming met de reeds gevonden feiten verklaard worden.

Aan de hand van deze gegevens wordt getracht, een beeld te ontwerpen van hydratatie en gelbouw.

De sterke hydratatie van gelatinedeeltjes wordt met DE BOER en DIPPÉL verklaard door het aannemen van een afwisselende positieve en negatieve lading aan het oppervlak, onder invloed waarvan de watermoleculen zich rondom het deeltje tot een „vloeibaar rooster” kunnen ordenen. Door het aannemen van

een dergelijke ordening kan tevens verklaard worden, waarom de hydratatie met een verhooging der d.c. gepaard gaat.

Wat gelatine betreft, kan verder aangetoond worden, dat het polair karakter een sponsachtig-ongeoordenden opbouw der kolloïde deeltjes uitsluit. Men moet veeleer een regelmatige structuur aannemen; hiervoor wordt een mogelijk schema aangegeven, waaruit tevens blijkt hoe aan het zijdelingsche oppervlak van het deeltje een rooster van afwisselende positieve en negatieve ladingen tot stand kan komen.

In verband met het probleem van den gelbouw wordt allereerst de aandacht gevestigd op de groote overeenkomst tusschen sol en gel, onder meer wat betreft volume, optische eigenschappen, geleidingsvermogen en dielectrische constante. Om deze en andere redenen moet elke geltheorie, die aggregatie van deeltjes veronderstelt, althans voor het geval van agar en gelatine onwaarschijnlijk geacht worden. Men moet veeleer aannemen, dat de kolloïde deeltjes in sol en gel op gelijke wijze gerangschikt en verdeeld zijn. Door tusschenkomst der „watermantels” zullen de deeltjes echter onder bepaalde omstandigheden vaste standen ten opzichte van elkaar kunnen verkrijgen; hierdoor zullen de systemen uitwendig elastische eigenschappen aannemen, zonder dat er van aggregatie van deeltjes sprake is.

Het aldus verkregen beeld van den gelbouw kan voor gelatine nog verder uitgewerkt worden, wanneer men de vrije lading der deeltjes in aanmerking neemt. De gelatineeringsverschijnselen in afhankelijkheid van pH, solconcentratie en afkoelingsnelheid kunnen aldus in hoofdzaak verklaard worden. Bij agar blijken voor een overeenkomstige gedetailleerde behandeling de noodzakelijke gegevens nog te ontbreken.

Als laatste punt wordt de oorzaak van den overgang van sol in gel ter sprake gebracht. Voor gelatine zijn dienaangaande (o.a. op grond van onderzoeken over de mutarotatie, de lichtabsorptie en de röntgenspectra) verklaringen opgesteld, tegen elk waarvan echter ernstige bedenkingen blijken te bestaan. Een meer bevredigende theorie der gelatineering zal eerst na verder onderzoek gegeven kunnen worden.

STELLINGEN.

I.

De door PAULI en VALKÒ gegeven verklaring van het electroviskeus effect is althans voor agarsolen gebleken onjuist te zijn.

W. PAULI und E. VALKÒ, *Elektrochemie der Kolloide* (Wien 1929), p. 233 vv.
Dit proefschrift, pag. 108.

II.

Het door HAWORTH en medewerkers gevoerde bewijs voor de zesring-structuur der normale monosacchariden is onvolledig.

W. N. HAWORTH, *The constitution of sugars* (London 1929).
W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, I, p. 160 (Leipzig 1931).

III.

Ureum vormt bij oplossing in water bastaardionen (Zwitterionen).

G. DEVOTO, *Gazz. chim. ital.* **60**, 520 (1930).
L. EBERT, *Ber.* **64 B**, 679 (1931).

IV.

De storingen bij het bereiken van het dissociatie-evenwicht van calciumcarbonaat kunnen niet voldoende verklaard worden door aan te nemen, dat mengkristallen optreden, maar hangen in hoofdzaak samen met den graad van dispersie der vaste fasen.

G. F. HÜTTIG und M. LEWINTER, *Z. angew. Chem.* **41**, 1034 (1928).
J. ZAWADZKI und S. BRETSZNAJDER, *Z. physik. Chem. B* **22**, 60 (1933).

V.

Bij de bepaling van halogeen-additiegetallen moet rekening worden gehouden met de mogelijkheid van ontleding der additieproducten tijdens de titratie.

J. BÖESEKEN en E. TH. GELBER, *Rec. trav. chim.* **46**, 158 (1927); **48**, 377 (1929).

VI.

Voor de bepaling van het botervetgehalte in vetmengsels is de methode van het xylolgetal de eenvoudigste en zekerste.

A. VAN RAALTE, *Chem. Weekbl.* **23**, 222 (1926); **24**, 59 (1927).

VII.

Bij de bepaling der samenstelling van hoogmoleculaire minerale oliën moet in de eerste plaats gebruik gemaakt worden van physische methoden van onderzoek.

J. C. VLUGTER, H. I. WATERMAN en H. A. VAN WESTEN, Chem. Weekbl. **29**, 226 (1932).

VIII.

Onvoldoende afschrijving op technische installaties vormt een belangrijken factor bij het ontstaan van economische crises.



