



Electrophorese metingen

<https://hdl.handle.net/1874/322561>

Ag. 192, 1936

73 770 1857

ELECTROPHORESE METINGEN

5

G. E. VAN GILS

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

s.
cht

A-qu-192-1936

ELECTROPHORESE METINGEN

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



0401 2427

ELECTROPHORESE METINGEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING
VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG
VAN DE RECTOR MAGNIFICUS Dr. C. W.
VOLLGRAFF, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE
SENAAT DER UNIVERSITEIT TE VER-
DEDIGEN TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE OP MAANDAG 9 MAART 1936
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

GERARD EDUARD VAN GILS

GEBOREN TE FORT DE KOCK

DRUKKERIJ HOEIJENBOS N.V. - UTRECHT
1936

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS.

AAN MIJN ZUSTER.

*Het allerlaatste wat een mens missen kan,
dat is zijn medemens.*

Bij het afsluiten van mijn studie, grijp ik gaarne de gelegenheid aan om mijn dank te betuigen aan allen, die aan mijn opleiding hebben bijgedragen en mij behulpzaam zijn geweest bij het bewerken van dit proefschrift.

Allereerst gaat mijn dank uit naar U, Hoogleraren en Docenten van de Leidse Universiteit, die de fundamenteen hebt gelegd voor mijn wetenschappelijke vorming.

Mijn belangstelling voor de physische chemie dreef mij binnen Utrecht's poorten en het was in Uw gastvrij laboratorium, Hooggeleerde C o h e n, dat ik een uiterst leerzame en prettige tijd heb mogen doorbrengen. Voor alles wat ik van U heb mogen leren ben ik U zeer erkentelijk.

In het bijzonder gaat mijn dank uit naar U, Hooggeleerde K r u y t, Hooggeachte Promotor, die niet alleen in Uw kwaliteit van geleerde, maar ook als mens, zo ontzettend veel aan Uw leerlingen weet mee te geven. Het voornaamste, dat ik van U heb mogen leren was niet de kolloïdchemie, maar, wat meer is, de methodiek van het wetenschappelijk onderzoek, het steeds streven naar begripsvorming boven het verzamelen van kennis. Dat ge mij tot Uw assistent hebt willen benoemen strekt mij tot grote eer.

Hooggeleerde K ö g l, het onderzoek van de natuurstoffen heeft mijn belangstelling in de organische chemie doen herleven. Dankbaar ben ik U, dat ge mij in de gelegenheid hebt gesteld

te leren, hoe met „winzig kleinen Mengen” nog behoorlijke onderzoeken gedaan kunnen worden.

Hooggeleerde Schmutzer, Hooggeleerde Schoorl, ook U dank ik voor hetgeen ik van U heb mogen leren.

Hooggeleerde Boeke, voor de bereidwilligheid, waarmede gij mij vaak kostbare optische instrumenten uit Uw laboratorium ter beschikking hebt gesteld ben ik U zeer erkentelijk.

Zeergeleerde Berkelbach van den Sprenkel, Uw grote kennis van de microscopische techniek is mij bij het bewerken van dit proefschrift van groot nut geweest.

Zeergeleerde Kolkmeijer, dankbaar ben ik U niet alleen voor hetgeen ik van U heb mogen leren op het gebied van het röntgenographisch onderzoek van kristallen, maar ook voor de bereidwilligheid, waarmede gij altijd klaar stond om een met mathematische moeilijkheden worstelende chemicus te helpen.

Voor de hulpvaardigheid, waarmede U, Zeergeleerde Moesveld en ook jullie, Piepenbroek, Troelstra en Kisjes mij altijd hebt bijgestaan mijn hartelijke dank.

In niet mindere mate gaat mijn dank ook uit naar mijn vrienden en collega's, zowel in Utrecht als in Leiden, voor de belangstelling, die zij altijd in mijn werk hebben getoond.

INLEIDING.

In de kolloïdchemie spelen een grote rol een groep van verschijnselen, die in wezen aan éénzelfde mechanisme hun ontstaan te danken hebben en samengevat worden onder de naam van elektrokinetische verschijnselen.

De volgende indeling geeft er een overzicht van:

- A. Electro-endosmose: een van buiten aangelegde electromotorische kracht (E.M.K.) veroorzaakt een beweging van een vloeistof langs een stilstaand vast grensvlak.
- B. Electrophorese: een van buiten aangelegde E.M.K. veroorzaakt een beweging van vaste, vloeibare of gasvormige deeltjes langs een vloeistof.
- C. Stromingspotentialaal: een van buiten opgewekte beweging van een vloeistof langs een vast grensvlak doet een E.M.K. ontstaan.
- D. Dorn-effect: een van buiten opgewekte beweging van vaste, vloeibare of gasvormige deeltjes t.o.v. een vloeistof doet een E.M.K. ontstaan.

Het verschijnsel der electrophorese werd het eerst door Reuss (1809)¹⁾ waargenomen, maar eerst door Quincke (1859)²⁾ uitvoerig bestudeerd. Al naargelang de richting waarin de deeltjes zich bewogen, onderscheidde men *anaphorese* en *kataphorese*. Later is het woord *kataphorese* meer ingeburgerd en wordt dit gebruikt zowel voor een beweging naar de kathode als voor een beweging naar de anode, ondanks het feit, dat de meeste kolloïde deeltjes negatief geladen zijn en dus *anaphorese* vertonen. Het is daarom verstandiger om voor beide verschijnselen het neutrale woord *electrophorese* te bezigen.

¹⁾ Voor een uitvoerige historische schets zie: H. A. Abramson, „Electrokinetic Phenomena” New York, Chem. Cat. Comp. 1934.

²⁾ G. Quincke, Ann. Physik. (2), 113 (1861).

Het valt spoedig op, dat de electrophorese veel overeenkomst vertoont met de beweging van ionen door de elektrische stroom. Het is daarom niet te verwonderen, dat men al spoedig getracht heeft, om op dezelfde manier als Hittorf dat voor ionen gedaan heeft, „Überführungen“ te gaan bepalen. (Duclaux)³⁾.

Een andere methode, waaraan de naam van Burton⁴⁾ verbonden is, berust op de directe waarneming van de beweging van een scheidingsvlak sol-intermicellaire vloeistof.

Beide methoden hebben hun nadelen, voornamelijk gelegen in het optreden van oncontroleerbare neveneffecten⁵⁾. Toch zullen we tot deze methoden onze toevlucht moeten nemen, in die gevallen, waarin de straks te noemen werkwijze ons in de steek laat. (Sol amicronisch of van te grote concentratie).

De derde methode, de meest betrouwbare, berust op de directe waarneming van het ultramicroscopische beeld van het kolloïde deeltje.

Een kritische bespreking van deze methode vormt de inhoud van het eerste hoofdstuk van dit proefschrift. In het tweede zal in het kort het verband tussen electrophorese en potentiaal besproken worden, terwijl in het derde de resultaten van een onderzoek aan zilverbijodidesolen gegeven zullen worden.

³⁾ J. Duclaux, J. chim. phys. 7, 405 (1909).

⁴⁾ E. F. Burton, Phil. Mag. 11, 425 (1906); 12, 472 (1906); 17, 583 (1909). Later is de methode verbeterd door H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Kolloid Z. 44, 22 (1928).

⁵⁾ Voor een uitvoeriger beschouwing hierover zij verwezen naar het reeds geciteerde boek van H. A. Abramson en de hierin vermelde literatuur. Zie ook: S. Komagata, Res. Electrotechn. Lab. Tokio. Comm. nr. 348 (1933).

HOOFDSTUK I.

DE METHODIEK VAN DE MICRO-ELECTROPHORESE.

§ 1. Theoretische beschouwingen betreffende de stromingen in de cuvet ⁶⁾.

Het principe van de methodiek van de electrophorese-metingen laat zich als volgt weergeven:

Het sol bevindt zich in een cuvet, een glazen kamertje van overal gelijke doorsnede, aan de einden voorzien van electroden. Dank zij de donkerveldverlichting van ons microscoop worden de afzonderlijke deeltjes aan ons oog zichtbaar. Wanneer nu aan de electroden een E.M.K. wordt aangelegd, zullen de deeltjes zich gaan bewegen. De snelheidsbepaling heeft plaats met behulp van oculairmicrometer en stopwatch en is op zich zelf heel eenvoudig, wanneer niet het gehele phenomeen gecompliceerd wordt, doordat ook de intermicellaire vloeistof zich gaat verplaatsen als gevolg van de aangelegde elektrische krachten ⁷⁾.

Om de gedachten te bepalen veronderstellen we, dat de cuvet de vorm heeft van een cylinder, die aan beide zijden afgesloten

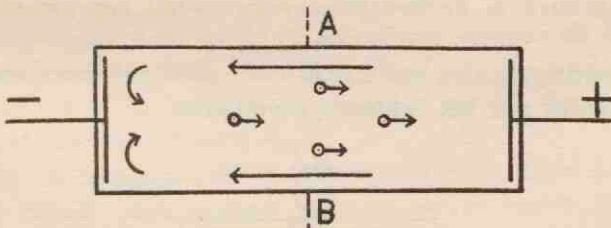


Fig. 1.

⁶⁾ Gedeeltelijk reeds gepubliceerd in het Chemisch Weekblad 32, 173 (1935).

⁷⁾ Reeds opgemerkt door Quincke (loc. cit.) en door Cotton en Mouton, Compt. rend. 138, 1584 (1904); echter voor het eerst in rekening gebracht door Ellis, Z. physik. Chem. 78, 321 (1911).

is door twee platina-electroden. Verder, dat de kolloide deeltjes een negatieve lading hebben en dat de glaswand eveneens negatief is ten opzichte van de vloeistof.

Het aanleggen van een electricch potentiaalverschil aan de electroden heeft tot gevolg:

1e. Dat de deeltjes een naar de anode gerichte snelheid (u) krijgen ten opzichte van het milieu, waarin zij zich bevinden. Deze snelheid is overal in de cuvet dezelfde.

2e. Dat de vloeistof op de plaats, waar zij in aanraking is met de cuvetwanden een snelheid (v_e) krijgt, gericht naar de kathode (electro-endomose).

Als gevolg van dit vloeistoftransport ontstaat er in het midden van de cuvet een tegenstroom, gericht naar de anode. Het is duidelijk, dat de vloeistofsnelheid (v) op verschillende hoogten (h) in de cuvet verschillend is en dat de snelheid, die de deeltjes krijgen ten opzichte van het glas, de algebraische som is van electrophoretische snelheid (E.S.) en vloeistofsnelheid.

Wat ons thans interesseert, is de vraag, welke functie v is van de cuvethoogte. Deze vraag is mathematisch geheel te beantwoorden, wanneer we gebruik maken van twee veronderstellingen:

1. Wanneer de cuvet geheel gesloten is, moet door een willekeurige doorsnede A—B evenveel vloeistof naar links als naar rechts gaan. M.a.w. geïntegreerd over de gehele doorsnede is $\int v dh = 0$.

2. De stroming heeft plaats volgens de wetten, die gelden voor wat men in de hydrodynamika noemt een „ware vloeistof”.

Ter verdieping van ons inzicht in de zaak zullen we ons eerst bezig houden met het volgende experiment.

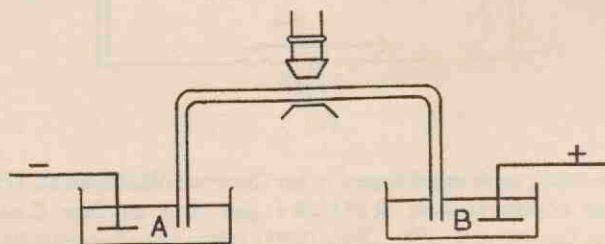


Fig. 2.

Een dun U-vormig omgebogen glazen buisje wordt gevuld met b.v. AgJ-sol en omgekeerd geplaatst in twee bakjes, gevuld met hetzelfde sol. Door middel van een ultra-microscop is het mogelijk de snelheid der deeltjes op verschillende hoogten in de buis waar te nemen.

Van het sol veronderstellen we een ogenblik, dat de deeltjes geen lading en dus ook geen electrophoretische snelheid bezitten, zodat zij geheel fungeren als indicatoren voor de vloeistofbeweging.

Wanneer er hydrostatisch evenwicht is ingetreden, zal in het microscoop niet de minste beweging meer waar te nemen zijn.

Nu brengen we met behulp van twee platina electroden een potentiaalverval in de buis tot stand. Van dit moment af, zullen er op de vloeistofkolom in de buis krachten werken, die aangrijpen in de buitenste vloeistofmantel van de kolom en aan deze een bepaalde snelheid zullen mededelen. Als gevolg van de inwendige wrijving zal na korte tijd deze snelheid zich ook medegedeeld hebben aan meer naar binnen gelegen vloeistoflagen en, wanneer we van traagheidsverschijnselen afzien, is het duidelijk, dat tenslotte de gehele vloeistofkolom zich als één blok naar de kathode zal verplaatsen.

Alle vloeistofdeeltjes (en dus ook alle soldeeltjes) zullen overal in de buis een gelijke snelheid hebben en inderdaad is dit experimenteel te constateren, echter slechts voor een klein moment⁸⁾. Want, als gevolg van het vloeistoftransport, zal er spoedig tussen de beide bakjes een niveauverschil ontstaan, dat de vloeistof naar de kathode tracht terug te drijven.

Deze tweede stroming is niets anders dan een gewone stroming onder druk en heeft dus plaats volgens de daarvoor geldende wetten, d.w.z. dat de snelheid aan de wand van de buis nul en in het midden maximaal is en dat de stroomverdelingscurve een parabool is.

Deze „drukstroom”, die in de aanvang klein, maar dan steeds groter wordt, superponeert zich nu op de reeds bestaande electro-endosmotische stroom, waardoor we het volgende te zien krijgen:

⁸⁾ Na het beëindigen van onze proeven vonden we, dat een in principe enigszins overeenkomstig experiment reeds beschreven werd door M. M o o n e y, Phys. Rev. (2) 23, 396 (1924).

Aan de wand van de buis blijft de snelheid voortdurend dezelfde, in het midden echter wordt zij steeds kleiner en kleiner („drukstroom” neemt toe), om tenslotte nul te worden en vervolgens van teken om te keren.

Wanneer we de proef lang genoeg voortzetten zullen tenslotte de snelheden niet meer veranderen. Er is dan een evenwichtstoestand ingetreden, waarbij evenveel vloeistof naar links als naar rechts stroomt. Deze evenwichtstoestand zal zich des te sneller instellen, naarmate de bakjes A en B kleiner zijn en voor een grensgeval, zoals een geheel gesloten electrophorese-cuvet is, zal zij zich bijna ogenblikkelijk instellen.

Wat we thans te doen hebben is, de auteurs te raadplegen, die het geval van een stroming onder druk reeds opgelost hebben voor buizen van verschillend profiel. Uit de door hen gegeven formules kunnen we direct de stroomverdeling voor een electrophorese-cuvet afleiden, wanneer we de gegeven krommen in hun coördinatenstelsel verschuiven in de richting van de v -as over een afstand gelijk aan de gemiddelde snelheid.

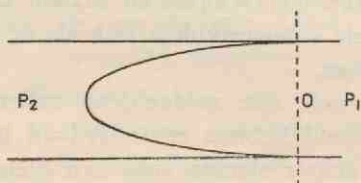


Fig. 3.
Stroming onder druk.

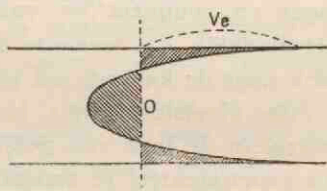


Fig. 4.
Stroomverdeling in een cuvet.

Stroming door buizen. Zoals reeds vermeld, veronderstellen we, dat de stroming een laminaire is, d.w.z., dat we ons de gehele vloeistofcylinder verdeeld kunnen denken in een oneindig groot aantal cylindermantels, die met een zekere wrijving over elkaar heen kunnen schuiven. Deze veronderstelling is gerechtvaardigd, omdat de in de cuvet optredende stroomsnelheden zeer klein zijn. Eerst wanneer de stroomsnelheid uitgaat boven een bepaalde waarde, de z.g. kritische snelheid, krijgen we een turbulente beweging, doordat de traagheid der vloeistofdeeltjes gaat meespreken. Alleen voor het geval van een laminaire stroming geldt, dat er een bepaalde constante verhouding bestaat tussen de remmende krachten, die de vloeistoflagen op elkaar uitoefenen (schuifspanning τ) en het snelheidsverval van de

vloeistof. Deze constante verhouding noemt men de viscositeits-coëfficiënt.

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{\delta v}{\delta y}} \quad ^9) \quad (1)$$

We zijn thans reeds in staat uit te rekenen, hoe de stroomverdeling zal zijn in een ronde buis met straal r .

Het drukverschil $p_1 - p_2$ oefent op een cilindrische vloeistofkolom met straal y en lengte l een kracht uit gelijk aan:

$$(p_1 - p_2) \pi y^2$$

Aangezien er geen versnellingen optreden, moet deze kracht in evenwicht gehouden worden door de schuifspanningen, die op het oppervlak van de vloeistofkolom werken en tegengesteld gericht zijn.

Zodat dus:
$$\tau = -\frac{(p_1 - p_2) \pi y^2}{2 \pi y \cdot l} = -\frac{p_1 - p_2}{2 l} y \quad . . . (2)$$

Voor verg. 1 is te schrijven:

$$\delta v = \frac{\tau}{\eta} \delta y$$

Na substitutie van τ geïntegreerd, daarbij de conditie in acht nemend, dat de uiterste vloeistoflaag aan de wand vastzit, geeft ons de snelheidsverdeling:

$$v = \frac{p_1 - p_2}{4 \eta l} (r^2 - y^2) \quad (3)$$

Voor de boven genoemde translatie hebben we nodig de gemiddelde snelheid \bar{v} , d.i. de totaal per tijdseenheid doorgestroomde hoeveelheid Q , gedeeld door de doorsnede van de buis (πr^2).

$$Q = 2 \pi \int_0^r v y dy = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \frac{p_1 - p_2}{l} \quad (\text{Poiseuille}). \quad . . . (4)$$

$$\text{en } \bar{v} = \frac{r^2}{8 \eta} \frac{p_1 - p_2}{l} \quad (5)$$

⁹⁾ H. L a m b, Lehrbuch der Hydrodynamik, Leipzig, 1931.

Tenslotte de snelheidsverdeling voor het geval van een electrophorese-cuvet:

$$v_{\text{electr. cuvet}} = v_{\text{druk}} - \bar{v} = \frac{p_1 - p_2}{4 \eta l} \left(\frac{1}{2} r^2 - y^2 \right) \dots (6)$$

Aangezien de hierin voorkomende afzonderlijke constanten ons niet interesseren, schrijven we:

$$v = C \left(\frac{1}{2} r^2 - y^2 \right) \dots (7)$$

of, als we de snelheid aan de wand (v_e) als nieuwe constante invoeren:

$$v_e = -\frac{1}{2} C r^2 \text{ (aan de wand is } y = r)$$

$$\frac{v}{v_e} = 1 - 2 \left(1 - \frac{y^2}{r^2} \right) \dots (8)$$

waardoor de uitdrukking een vorm krijgt, die analoog is aan de later te geven formules.

Hetzelfde hadden we ook kunnen vinden, als we bij de integratie van verg. (1) ons voorlopig niet om de grenzen hadden bekommerd, maar eenvoudig opgeschreven hadden:

$$v = c (C - y^2) \dots (9)$$

waarin c en C willekeurige constanten zijn.

Hierna gebruik makend van de conditie, dat over de gehele doorsnede van de cuvet in totaal geen vloeistoftransport plaats vindt, hetgeen uitgedrukt wordt door de formule:

$$2 \pi \int_0^r v y dy = 0,$$

vinden we direct de stroomverdeling voor een electrophorese-cuvet [zie bij Mattson¹⁰⁾].

Op deze manier heeft von Smoluchowski¹¹⁾ voor het eerst de stroomverdeling afgeleid voor een planparallele, oneindig brede cuvet, met hoogte $d = 2b$.

¹⁰⁾ S. Mattson, J. Phys. Chem. 37, 223 (1933).

¹¹⁾ M. von Smoluchowski in Graetz Handbuch d. Electr. u. Magn. II, Leipzig, 1914, 382.

Na het bovenstaande kunnen we volstaan met hier de einduitkomst weer te geven:

$$v = C \left(\frac{b^2}{3} - y^2 \right) \dots \dots \dots (10)$$

of, geschreven in de door ons geprefereerde vorm:

$$\frac{v}{v_e} = 1 - \frac{3}{2} \left(1 - \frac{y^2}{b^2} \right) \dots \dots \dots (11)$$

In de literatuur zal men hem meestal aantreffen in de vorm:

$$v = v_0 \left[1 - 6 \left\{ \frac{h}{d} - \frac{h^2}{d^2} \right\} \right] \dots \dots \dots (12)$$

waarbij h is de hoogte, gemeten vanaf de boven- of onderwand van de cuvet.

Cuvet van rechthoekige doorsnede. De meeste voor electrophoretische doeleinden gebruikte cuvetten hebben de vorm van een parallelopipedum, waarbij dus ook aan de opstaande wanden electro-endosmotische stromingen optreden, die in geen geval verwaarloosd mogen worden.

Veronderstellen we, dat deze electro-endosmotische stroming van dezelfde grootte is als die, welke aan boven- en onderwand optreden, wat het geval zal zijn als de zijwanden van hetzelfde glas gemaakt zijn als boven- en onderwand, dan is het duidelijk, dat hier de stroomverdeling op de boven vermelde wijze afgeleid kan worden uit de stroomverdeling, die optreedt bij een stroming onder druk door een buis van rechthoekige doorsnede (hoogte $2b$, breedte $2a$).

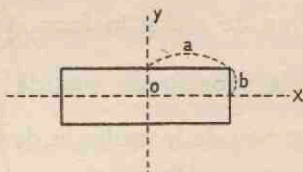


Fig. 5. Buisdoorsnede.

Uitgaande van de algemene hydrodynamische bewegingsvergelijkingen hebben Cornish¹²⁾ en later Allen¹³⁾ uit

¹²⁾ R. J. Cornish, Proc. Roy. Soc. A. 120, 691 (1928).

¹³⁾ J. Allen, Phil. Mag. 18, 488 (1934).

kunnen rekenen, welke waarde de snelheid heeft op ieder willekeurig punt van de doorsnede van de buis:

$$v = \frac{32 \sigma b^2}{\pi^3} \left\{ \frac{\cosh \frac{\pi x}{2b}}{\cosh \frac{\pi a}{2b}} \cos \frac{\pi y}{2b} - \frac{1}{3^3} \frac{\cosh 3 \frac{\pi x}{2b}}{\cosh 3 \frac{\pi a}{2b}} \cos 3 \frac{\pi y}{2b} \dots \right\} + \sigma (b^2 - y^2) \quad (13)$$

waarbij: $\sigma = -\frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dz}$;

en voor de in de tijdseenheid in totaal doorgestroomde hoeveelheid:

$$Q = \frac{8}{3} a b^3 \sigma \left\{ 1 - \frac{192}{\pi^5} \frac{b}{a} \left(\tanh \frac{\pi a}{2b} + \frac{1}{3^5} \tanh 3 \frac{\pi a}{2b} + \dots \right) \right\} \quad (14)$$

Aangezien wij ons bij de electrophorese alleen interesseren voor snelheden in het vlak door y en z-as, mogen we in formule 13 $x = 0$ stellen, zodat dus $\cosh \frac{\pi x}{2b} = 1$ wordt, evenals alle overeenkomstige termen met x.

Verder zullen we alleen te maken hebben met cuvetten, waarbij a enige malen groter is dan b. Dank zij het feit, dat de functie cosh buitengewoon sterk toeneemt, reeds voor kleine waarden van

zijn variabele, mogen we in form. 13 $\frac{\cos \frac{\pi y}{2b}}{\cosh \frac{\pi a}{2b}} = 0$ stellen, evenals

alle verdere termen van de reeks; in form. 14 krijgen de termen $\tanh \frac{\pi a}{2b}$ en opvolgende spoedig de waarde 1.

Na deze besnoeiing zien de formules er dus als volgt uit:

$$v = \sigma (b^2 - y^2). \quad \dots \quad (15)$$

$$\text{en } Q = \frac{8}{3} a b^3 \sigma \left(1 - \frac{192}{\pi^5} \frac{b}{a} \right). \quad \dots \quad (16)$$

$$\text{en dus } \bar{v} = \frac{Q}{4ab} = \frac{2}{3} b^2 \sigma \left(1 - \frac{192}{\pi^5} \frac{b}{a} \right). \quad \dots \quad (17)$$

De stroomverdeling in de cuvet wordt gegeven door:

$$v_{\text{cuvet}} = \sigma \left[\left\{ 1 - \frac{2}{3} \left(1 - \frac{192 b}{\pi^5 a} \right) \right\} b^2 - y^2 \right]$$

Na invoering van de snelheid aan de wand v_e verkrijgt men:

$$\frac{v}{v_e} = 1 - \frac{3}{2 \left(1 - \frac{192}{\pi^5 \frac{a}{b}} \right)} \left(1 - \frac{y^2}{a^2} \right) \dots \dots \dots (18)$$

Tot het zelfde resultaat, zij het op wat omslachtiger wijze is Komagata¹⁴⁾ reeds gekomen, eveneens uitgaande van de vergelijkingen van Cornish en met invoering van dezelfde beperkingen als door ons zijn gebruikt.

Uit form. 15 is af te leiden: $v_{\text{max.}} = \sigma b^2$.

$$\text{en } F = \frac{v_{\text{max.}}}{v_{\text{gem.}}} = \frac{3}{2 \left(1 - \frac{192}{\pi^5 \frac{a}{b}} \right)} \dots \dots \dots (19)$$

Door nu met behulp van deze formule, voor verschillende waarden van $\frac{a}{b}$ de waarde van F uit te rekenen en deze te vergelijken met de overeenkomstige waarden, die door Allen verkregen zijn met behulp van zijn *niet vereenvoudigde* formules, krijgen we een idee van de grenzen, waarbinnen onze vereenvoudiging doorgevoerd mag worden. (Tabel 1).

Tegelijkertijd zijn in deze tabel opgenomen de hoogten, waarop de vloeistof stil staat en waarop dus direct de juiste electrophoretische snelheden gemeten kunnen worden en die men vindt door in form. 18 $v = 0$ te stellen, waarbij dus:

$$\left(\frac{y}{b} \right)_{v=0} = \sqrt{1 - \frac{1}{F}} \dots \dots \dots (20)$$

¹⁴⁾ S. Komagata, Researches Electrotechnical Lab. Tokio. Comm. Nr. 348 (1933).

TABEL I.

$\frac{a}{b}$	F (volgens Allen ber.)	F (vereenv. form.)	$\left(\frac{y}{b}\right)_{v=0}$	$\left(\frac{h}{d}\right)_{v=0}$
1.000	2.10	4.022		
1.592	2.058	2.476		
2.228	1.960	2.090		
3.183	1.844	1.869	± 0.677	0.162
10.0	1.601	1.601	± 0.613	0.194
20.0	1.549	1.549	± 0.595	0.202
50.0	1.525	1.525	± 0.585	0.208
∞	1.500	1.500	± 0.577	0.212
ronde cuvet	2.00	—	± 0.707	0.147

Men ziet dus, dat voor $\frac{a}{b} > 5$ men practisch met de vereenvoudigde formules kan volstaan.

Bij de vergelijking van form. 18 met die, gegeven voor de ronde cuvet (form. 8), valt direct de overeenkomst op. Voor een buis van willekeurige doorsnede mogen we dus schrijven:

$$\frac{v}{v_e} = 1 - F \left(1 - \frac{y^2}{b^2} \right), \dots \dots \dots (21)$$

waarbij F een factor is, die uitsluitend bepaald wordt door het profiel van de cuvet en waarvan de algemene physische betekenis is, dat ze voor stroming onder druk aangeeft de verhouding tussen maximale en gemiddelde snelheid. Het is trouwens een van ouds bekend feit, dat voor laminaire stroming in een buis van bepaald profiel, deze verhouding constant is.

De vraag is nu, of we voor de in het laboratorium gebruikte cuvetten de boven gegeven formules zonder bezwaar mogen toepassen. Verschillende auteurs, o.a. Tuorilla¹⁵⁾ en Komagata¹⁴⁾ hebben op verschillende hoogten in de cuvet snelheidsmetingen gedaan en, naar zij menen, overeenstemming gevonden

¹⁵⁾ P. Tuorila, Kolloid Z. 44, 11 (1928).

met de theorie. Hun proeven zijn echter onvolledig en tonen alleen maar aan, dat de snelheid, uitgezet als functie van de hoogte, een parabool oplevert. Over de waarde van de factor F , zeggen zij ons echter niets.

De vloeistofbeweging maakt zich namelijk nooit direct aan ons kenbaar, maar altijd door tussenkomst van een in het ultramicroscop zichtbaar deeltje, dat zelf reeds met een bepaalde, maar voor ons nog onbekende snelheid behept is. Worden de gemeten snelheden graphisch uitgezet als functie van de hoogte, dan krijgen we een curve, die dezelfde is als de stroomverdelingscurve, met dit verschil, dat ze verschoven is in de richting van de v -as over een onbekende afstand u .

Uit één stroomverdelingscurve is daarom nooit af te leiden hoe groot F is. Dit is slechts te doen uit twee of meer curven,

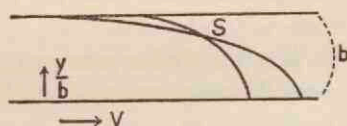


Fig. 6.

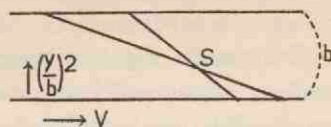


Fig. 6a.

gemeten aan hetzelfde sol, waarbij dus de electrophorese-snelheid steeds dezelfde is, maar waarbij de electro-endosmotische snelheden juist zo verschillend mogelijk moeten zijn. De hoogte waarop de vloeistofsnelheid nul is, wordt gevonden als het snijpunt van twee curven.

Door het bovenstaande over het hoofd te zien, is het mogelijk geweest, dat de verschillende auteurs de ontoereikendheid van de formule van von Smoluchowski niet experimenteel hebben kunnen constateren. Enslin en medewerkers¹⁶⁾ hebben voor een elliptische buis, waarvan het zelfs niet eens geheel vast staat of ze wel zuiver elliptisch is geweest, de formule van von Smoluchowski kunnen „toetsen”.

Nog bedenkelijker wordt het, wanneer men zich realiseert, dat het voor een willekeurige cuvet zelfs nog zeer de vraag is, of de hydrostatische stroom spoedig een stationaire toestand zal bereiken. Deze tegenstroom heeft immers altijd plaats volgens de

¹⁶⁾ O. Enslin, G. Lindau en R. Rhodius, Kolloid Z., 70, 189 (1935).

in het begin genoemde wetten en men zal dus altijd wel een parabolische snelheidsverdeling krijgen, terwijl het daarmee niet bewezen is, dat ze ook maar bij benadering voldoet aan de formule van von Smulochowski [van der Grinten¹⁷]).

Komagata heeft gemeend, dat uit zijn experimenten is gebleken, dat de door hem afgeleide formule beter aan de werkelijkheid beantwoordt dan die van von Smulochowski.

Nadat hij zo zorgvuldig mogelijk een snelheidsverdelingscurve heeft bepaald, berekent hij met behulp van form. 20 voor de door hem gebruikte cuvet de hoogte van de vloeistofstilstand. Dit punt zet hij uit in zijn grafiek en neemt het vervolgens als nieuw coördinatiecentrum van zijn curve. Met de nieuwe coördinaten berekent hij dan voor verschillende punten de waarde $\frac{v}{v_e}$ en ziet, dit klopt prachtig met de met behulp van zijn formule berekende waarden.

Opgemerkt dient intussen, dat als Komagata een geheel andere, totaal willekeurige waarde voor F aangenomen had, hij op dezelfde manier te werk gaande nochtans een prachtige overeenstemming zou hebben gevonden!

Alvorens onze eigen toetsingen te kunnen behandelen zullen we echter eerst meer aandacht moeten besteden aan de constructie van de cuvet.

§ 2. Beschouwingen betreffende de constructie der verschillende cuvetten.

Toetsing van de stroomverdelings-formule.

Wil een cuvet geschikt zijn voor electrophorese metingen, dan moet ze aan de volgende eisen voldoen:

- 1e. Het sol moet aan een bepaald, bekend electricch veld blootgesteld kunnen worden.
- 2e. De afzonderlijke deeltjes van het sol moeten zichtbaar gemaakt kunnen worden. (Meestal door ultramicroscopische donkerveldverlichting.)

¹⁷) van der Grinten, Compt. rend. 178, 2083 (1924). J. chim. phys. 23, 225 (1926).

- 3e. De stromingen, die optreden als gevolg van de electro-endosmose aan de wand, moeten berekend kunnen worden.
- 4e. De cuvet moet van dusdanig materiaal vervaardigd zijn, dat ze gemakkelijk gereinigd kan worden en dat veranderingen van het sol door het wandmateriaal uitgesloten zijn.
- 5e. De cuvet moet op constante temperatuur gehouden kunnen worden.
- 6e. De inhoud moet gemakkelijk vernieuwd kunnen worden.

Dat het niet gemakkelijk is voor al deze eisen een bevredigende oplossing te vinden, blijkt wel hieruit, dat bijna iedere electrophorese-onderzoeker geen genoegen heeft kunnen nemen met de cuvetten van zijn voorgangers, maar hierin steeds meer of minder ingrijpende veranderingen heeft moeten aanbrengen.

Voor vele onderzoeken is het gelukkig ook niet nodig, dat aan alle hierboven genoemde eisen is voldaan.

Is het b.v. slechts te doen om relatieve metingen, dan behoeft men geen rekening te houden met een gelijkmatig verloop van het electrisch veld door de gehele cuvet. Soms ook is de ultramicroscopische donkerveldverlichting niet nodig, waardoor de bodem van de cuvet van veel dikker glas vervaardigd kan worden. Bij de buitengewoon talrijke onderzoeken met coacervaten, eiwitten en biologische vloeistoffen is het gebruik van kitmiddelen wel geoorloofd, niet alleen, omdat hydrophiele kolloïden hier minder gevoelig voor zijn, maar ook, omdat vele van deze kolloïden de eigenschap hebben om alle cuvetwanden te bedekken met hetzelfde materiaal, waaruit ook op het oppervlak van de te meten deeltjes bestaat. De electro-endosmotische stroom aan de wand heeft in dit geval dezelfde waarde als de electrophoretische snelheid (E.S.) van de deeltjes, waardoor de eenvoudige betrekking ontstaat, dat de snelheid, gemeten op een totaal willekeurige hoogte in de cuvet, gelijk is aan de ware E.S., vermenigvuldigd met een bepaalde, alleen van die hoogte afhankelijke constante.

Van de hier bedoelde objecten zijn cuvetten geconstrueerd door Northrop¹⁸⁾, von Buzágh¹⁹⁾ en in de laatste

¹⁸⁾ J. H. Northrop, *J. Gen. Physiol.* 4, 629 (1922).

¹⁹⁾ A. von Buzágh, *Kolloid Z.* 48, 33 (1929); 51, 230 (1930).

tijd door Bungenberg de Jong en Teunissen²⁰). Voor hydrophobe solen zijn deze cuvetten echter ongeschikt; voor deze solen zijn alleen kitvrije cuvetten te gebruiken.

Alvorens de bruikbaarheid van deze cuvetten te kunnen nagaan, moeten we ons eerst weer eens bezig houden met de proef beschreven op bladzijde 4. In het toestelletje, voorgesteld door fig. 2, hebben we eigenlijk reeds een electrophorese-cuvet. Nadat hydrostatisch evenwicht is ingetreden en de stroom gesloten is, gedraagt de cuvet zich als wat we per definitie zouden willen noemen een „open” cuvet, d.w.z., dat hierbij de electro-endosmotische stroom niet gecompenseerd wordt door een hydrostatische tegenstroom. We hebben reeds gezien, dat deze toestand slechts van korte duur is en dat na voldoende lange tijd de evenwichtstoestand is bereikt, waarbij er door een doorsnede evenveel vloeistof naar links als naar rechts stroomt. Een cuvet nu, waarbij deze toestand zich bijna ogenblikkelijk instelt noemen we een „gesloten” cuvet.

Bij het toestelletje van fig. 2 bereiken wij dit door de bakjes A en B slechts een middellijn van b.v. $\frac{1}{2}$ cm. te geven. Alleen voor het geval, dat een cuvet werkelijk „open” of werkelijk „gesloten” is, kunnen we de stroming berekenen.

Voor de praktijk is echter een „open” cuvet niet te gebruiken, omdat er slechts heel weinig nodig is om een hydrostatische tegenstroom te doen ontstaan. Alleen een „gesloten” cuvet komt dus voor exacte metingen in aanmerking.

Het maken van een „gesloten” cuvet is niet moeilijk, wanneer het gebruik van kitmiddelen geoorloofd is. Kitvrije cuvetten leveren echter alleen berekenbare snelheden, als we de voorwaarden scheppen voor een zich snel instellen van het evenwicht en dit gelukt door de vloeistofmenisci gelegenheid te geven zich alleen in verticale richting te verplaatsen. Dit is het geval

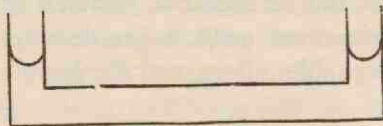


Fig. 7a.

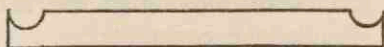


Fig. 7b.

²⁰) H. G. Bungenberg de Jong en P. H. Teunissen, Rec. trav. chim. 54, 460 (1935).

als de cuvet op de overlangse doorsnede een U-vorm heeft (fig. 7a), of wel een benaderde U-vorm (fig. 7b).

Het eerste is verwezenlijkt in onze later te beschrijven ronde, het tweede in onze platte cuvet.

Het is thans duidelijk, dat de cuvetten van Ellis²¹⁾ en van van der Grinten²²⁾ principieel onjuist zijn geconstrueerd. De eerstgenoemde, die trouwens alleen voor niet-ultramicroscopische doeleinden te gebruiken is, ziet er als volgt uit:

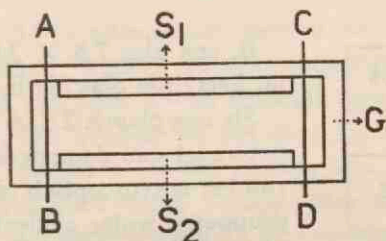


Fig. 8.

Op een dekglas G liggen twee smalle stroken glas van gelijke dikte. Hieroverheen komt een tweede dekglas, van kleiner formaat. AB en CD zijn draadvormige electroden.

De cuvet van van der Grinten is eveneens van zeer eenvoudige constructie (fig. 9).

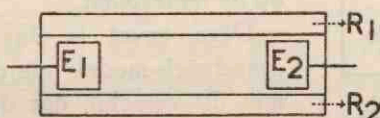


Fig. 9.

E_1 en E_2 zijn de electroden, R_1 en R_2 zijn twee glasrepen, waarop het niet getekende bovenglas rust.

Bij beide cuvetten heeft de vloeistof dus gelegenheid om naar links of naar rechts uit te wijken.

In het begin van onze proefnemingen, toen we van de hier

²¹⁾ R. Ellis, Z. physik. Chem. 78, 321 (1911).

²²⁾ van der Grinten, loc. cit. blz. 14.

besproken principes nog niet op de hoogte waren, hebben we, geïnspireerd door Ellis, een cuvet geconstrueerd, opgebouwd uit de volgende delen: (zie fig. 10)

S_0 , een grondplaat, bestaande uit een voorwerpglas formaat 7.8×3.6 cm., waarin een gat van $1\frac{1}{2}$ cm. doorsnede ter doorlating van de condensor.

O, een dunne glazen plaat van dezelfde grootte, gesneden uit z.g. dekglasjesglas.

C_1 en C_2 , twee glazen blokjes van precies dezelfde dikte (2 mm.).

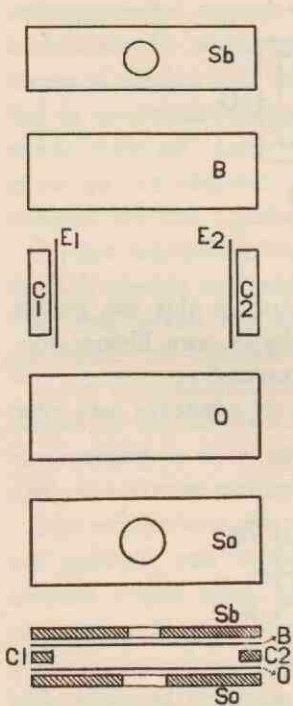


Fig. 10.

B, een glas 7.8×3.0 cm., gesneden uit hetzelfde glas als B.

Sb, een plaatje 2.5×7.8 cm., met een gat van 1 cm. doorsnede, ter doorlating van het microscopisch objectief, met een druppeltje water gekleefd op het dunne glas Sb., hetwelk moet voorkomen, dat dit glas door zijn eigen gewicht zou doorbuigen.

Het geheel wordt gemonteerd op een grote stevige glazen plaat en op elkaar geklemd met behulp van 4 veren G. De draadvormige elektroden worden met behulp van 4 klemschroeven bevestigd op de onderplaat.

Deze cuvet is dus van hetzelfde „sandwich-model” als de Ellis-cuvet, met dit verschil, dat de meniscus zich aan de lange zijden van de cuvet bevindt. Dit hebben we gedaan met de bedoeling, de bewering van Komagata, dat er op het grensvlak vloeistof-

licht geen electro-endosmose zou bestaan, te toetsen.

Vóór iedere meting werden alle glazen onderdelen, met behulp van een glazen rekje, geplaatst in een warm chroomzuur-zwavelzuur mengsel, vervolgens uitgespoeld met een sterk verdunde ammonia oplossing en daarna enige malen behandeld met warm gedestilleerd water. Behalve deze intensieve reiniging bleek het, voor het verkrijgen van een goed symmetrische

stroomverdelingscurve, noodzakelijk de delen B en D te snijden uit dezelfde plaat glas.

Voor de toetsing van de parabolische stroomverdeling werden de gemiddelden genomen van de snelheden, gemeten op een bepaalde hoogte in de bovenste cuvethelft, met die, gemeten op symmetrisch gelegen hoogte in de onderste cuvethelft. In de grafiek werden niet de hoogten $\frac{y}{b}$ maar de kwadraten hiervan $\left(\frac{y}{b}\right)^2$ uitgezet (overeenkomstig fig. 6a).

Zoals op blz. 13 is uiteengezet, moeten we met hetzelfde sol twee metingen doen, waarbij de electro-endosmotische snelheid aan de wand de ene keer zoveel mogelijk moet verschillen van de andere keer. Dit hebben we het best als volgt gedaan gekregen: van de glazen O en B, werden van ieder twee stuks gesneden; het ene paar werd zonder meer op de beschreven wijze gereinigd, het andere werd na de reiniging nog gedurende enige uren in aanraking gebracht met een oplossing van Thoriumnitraat van ongeveer 1 m. mol/L en daarna weer intensief gespoeld.

De twee series metingen, één in een cuvet met normale en één in een cuvet met geprepareerde wanden, werden altijd kort na elkaar verricht en de resultaten tezamen in één grafiek uitgezet, ter bepaling van het snijpunt. We hebben bij deze werkwijze dus gebruik gemaakt van het bekende feit, dat een polyvalent ion als Thorium, de grensvlakpotentiaal sterk kan verlagen en zelfs van teken kan doen omkeren, terwijl het, eenmaal geadsorbeerd, zich slechts buitengewoon moeilijk weer verwijderen laat, zo zelfs, dat na intensief spoelen met warm gedestilleerd water de grensvlakpotentiaal nog aanmerkelijk minder negatief is dan die van het ongeprepareerde glas.

We hebben ook getracht de veranderingen van de grensvlakpotentiaal te bewerkstelligen, door de glaswand te bedekken met huidjes collodion of cellulose-acetaat (met tussenschakeling van een gelatinehuidje ter voorkoming van loslaten), maar we hebben er geen succes mee gehad, omdat het onmogelijk bleek hiermede goed symmetrische stroomverdelingscurven te verkrijgen. Dit euvel deed zich bij de met Thorium behandelde glazen helaas ook vaak gelden, waardoor vele series metingen natuurlijk onbruikbaar werden.

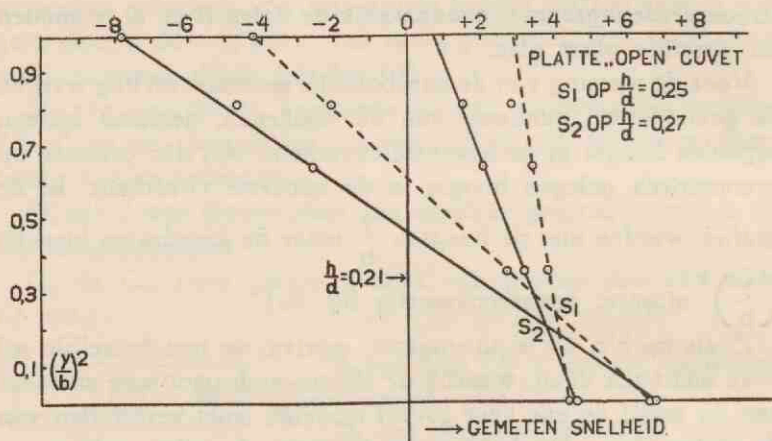


Fig. 11.

Bovenstaande figuur geeft de resultaten van twee maal twee series metingen. Men ziet er uit: 1e. dat de parabolische stroomverdelingscurve altijd te voorschijn komt (punten op één rechte lijn) en 2e. dat de snijpunten liggen op $\frac{h}{d} = 0,25$ en $\frac{h}{d} = 0,27$ dus veel hoger dan de theoretische waarden $\frac{h}{d} = 0,21$. Dat de gevonden waarden niet reproduceerbaar zijn, is niet te verwonderen. De capillaire krachten, die de vloeistof doen terugstromen, zullen immers, al naar gelang de bevochtigbaarheid van het glas, de ene keer sterker zijn dan de andere, overeenkomstig de ervaring bij het meten van randhoeken.

Het is ook mogelijk, door directe waarneming van de meniscus, te constateren, dat er voortdurend een vloeistoftransport van de anode naar de kathode plaats vindt.

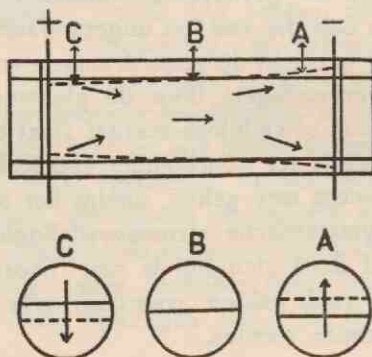


Fig. 12.

Wanneer men bij gewone directe verlichting de meniscus bekijkt b.v. op de plaats A, hetgeen mogelijk is, doordat de gehele cuvet op een doorzichtige onderplaat is gemonteerd, dan zal men bij het aanleggen van een potentiaalverschil van ongeveer 100 Volt aan de elektroden, de meniscus zich naar boven zien verplaatsen (de omkering van het beeld door het microscoop buiten beschouwing gelaten). Bij het verbreken van de stroom neemt ze haar vorige plaats weer in, om bij het omkeren van de stroom zich in tegenovergestelde zin te bewegen. Houdt men enige minuten lang de stroom gesloten, dan ziet men, dat de meniscus langzaam blijft voortkruipen en bij het verbreken van de stroom wel even terugspringt over een kleine afstand, maar verder niet meer naar haar oude plaats teruggaat. Bij C beweegt de vloeistof zich naar binnen, terwijl bij B geen beweging is waar te nemen.

Het is thans duidelijk, dat in deze cuvet de vloeistofstroming nooit een stationaire toestand bereikt, zodat met cuvetten van dit type geen behoorlijke metingen zijn te verrichten.

Voordat we ons met de „gesloten” cuvetten gaan bezig houden, willen we hier melding maken van een kitvrije cuvet, geconstrueerd door Kruyt en Went²³⁾, waarvan de rationele constructie geïnspireerd is door de wel gekitte cuvet van Kruyt en Van Arkel²⁴⁾. Weliswaar heeft de bedoelde cuvet eveneens openingen, waardoor de vloeistof zijwaarts naar buiten kan treden; deze zijn echter zó klein, dat het de vraag is of dit wel storend zal werken. Proeven hierover hebben we niet genomen, omdat deze cuvet, wat praktische bruikbaarheid betreft, niet te verkiezen is boven de zo straks te beschrijven „gesloten” cuvet.

Ook willen we hier noemen de door de firma Leitz in de handel gebrachte ongekitte cuvet, in principe veel gelijkend op de gekitte cuvet van Tuorila¹⁵⁾ en evenals deze bedoeld voor het gebruik met een spleet-ultramicroscoop, waarvan echter direct opvalt, dat ze niet „gesloten” is.

²³⁾ H. R. Kruyt en J. J. Went, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 34, 1007 (1931).

²⁴⁾ H. R. Kruyt en A. E. van Arkel, Kolloid Z. 32, 91 (1923).

De constructie van de door ons gebruikte „gesloten” cuvet wordt door figuur 13 duidelijk gemaakt.

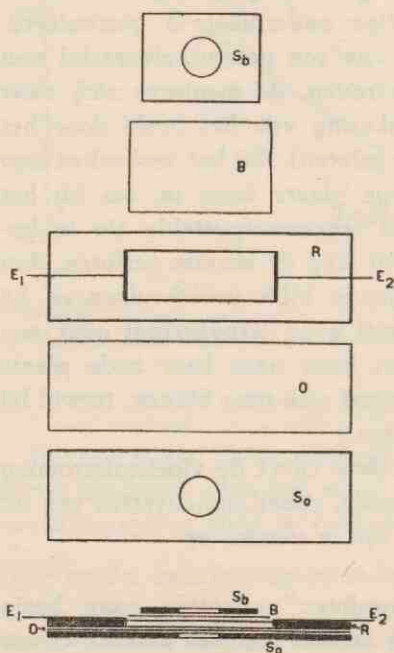
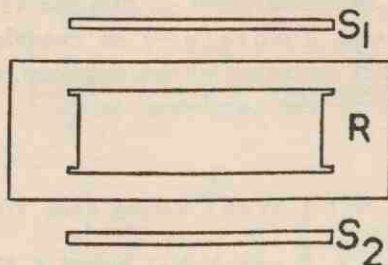


Fig. 14.

Daar het er om ging, de formule van Komagata te toetsen, hebben we er voor gezorgd, $\frac{a}{b}$ niet te groot te nemen en ook de zijwanden van de cuvet uit hetzelfde materiaal te doen bestaan als O en B. Het tussenstuk R hebben we daarom, uitsluitend voor dit doel, vervaardigd van 2 mm. dik spiegelglas en aan de einden voorzien van gleufjes, waarin twee strookjes dekglasjesglas S_1 en S_2 van precies 2 mm. breedte passen langs de lange kanten binnen het raam.



De onderdelen S_0 en O zijn dezelfde als die van de „open” cuvet. In plaats van de blokjes C komt nu een vlakke glazen plaat R, waarin een rechthoekige opening is geslepen van $1\frac{1}{2} \times 5$ cm. Het bovenste dekglas B is hier $4,8 \times 3,6$ cm. en laat, boven op R geplaatst, aan weerszijden twee smalle openingen vrij, ter opname van de elektroden E_1 en E_2 , die hier bestaan uit reepjes platinablik met in het midden er tegen aan gesoldeerd een stuk platinadraad. Het glas S_b maakt het mogelijk alle onderdelen door middel van vier veren stevig op een onderplaat te klemmen.

De reiniging had op dezelfde wijze plaats als op blz. 18 is beschreven, evenals de behandeling met Thoriumnitraat, waaraan wij ook de strookjes S_1 en S_2 onderwierpen.

Voor deze cuvet is $\frac{a}{b} = 7,5$, zodat dus de hoogte, waarop de vloeistof stil moet staan $\frac{y}{b} = 0,6237$ of $\frac{h}{d} = 0,1882$ bedraagt.

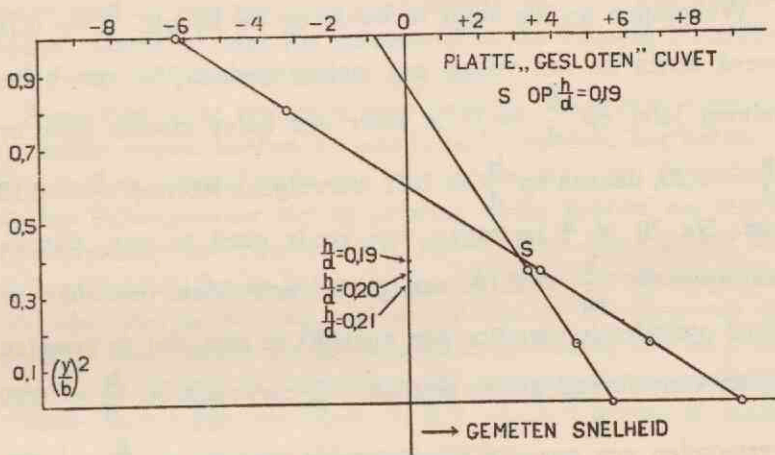


Fig. 15.

Zoals uit figuur 15, waarin het resultaat van twee series metingen is weergegeven blijkt, is ook hier weer een parabolische stroomverdeling waar te nemen, terwijl het snijpunt der lijnen ligt op $\frac{h}{d} = 0,19$, dus praktisch op de theoretisch juiste hoogte. Andere series gaven waarden, die om deze hoogte schommelden, zodat het hiermede dus waarschijnlijk is, dat de met behulp van de Komagata-formule berekende waarden inderdaad goed aan de werkelijkheid beantwoorden.

Toch konden we met dit resultaat alleen niet tevreden zijn, omdat nog te veel metingen onbruikbaar waren door een te grote afwijking van de symmetrie in de stroomverdelingscurven bij de met Thoriumnitraat behandelde glazen.

De tweede door ons gebruikte methode berustte op het gemakkelijk te constateren feit, dat een vers gereinigde cuvet, direct na het vullen met sol, een totaal andere electro-endosmo-

tische wandstroom heeft, dan b.v. een half uur daarna. Dit komt daardoor, dat de grensvlakpotentiaal aan glas zich buitengewoon langzaam instelt, hetgeen ook bij stromingspotentiaalmetingen te constateren is ²⁵⁾). Vooral de eerste minuten na de vulling is de verandering het sterkst, zodat we bij onze proeven altijd minstens 20 min. moesten wachten voordat we de definitieve metingen konden beginnen.

We gingen nu als volgt te werk: op de hoogte $\frac{h}{d} = 0,18$ werd direct na het vullen een meting gedaan ²⁶⁾, een halve minuut later op $\frac{h}{d} = 0,19$, weer een halve minuut later op $\frac{h}{d} = 0,20$, daarna op $\frac{h}{d} = 0,21$, vervolgens weer op $\frac{h}{d} = 0,18$ enz. Na 20×4 metingen was reeds goed te zien, dat de metingen op $\frac{h}{d} = 0,18$, een gang vertoonden (ondanks de altijd optredende variaties was duidelijk te zien, dat de gemeten tijden voortdurend groter werden); de metingen op $\frac{h}{d} = 0,20$ vertoonden een gang in tegengestelde zin, die op $\frac{h}{d} = 0,21$ eveneens doch veel sterker, terwijl alleen de metingen op $\frac{h}{d} = 0,19$ geen gang vertoonden, zodat dus hieruit de conclusie te trekken is, dat op deze hoogte de vloeistof stil staat, hoe ook de electro-endosmotische stroming aan de wand is.

Een derde methode had de volgende gedachtegang tot grondslag. Het moet mogelijk zijn een sol te bereiden, waarvan de deeltjes uitsluitend dienst doen als indicatoren voor de vloeistofstroming en dus een E.S. = 0 moeten hebben, zonder dat daardoor de stabiliteit van het sol te klein wordt. Het gezochte sol zou b.v. te maken zijn, door aan een goudsol gelatine toe te voegen. Wanneer men er nu door middel van een buffer-

²⁵⁾ Zie L. W. Janssen, dissertatie Utrecht 1933, blz. 78.

²⁶⁾ Iedere meting bestaat weer uit twee bepalingen, kort na elkaar gedaan met tegengestelde electr. stroomrichting, dit ter opheffing van eventuele toevallige vloeistofstromingen in de cuvet.

oplossing er voor zou zorgen, dat de pH van het milieu gelijk is aan het iso-electrisch punt van de gebruikte gelatine, dan moeten de gouddeeltjes, omgeven met een gelatinemantel, een E.S. = 0 hebben. Nu zal zich echter ook de glaswand met gelatine bedekken, maar het is te verwachten, dat deze bedekking niet zo snel zal gebeuren, terwijl door een geschikte combinatie van hydrophoob en hydrophil koloid, het mogelijk moet zijn, bij een zodanige concentratie van het hydrophiele koloid te werken, dat het suspensoid reeds volledig hiermede is bedekt, de glaswand echter nog niet.

Aangezien in de literatuur geen bruikbare gegevens hierover te vinden waren, hebben we ons laten leiden door het bekende feit, dat een goudsol en in nog veel sterker mate een zwavelsol, slechts buitengewoon weinig gelatine nodig hebben om tegen electrolytcoagulatie beschermd te zijn ²⁷⁾. Het bleek echter tot onze verbazing, dat de hoeveelheden benodigd voor het volledig omhullen van de deeltjes veel groter zijn en alle ongeveer in dezelfde buurt liggen als de concentraties, waarop ook de glaswand zich begint te bedekken. Bij toenemende hoeveelheid gelatine neemt dus niet alleen de E.S. van het deeltje af, maar ook de electro-endosmotische wandstroom.

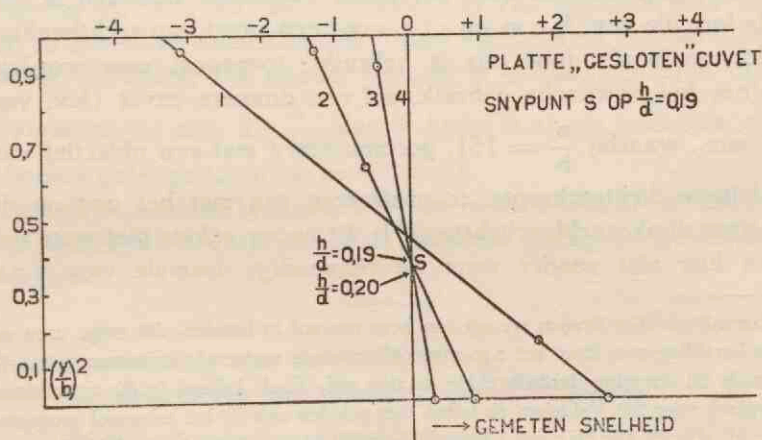


Fig. 16.

²⁷⁾ I. Traube en Rackwitz, Kolloid Z. 37, 131 (1925). Voor gelatine is het goudgetal 0,002 en het zwavelgetal 0,000025.

Het zwavelsol waarmede we ook gewerkt hebben, werd bereid volgens von Weimarn, door uitgieten van een alcoholische S-opl. in water.

De lijnen 2, 3 en 4 gaan bijna door één punt, hetgeen er op wijst, dat er toch nog een zeer klein concentratie-traject is, waarop de gouddeeltjes reeds een E.S. nul hebben, terwijl de wandstroom nog een bepaalde waarde heeft. Dit snijpunt ligt inderdaad bij $\frac{h}{d} = 0,19$, het is echter niet scherp doordat de helling der lijnen te groot is.

Tenslotte is het natuurlijk mogelijk langs de weg der vergelijking achter de gezochte hoogte te komen. We hebben een AgJ-sol eerst gemeten in de platte cuvet op verschillende hoogten en vervolgens in de later te beschrijven ronde cuvet. In de volgende paragraaf zal betoogd worden, waarom we de in de ronde cuvet verkregen uitkomst als juist mogen aannemen. We hebben ons toen afgevraagd, op welke hoogte we in de platte cuvet hadden moeten meten, hadden we dezelfde E.S. willen vinden. De grafieken gaven hierop het antwoord $\frac{h}{d} = 0,19$.

We geloven dan ook, dat thans voldoende bewezen is, dat de formule van K o m a g a t a voor een cuvet van rechthoekige doorsnede als door ons is gebruikt, toegepast mag worden. Voor het praktische gebruik, zal een dunnere cuvet (b.v. van 1 mm., waarbij $\frac{a}{b} = 15$), gecombineerd met een objectief van kleinere dieptescherpte, te prefereren zijn met het oog op de betere donkerveldverlichting²⁸⁾; dit neemt echter niet weg, dat we hier niet zonder meer de eenvoudige formule van v o n

Toevalligerwijze kregen we op een keer een sol in handen, dat enige uren na de bereiding zeer fraai het z.g. slierenphenomeen vertoonde en tussen gekruiste nicols bij stroming dubbelbreking te zien gaf. Zoals bekend is dit verschijnsel typisch voor het V₂O₅-sol en is het kort geleden ook bij het seleensol geconstateerd, (F r. B. G r i b n a u, Chem. Weekblad 32, 53 (1935)). De dubbelbrekende zwavelolen konden alleen verkregen worden, wanneer bij de bereiding van extra gezuiverde stoffen gebruik werd gemaakt. Na ± 24 uur bleek het sol reeds zo sterk verouderd te zijn, dat de deeltjes voor het grootste gedeelte op de bodem lagen als rechthoekige, naaldvormige kristalletjes van enkele μ's grootte, met een uitdoovingshoek van 12°.

²⁸⁾ Zie blz. 35.

Smoluchowski mogen toepassen zoals Abramson meent²⁹⁾. De vloeistofsnelheid is immers veel te veel van de hoogte afhankelijk om het verschil te mogen verwaarlozen. Om dit met cijfers te staven: uit formule 21 op blz. 9 is af te leiden,

$$\frac{dv}{dy'} = 2 F v_0 y' \quad \left(y' = \frac{y}{b} \right) \dots \dots \dots (22)$$

Vullen we hier in: $v_0 = 8,5 \mu/\text{sec.}/\text{Volt/cm.}$, een waarde, die gemiddeld gevonden is bij onze metingen met AgJ-solen in zuiver water en $F = 1,549$ (berekend voor een cuvet met $\frac{a}{b} = 20$), dan vinden we voor een hoogte $\frac{h}{d} = 0,20$ ($y' = 0,6$), $\frac{dv}{dy'} = 15,8$.

Meet men nu op $\frac{h}{d} = 0,212$ ($y' = 0,595$), in plaats van zoals bij een cuvet met $\frac{a}{b} = 20$ noodzakelijk is op $\frac{h}{d} = 0,202$ ($y' = 0,577$), dan maakt men dus een fout van $0,28 \mu/\text{sec.}/\text{Volt/cm.}$ bij de E.S. meting.

Een andere kwestie is het, of het er bij deze dunne cuvetten veel toe zal doen, dat de zijwanden niet van hetzelfde glas zijn als de boven- en onderwanden. Ongetwijfeld is dit een onzekere factor, die echter van minder gewicht is en zelfs geheel te verwaarlozen zal zijn, als $\frac{a}{b}$ niet te klein is en de bedoelde zijwanden goed geslepen en gepolijst zijn.

Over de verdere factoren, die van invloed zijn op de nauwkeurigheid der meting, zal in de volgende paragraaf gesproken worden.

§ 3. Beschrijving van de ronde cuvet.

Bijzonderheden betreffende de meetmethodiek.

Cuvetten van cirkelvormige doorsnede werden reeds gebruikt door Mooney³⁰⁾, Mattson³¹⁾ en Abramson³²⁾.

²⁹⁾ H. A. Abramson, *Electrokinetic Phenomena* (1934), blz. 75.

³⁰⁾ M. Mooney, *Phys. Rev.* **23**, 396 (1924).

³¹⁾ S. Mattson, *loc. cit.* blz. 6.

³²⁾ H. A. Abramson, *Electrokinetic Phenomena* (1934), blz. 76.

Kort geleden is er ook één beschreven door Gilford³³⁾. Van al deze cuvetten was alleen die van Mattson geschikt voor ultra-microscopische doeleinden. Ze was vervaardigd van een dikwandige capillaire buis, die in het midden op geschikte wijze afgeslepen was. De grootste nadelen van een cilindrische cuvet zijn in het algemeen de moeilijke verlichting en de grote vertekening van het microscopische beeld. Bij de door ons geconstrueerde cuvet zijn deze nadelen voor het grootste gedeelte opgeheven door het gebruik van een zeer dunwandige glazen buis van ongeveer 2 mm. inwendige doorsnede en door het geheel te bekijken in een waterimmersie.

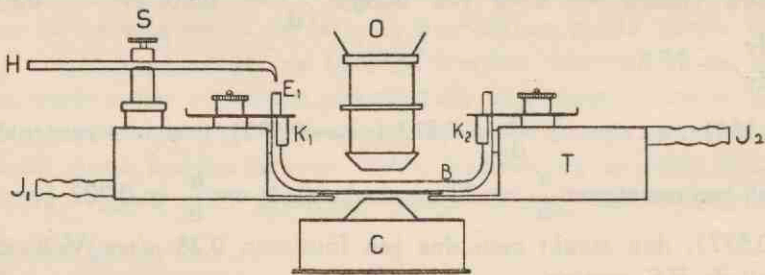


Fig. 17.

De bovenstaande figuur is de cuvet met toebehoren afgebeeld in de vorm, die ze tenslotte na lang experimenteren heeft gekregen. De U-vormige buis B, is door middel van twee klemmen K_1 en K_2 bevestigd in de rechthoekige uitsparing van een koperen trommel. Deze uitsparing is bestemd voor de immersievloeistof en vormt een bakje op zichzelf; de bodem er van wordt gevormd door de verder doorlopende bodem van de trommel en is in het midden voorzien van een elliptisch gat, afgedekt door een er op gekit dun glasplaatje van 0,15 mm. dikte. De Pt-electroden zijn aan de uiteinden der buis scherp afgebogen en zijn met geïsoleerde klemmen op de trommel bevestigd. Voor het gemakkelijk vernieuwen van de cuvetinhoud, zonder aan de gehele instelling iets te veranderen, is bij E_1 een, in een spitse punt toelovend, glazen buisje bevestigd aan een klein statiefje. *) Het andere einde van dit buisje is met een afzuiginrichting verbonden (een met water gevulde fles met hevel). Terwijl men

³³⁾ C. L. S. Gilford, Phil. Mag. 19, 853 (1935).

*) De spitse punt van dit buisje steekt nog 0.5 mm. in de opening van B. De electroden zijn in fig. 17 niet getekend. Zie hiervoor fig. 22.

dus aan de ene kant van de cuvet zuigt, kan men uit een kleine pipet aan het andere einde het sol laten toevloeiën. De trommel, waardoorheen water uit een thermostaat kan circuleren, wordt met behulp van twee pinnetjes bevestigd op de microscooptafel en is dus evenals deze centreerbaar met behulp van de twee centreerschroeven van het microscoop.

De buis.

Voor het vervaardigen van de U-buis zochten we een mooie Jena-glasbuis uit, met overal gelijke wanddikte en voorzien van een rode overlangse streep. Door een uitermate handige glasblazer lieten we een aantal buisjes trekken van 50—100 cm. lengte en 2—2,5 mm. uitwendige diameter. Met behulp van een dekglas-dikte-meter met wijzeraflezing (fabrikaat Zeisz, 1 schaaldeel = 10μ)³⁴), werden die gedeelten uitgezocht, die de vereiste dikte hadden en die zo rond mogelijk waren (verschil tussen grootste en kleinste diameter maximaal 10μ). Hiervan konden ten slotte alleen die stukken gebruikt worden, die een voldoende dunne wand hadden (naar schatting 0,1—0,2 mm.) en die onder het microscoop bekeken zo weinig mogelijk fouten in het glas vertoonden. Na deze zeer strenge selectie, hielden we van de 20—30 buisjes gewoonlijk slechts één of twee stukjes van 8 cm. lengte over, geschikt voor een cuvet. De rode streep, in de onuitgetrokken buis zichtbaar, was nu geworden tot een uiterst dun lijntje, dat slechts met een microscoop te zien was. Bij het buigen van de buis in de vereiste vorm, precies passend in het rechthoekige bakje binnen de trommel, zorgden we er voor, dat dit lijntje zich in het midden aan de onderkant bevond. We zullen straks zien, dat dit lijntje ons grote diensten bij de centrering zal bewijzen. (centreerspoor).

Centrering.

In tegenstelling met de platte cuvet, waarbij de vlakken van gelijke vloeistofsnelheid, als men zich ten minste niet te dicht naar de zijwanden begeeft, praktisch horizontaal liggen, hebben bij een ronde buis deze isokinetische oppervlakken de vorm van cylindermantels. Het scherptevlak van het microscoop kan slechts een beschrijvende lijn gemeen hebben met een bepaald

³⁴) Het apparaat werd ons welwillend in bruikleen afgestaan door Dr. Schlemper, waarvoor we hem hierbij onze hartelijke dank willen betuigen.

isokinetisch vlak. Het is nu gewenst, dat deze beschrijvende lijn altijd valt in het midden van ons microscopisch gezichtsveld. Om dit te bereiken moeten we de cuvet centreren.

Men zou voor dit doel gebruik kunnen maken van een ander objectief, dat wel in staat is de buis in zijn geheel te overzien. Hierbij lopen we echter kans grote fouten te maken omdat, zoals is gebleken, de meeste microscopen niet zo zuiver zijn, dat de optische assen van de verschillende objectieven steeds samenvallen met die van het instrument. Wij gingen daarom als volgt te werk: ons microscoop (Zeisz), was onder de objecttafel voorzien van een uitklapbare ring, bestemd voor de opname van een cobaltglaasje. In deze ring monteerden we een plaatje voorzien van een zeer fijne spleet (het gemakkelijkst te maken door een glasplaatje te beplakken met staniol en hierin met een scheermes een snede te maken). Het plaatje moet zodanig zijn aangebracht, dat wanneer de condensor is weggenomen en de tubus omlaag gebracht, de spleet scherp gezien kan worden met hetzelfde optische stelsel als waarmede later de metingen verricht worden. De spleet wordt nu zolang verplaatst, totdat het beeld ervan precies samenvalt met de middelste horizontale streep van de netmicrometer. Uitgeschoven tubus, oculair en netmicrometer moeten met behulp van kleefwas of op andere wijze in de gewenste stand gefixeerd kunnen worden. Vervolgens wordt, zonder verder ook maar iets te veranderen de tubus omhoog gebracht en de trommel, voorzien van de met water gevulde cuvet, doch *zonder immersie-vloeistof*, op zijn plaats gebracht. De cuvet zal nu als lens werken en van de verlichte spleet een reëel beeld vormen, waarop het objectief ingesteld kan worden. Met behulp van de centreerschroeven verplaatst men de cuvet zolang, totdat ook dit beeld samenvalt met de middelste horizontale draad van de netmicrometer.

Thans is de cuvet gecentreerd, de spleet wordt weggeklapt, de condensor, voorzien van een druppeltje water³⁵), op zijn plaats gebracht, de immersievloeistof (gedestilleerd water) in het bakje gebracht en het objectief scherp ingesteld op de onderkant van de buis, waar al spoedig het reeds eerder (zie blz. 29) genoemde centreerspoor zichtbaar wordt als een lichtende

³⁵) Ter voorkoming van verdamping is het beter gebruik te maken van een verdunde oplossing van glycerine.

streep. Men noteert de plaats er van in het gezichtsveld, herhaalt de gehele centreerbewerking nog één of twee malen en neemt het gemiddelde der waarnemingen. Door nu later de cuvet op dezelfde wijze te bevestigen en het centreerspoor op de bepaalde plaats te brengen, heeft men de cuvet weer in een ommezien gecentreerd. Men denke er echter wel aan, om het been, dat men oorspronkelijk aan de linkerkant had bevestigd, later ook altijd weer aan deze kant vast te maken. Om vergissing te voorkomen make men de beide benen van de cuvet een weinig verschillend van lengte.

Men zal zich nu afvragen, welke invloed een foutieve centrering heeft en of het inderdaad absoluut noodzakelijk is om alleen die deeltjes te meten, die zich bevinden op de middelste horizontale streep van de netmicrometer. Om hierop het antwoord te vinden, moeten we bedenken, dat voor een ronde cuvet het snelheidsverdelingslichaam een omwentelingsparaboloïde is, waarvan de as samenvalt met die van de cuvet en dat de instelvlakken van het microscoop hiervan parabolen afsnijden, waarvan de toppen bij juiste centrering altijd liggen op de middelste horizontale lijn van de netmicrometer. (In fig. 18 wordt deze lijn voorgesteld door AB.)

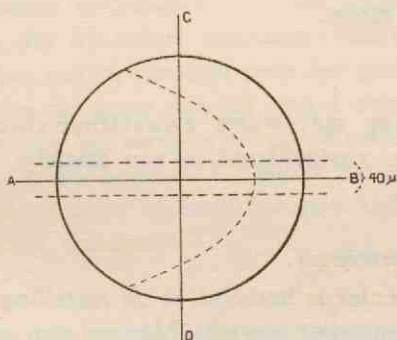


Fig. 18.

Door deze omstandigheid is het mogelijk gebleken om zelfs nog 20μ boven of onder de lijn AB te meten, zonder dat dit op de gemeten snelheden practisch van invloed is. Om dezelfde reden zal een kleine fout in de centrering van weinig gewicht zijn.

Bepaling van de hoogte.

Wanneer de cuvet met sol gevuld wordt, zal men spoedig bemerken, dat de deeltjes alleen goed zichtbaar zijn in de onderste cuvethelft; naar boven neemt de zichtbaarheid voortdurend af en geheel boven in de cuvet is zelfs niets meer te zien. Dit komt daardoor, dat de verlichting in een ronde cuvet toch altijd iets ongunstiger is dan in een platte cuvet, onder meer ook door de grotere afstand, die hier bestaat tussen condensor en object. Wil men dus een snelheidsmeting doen over de gehele doorsnede van de cuvet, dan kan men dit practisch alleen doen met microscopisch zichtbare emulsies of met grovere suspensies, die niet te snel bezinken b.v. een grof zwavelzol. (Zie ook noot blz. 35).

Voor het bepalen van de hoogte hebben we bij voorkeur gebruik gemaakt van een zeer verdund paraffine-sol. Spoedig na het vullen van de cuvet met dit sol zullen zich enkele druppeltjes boven in de cuvet verzamelen, zodat men, door hierop in te stellen en vervolgens op een aan het glas vastzittend deeltje geheel onderin de cuvet, gemakkelijk de hoogte kan bepalen. Dit kan men enige keren herhalen en het gemiddelde van de uitkomsten nemen. De hoogte is dan eens en voor altijd bepaald, wat bij de platte cuvet telkenmale vóór iedere E.S. meting opnieuw gebeuren moest.

Reiniging.

Na behandeling met warm zwavelzuur-chroomzuurmengsel werd de U-buis, vastgeklemd in een statiefje, gedurende een uur uitgestoomd.

Ijking micrometerschroef.

Zoals reeds eerder is betoogd, is de instelling van de hoogte van buitengewoon groot gewicht. Men zal dan ook geen microscoop voor E.S. metingen kunnen gebruiken, wanneer men er niet zeker van is, dat de schroefmicrometer een gelijkmatige gang vertoont. Hieraan nu, ontbreekt het nog wel eens, wat zelfs bij het door ons gebruikte Zeisz-microscoop het geval was.

De ijking geschiedde door de tubusverschuiving te meten, die het gevolg is van telkens één volledige omwenteling van de micrometerschroef. Deze verschuiving kan gemeten worden met

behulp van de oculairmicrometer van een tweede microscoop of, bij de tweede toegepaste methode, langs photographische weg.

1e Methode.

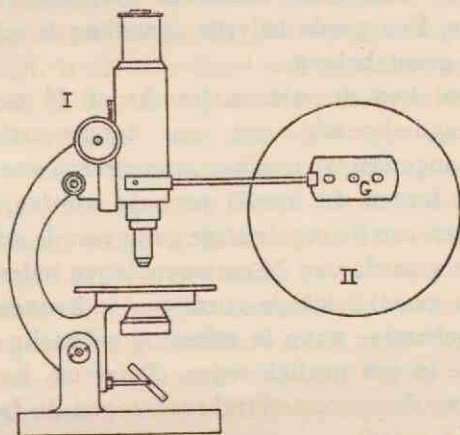


Fig. 19.

Aan de tubus van het te iken microscoop (I), wordt door middel van een zijarmpje een gillette mesje G bevestigd. Het scherp van dit mesje bevindt zich in het veld van een tweede, horizontaal gestelde, microscoop (II). De vergroting wordt zodanig gekozen, dat bij iedere micrometer-omwenteling van I, het mes zich bijna geheel beweegt door het gezichtsveld van II. Door middel van de grote schroef van I zorgt men er voor, dat na iedere meting het mesje weer op de oude plaats gebracht wordt. Aan deze methode kleef het euvel, dat de fouten van alle metingen, al zijn ze ieder afzonderlijk zeer klein, tenslotte toch bij elkaar opgeteld worden.

2e Methode.

Aan de tubus van het te iken microscoop wordt een klein photographisch objectief bevestigd. (Leitz „Elmar”, brandpuntafst. 5 cm.). Enige cm. voor dit objectief, stelt men een fijne horizontale spleet op, die door een lamp met condensor sterk verlicht kan worden. Het objectief ontwerpt van deze spleet op een op twee m. afstand opgestelde photographische plaat een beeld, dat de bewegingen van de tubus vergroot weergeeft. De micrometerschroef wordt nu telkens één volledige omwen-

teling verder gedraaid en de spleet telkens enige seconden verlicht. Na ontwikkeling van de plaat zijn hierop een aantal strepen te zien, die later met een comparateur uitgemeten kunnen worden.

De resultaten van beide methoden kwamen vrij goed met elkaar overeen. Een goede trilvrije opstelling is echter in beide gevallen van groot belang.

In ons geval kon de micrometerschroef 24 omwentelingen maken, corresponderende met een tubusverschuiving van $24 \times 100 \mu$. Aangezien we ons niet interesseren voor de absolute waarde van de fouten, die hierbij gemaakt worden, maar slechts voor afwijkingen van de regelmatige gang van de schroef, nemen we aan, dat de waarde van 24 omwentelingen inderdaad precies 2400μ is. Om gemakkelijk de correcties te kunnen vinden, die voor de onregelmatige gang in rekening gebracht moeten worden, zetten we in een grafiek tegen elkaar uit, het aantal omwentelingen van de micrometerschroef, tegen de fout in μ 's die hierbij gemaakt wordt.

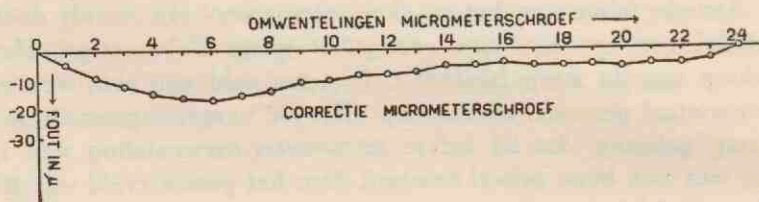


Fig. 20.

Hoe de gemeten cuvethoogte gecorrigeerd wordt en hoe hieruit de micrometerwaarde gevonden wordt, waarop ingesteld moet worden, om het microscoop scherp te doen zien in het gewenste vlak, is zonder meer duidelijk. Alleen moet er nog op gewezen worden, dat vóór iedere instelling de micrometerschroef in zijn laagste stand moet staan en dat de instelling op de onderkant van de cuvet, met de grove schroef gebeuren moet. Ook moet men er om denken, dat microscopen, voorzien van een inrichting, die het kapot drukken van het dekglas onmogelijk maakt, voor ons doel niet te gebruiken zijn, omdat de tubus hierbij verschuiven kan onafhankelijk van iedere schroefbeweging.

Verlichting.

De stralen van een donkerveldcondensator convergeren in één bepaald punt. In dit punt is de verlichting het best. Met een vaststaande condensator is het principieel niet mogelijk om op verschillende hoogten in de cuvet metingen te verrichten. Met een condensator als de cardioïde, die een buitengewoon scherp brandpunt heeft, is dit inderdaad ook practisch onmogelijk. Bij een paraboloïde is het brandpunt meer „uitgesmeerd” en dank zij deze onvolkomenheid, waaraan weliswaar iets van de kwaliteit van het beeld wordt opgeofferd, leent zich deze condensator beter voor E.S. metingen ³⁶⁾. Evenwel is ook hierbij slechts één mm., gerekend van de onderkant van de cuvet af, bruikbaar. Bij onze metingen in de 2 mm. dikke platte cuvet, die uitsluitend ten doel hadden de afgeleide formules te toetsen, hebben we dan ook van gemakkelijk zichtbare solen gebruik moeten maken als b.v. niet al te fijn disperse AgJ- en S-solen in zeer grote verdunning. En ook in de 2 mm. dikke ronde cuvet, waar zoals reeds vermeld de verlichting iets ongunstiger is, hebben we van deze solen gebruik moeten maken, wanneer ook op grote hoogten gemeten moest worden. Van groot belang bleek hierbij de brandpuntsafstand van de condensator enigszins varieerbaar te maken, door de er op vallende stralenbundel meer te laten convergeren of divergeren. Daartoe plaatsten we vóór de lichtbron een gemakkelijk verplaatsbare verzamellens. (Constructie van de lamp analoog „Monla-lamp” van Leitz) Als lichtbron bleek een 8-Volts autolampje het meest geschikt. Vooral als men in het halfduister werkt, is het licht hiervan ruimschoots voldoende en ook minder vermoeiend voor de ogen dan het licht van een booglamp.

Toen we, experimenterende met de ronde cuvet, gezien hadden, dat bij goede reiniging van het glas de stroomverdelingscurve practisch altijd een goed symmetrische parabool is, heb-

³⁶⁾ Drs. S. A. Troelstra, die eveneens met onze cuvet werkte, heeft met succes gebruik gemaakt van een Reichert donkerveld-veldcondensator. Deze condensator heeft op zich zelf een kleine brandpuntsafstand. Bevestigt men echter er vlak onderaan een sterk convergerende lens, dan blijkt de stralengang zodanig gewijzigd te worden, dat het brandpunt nu zeer hoog ligt, hetgeen voor ons doel dus bij uitstek geschikt is. Zelfs geheel boven in de cuvet zijn de ultramicroscopische deeltjes nu nog zichtbaar te maken, indien men slechts de condensator zo ver mogelijk omhoog brengt.

ben we later, bij het meten van moeilijker zichtbare objecten, slechts gemeten op die hoogte, die direct de gevraagde E.S. oplevert, n.l. $\frac{h}{d} = 0,147$. In dat geval kan natuurlijk de gehele verlichting aan die speciale hoogte worden aangepast. Het is verder van voordeel gebleken om tussen microscoop en lamp een gemakkelijk verstelbaar schermje aan te brengen, voorzien van een *verticale* spleet van ± 1 cm. breedte. Het gebruik van een centreerbare condensor is aan te bevelen, ofschoon we met een niet centreerbare eveneens goede resultaten hebben verkregen. Een centrering door middel van een centreerbaar objectief, is natuurlijk uit de booze.

Tenslotte zij er nog op gewezen, dat verontreinigingen in de immersievloeistof of luchtbelletjes, die hardnekkig aan de buitenkant van de cuvet vast blijven kleven, de verlichting sterk kunnen storen, zodat zindelijkheid bij het werken geboden is.

Het verkrijgen van een behoorlijk beeld is verder een kwestie van geduld en oefening en laat zich moeilijk in detail beschrijven.

Dat ook bacteriën zich in de ronde cuvet goed laten meten is bewezen door de heren Schlemper en van der Vliet³⁷⁾, die metingen hebben verricht aan *Micrococcus Roseus* en *B. pneumoniae* S en R.

Dieptescherpte.

Na het voorgaande is het duidelijk, dat het voor nauwkeurige metingen van belang is, dat de laag, die door het microscoop scherp wordt gezien, zo klein mogelijk is. Volgens Berek en Metzner³⁸⁾, verkrijgt men de dieptescherpte (T_L) voor een microscoop uit de volgende vergelijking:

$$T_L = \frac{n \cdot z}{a \cdot v} \dots \dots \dots (23)$$

Hierin is a de apertuur van het objectief, v de gezamenlijke vergroting van objectief en oculair en z de doorsnede van een cirkel, die op de afstand van duidelijk zien nog net als een punt waargenomen wordt (men neemt gewoonlijk $z = 0,25$ mm.).

³⁷⁾ Niet gepubliceerd, de metingen werden verricht in het Pharmaceutisch Laboratorium te Utrecht.

³⁸⁾ In Peterfi's *Handbuch der Microphotographie*, 1933, pg. 17.

Voor het door ons gebruikte objectief, een Reichert 4c, met een vrije objectafstand van 3,2 mm., is $a = 0,32$. De eigen vergroting bij een tubuslengte van 190 mm. is $16 \times$. In combinatie met een compensatie-oculair $18 \times$ bedraagt de dieptescherpte volgens bovenstaande formule berekend:

$$T_L = 3,6 \mu \text{ in water.}$$

$$T_L = 2,7 \mu \text{ in lucht.}$$

Voor de Zeiss waterimmersie 40 (D^*), welk objectief we bij voorkeur gebruikten bij de 1 mm. dikke platte cuvet, berekent men op dezelfde wijze: $T_L = 0,37 \mu$.

Uit deze cijfers is met behulp van form. 22 op blz. 27 te berekenen, welke invloed de dieptescherpte heeft op de variaties der E.S. metingen. Voor een ronde cuvet van 2 mm. inwendige doorsnede, vindt men b.v. een variatie van $0,06 \mu/\text{sec.}/\sqrt{\text{Volt/cm}}$. Overbodig te zeggen, dat we om de fout niet groter te maken, alleen die deeltjes mogen meten, die in het gezichtsveld goed scherp te zien zijn.

Men moet ook rekening houden met de mogelijkheid, dat bij niet goed gecorrigeerde objectieven, het spherptevlak niet werkelijk vlak, maar bolvormig is („Bildfeldwölbung”). Dit is te controleren, door in te stellen op een geschikt object, dat gegarandeerd vlak is, b.v. een objectmicrometer. Men ziet dan al spoedig, of het beeld tot aan de randen van het gezichtsveld toe scherp is en kan, wanneer dit niet het geval is, hiermede rekening houden. Bij de door ons gebruikte objectieven was dit niet nodig. De kromming van het beeldveld treedt dan vooral hinderlijk op, wanneer de optische assen van objectief en oculair niet samenvallen. Dit is nog een reden om objectief-centrering te veroordelen.

Van principieel microscopisch-technisch standpunt zijn er nog andere bezwaren aan te voeren, o.a. dit, dat het objectief alleen gecorrigeerd is voor één bepaalde dekglasdikte en dat voor het bekijken van de platte cuvet met een *droog systeem*, noodzakelijkerwijze op verschillende hoogten instellende, ook verschillende afwijkingen moeten optreden. Verder het feit, dat een Reichert obj. 4c niet als waterimmersie geconstrueerd, door ons toch als zodanig gebruikt wordt. We geloven echter niet, dat deze dingen veel gewicht in de schaal leggen.

Tenslotte zij er nog aan herinnerd, dat bij een droog objectief, de gemeten cuvethoogte gelijk is aan de ware cuvethoogte, gedeeld door de brekingsindex van het sol³⁹⁾. Aangezien we echter alleen met relatieve hoogten werken, hebben we met deze schijnbare verplaatsing van het beeld niets te maken. Ook de bovenwand van de cuvet zal een schijnbare verplaatsing geven; deze is echter voor alle hoogten dezelfde. Dit kan natuurlijk niet gezegd worden als de bovenwand een lenswerking vertoont, zoals bij ronde cuvetten gemaakt uit dikwandige buizen noodzakelijk het geval moet zijn.

Constante temperatuur.

De temperatuur in de cuvet kan binnen 0,1° C constant gehouden worden, door water uit een thermostaat door de trommel te laten stromen. Om het trillen van de objecttafel door het pompen tegen te gaan, wordt in de persleiding een regulator opgenomen, bestaande uit een erlenmeyer van 500 cc., voorzien van een dubbeldoorboorde gummikurk, waardoorheen twee buizen tot aan de bodem van de kolf gaan. De erlenmeyer is voor een vierde met water gevuld en bevindt zich in de thermostaat. De buizen worden in de persleiding ingeschakeld. Het zich boven het water bevindend luchtkussen fungeert als regulator.

Verschilt de werktemperatuur meer dan enige graden met de kamertemperatuur, zo is het gewenst een velletje rubber of ander isolerend materiaal te plaatsen tussen trommel en microscoop-tafel, of wel de gehele trommel met isolerend materiaal te bekleden. De werktemperatuur (meestal 20° C in de winter en 25° C in de zomer) wordt gecontroleerd binnen in de trommel met een geijkte Anschütz thermometer.

De elektrische schakeling.

Deze is schematisch weergegeven in fig. 20, waarbij B een accumulatorenbatterij voorstelt, P een potentiometer, C een commutator en S een schakelaar.

³⁹⁾ Voor een waterimmersie geldt dit bezwaar natuurlijk niet.

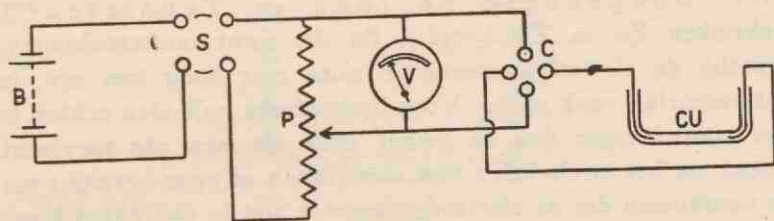


Fig. 21.

De voltmeter V was een „Hartman & Braun" voltmeter, geijkt tegen een normaalvoltmeter. De stroomsterkte door de cuvet was meestal kleiner dan 0.1 m. Amp.

De electroden.

De electroden nodig voor het aanleggen van het electrisch veld, kunnen op drie manieren een bron van fouten vormen.

- 1e. Door de vorming van electrolyseproducten, die het sol veranderen.
- 2e. Door de vorming van gasbellen, die oncontroleerbare stromingen in de cuvet veroorzaken of het electrisch veld vervormen.
- 3e. Door polarisatieverschijnselen.

Vele vroegere onderzoekers hebben gemeend de oplossing te moeten zoeken in het gebruik van wisselstroom [Cotton en Mouton⁴⁰), Svedberg⁴¹)].

Afgezien van het feit, dat hierbij slechts aan het eerste en het tweede bezwaar wordt tegemoet gekomen, niet echter aan het laatste, is onze grootste grief tegen deze methode wel deze, dat door de snelle wisseling van het veld, het hydrostatisch evenwicht nooit gelegenheid krijgt om zich in te stellen, waardoor de resultaten moeilijk te interpreteren zijn.

Eveneens is dit het geval bij het gebruik van een roterend electrisch veld, waarbij de deeltjes cirkeltjes beschrijven, waarvan de straal een maat is voor de E.S.⁴²).

Andere onderzoekers, vooral de werkers met hydrophiele kolloïden, bevelen het gebruik van omkeerbare electroden aan.

⁴⁰) A. Cotton en H. Mouton, Compt. rend. 138, 1584 (1904).

⁴¹) The Svedberg en H. Andersson, Kolloid Z. 34, 156 (1919).

⁴²) E. M. Pugh en C. A. Swartz, Phys. Rev. 36, 1495 (1930).

(B.v. Bungenberg de Jong en Teunissen²⁰) gebruiken Zn in ZnCl₂-opl.). Bij dit soort onderzoekingen, waarbij de electrolytconcentratie soms zeer hoog kan zijn, is dit natuurlijk vaak nodig. Voor hydrophobe kolloïden echter, is het middel erger dan de kwaal, zelfs als men zijn toevlucht neemt tot het inschakelen van membranen of agar-heveltjes om te voorkomen dat de electrode-vloeistof niet in aanraking komt met het sol [von Buzágh¹⁹), Kross en Zuelzer⁴³), Enslin c.s.¹⁶)]. Het gebruik van elektroden als CuO op Cu, of AgCl op Ag, is slechts in enkele gevallen mogelijk [Kruyt en van Arkel²⁴)].

Wijzelf hebben bij voorkeur gebruik gemaakt van platina-elektroden. Van de in het begin genoemde onaangenaamheden zal men geen last krijgen, wanneer men er slechts voor zorgt, dat de stroomsterkte klein en het electrode-oppervlak groot is. Wat het eerste betreft, het geleidingsvermogen van suspensioïden is in verband met de kleine toelaatbare electrolytconcentraties vrij laag, terwijl de ronde cuvet door zijn naar verhouding kleinere doorsnede dan die der platte, dus ook hierbij te verkiezen is.

Het grote electrode-oppervlak is vooral van belang voor het onderdrukken van de polarisatiespanning, omdat, zoals bekend is, deze in eerste instantie afhankelijk is van de stroomdichtheid, d.i. stroomsterkte gedeeld door electrode-oppervlak⁴⁴). Dit grote oppervlak kan verkregen worden, door de Pt-draad de vorm te geven van een spiraal en deze vervolgens te platineren⁴⁵).

⁴³) Walter Kross en Margarete Zuelzer, Centr. Bakt. Parasitenk. I. Abt. Orig. 126, 360 (1932).

⁴⁴) Dit is begrijpelijk geworden door de onderzoekingen van J. Hoekstra (diss. Amsterdam 1932), waaruit blijkt, dat bij electrolyse de ionen voor de afgifte van hun lading aan een electrode, een actieve plaats op het oppervlak hiervan nodig hebben.

⁴⁵) Het platineren heeft plaats volgens Lummer en Kurlbaum in een oplossing van 3 % Platinachloride en $\frac{1}{40}$ % Loodacetaat, gedurende 10 min. bij een klemmenspanning van 2 Volt; daarna gedurende 10 min. kathodisch reduceren in 0,5 N Zwavelzuur, vervolgens langdurig uitwassen met warm gedest. water. Het verdient aanbeveling een aantal elektroden tegelijk te behandelen, om na enige metingen de gebruikte snel door nieuwe te kunnen vervangen.

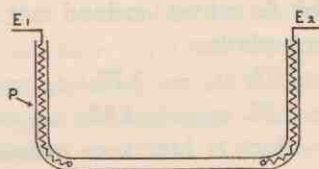


Fig. 22.

Ook op de vorming van gasbellen bleek dit platineren van gunstige invloed te zijn. (Zelfs in KNO_3 opl. van 20 m. mol/L nog niet merkbaar.) Worden gasbellen toch gevormd, dan ontstaan ze meestal bij P (zie fig. 22), zodat ze de vloeistofstroming niet storen. Het is trouwens een kleine moeite om, zodra men slechts vermoedt, dat er zich een gasbel heeft gevormd, even de cuvet leeg te zuigen en weer van vers sol te voorzien, zodat men, zij het ook telkens met kleine onderbrekingen, toch voldoende metingen aan hetzelfde object kan doen.

De experimentele bepaling van de polarisatiespanning, geschiedde door de E.S. te meten bij verschillende spanningen en te zien in hoeverre er tusschen beide een rechtlijnig verband bestond. Dit is weliswaar niet de meest ideale methode om een polarisatiespanning te bepalen, omdat de E.S. metingen op zichzelf met een betrekkelijk grote fout behept zijn. Waar het hier echter slechts om gaat, om de voorwaarden op te zoeken, waarbij de polarisatiespanning zo gering is, dat ze binnen de proeffouten van een E.S. meting te verwaarlozen is, hebben we ons met deze methode tevreden gesteld.

Hieronder zijn de uitkomsten weergegeven van E.S. metingen, uitgevoerd bij verschillende electrodenspanningen, uitgedrukt in $\mu\text{Volt/sec./cm. (}u_v\text{)}$; de index duidt het gebruikte voltage aan.

A. Sol: AgJ, scherp gedialyseerd en geconcentreerd door electro-decantatie, sterk verdund met $2 \times$ gedest. water.

Electroden: blank platina.

Serie 1: $u_2 = 3,52$; $u_3 = 3,57$; $u_4 = 3,51$; $u_5 = 3,55$;
 $u_{10} = 3,66$.

Serie 2: $u_{10} = 2,76$; $u_{20} = 2,72$; $u_{29} = 2,79$.

Zoals men ziet is, door het buitengewoon kleine geleidingsvermogen van het sol, hier nog geen polarisatie-effect merkbaar.

- B. Sol: zelfde als bij A, echter verdund met 1 m. mol. KNO_3/L .
 Electroden: blank platina.
 Serie 1: $u_3 = 2,02$; $u_6 = 2,72$; $u_7 = 3,22$.
 Serie 2: $u_{10} = 3,38$; $u_{20} = 3,85$; $u_{30} = 4,17$.
 Het polarisatie-effect is hier zeer groot.
- C. Sol: zelfde als bij A, echter verdund met 1 m. mol. KNO_3/L .
 Electroden: platinadraad in spiraalvorm en geplatineerd.
 Serie 1: $u_{10} = 3,81$; $u_{20} = 3,82$; $u_{30} = 3,89$.
 Serie 2: $u_5 = 3,20$; $u_{10} = 3,27$; $u_{20} = 3,26$; $u_{31} = 3,37$.
 Sol: zelfde als bij A, echter verdund met 10 m. mol. KNO_3/L .
 Serie 3: $u_{10} = 2,62$; $u_{20} = 2,68$; $u_{30} = 2,67$.

Ondanks de betrekkelijk hoge electrolytconc. nog geen spoor van een polarisatie-effect.

Men mag hieruit echter nog niet de conclusie trekken, dat het platineren van de electroden een universeel middel is om het polarisatie-effect te elimineren. Ofschoon we bij onze onderzoekingen er niet op gestuit zijn, zullen er toch gevallen denkbaar zijn, waarbij het aangegeven middel ons in de steek laat. Het verdient daarom aanbeveling om in twijfelgevallen niet uitsluitend bij één electrodespanning metingen te doen.

Een geheel andere methode om het polarisatie-effect te omzeilen, is het gebruik van meetelectroden met compensatieschakeling op dezelfde wijze als dit bij de macroscopische E.S. metingen volgens Kruyt en van der Willigen⁴⁶⁾ gebruikelijk is, een methode, die o.a. toegepast is door Enslin c.s.¹⁶⁾ en door Bungenberg de Jong en Teunissen²⁰⁾. Bij de door ons gebruikte ronde cuvet is het aanbrengen van meetelectroden echter niet goed mogelijk; bij de platte cuvet wel, wanneer men in het rechthoekige raam geschikte gleufjes uitslijpt.

Wijze van berekening.

Zoals bekend, is wat men onder E.S. verstaat eigenlijk een gemiddelde van een groot aantal snelheden, gemeten aan verschillende deeltjes. Behalve het feit, dat de deeltjes individueel

⁴⁶⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, *Kolloid Z.* **44**, 22 (1928).

verschillende snelheden hebben als gevolg van hun verschillende grootte, hun verschillende vorm en misschien zelfs door een verschillende ladingsverdeling aan hun oppervlakte, zal ook de meetmethodiek zelve er toe bijdragen, dat er verschillende snelheden gemeten worden, en wel:

- 1e. door de Brownse beweging der deeltjes,
- 2e. als gevolg van verschillende, tijdelijk optredende stromingen in de cuvet,
- 3e. doordat het scherptevlak van het microscoop een bepaalde dikte heeft (zie blz. 36),
- 4e. als gevolg van te vroeg of te laat indrukken van de chronometerknop.

De snelheidsverschillen, inhaerent aan de deeltjes zelf, zullen wij voorlopig buiten beschouwing laten (Zie hoofdstuk II).

Op het ogenblik interesseren ons alleen de methodische variaties. Deze zijn alleen te elimineren, door zeer veel metingen te doen en het (rekenkundig) gemiddelde hiervan te nemen. Moeten we echter het gemiddelde nemen van de gemeten tijden of wel het gemiddelde van de hieruit berekende snelheden ($= \frac{\text{weg}}{\text{tijd}}$)? Het is duidelijk, dat dit niet onverschillig is.

Om een antwoord op deze vraag te vinden, zullen we rekening moeten houden met de door de mathematica gestelde eis, dat het nemen van een gemiddelde alleen geoorloofd is als de variaties symmetrisch gegroepeerd liggen ten opzichte van een middelwaarde, zoals dit b.v. het geval is bij een volkomen toevallige variatieverdeling (G a u s s). We willen daarom de zo juist genoemde variatie-oorzaken afzonderlijke bekijken.

1e. De gemiddelde verplaatsing tengevolge van de Brownse beweging wordt, zoals bekend is, beheerst door de toevalswet van G a u s s⁴⁷).

Laten we de stroom door de cuvet gaan en nemen we de deeltjes gedurende één seconde waar, dan zal de afgelegde weg een superpositie zijn van de E.S. en van deze gemiddelde verplaatsing. Hieruit is te concluderen, dat de verschillende snel-

⁴⁷) Zie: H. F r e u n d l i c h, Kapillarchemie I (1930), blz. 493.

heden der afzonderlijke deeltjes eveneens onderworpen zijn aan de toevalswet.

2e. Toevallige plaatselijke stromingen, optredende onafhankelijk van het electrisch veld, worden geëlimineerd door kort na elkaar twee metingen te doen met gecommuteerde stroom en het gemiddelde van deze twee *snelheden* te nemen.

3e. Dat de variaties in *snelheid*, als gevolg van de niet ideale dieptescherpte van het microscoop, symmetrisch gelegen zijn t.o.v. een bepaalde middelwaarde, is zonder meer duidelijk.

4e. Bij de variatiefactor, veroorzaakt door de traagheid van de waarnemer, liggen echter de *gemeten tijden* symmetrisch t.o.v. een bepaalde middelwaarde. Aangezien deze fouten zijn van de grootte van 0,1—0,2 seconden, is deze variatie een niet te onderschatten factor, die alleen verkleind kan worden door over een zo groot mogelijke tijd te meten. Hieraan wordt echter een grens gesteld, doordat de deeltjes na zekere tijd uit het gezichtsveld van het microscoop verdwijnen als gevolg van de Brownse beweging. Bovendien neemt bij grotere tijden ook de kans toe, dat electrolyse-producten hun funeste invloed zullen doen gelden. In de practijk bleek een tijd van 8—10 sec. de meest geschikte. De micrometrafstanden, waarover de *snelheden* gemeten werden en het potentiaalverschil aan de electroden, werden hiernaar geregeld.

Uit bovenstaande beschouwingen is de conclusie te trekken, dat de drie eerst genoemde variatiefactoren wel de overhand zullen hebben en dat het dus de *snelheden* zullen zijn, die symmetrisch verdeeld zijn over een bepaalde middelwaarde. De experimenten van Tuorila¹⁵⁾ (ofschoon onvolledig) wijzen er reeds op, dat dit inderdaad het geval is. Wij hebben zelf nog op andere wijze hierover een experiment verricht, n.l. door aan één en hetzelfde sol en onder dezelfde proefomstandigheden de *snelheden* te meten over een bepaalde afstand in de oculair-micrometer (70 μ) en over een tweemaal zo grote afstand.

TABEL 2.

<u>70 μ</u>	<u>140 μ</u>
t = 4,3	t = 9,1
5,7	10,2
4,6	10,6
5,1	9,8
4,9	10,7
5,6	10,0
—	—
enz.	enz. (in totaal 30 metingen)

gem. t = 5,06 sec.

gem. t = 10,33 sec.

gem. $\frac{1}{t} = 0,1991$

gem. $\frac{1}{t} = 0,09995$.

Het gemiddelde der gemeten tijden is in het 1e geval niet gelijk aan de helft van het gemiddelde der tijden in het 2e geval, terwijl daarentegen het gemiddelde der reciproke tijden in het ene geval wel de helft is van het overeenkomstige gemiddelde in het andere geval.

We hebben dan ook, in navolging van Bungenberg de Jong²⁰⁾ en medewerkers, steeds uit de gemeten tijden eerst het reciproke bepaald (met behulp van een tabel), en daarna van de reciproken het gemiddelde, waarna door vermenigvuldiging met een bepaalde factor hieruit de gevraagde E.S. werd verkregen.

Meestal konden we voor iedere E.S. bepaling met 20 metingen (= 10 \times 2) volstaan. Wanneer de variaties te groot waren moesten 30 of meer metingen worden gedaan. Al te grote variaties werden geschrapt.

De cuvetinhoud werd gewoonlijk na 10 metingen ververs, bij grote electrolytconcentraties vaker.

De afstand der elektroden werd bepaald met behulp van een schuifpasser met nonius tot op 0,1 mm. nauwkeurig.

Onder gelijk blijvende omstandigheden konden twee parallelbepalingen (elk van 20 metingen minstens), gemakkelijk binnen 1 % kloppend verkregen worden. Dit wil niet zeggen, dat de nauwkeurigheid der bepaling eveneens 1 % is. De verschillende

foutenbronnen in acht nemende kan men zeggen, dat deze zal variëren tussen 1 en 3 %.

Is de ronde cuvet een „gesloten” cuvet?

Om tenslotte ook deze vraag te beantwoorden, hebben we twee series bepalingen verricht, waarbij in het ene geval de cuvet gebruikt werd zoals gewoonlijk, n.l. met de uiteinden der beide benen open en in het tweede geval, met de uiteinden der benen gesloten. (Hier is de cuvet dus in de volle zin des woords gesloten.)

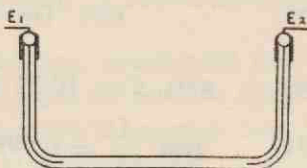


Fig. 23.

Het bleek, dat in beide gevallen steeds dezelfde E.S. werd gevonden.

Vermeld zij nog, dat ook metingen in dezelfde geest als die, beschreven op blz. 24, de hierboven gestelde vraag in bevestigende zin hebben beantwoord.



HOOFDSTUK II.

HET VERBAND TUSSEN ELECTROPHORETISCHE SNELHEID EN GRENSVLAKPOTENTIAAL.

„The present state of the theory and general understanding of electrokinetic phenomena is deplorably chaotic.”

Melvin Mooney (1931).

§ 1. De elektrische dubbellaag.

Het grensvlak vast-vloeistof is, evenals ieder ander grensvlak, de zetel van een elektrische lading. Hoe deze lading hier komt, zullen wij voorlopig in het midden laten.

De aanwezigheid van een elektrische lading heeft tot noodzakelijk gevolg een potentiaal-verschil en dit potentiaal-verschil maakt zich aan ons kenbaar: 1e als een electrodepotentiaal (ϵ) en 2e als een elektrokinetische potentiaal (ζ). Deze twee meetbare potentialen zijn echter niet aan elkaar gelijk, ook niet wat hun grootte-orde betreft en soms zelfs niet wat hun teken betreft. Bovendien zijn ze aan totaal verschillende wetmatigheden onderworpen.

Ter verklaring van de electrodepotentiaal is reeds Helmholtz⁴⁸⁾ gekomen tot een voorstelling van de elektrische dubbellaag, die ook heden ten dage nog gebruikt wordt. De meestal negatieve wandlading heeft tot gevolg, dat er uit de vloeistof een positieve lading naar de wand toe wordt getrokken. Wanneer er nu in het geheel geen warmte-beweging bestond, zou zich vlak tegenover de negatieve lading van de vaste wand een aequivalente positieve lading opstellen (Perrin⁴⁹⁾).

⁴⁸⁾ H. von Helmholtz, Wied. Ann. Physik 7, 337 (1879).

⁴⁹⁾ J. Perrin, J. chim. phys. 2, 601 (1904).

Tegenwoordig is men het er wel over eens, dat de temperatuurbeweging deze concrete ladingsverdeling zal verstoren tot een meer diffuse, zodat men, van de wand dieper de vloeistof ingaande, een langzame afname van de positieve lading zal vinden (Gouy⁵⁰).

Gewoonlijk neemt men ook nog aan, dat de zetel van de elektrokinetische potentiaal zich niet vlak op de wand bevindt, maar op enige afstand daarvan. Daardoor heeft men het grote voordeel, dat men begrijpelijk kan maken hoe door toevoeging van neutrale electrolyten (d.z. electrolyten, die het electrodepotentiaal niet beïnvloeden), de elektrokinetische potentiaal sterk kan veranderen en zelfs van teken kan omkeren, zonder dat de electrodepotentiaal verandert.

Met dit beeld van de elektrische dubbellaag voor ogen hebben verschillende onderzoekers getracht een formule af te leiden, die het verband aangeeft tussen elektrokinetische potentiaal en electrophoretische snelheid. Wij hebben in het bovenstaande het woord *ion* opzettelijk vermeden, om goed tot uitdrukking te brengen, dat men bij al deze afleidingen een concessie heeft moeten doen aan de mathematica, door de electriciteitsverdeling zowel over het miceloppervlak als in de dubbellaag als volkomen continu op te vatten.

Een volledige bespreking van de theorie der electrophorese is niet mogelijk, zonder ook de andere elektrokinetische verschijnselen er in te betrekken. Wij willen hier echter uitsluitend de verschillende electrophorese-formules de revue laten passeren en de door de experimentator gestelde vraag beantwoorden: „Wat hebben wij aan deze formules?”

§ 2. De electrophorese-formules⁵¹).

Het verband tussen elektrokinetische potentiaal (ζ) en E.S. (u) is het eerst gegeven door Helmholtz⁴⁸). Later heeft

⁵⁰) G. Gouy, J. physique (4) 9, 457 (1910); zie ook: D. L. Chapman, Phil. Mag. 25, 475 (1913).

⁵¹) Wij willen op deze plaats onze dank betuigen aan Drs. J. W. Bredt, voor de hulp, die hij ons verleend heeft bij de bewerking van deze paragraaf.

Lamb⁵²⁾ een andere formule voorgesteld, waarbij rekening is gehouden met de mogelijkheid van het bestaan van een glijding (slip) van de vloeistof langs de wand. Zijn formule verschilt met die van Helmholtz alleen door een factor $\frac{1}{d}$. (l is een maat voor de glijding, d is de dikte van de dubbellaag).

Zolang de experimenten het aannemen van een, bovendien volkomen onbepaalde, glijding niet noodzakelijk maken, achtte von Smoluchowski⁵³⁾ het beter om maar voorlopig de oude formule van von Helmholtz te gebruiken, mits daarin nog de diëlectriciteitsconstante (D) werd ingevoerd.

Zijn formule luidt:

$$u = \frac{D E \zeta}{4 \pi \eta} \dots \dots \dots (24)$$

(E = veldsterkte; η = viscositeit).

Deze formule is afgeleid voor stugge deeltjes van willekeurige vorm en grootte en geldt eveneens voor de electro-endosmose (v), welk verschijnsel in wezen identiek is met de electro-phorese.

Nadat Debye en Hückel later in hun verhandeling over de theorie der sterke electrolyten⁵⁴⁾ de loopsnelheid van een ion hadden berekend in het kader van het door hen gegeven beeld, hebben zij soortgelijke beschouwingen toegepast op de „loopsnelheid” van kolloïde deeltjes⁵⁵⁾. Zij vinden een formule, waarin de vorm der deeltjes wel degelijk is uitgedrukt:

$$u = \frac{D E \zeta}{c \pi \eta} \dots \dots \dots (25)$$

(c = 6 voor ronde deeltjes en c = 8 voor cilindrische deeltjes, met de cylinder-as loodrecht op het electriche veld).

De tegenstrijdigheid in beide formules wordt veroorzaakt, doordat de auteurs bij de afleiding gebruik hebben gemaakt van verschillende premissen, n.l.:

⁵²⁾ H. Lamb, Phil. Mag. (5) 25, 52 (1888).

⁵³⁾ M. von Smoluchowski, in Graetz, Handbuch der Electricität und Magnetismus 2, 366 (Leipzig, 1921).

⁵⁴⁾ P. Debye en E. Hückel, Physik. Z. 24, 185, 305 (1923).

⁵⁵⁾ P. Debye en E. Hückel, Physik. Z. 25, 49 (1924).
E. Hückel, Physik. Z. 25, 204 (1924).

A. *Helmholtz—von Smoluchowski.*

1. Deeltjes zijn stug en niet geleidend.
2. D en η hebben in de dubbellaag dezelfde waarde als daarbuiten.
3. Dikte dubbellaag *klein* in verhouding tot de straal van het deeltje.
4. Ladingsverdeling wordt niet verstoord door het medium of door het aangelegde elektrische veld.

B. *Debye—Hückel.*

1. Deeltjes zijn stug, bolvormig en hebben hetzelfde geleidingsvermogen als het milieu.
2. Idem 2 A.
3. Dikte dubbellaag *groot* in verhouding tot de straal van het deeltje.
4. Bolsymmetrische ladingsverdeling wordt niet verstoord door het aangelegde veld of door de beweging van het deeltje door de vloeistof.

Bij de beschouwingen van *Debye* en *Hückel* zetten de krachtlijnen van het aangelegde veld zich ongehinderd voort dwars door het deeltje heen en ook dwars door de dubbellaag daarvan. Wanneer wij van een vervorming der krachtlijnen door de dubbellaag voorlopig afzien, dan is het duidelijk, dat het bovenstaande alleen waar kan zijn, wanneer het geleidingsvermogen van het deeltje gelijk is aan dat van de vloeistof. In het algemeen zal men echter wel degelijk rekening moeten houden met een afbuiging der krachtlijnen. Dit doet *Henry*⁵⁶⁾ dan ook in de nieuwe door hem gegeven afleiding.

Bij de opzet van zijn differentiaalvergelijkingen weet hij zijn premissen tot de volgende te beperken:

1. De deeltjes zijn stug, in ieder geval stug voor de bij de electrophorese werkende krachten. Het geleidingsvermogen is willekeurig.
2. D en η zijn in de dubbellaag dezelfde als in de vloeistof.
3. *Henry* legt er nog speciaal de nadruk op, dat alle optredende stromingen volmaakt laminair moeten zijn, ook bij deeltjes, die sterk van de bolvorm afwijken.

⁵⁶⁾ D. C. *Henry*, Proc. Roy. Soc. (London) A, 133, 106 (1931).

Allereerst het geval behandelende voor een bolvormig deeltje, vindt hij bij de uitwerking van zijn differentiaalvergelijkingen een functie van de volgende vorm:

$$u = \frac{D E \zeta}{6 \pi \eta} f \left(\lambda, \frac{\delta \psi}{\delta r}, a, r \right) \dots \dots \dots (26)$$

Hierin is $\lambda = \frac{\mu - \mu'}{2\mu + \mu'}$ ($\mu =$ spec. gel. verm. vloeistof; $\mu' =$ spec. gel. verm. deeltje);

$a =$ straal van het deeltje;

$r =$ afstand van een bepaald punt tot het middelpunt van het deeltje;

$\psi =$ de potentiaal op een bepaald punt, als gevolg van het elektrische veld van de dubbellaag. Hierbij is nog niets speciaals aangenomen over de bouw van de dubbellaag (d.i. de afname van ψ met r).

Ter verdere uitwerking van bovenstaande formule, moeten enige restricties worden ingevoerd.

a. Wanneer $\mu = \mu'$ vereenvoudigt de formule zich tot:

$$u = \frac{D E \zeta}{6 \pi \eta} (= \text{formule van Debye-Hückel}) \dots \dots (25)$$

b. Wanneer de dikte van de dubbellaag klein is t.o.z. van de straal van het deeltje:

$$u = \frac{3\mu}{2\mu + \mu'} \frac{D E \zeta}{6 \pi \eta} \dots \dots \dots (27)$$

Dus indien μ' verwaarloosbaar tegen μ wordt:

$$u = \frac{D E \zeta}{6 \pi \eta} = (\text{formule van Helmholtz- von Smoluchowski}) (24)$$

Zoals in de volgende §§ nader uiteengezet zal worden, zullen, als gevolg van een polarisatie aan het grensvlak, de krachtlijnen toch steeds zo lopen, alsof het deeltje volmaakt ongeleidend was.

Is de dikte van de dubbellaag niet klein ten opzichte van de straal van het deeltje, dan zal het verband tussen ψ en r gegeven moeten zijn om hiermede formule 26 nader uit te werken.

Henry maakte gebruik van de vereenvoudigde dubbellaag-formule van Debye—Hückel:

$$\psi = \psi_a \left(\frac{a}{r} \right) e^{-\kappa(r-a)} \dots (28)$$

(geldig alleen als $\psi_a < 25$ mVolt)

ψ_a = potentiaal aan de oppervlakte van het deeltje.

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DkT} \left| \sum n_i z_i^2 \right|} \dots (28a)$$

(e = elementair lading

k = constante van Boltzman

n_i = aantal ionen i per eenheid van volume

z_i = valentie van deze ionen).

$\frac{1}{\kappa}$ heeft de dimensie van een lengte en is op te vatten als een maat voor de dikte van de dubbellaag.

Henry vindt aldus: $u = \frac{DE\zeta}{4\pi\eta} f(\kappa a) \dots (29)$

Het verloop van $f(\kappa a)$ met verschillende waarden van $\log \kappa a$ is te zien in onderstaande figuur (curve 1).

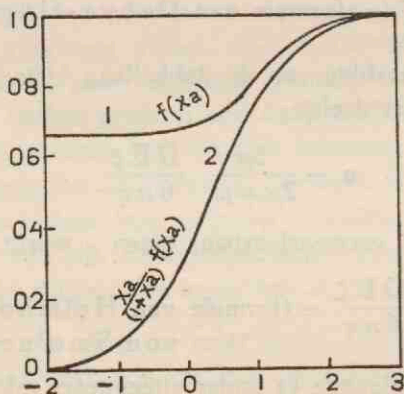


fig. 24.

Voor $\kappa a = 300$ is $f(\kappa a) = 1$ binnen 1 %.

De formule van Helmholtz—von Smoluchowski is dan volledig geldig.

Voor kleinere waarden van κa , zal $f(\kappa a)$ ook kleiner worden, totdat voor $\kappa a = 0,5$ deze functie de waarde $\frac{2}{3}$ verkrijgt. In dit

geval hebben wij dus weer te maken met de formule van Debye—Hückel.

Het is jammer, dat de deeltjes, waarvoor de kolloïdchemie zich interesseert, nu juist in het tussengebied komen te liggen, afhankelijk van hun grootte en van de electrolytconcentratie van de vloeistof. Voor de grovere suspensies b.v. met een deeltjesgrootte van de orde van 1—3 μ , zou $f(\kappa a) = 1$ zijn, terwijl b.v. voor een scherp gedialyseerd AgJ-sol, met niet te grote deeltjes $f(\kappa a) = \frac{2}{3}$ zou moeten zijn.

Schrijft men u als functie van de wandlading σ , zoals vele auteurs doen, in navolging van Abramson en Müller⁵⁷), dan komt form. 29 er als volgt uit te zien:

$$u = \frac{E \sigma}{\eta \kappa} \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} f(\kappa a) \dots \dots \dots (30)$$

In fig. 24 geeft curve 2 het verloop aan van $\frac{\kappa a}{1 + \kappa a} f(\kappa a)$ met $\log \kappa a$.

Wij hebben tegen deze schrijfwijze echter dit bezwaar, dat het verband tussen σ en ζ , zoals het door Abramson en Müller is afgeleid, slechts met zeer grote omzichtigheid mag worden toegepast, omdat bij de afleiding gebruik is gemaakt van de reeds eerder genoemde, zeer vereenvoudigde, dubbel-laag-formule van Debye en Hückel.

Invloed van de vorm van het deeltje.

Om te zien, in hoeverre de vorm van het deeltje van invloed is op de E.S., voert Henry dezelfde berekening, die hij op een bolvormig deeltje heeft toegepast, thans door voor een cilindrisch deeltje, waarbij hij veronderstelt, dat de as van de cylinder loodrecht staat op de krachtlijnen van het elektrische veld.

Hij vindt dan:

$$u = \frac{2 \mu}{\mu + \mu'} \frac{D E \zeta}{8 \pi \eta} \dots \dots \dots (31)$$

⁵⁷) H. A. Abramson en H. Müller, J. Phys. Chem. 35, 289 (1931). H. A. Abramson, „Electrokinetic Phenomena”, blz. 107.

Voor μ' verwaarloosbaar tegen μ krijgt deze formule de reeds door von Smoluchowski gegeven vorm:

$$u = \frac{DE\zeta}{4\pi\eta} \dots \dots \dots (24)$$

Wanneer $\mu = \mu'$, dan vindt men hetzelfde als reeds is afgeleid door Hückel voor een cilindrisch deeltje:

$$u = \frac{DE\zeta}{8\pi\eta} \dots \dots \dots (25)$$

Voor een cilindrisch deeltje, waarvan de as evenwijdig is met de richting der krachtlijnen, wordt de berekening eenvoudiger. Dit geval is identiek aan dat van de electro-endosmose aan een grensvlak evenwijdig aan de richting van het elektrische veld. Men vindt:

$$u = \frac{DE\zeta}{4\pi\eta} (= -v) \dots \dots \dots (24)$$

Voor een deeltje met geleidingsvermogen nul, mag men dus wel zeggen, dat de E.S. onafhankelijk zal zijn van de vorm.

We zien dus, dat Henry op verdienstelijke wijze een brug heeft weten te slaan tussen de formules van Helmholtz—von Smoluchowski aan de ene en die van Debye—Hückel aan de andere kant.

Wij willen thans nog even de vraag onder de ogen zien, in hoeverre de door Henry gebruikte veronderstellingen aan de werkelijkheid beantwoorden. Wat betreft de *stugheid* van het deeltje, hieraan zal alleen getwijfeld moeten worden, wanneer we te maken hebben met vloeibare deeltjes. Het is zelfs de vraag of de bij de electrophorese werkende krachten niet zó klein zijn, dat we ook een vloeibare druppel als „stug” mogen beschouwen. Overigens is het mogelijk, dat binnen in de druppel stromingen optreden, die de E.S. beïnvloeden⁵⁸⁾.

Of de *diëlectriciteitsconstante* en de *viscositeit* binnen in de dubbellaag dezelfde zullen zijn als daarbuiten, is een nog niet te beantwoorden vraag. Verwey⁵⁹⁾ merkt terecht op, dat

⁵⁸⁾ H. A. Abramson, „Electrokinetic Phenomena”, blz. 85.

⁵⁹⁾ E. J. W. Verwey, Chem. Reviews 16, 363 (1935).

de diëlectriciteitsconstante een grootheid is, die slechts gedefinieerd kan worden voor een volume-element, dat groot is in verhouding tot de afmetingen van een molecule.

Voor zo'n klein en inhomogeen element als de dubbellaag is, kunnen wij dus eigenlijk niet spreken van een „diëlectriciteitsconstante”, maar doen we beter om de elektrische polariseerbaarheid der moleculen in de beschouwingen op te nemen. Hoe dit echter gebeuren moet, is o.i. op het moment nog niet aan te geven.

Hetzelfde kan gezegd worden voor de viscositeit. Het is bovendien de vraag of de hydrodynamische wetten ook in de dubbellaag onveranderd geldig zijn, omdat hier, door het gericht zijn der waterdipolen en door de aanwezigheid van een sterk elektrisch krachtveld, een bijzondere toestand is geschapen.

Een grote moeilijkheid, waarmede door Henry welbewust nog geen rekening is gehouden, is de vervorming, die de ionen-atmosfeer noodzakelijkerwijze moet ondervinden door het aangelegde elektrische veld en door de beweging van het deeltje door de vloeistof (relaxatie). Zoals bekend, doen dezelfde verschijnselen zich voor bij de „electrophorese” van ionen. Men is daar echter reeds een stap verder gekomen. Men heeft precies de grootte van deze relaxatiekracht kunnen berekenen en aldus een verklaring kunnen geven voor de bij sterke electrolyten optredende z.g. dispersie- en spanningseffecten.

Uitgaande van de vergelijkingen van Debye heeft Paine⁶⁰⁾ de grootte van de relaxatiekracht uitgerekend voor kolloïde deeltjes. Het is echter de vraag, of hetgeen voor ionen is afgeleid, ook nog streng geldig is voor deeltjes van kolloïde afmetingen.

Wij willen niet nalaten hier ook de pogingen van Mooney⁶¹⁾ te vermelden, die alle moeilijkheden goed onder de ogen heeft gezien, maar tot differentiaalvergelijkingen is gekomen, die niet exact zijn op te lossen.

Bikerman⁶²⁾ heeft getracht het vraagstuk te benaderen vanuit het gezichtspunt van de oppervlaktegeleiding. Gesteld,

⁶⁰⁾ Paine, Proc. Cambr. Phil. Soc. 28, 83 (1931—'32).

⁶¹⁾ M. Mooney, J. Phys. Chem. 35, 331 (1931).

⁶²⁾ J. J. Bikerman, Z. physik. Chem. (A) 171, 209 (1934).

dat men een staafvormig deeltje heeft van cirkelvormige doorsnede, straal r , lengte L , met halfkogelvormige einden en met de lengteas geplaatst in de richting van het elektrische veld. Als gevolg van de oppervlaktegeleiding (χ) aan de wand van het deeltje, zal zich een hoeveelheid electriciteit verplaatsen van het ene einde naar het andere, wat weer een potentiaalverschil tussen de uiteinden van het deeltje teweeg zal brengen. Het uitwendig aangelegde elektrische veld zal nu gecorrigeerd moeten worden met dit potentiaalverschil. B i k e r m a n berekent, dat daardoor de snelheid van het deeltje uitgedrukt moet worden door de volgende formule:

$$u = \frac{D E \zeta}{4 \pi \eta} \left\{ \frac{\mu (L - r)}{\mu (L - r) + 2 \chi} \right\} \dots \dots \dots (32)$$

μ = geleidingsvermogen van de vloeistof;
 χ = de oppervlaktegeleiding, die weer een functie is van ζ .

Voor kleine waarden van ζ (in het door B i k e r m a n gegeven voorbeeld $\zeta < 50$ m.Volt), krijgt de vorm tussen de accolades de waarde 1, bij hogere waarden van ζ kan ze aanmerkelijk kleiner zijn dan 1 en worden de deeltjes dus sterker geremd.

B i k e r m a n meent hiermede te kunnen verklaren waarom de E.S. van een sol aanvankelijk stijgt bij toevoeging van een electrolyt, om vervolgens bij een hogere electrolyt-concentratie weer te dalen.

§ 3. Experimentele „toetsing” der electrophorese-formules.

De bedoeling van een electrophorese-formule is, om de ζ -potentiaal te kunnen berekenen uit een gemeten E.S. Voor een volledige toetsing van deze formule zouden wij echter ζ volgens een heel andere weg moeten bepalen en dat is juist de grote moeilijkheid. De electro-endosmose is een met de electrophorese te identiek verschijnsel om eigenlijk serieus daarmede vergeleken te kunnen worden. Bepaalt men ζ door electro-endosmose en door electrophorese, dan vindt men inderdaad ook dezelfde waarden. (Hierover zal aan het einde van deze paragraaf nog het een en ander worden vermeld). Een vergelijking van stro-

mingspotentialiaal en electrophorese geeft echter doorgaans totaal verschillende waarden voor ξ ⁶³).

Wij willen ons hier daarom uitsluitend bezig houden met de andere, in de electrophorese-formule voorkomende, termen.

1e. *Het aangelegde elektrische veld.* Dat de E.S. evenredig toeneemt met het aangelegde veld, is onbetwistbaar experimenteel aangetoond. (Zie ook de proeven beschreven op blz. 41).

2e. *De viscositeit (η).* Evenals de diëlectriciteitsconstante is het niet mogelijk de viscositeit willekeurig te veranderen, b.v. door toevoeging van bepaalde organische stoffen, zonder dat ook andere factoren mede worden beïnvloed.

Aangezien echter η zeer sterk met de temperatuur verandert, ξ en D daarentegen slechts weinig, is het wel te verwachten, dat een verandering van de E.S. met de temperatuur hoofdzakelijk het gevolg is van een verandering van η .

Experimenteel blijkt dan ook, dat: $\eta \times u = \text{constant}$. De eerste proeven hierover zijn gedaan door Burton ⁶⁴), die de E.S. van Ag-solen heeft gemeten bij 11° en bij 21° volgens de macromethode.

Wij hebben de proeven opnieuw verricht volgens de micro-methode met het AgJ-sol. Onderstaande tabel geeft de resultaten weer. De E.S. zijn uitgedrukt in $\mu/\text{sec.}/\text{Volt}/\text{cm}$, de viscositeiten in centipoisen.

TABEL 3.

Temp.	u	η	$u \times \eta$
19.8°	2.69	1.0046	2.70
24.8°	3.07	0.8941	2.74
34.2°	3.62	0.7368	2.67

Kort geleden zijn metingen verricht door Gilford ⁶⁵), waaruit blijkt, dat de bovenstaande betrekking: $\eta \times u = \text{constant}$, ook geldt voor de electro-endosmotische stroom langs de cuvetwanden, hetgeen ook zeer begrijpelijk is.

⁶³) N. Thon, Z. physik. Chem. (A), 147, 147 (1930) en H. B. Bull. J. Phys. Chem. 39, 577 (1935).

⁶⁴) Burton, Phil. Mag. (6) 11, 440 (1906).

⁶⁵) C. L. S. Gilford, Phil. Mag. 19, 853 (Mei 1935).

3e. Invloed van het geleidingsvermogen.

Volgens de door Henry gegeven formule (form. 27), moet zowel het geleidingsvermogen van het deeltje als dat van het milieu van invloed zijn op de E.S. De experimenten leren ons echter, dat dit niet het geval is. Het is immers bekend, dat alle metaalsolen ondanks het zeer grote geleidingsvermogen der deeltjes snelheden vertonen van dezelfde grootte-orde als die van niet-geleidende deeltjes. Verder zijn daar de proeven van Abramson en Michaelis⁶⁶⁾, die de E.S. hebben gemeten van deeltjes van zeer verschillend geleidingsvermogen (paraffine, benzylalcohol, kool, enz.), omgeven door een proteïne-huidje. In alle gevallen werd dezelfde E.S. gevonden.

Men zou bij de bovengenoemde gevallen kunnen tegenwerpen, dat er om het deeltje heen een niet-geleidende mantel, hetzij van proteïne, hetzij van metaaloxijde aanwezig moet zijn geweest. Dit kan evenwel niet gezegd worden van de kwikemulsies van Bull en Söllner⁶⁷⁾, die krachtens hun bereidingswijze (inwerking van ultrageluidsgolven op zuiver kwik en water) met vrij grote zekerheid deeltjes bevatten, waarvan het oppervlak uit zuiver metallisch kwik bestaat. En ook deze solen hebben volkomen normale E.S. (ca. + 3,0 μ /sec./Volt/cm.).

Dat het geleidingsvermogen van het deeltje geen rol speelt is ook wel te begrijpen. Het deeltje immers, is omgeven door een buitengewoon sterk electrisch krachtveld (potentiaalverval van ca. 1 Volt over een afstand van maximaal ca. 1 μ). Daarbij vergeleken is het van buiten aangelegde veld (enige Volts/cm.) slechts zeer gering en zal daarom geen invloed uitoefenen op het krachtlijnenverloop in het deeltje of in de onmiddellijke nabijheid van het deeltje. Alleen wat meer naar buiten kan het zijn werking doen gelden en hier is het, dat de electrophoretische krachten hun oorsprong hebben. Wij zijn het dan ook met Verwey⁶⁸⁾ eens, dat de correctieterm van Henry voor het geleidingsvermogen niet juist is. Hij meent, dat de fout hierin zit, dat Henry geen rekening heeft gehouden met de weerstand, die de grenslaag biedt bij stroomdoorgang lood-

⁶⁶⁾ H. A. Abramson en L. Michaelis, J. Gen. Physiol. 12, 587 (1929).

⁶⁷⁾ H. B. Bull en K. Söllner, Kolloid Z. 60, 263 (1932).

⁶⁸⁾ E. J. W. Verwey, dissertatie Utrecht 1934, pg. 68.

recht op het vlak van de grenslaag. Hoe het ook zij, de experimentele feiten worden het best weergegeven, wanneer men in formule 27 het geleidingsvermogen van het deeltje (μ') steeds gelijk aan nul stelt.

4e. Invloed van de grootte van het deeltje.

Quantitatieve proeven over het verband tussen deeltjesgrootte en E.S. zijn buitengewoon moeilijk, omdat men daarvoor een reeks solen nodig zou hebben waarbij de deeltjesgrootte de enige gevarieerde factor is, die bovendien nauwkeurig bekend moet zijn.

Qualitatief zijn proeven gedaan door *Mooney*⁶⁹⁾, met olie-druppels van 1—50 μ . De grotere druppels bleken in het zelfde milieu een grotere E.S. te hebben dan de kleinere; bij toevoeging van electrolyt (κ wordt groter) verdween dit verschil. De proeven waren te onnauwkeurig om kwantitatief ook maar een matige overeenstemming met de theorie te kunnen geven. Ook van *der Minne*⁷⁰⁾ maakte melding van een overeenkomstig verschil in snelheid tussen grote en kleine olie-druppels en wij hebben hetzelfde kunnen constateren bij aniline-druppels.

Verder is het ons opgevallen, dat bij de meting van AgJ-solen, die krachtens hun bereiding practisch in zuiver water gesuspenderd zijn, een zeer grote spreiding optreedt in de gemeten tijden. Deze spreiding wordt aanmerkelijk kleiner bij toevoeging van electrolyt tot een concentratie van 0,1 mol/L en hoger.

De beste kwantitatieve proeven waarover wij op het moment beschikken zijn die van *Kemp*⁷¹⁾. Solen werden gemaakt van SiO₂ en guttegom; door gefractioneerde centrifugatie werden fracties verkregen van verschillende gemiddelde deeltjesgrootte (0,2 tot 1,0 μ voor SiO₂ en 0,1 tot 0,5 μ voor guttegom). De E.S. werden gemeten in oplossingen van KCl van 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ en 10⁻⁵ mol/L. De resultaten bleken vrij goed in overeenstemming te zijn met de theorie (afwijking 5 % volgens de schrijver, uit zijn grafieken moet men echter tot een minder goede overeenstemming besluiten).

⁶⁹⁾ M. *Mooney*, J. Phys. Chem. **35**, 331 (1931).

⁷⁰⁾ J. L. van *der Minne*, dissertatie Utrecht 1928, blz. 20.

⁷¹⁾ I. *Kemp*, Trans. Faraday. Soc. **31**, 1347 (1935).

Kemp maakte gebruik van de formule van Henry geschreven in de vorm van form. 30, waartegen we vroeger enige bedenkingen hebben geopperd. Wanneer zijn experimenten inderdaad goed zijn, dan zouden zij dus toch pleiten voor deze formule.

Schijnbaar volmaakt in tegenspraak met deze proeven zijn die van Hardy, Svedberg en Tiselius, Michaelis, Freundlich en speciaal van Abramson⁷²), waarbij deeltjes van de meest uiteenlopende vorm en grootte onderzocht zijn, zoals druppeltjes van organische stoffen, kristalletjes, kwartsdeeltjes, klei, asbestnaaldjes, rode bloedlichaampjes (afzonderlijke deeltjes zowel als conglomeraten), enz. Al deze deeltjes blijken n.l. dezelfde E.S. te krijgen, wanneer ze gebracht worden in een proteïneoplossing van voldoende sterkte (ca. 0,05 %). Zoals bekend, hebben proteïnen de eigenschap om alles met een huidje te bedekken en om bij volledige omhulling aan de deeltjes een E.S. te verlenen volkomen gelijk aan dat van het proteïne zelf.

Het resultaat is niet verwonderlijk. Immers het proteïne, dat als een mantel der liefde alle verschillen doet verdwijnen, vergroot in de eerste plaats de straal van het deeltje aanmerkelijk (b.v. te constateren aan fijndisperse Au-solen, die na toevoeging van gelatine een groot deel van hun Brownse beweging inboeten) en in de tweede plaats zal de toegevoegde bufferoplossing (ca. $\frac{1}{50}$ N.) de dubbellaag sterk indrukken. Het product κa in de formule van Henry zal dus zeer groot zijn en dientengevolge is $f(\kappa a) = 1$. Wanneer de electrolyt-concentratie zeer gering is, kunnen natuurlijk nog wel kleine verschillen optreden, zoals Kemp⁷³) dat dan ook vindt bij zijn met gliadine bedekte kwartsdeeltjes.

Aangezien aan de electro-endosmose hetzelfde mechanisme

⁷²) Volledigheidshalve zouden wij hier ook moeten vermelden de proeven van Burton met submicroscopische Ag-solen en die van Mc. Taggart met gasbellen van 60—160 μ . Hierbij werden geen proteïnen gebruikt en toch geen verschillen gevonden bij verschillende deeltjesgrootte. Deze proeven zijn echter zeer aan kritiek onderhevig.

Voor een uitgebreide literatuuropgave verwijzen wij naar het reeds vaker geciteerde boek van Abramson.

⁷³) J. Kemp, en E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London, A. 147, 1 (1934).

ten grondslag ligt als aan de electrophorese van grote deeltjes, zullen we hier ook de proeven moeten bespreken, waarbij electro-osmose en electrophorese aan wanden van hetzelfde materiaal gemeten zijn. Men doet dit gewoonlijk zo, dat men een electrophoresecuvet maakt, waarvan de wanden van hetzelfde materiaal zijn vervaardigd als de te meten deeltjes. Door nu snelheden te meten op minstens twee verschillende hoogten in de cuvet, kan men zowel u als v bepalen. Van der Grinten⁷⁴⁾ mat aldus een suspensie van glaspoeder in een cuvet van hetzelfde glas. Uit zijn grafieken kan men afleiden $\frac{v}{u} = 1,5$. Aangezien een gebroken glasoppervlak echter niet gelijk is aan een gesmolten, kunnen wij aan deze proeven weinig waarde toekennen. Bovendien is zijn methodiek aan kritiek onderhevig.

Henry⁵⁵⁾ deed de proef met bolvormige was-deeltjes (grootte 2—6 μ in 0,001 N. zoutopl. $\eta_a = 100$ tot 300) in een cuvet bedekt met dezelfde was. Hij vond binnen de proeffouten $\frac{v}{u} = 1,00$.

Tot hetzelfde resultaat, zij het met minder goede overeenstemming, kwamen Sumner en Henry⁷⁵⁾ bij hun merkwaardige proef met een afbuigende glasdraad.

Verder zijn er talrijke onderzoeken⁷⁶⁾, waarbij gebruik is gemaakt van proteïne ter verkrijging van gelijke oppervlakken. Altijd vond men $\frac{v}{u} = 1,00$.

In tegenspraak hiermede zijn de proeven van White, Monaghan en Urban⁷⁷⁾, waarbij in tegenstelling met

⁷⁴⁾ C. P. van der Grinten, *J. chim. phys.* **23**, 209 (1926).

⁷⁵⁾ C. G. Sumner en D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London, A*, **133**, 130 (1931).

⁷⁶⁾ H. A. Abramson, *J. Gen. Physiol.* **13**, 1 (1932). A. Dummett en Ph. Bowden, *Proc. Roy. Soc. London A*, **142**, 382 (1933). H. B. Bull, *J. Phys. Chem.* **39**, 577 (1935).

⁷⁷⁾ H. L. White, B. Monaghan en F. Urban, *J. Phys. Chem.* **39**, 611 (1935). Later hebben de twee eerstgenoemde onderzoekers proeven verricht aan Pyrex-glas-oppervlakken, waarbij zij tot dezelfde resultaten kwamen als bij gelatine-oppervlakken werden verkregen; *ibid.* **39**, 935 (1935). Het ware gewenst, ook deze proeven over te doen.

vroegere onderzoekingen gebruik is gemaakt van gelatine zonder buffer of enig ander electrolyt. De waarde voor $\frac{v}{u}$ varieerde van 2,5 tot 3,0 en eerst bij toevoeging van electrolyt tot een concentratie van minstens 10^{-3} mol./L. wordt het quotient gelijk aan 1,00.

Verbaasd door deze tegenstrijdige proeven hebben wij een enkele meting over gedaan, niet alleen met de door bovengenoemde auteurs gebruikte gelatineconcentratie (0,01 %), maar ook met hogere. Wij zijn toen tot de conclusie gekomen, dat een concentratie van 0,01 % te klein is om de deeltjes volledig te omhullen. Eerst bij een concentratie van 0,05 % is dit het geval en dan vindt men ook bij afwezigheid van electrolyt voor $\frac{v}{u}$ een waarde, die niet veel van 1,00 afwijkt.

Resumerend komen we dus tot de conclusie, dat de meest waarschijnlijke electrophoreseformule is:

$$u = \frac{D E \zeta}{4 \pi \eta} f(\kappa a) \dots \dots \dots (29)$$

waarbij dan nog op een nog niet nader aan te geven wijze, rekening gehouden moet worden met de remming door relaxatiekrachten, terwijl ook de grootte van D nog een zeer discussieerbare factor is.

HOOFDSTUK III.

ONDERZOEKINGEN AAN HET AgJ-SOL.

§ 1. Tegenwoordige opvatting over de bouw van de dubbellaag om een AgJ-deeltje.

Het AgJ-sol is de laatste jaren een dankbaar onderwerp van onderzoek geweest in het van 't Hoff-laboratorium ⁷⁸⁾; speciaal het werk van Kruyt en van der Willigen en van Kruyt en Verwey, heeft ons inzicht in de bouw van de dubbellaag om het AgJ-micel zeer verdiept.

Voortbouwende op deze onderzoekingen, hebben we aan het AgJ-sol thans een electrophoretisch onderzoek verricht, waarvan de resultaten voor een groot deel geheel in overeenstemming zullen blijken te zijn met de tot nu toe verkregen inzichten.

Het sol ontstaat, zoals bekend is, door een AgNO₃-oplossing uit te gieten in een KJ-oplossing, die behalve de aequivalente hoeveelheid nog een kleine overmaat bevat.



Het AgJ ontstaat hierbij in de vorm van kubische en hexagonale kristalletjes, die alleen gepeptiseerd kunnen zijn, wanneer bij de bovenstaande omzetting één der componenten in kleine overmaat aanwezig is geweest. Was b.v. jodide in overmaat aanwezig, dan

⁷⁸⁾ H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. (A) **139**, 53 (1928).

E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, *ibid.* (A) **167**, 137, 149 en 312 (1933).

E. J. W. Verwey, dissertatie Utrecht 1934.

Verder is een samenvatting te vinden in:

H. R. Kruyt, Trans. Faraday. Soc. **31**, 28, (1935) en Bull. Soc. Chim. Belg. **43**, 559 (1934).

E. J. W. Verwey, Chem. Reviews **16**, 363, (1935).

zullen J-ionen geadsorbeerd worden aan het AgJ kristaloppervlak, veroorzaakt door de niet verzadigde roosterkrachten, die aan dit oppervlak werken. De micellen hebben dan een negatieve lading.

De geadsorbeerde J-ionen vormen wat men noemt, het binnenbelegsel van de elektrische dubbellaag en zijn te beschouwen als een voortzetting van het rooster.

Op dezelfde manier zullen, wanneer Ag-ionen in overmaat aanwezig zijn, deze ionen het binnenbelegsel van de dubbellaag vormen, waardoor de micellen dus een positieve lading krijgen.

De onderzoeken hebben geleerd, dat slechts zeer bepaalde ionen in staat zijn zo'n binnenbelegsel te vormen n.l. slechts die ionen, die het Ag of J-ion isomorf in het rooster kunnen vervangen, dus slechts Cl, Br, J, CN- en het CNS-ion. [Kruyt en van der Willigen⁷⁹), Kruyt en Cysouw⁸⁰)].

Theoretische beschouwingen doen zien, dat adsorptie van ionen aan een kristaloppervlak alleen dan plaats kan hebben, wanneer de electrostatische krachten in staat zijn de hydratatie-energie te overwinnen. Dit zal b.v. het geval zijn, wanneer het geadsorbeerde ion met één der roosterionen een onoplosbare verbinding vormt. (Regel van Paneth—Fajans). Toch mag men niet zeggen, dat alle op deze manier adsorbeerbare ionen in staat zijn een dubbellaag te vormen. De experimenten leren ons, dat dit alleen het geval is met die ionen, die één der roosterionen isomorf kunnen vervangen.

Energetische beschouwingen over de bij de adsorptie van een ion vrij komende arbeid⁸¹) leren ons, dat adsorptie voornamelijk zal plaats hebben op de hoeken en aan de ribben van het kristal en verder op die plaatsen, waar de structuur van het oppervlak onregelmatigheden vertoont (z.g. Lockerstellen).

In overeenstemming hiermede, wijzen de proeven van Verwey er inderdaad op, dat men zich de geadsorbeerde ladingen gelocaliseerd moet denken op de bovengenoemde actieve plaatsen

⁷⁹) H. R. Kruyt en P. C. van der Willigen, Z. physik. Chem. (A) 139, 53 (1928).

⁸⁰) H. A. Cysouw, dissertatie Utrecht 1934. H. R. Kruyt en H. A. Cysouw, Z. physik. Chem. (A) 172, 49, 56 (1935).

⁸¹) A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische Binding als Electrostatisch verschijnsel. Amsterdam 1930.

van het micel. Want dan alleen is in te zien, dat bij het verouderen (= rekristalliseren) van het AgJ, het aantal beschikbare actieve plaatsen afneemt, terwijl het boven verwachting zeer kleine aantal ladingsplekken per micel (300—500), ook hiermede in overeenstemming is.

Om ieder geadsorbeerd J-ion als centrum, zal zich een atmosfeer van tegengesteld geladen ionen vormen. Deze, de z.g. tegenionen, in ons geval dus K-ionen, vormen tezamen het diffuse gedeelte van de dubbellaag.

Wanneer men bedenkt, dat ook deze ionen-atmosfeer gelocaliseerd zal zijn tot enkele plekken op het micel, dan begrijpt men wel, hoe hopeloos het moet zijn, om op een dergelijk deeltje een wiskundige behandeling toe te passen, als nodig is voor het afleiden van een exacte electrophorese-vergelijking. Men zal daartoe tot nog meer verfijnde mathematische methoden zijn toevlucht moeten nemen als die tot nu toe zijn gebruikt. (Quantenmechanica?)

We zijn dan ook van mening, dat op het moment één enkele E.S. meting ons niet veel zegt over de grootte van lading of potentiaal van het micel. Het enige waar we wat aan hebben zijn series metingen, die ons iets vertellen over veranderingen, die er plaats hebben gehad in de dubbellaag, of wel metingen van omladingspunten, die iets zeggen over de capaciteit van de dubbellaag.

§ 2. Bepaling van het Hexol-getal van AgJ-solen.

De bepaling van de ladingsdichtheid, d.i. dus het aantal ladingsplekken per micel, kan op verschillende manieren gebeuren.

1e. Volgens een indirecte methode, door meting der tegenionen. Dit is door Verwey uitgevoerd aan scherp gedialyseerde en door electrodecantatie geconcentreerde AgJ-solen. De tegenionen in deze solen bestaan uit H-ionen en laten zich door conductometrische of potentiometrische titratie met zeer verdunde KOH-oplossing bepalen. De hoeveelheid J-ionen in het niet-diffuse gedeelte van de dubbellaag is hieraan aequivalent. Deze methode levert echter alleen goede resultaten met buitengewoon

sterk geconcentreerde solen en is daarom nog maar bij enkele uitgevoerd⁸²⁾).

2e. Volgens een directe methode, door de tegenionen uit te wisselen tegen hoogwaardige Hexol- of Thoriumionen, die zo sterk geadsorbeerd worden, dat practisch al deze ionen vlak tegen de wand van het deeltje aan komen te zitten. In de gedachtegang van Stern⁸³⁾ kan men dus zeggen, dat practisch alle Hexol- of Th-ionen zich in de adhererende laag bevinden. Bij het electrophoretisch nulpunt is de hoeveelheid van deze ionen aequivalent aan de peptiserende J-ionen. In plaats van het aantal ladingsplekken per micel gebruikt men liever, wanneer men het aantal deeltjes per cc. sol niet kent, het z.g. Hexol-getal, d.w.z. het aantal gr. aeq. Hexol, dat door één gram kolloid wordt geadsorbeerd.

Deze tweede methode is met zeer veel succes toegepast door Bungenberg de Jong⁸⁴⁾ en medewerkers bij de hydrophiele kolloïden en is volgens onze ervaring ook heel goed te gebruiken voor hydrophobe kolloïden. Het voordeel is, dat men er geen zeer geconcentreerde solen voor nodig heeft, ofschoon het voor de nauwkeurigheid der meting toch gewenst is, de concentratie niet al te laag te nemen. Het beste zal zijn in een zodanig gebied te werken, dat de afzonderlijke deeltjes nog juist zichtbaar zijn in de electrophoresecuvet. In tegenstelling met hydrophiele kolloïden zal men hierbij alleen mogen meten op die plaats in de cuvet, waar de electro-endosmotische vloeistofstroom nul is.

Natuurlijk zal het toegevoegde Hexol nooit voor 100 % geadsorbeerd worden. Er zal altijd een evenwichtsconcentratie voorhanden zijn, hoe gering ook. Om dit te ontgaan, worden van het te meten sol verschillende verdunningen gemaakt en voor iedere verdunning de voor ontlading benodigde hoeveelheid Hexol bepaald. Zet men deze hoeveelheden graphisch uit tegen de AgJ-conc., dan krijgt men een rechte lijn, waarvan de helling een maat is voor de werkelijk geadsorbeerde hoeveelheid Hexol.

⁸²⁾ Zie verder: Wo. Pauli en E. Valkó, *Electrochemie der Kolloïde*. Wien 1929.

⁸³⁾ O. Stern, *Z. Electrochem.* **30**, 508 (1924).

⁸⁴⁾ H. G. Bungenberg de Jong en P. van der Linde, *Biochem. Z.* **262**, 161, 390 (1933).

terwijl het snijpunt met de abscis de evenwichtsconcentratie aangeeft (fig. 25). Bij het maken van de bovengenoemde verdunningen zal men er voor moeten zorgen, dat aan het evenwicht der potentiaalbepalende ionen niets wordt veranderd. Men zal daarom alleen gebruik mogen maken van ultrafiltraat of van een daarmede gelijkstaande vloeistof.

Uitvoering der metingen. Van een voorraad scherp gedialyseerd en door electrodecantatie geconcentreerd sol, werd een gedeelte zodanig verdund (10 cc. op 250 cc.), dat in een electrophoresecuvet de micellen nog net afzonderlijk te zien waren. Deze verdunningen werden gemaakt met dubbelgedestilleerd water, met en zonder toevoeging van KJ en KNO_3 in verschillende hoeveelheden. Na de bereiding van deze oplossingen lieten wij ze minstens twee dagen staan, om de adsorptie-evenwichten de gelegenheid te geven zich in te stellen naar dit veranderde milieu. (Zie volgende paragraaf). Daarna werden van de 250 cc. sol ca. 150 cc. aan ultrafiltratie onderworpen met behulp van membraanfilters. Van het filtraat werd altijd de eerste 50 cc. weggeworpen.

Het bepalen van de ladingsnulpunten kon niet gedaan worden volgens de door Bungenberg de Jong aangegeven methode door interpolatie van een aantal metingen boven en onder het ladingsnulpunt, omdat het bij deze solen niet mogelijk bleek in het instabiele gebied ook maar enigszins behoorlijke E.S. metingen te verrichten. Het nulpunt werd daarom direct bepaald en wel onmiddellijk na het toevoegen van het Hexol, vóórdat nog de micellen de gelegenheid hadden gehad zich op storende wijze aaneen te leggen tot grote conglomeraten. De voor ontlading benodigde concentraties konden aldus nog tot op 0,01 μ aeq. reproduceerbaar worden verkregen.

Het Hexol-getal voor AgJ in „zuiver water” werd tweemaal bepaald, eenmaal vóór het meten van de andere oplossingen (A) en eenmaal daarna, na een tijdsverloop van ongeveer een maand, met een opnieuw gemaakte verdunning van het standaardsol (B). De J-ionenconc. van het ultrafiltraat van deze solen was 3×10^{-6} mol/L. [Colorimetrisch bepaald met PdCl_2 volgens Krauss⁸⁵].

⁸⁵) J. Krauss, J. Biol. Chem. 22, 151 (1915).

TABEL 4.

Hexol-getallen van Sol XI verd. 1 : 25, conc. 0.815 mgr/cc.
n cc. sol + ultrafiltraat tot 7 cc, vervolgens Hexoloplossing
1 m.mol./L tot nulpunt.

A ₁ . Sol (electrolytvrij)			B. Sol + 0,2 m.mol. KJ		
cc. Sol	μ aeq. Hexol voor:		cc. Sol	μ aeq. Hexol voor:	
	nulp.	max. vl.		nulp.	max. vl.
1	0,93	0,50	1	0,60	0,40
3	1,10	0,55—0,60	3	0,90	0,52
5	1,32	—	5	1,23	0,65
A ₂ . Sol (electrolytvrij)			C. Sol + 1,0 m.mol. KJ		
cc. Sol	μ aeq. Hexol voor:		cc. Sol	μ aeq. Hexol voor:	
	nulp.	max. vl.		nulp.	max. vl.
1	0,95	—	1	0,38	0,30
3	1,15	—	2	0,56	—
5	1,35	—	3	0,70	0,40—0,50
			4	0,90	—
			5	1,08	0,60—0,70
E. Sol + 0,4 m.mol. KNO ₃			D. Sol + 5,0 m.mol. KJ		
cc. Sol	μ aeq. Hexol voor:		cc. Sol	μ aeq. Hexol voor:	
	nulp.	max. vl.		nulp.	max. vl.
1	1,15	0,55—0,60	1	0,30	0,30—0,40
2	—	0,65	2	0,51	0,40
3	1,33	0,70	4	0,87	—
5	1,50	0,70—0,80	5	1,05	0,60
F. Sol + 1,0 m.mol. KNO ₃					
cc. Sol	μ aeq. Hexol voor:				
	nulp.	max. vl.			
1	1,20	0,60			
2	1,25	—			
3	1,36	0,65—0,70			
5	1,53	0,80—0,85			

	Hexol-getal (μ aeq. Hexol, aequiv. met 1 mgr. Ag)
A ₁ (C _J = 3 × 10 ⁻⁶)	119
A ₂ (" ")	122
E + 0,4 m.mol. KNO ₃ (C _J = 5 × 10 ⁻⁶)	109
F + 1,0 " " (C _J = 3 × 10 ⁻⁶)	106
B + 0,2 m.mol. KJ	193
C + 1,0 " "	212
D + 5,0 " "	230

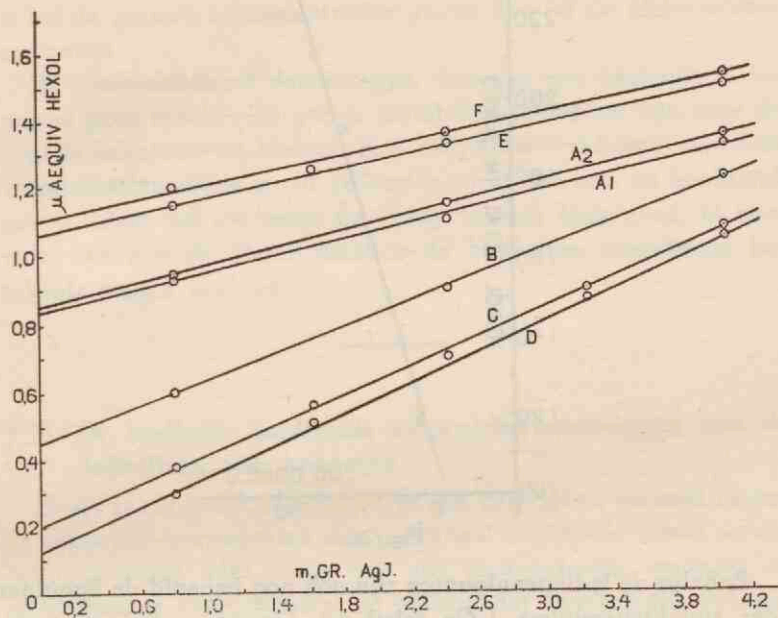


Fig. 25

Binnen de proeffout liggen de nulpunten dus vrij goed op rechte lijnen. Een verhoging van de J-ionen-conc. heeft tot gevolg, dat de helling der lijnen toeneemt, terwijl de aanvankelijk nogal hoge evenwichtsconcentraties afnemen. Bij toevoeging van KNO_3 blijven de lijnen evenwijdig, de evenwichtsconcentraties nemen echter nog meer toe.

Zet men de uit de helling der lijnen berekende Hexol-getallen uit tegen de log. van de J-ionen-conc., dan krijgt men punten, die ongeveer op één rechte lijn liggen. De proeffouten in de metingen maken zich bij de berekening der Hexol-getallen echter te sterk merkbaar, om hier een even goede overeenstemming met de theorie te verwachten als gevonden is bij de proeven van Verwey.

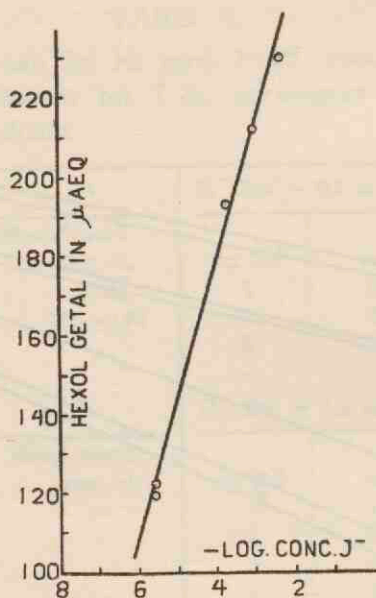


Fig. 26.

Behalve de ladingsnulpunten zijn ook nog bepaald de liggingen der stabiliteitsminima (Zie tabel 4). Daartoe werd een serie solen met verschillende Hexol-conc. in uitvlokglasjes gebracht en werd er nagegaan welke oplossing het *snelst* uitvlokte. Wanneer het stabiliteitsminimum ongeveer bekend was, werd een nieuwe serie ingezet, met kleinere variaties in de Hexol-conc. Bij de grotere solconcentraties waren deze minima vrij scherp en goed te bepalen, bij de kleinere concentraties daarentegen, waren ze soms zeer vlak. Bovendien had het gehele instabiliteitsgebied altijd een zeer onsymmetrisch verloop.

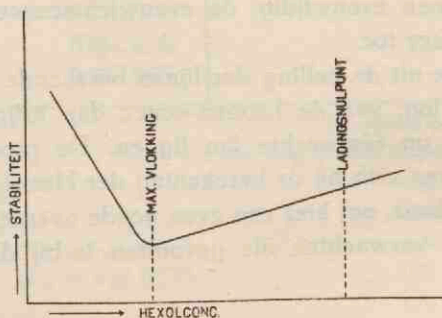


Fig. 27.

Asymmetrie van het ladingsnulpunt bij Hexol.

Het meest verwonderlijke is echter, dat de minima in het geheel niet samenvallen met de ladingsnulpunten. De anomalie is bij de grotere solconcentraties groter dan bij de kleinere concentraties.

Bij Thoriumnitraat daarentegen, was van een anomalie in het geheel geen sprake. De gehele instabiliteitsgebieden zijn voor dit zout bovendien veel kleiner. Een mogelijke verklaring van deze verschijnselen zullen we in de laatste paragraaf van dit hoofdstuk geven. Daar zal eveneens de vraag worden besproken, in hoeverre we aan de Hexol-getallen de hierboven toegekende betekenis mogen hechten.

§ 3. De snelheid, waarmede evenwichtsverstoringen van de dubbellaag zich herstellen.

Zoals reeds is uiteengezet, is er een principieel verschil tussen de adsorptie-evenwichten der potentiaal bepalende ionen en die der tegenionen. Het is dan ook niet verwonderlijk, wanneer uit onderstaande experimenten zal blijken, dat concentratieveranderingen van potentiaalbepalende ionen tot evenwichtsverschuivingen in de dubbellaag aanleiding geven, die zich slechts zeer langzaam instellen, terwijl concentratieveranderingen van niet-potentiaalbepalende ionen (neutrale ionen) uitsluitend de tegenionenatmosfeer beïnvloeden, welke veranderingen spontaan plaats hebben.

Ook als men, in navolging van Stern⁸³), aanneemt, dat een gedeelte der tegenionen zich vlak op de micelwand moet bevinden als gevolg van specifieke adsorptiekrachten, dan moet men toch steeds in het oog houden, dat ook deze ionen hun bewegelijk karakter nog volkomen hebben behouden. Dit laatste zal vooral duidelijk worden door onze proefreeks met Th-nitraat.

Proef I.

Standaardsol was een gedialyseerd en door electrodecantatie geconcentreerd sol (verder aangeduid als sol 12).

Van dit sol werd 0,02 cc. uitgegoten in 50 cc. dubbelged. water en in oplossingen van verschillende KJ-conc. De E.S. werden gemeten in de ronde cuvet bij 25,0° C. Tijdens de gehele

serie metingen werd aan het electrophoreseapparaat niets veranderd (ook de afstand van de electroden bleef dus steeds dezelfde), opdat eventuele systematische fouten bij alle metingen gelijk zouden zijn.

In de volgende tabellen is in de eerste kolom aangegeven de tijd in uren, verlopen tussen verdunning en meting. De conc. zijn uitgedrukt in molen per Liter, de E.S. in $\mu/\text{sec.}/\sqrt{\text{Volt/cm}}$.

TABEL 5.

Tijd.	Water	K J 10^{-4}	K J 10^{-3}
0— $\frac{1}{2}$	4.25	3.58	3.76
8			3.97
14—15	3.94	3.68	
22—23		4.03	4.02
24	3.92		
38		4.18	
50 $\frac{1}{2}$			4.02
66	3.92	4.20	

De E.S. werden dus eerst na 20—30 uur constant. Bij het uitgieten in water, kwamen de micellen in een milieu met kleinere J-ionenconc. dan in het geconcentreerde sol, waardoor de E.S. langzaam daalde.

Vervolgens werd op dezelfde manier 0,02 cc. sol uitgegoten in AgNO_3 opl. van verschillende conc. Hierbij deed zich een complicatie voor, doordat in te grote conc. het sol uitvlokte.

TABEL 6.

Tijd	$\text{AgNO}_3 10^{-7}$	$\text{AgNO}_3 10^{-6}$	$\text{AgNO}_3 10^{-5}$	$\text{AgNO}_3 10^{-4}$	$\text{AgNO}_3 10^{-3}$	$\text{AgNO}_3 10^{-2}$
0— $\frac{1}{2}$	2.23	1.66		zw. +	+ 1,52	+ 2.24
$1\frac{1}{2}$			0.73	0		
4— $5\frac{1}{2}$	1.46	0,95	0.80	uitvl.	+ 0,95	+ 2.04
18—19	1.50	0,94	0.84		uitvl.	uitvl.
28—29	1.53	0,97	uitvl.			
42 $\frac{1}{2}$ —43 $\frac{1}{2}$	1.53	0,98			positief	

Proef II.

Een gedeelte van sol 12 werd verdund (1 : 2500) en daarna enige dagen aan zich zelf overgelaten. Vervolgens werden hieraan verschillende hoeveelheden potentiaalbepalende electrolyten toegevoegd (0,05 cc. electrolytopl. + sol tot 50 cc.).

Onderstaande tabel geeft de E.S. gemeten bij 20° C. De electrolytconc. zijn de na verdunning verkregen concentraties.

TABEL 7.

Tijd	KJ 10 ⁻⁴	KBr 10 ⁻⁴	KBr 10 ⁻³	KCl 10 ⁻⁴	KCl 10 ⁻³	AgNO 10 ⁻⁶
0—1/2	3,00	3,47	3,67	3,00	3,52	2,94
18 1/2—20 1/2	3,05	3,33	3,66	3,27	3,70	2,05
29—30	3,11	3,28	3,74	3,23	3,65	2,13
42 1/2—44 1/2	3,08	3,28	3,74	3,22	3,65	2,11

De uitkomsten hiervan zijn overeenkomstig aan die van proef I.

Een geheel ander beeld vertonen de E.S.-variaties na toevoeging van *neutrale* electrolyten.

Proef III.

Aan de verdunningen gemaakt uit sol 12 overeenkomstig proef II, werden thans op dezelfde manier kleine hoeveelheden *neutrale* electrolyten toegevoegd. Het evenwicht der potentiaal-bepalende ionen bleef hierbij practisch gehandhaafd. Om dit te controleren werd een blanco proef gedaan, waarbij in plaats van electrolytopl. hetzelfde volume water werd toegevoegd. De E.S. bleef hierbij constant.

Onderstaande tabel geeft de E.S. gemeten bij 20° C.

TABEL 8.

1. Toevoeging van KNO₃

Tijd	KNO ₃ 10 ⁻³	KNO ₃ 10 ⁻²
0—1/2	4,09	4,67
4—4 1/2	3,99	4,68
29	4,03	4,66
44 1/2	4,02	4,68

2. Toevoeging van Ba(NO₃)₂

Tijd	Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻⁴	Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻³
0—1/2	1,60	1,65
8—9	1,58	1,68
51	1,55	1,70

3. Toevoeging van Al(NO₃)₃

Tijd	Al(NO ₃) ₃ 10 ⁻⁵
0—1/2	0,82
23	0,78
46	0,78

(Sol na een week nog stabiel)

4. Toevoeging van Th(NO₃)₄

Tijd	Th(NO ₃) ₄ 2 × 10 ⁻⁴
0—1/2	+ 3,46
18—19	+ 3,42
28	+ 3,50
42 1/2	+ 3,49

Binnen de proeffout (ca. 1 %) werden hier dus onmiddellijk na electrolyttoevoeging constante waarden gevonden.

De tegenionen-evenwichten, in deze gevallen eigenlijk verdringings of „Austausch“-evenwichten, stellen zich dus blijkbaar spontaan in. Een aanwijzing hiervoor had trouwens Verwey reeds gevonden bij zijn proeven over de adsorptie van Pb-ionen aan AgJ-solen.

Deze onmiddellijke instelling heeft ook plaats, wanneer het evenwicht van de andere kant bereikt wordt, dus wanneer men gaat van een hogere concentratie naar een lagere. Het bewijs hiervoor levert de volgende proef.

Proef IV.

Een door Th-nitrat positief omgeladen stabiel sol werd zodanig verdund met ultrafiltrat, dat het weer negatief (en ook stabiel) werd. (A.).

Een ander gedeelte van hetzelfde sol werd eerst verdund en daarna pas bedeed met dezelfde hoeveelheid Th-nitrat. (B). Het bleek dat langs beide wegen dezelfde eindtoestand onmiddellijk werd bereikt.

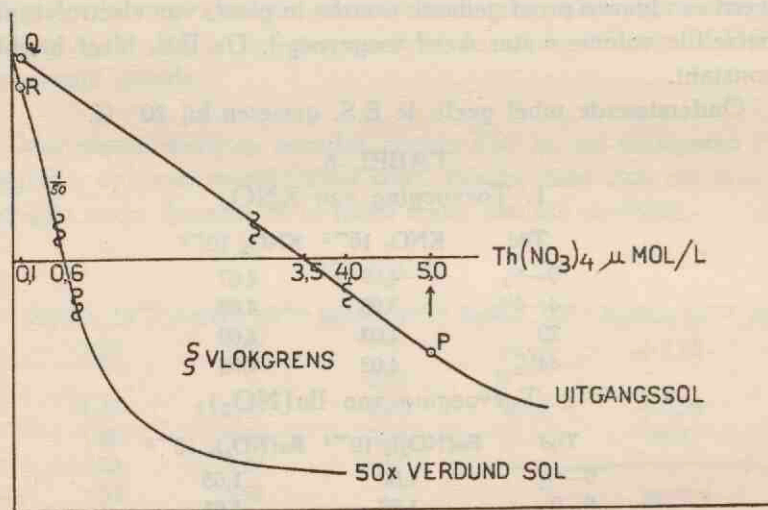


Fig. 28

Uitvoering der proef:

Het uitgangssol werd gemaakt door sol 12 te verdunnen (1 : 200) en daarna twee dagen te laten staan.

A. 10 cc. van dit sol werd met 0,25 cc. Th-nitratopl. (0,2 m.mol./L) gebracht in een goed gereinigde maatkolf van 500 cc.

Er ontstond aldus een positief stabiel sol. (Punt P in fig. 28). Na enige minuten werd „ultrafiltraat”⁸⁶) toegevoegd tot 500 cc. De Th-ionen conc. werd aldus $0,1 \mu \text{ mol./L}$. Het sol was nu negatief. (Punt Q). De E.S., direct na verdunning gemeten, bleek te zijn 2,85 (gebruikelijke eenheid).

B. 10 cc. Uitgangssol werd verdund met „ultrafiltraat” tot bijna 500 cc., daarna werd toegevoegd 0,25 cc. Th-nitratopl. Vervolgens nog enige cc. „ultrafiltraat” tot 500 cc. (Punt Q direct bereikt). De E.S., onmiddellijk gemeten, bleek te zijn: 2,90.

Een herhaling van deze proef gaf de volgende waarden voor de E.S. A: 2,93 en B: 2,98.

Wanneer men bedenkt, dat de E.S.-concentratie-curven in het beginstuk een zeer steil verloop hebben en dat dus zeer kleine variaties in de Th-ionenconc. reeds een groot effect hebben op de E.S., dan mag men deze resultaten als zeer bevredigend beschouwen. Zelfs de zeer geringe Th-hoeveelheid, die aan de wand van de maatkolf werd geadsorbeerd, bleek van invloed te zijn. Daarom moesten de beide maatkolven (van Pyrex-glas) vóór iedere nieuwe proef weer opnieuw met chroomzuur behandeld en daarna gestoomd worden. Van groot belang bleek ook een juiste keuze van de sol-concentratie te zijn. Werkt men met te geconcentreerde solen, dan is het ladingsnulpunt en dus ook het instabiliteitsgebied recht evenredig met de solconcentratie. Eerst bij zeer lage solconcentraties gaat deze evenredigheid niet meer op, omdat dan de evenwichtsconcentratie een woordje gaat meespreken. Dan alleen is het mogelijk om enkel door verdunning van een positief *stabiel* sol te komen tot een negatief *stabiel* sol.

Proef V.

Tot slot willen we nog een proef mededelen, waarbij de langzame instelling van het J-ionenevenwicht langs conductometrische weg is vervolgd.

Een scherp gedialyseerd en geëlectrodecanteerd sol werd met water verdund en daarna nogmaals aan electrodecantatie onderworpen. Het afgetapte concentraat werd met 20 delen water verdund en direct daarop werd van een monster het geleidings-

⁸⁶) Eigenlijk werd een daarmede gelijkwaardige opl. toegevoegd (J-ionen conc.: 1×10^{-6}). Dit om complicaties door veranderde J-ionen conc. te vermijden.

vermogen bepaald. Dit werd op verschillende tijdstippen herhaald. Solconc. was na verdunning 0,334 gew. %. De metingen werden gedaan bij 25° C.

TABEL 9.

Tijd in uren na verdunning.	Gem. gemeten weerstand in Ohms.	Gel. verm. in rec. Ohms.
0	40060 ± 20	3,585 × 10 ⁻⁶
2	39900 ..	3,599 ..
5	39190 ..	3,664 ..
25	39100 ..	3,673 ..
34	38985 ..	3,684 ..
48	38930 ..	3,688 ..
51	38950 ..	3,687 ..

Ook hier werd dus na 1—1½ dag een evenwichtstoestand bereikt.

§ 4. Verandering van de E.S. als gevolg van langzame coagulatie van het sol.

Tijdens onze experimenten beschreven in § 3, zijn we enige malen op gevallen gestuit, waarbij de E.S. voortdurend veranderde als gevolg van het niet meer stabiel zijn van het sol. Door de onderzoekingen van Kr u y t en de H a a n⁸⁷⁾ weten we reeds, dat negatieve solen bij langzame coagulatie een grotere E.S. krijgen. Bij de hieronder te beschrijven proeven vonden we hetzelfde. Echter deden zich hierbij nog enkele interessante bijzonderheden voor, die het vermelden waard zijn.

Proef I.

Bij onze proeven over de verandering der E.S. van geconcentreerde AgJ-solen bij uitgieten in een grote hoeveelheid water, kregen we op een keer oplossingen in handen, waarvan de E.S. na aanvankelijk te zijn gedaald niet constant bleef, maar weer langzaam steeg om daarna op zeer onregelmatige wijze opnieuw te dalen.

⁸⁷⁾ H. R. Kr u y t en E. F. de Haan, Kolloid Z. 51, 61 (1930).

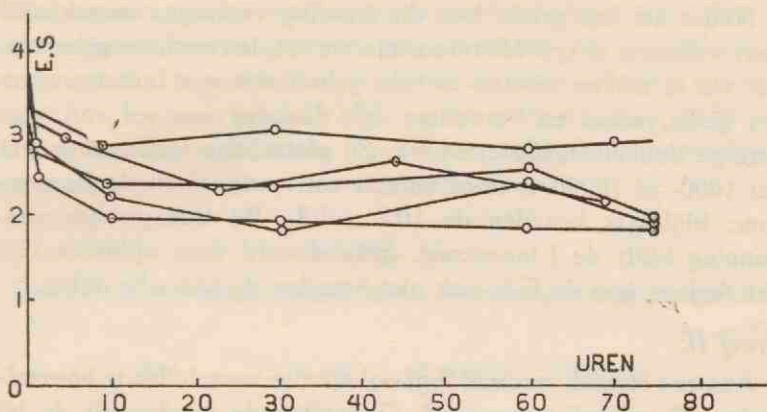


Fig. 29.

Tegelijkertijd werd hierbij na ongeveer een halve dag een voortdurende vergroving der deeltjes waargenomen, totdat ten slotte na kortere of langere tijd al het AgJ op de bodem van het flesje lag. Dat we hier te doen zouden hebben met een negatief AgJ-sol, dat enkel en alleen door verdunning onstabiel zou zijn geworden, leek ons zeer vreemd, omdat blijkens onderstaande figuur het AgJ-sol zelfs bij een J-ionenconc. van 10^{-8} nog een behoorlijke E.S. en een behoorlijke stabiliteit moet bezitten.

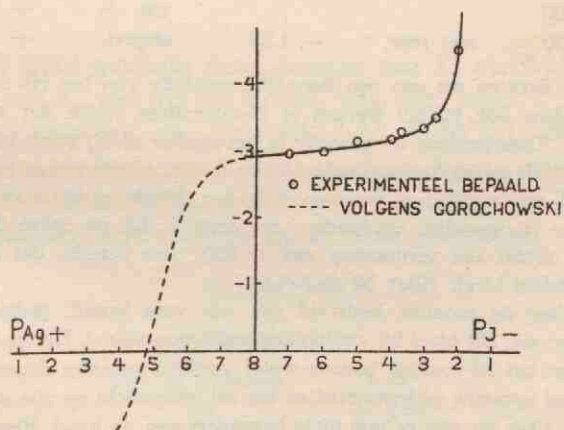


Fig. 30. ⁸⁸⁾

Eerst door toevoeging van Ag-ionen is het mogelijk de E.S. verder te verlagen en zelfs omlading te bewerkstelligen.

⁸⁸⁾ Verg. G. N. Goroehowski, J. Phys. Chem. 39, 465 (1935).

Nadat het ons gelukt was dit toevallig verkregen verschijnsel naar willekeur te reproducieren, zijn we tot de conclusie gekomen, dat we te maken moeten hebben gehad met een buitengewoon ver gedialyseerd en verouderd sol, dus met een sol van zeer geringe dubbellaagcapaciteit⁸⁹⁾. Bij plotselinge verdunning met het 1000- of 10000-voudige volume aan water daalt de J-ionenconc. blijkbaar beneden de 10^{-8} mol./L. Bij trapsgewijze verdunning blijft de J-ionenconc. gehandhaafd door oplossen van het AgJ en kan de E.S. ook niet beneden de kritische dalen.

Proef II.

Aan een stabiel, verdund AgJ-sol werden verschillende hoeveelheden Th-nitrat toegevoegd. Onderstaande tabel geeft de bij 20° C na verloop van verschillende tijden gemeten E.S. weer⁹⁰⁾. De conc. zijn opgegeven in μ aeq./L.

TABEL 10.

Tijd	0,4 μ aeq.	1,0 μ aeq.	2,0 μ aeq.	5,0 μ aeq.
0,0	— 1,38	— 0,51	+ 0,51	+ 1,65
0,25			+ 0,37	
0,40	— 1,64	— 0,92		
0,65			+ 0,37	
1,40	— 1,68	— 1,16		
5,00			zw. +	+ 1,53
18,30	niet repr.	— 1,26	uitgevl.	+ 1,24

⁸⁹⁾ Eerst dachten we aan een mogelijke oxydatie van het HJ door O₂ uit de lucht. Maar ook bij het werken in N₂-atmosfeer vlokte het sol bij verdunning uit. Toen hebben we gewerkt in het donker of bij zwak kunstlicht en inderdaad bleek hierbij het sol veel stabielere te zijn, ofschoon een toename van de E.S. toch nog niet geheel was te voorkomen. Merkwaardig was echter, dat wanneer we trapsgewijze verdunnen, dus eerst 1 : 10, na enige dagen weer 1 : 10 enz., totdat een verdunning van 1 : 1000 was bereikt, dat dan de sol volmaakt stabiel bleef. (Ook bij daglicht.)

Wij hebben de proeven herhaald met een vers bereid, gedialyseerd en gedecanteerd sol. Dit bleef bij verdunning volkomen stabiel. Het gedecanteerde sol werd met het 10-voudige volume water verdund en enige dagen weggezet. Daarna werd opnieuw gedecanteerd en het sol onderzocht op zijn stabiliteit bij verdunning. Ook nu was er nog niets bijzonders aan de hand. Eerst nadat de decantatie nog driemaal was herhaald, steeds met tussenpozen van enige dagen, werd een sol verkregen, dat bij plotselinge verdunning inderdaad uitvlokte.

⁹⁰⁾ Waar bij sommige opl. de E.S. sterk veranderde met de tijd, kon natuurlijk niet met dezelfde nauwkeurigheid gewerkt worden als bij de meting van stabielere solen. De solen gaven alle, de één in mindere, de andere in sterkere mate, een steeds verder gaande vergroving der deeltjes te zien.

De negatieve solen werden bij uitvlokking dus sterker negatief, hetgeen met de proeven van Kruyt en de Haan overeenstemt. De positief omgeladen solen echter, werden minder positief en zoals uit tabel 11 blijkt, is het zelfs mogelijk gebleken om met een uitgezochte conc. Th-nitraat werkende, een omlading van positief naar negatief te verkrijgen.

TABEL 11.

Zelfde sol als vorige proef, conc. werden gemaakt tussen 1,0 en 2,0 μ aeq./L.

Tijd	1,5 μ aeq.	1,8 μ aeq.	1,9 μ aeq.
0,0	negatief,	± 0	+ 0,47
0,30	verder		+ 0,33
0,40	niet	- 1,40	
2,15	gemeten.		- 0,74
2,25		- 1,65	
4,25		- 1,89	- 1,19
7,30		- 1,97	- 1,50

Het spiegelbeeldige geval krijgen we, wanneer we uitgaan van AgJ-solen, bereid met een overmaat AgNO₃, die dus positieve Ag-ionen als binnenbelegsel van hun dubbellaag bezitten.

Proef III.

Het sol werd gemaakt door mengen van 11 cc. AgNO₃-opl. van 10⁻² mol./L. met 10 cc. KJ-opl. van aeq. conc.

De peptisatorconc. was dus: 0,47 mol. AgNO₃/L. Na de bereiding lieten we het sol een nacht staan en daarna eerst werden verdunningen gemaakt van 1 : 10 en van 1 : 100. Alle bewerkingen geschieden in het donker of bij zwak kunstlicht.

TABEL 12.

Onverdund sol.

Tijd na bereiding.	E. S.
23	+ 3,10
27	+ 3,13
42	+ 3,38
51 $\frac{1}{2}$	+ 3,34

Sterke afzetting van AgJ aan de glaswand.

Het sol was naar het uiterlijk te oordelen vrij goed stabiel.

Uit de verandering der E.S.-waarden moet men opmaken, dat er toch een lichte uitvlokking heeft plaats gehad.

TABEL 13.

Verdunning: 1 : 10.		Verdunning 1 : 100.	
Tijd na verd.	E. S.	Tijd na verd.	E. S.
0—0,05	+ 2,03	0—0,05	+ 0,39
0,45	+ 2,14	0,20	+ 0,74
1,30	+ 2,26	1,05	+ 0,77
4,05	+ 2,30	2,00	+ 0,84
19,30	+ 2,26	4,30	+ 0,93
29,40	+ 2,33	20,00	+ 0,84
		29,20	+ 0,97
vlokke voor een deel uit.		vlokke na enige dagen uit.	

Een sol gepeptiseerd door positieve ionen wordt dus door langzame coagulatie sterker positief. Het is jammer, dat het niet mogelijk is deze solen door hoogwaardige negatieve ionen om te laden. We zouden dan de spiegelbeeld-proef volledig hebben doorgevoerd. Voor een mogelijke verklaring van deze verschijnselen verwijzen we naar de laatste paragraaf van dit hoofdstuk.

§ 5. Verandering der E.S. door toevoeging van electrolyten.

De verandering der E.S. door toevoeging van electrolyten is reeds vaak onderwerp van onderzoek geweest bij de meest uiteenlopende solen. De hieronder gegeven resultaten leveren dan ook niets nieuws op, maar zijn in dit geval misschien interessanter, omdat we in het AgJ-sol iets hebben, dat goed is gedefinieerd, dat uitvoerig is onderzocht en dat krachtens zijn bereidingswijze bijna geheel electrolytvrij is, terwijl we met zekerheid weten, dat hier de tegenionen bestaan uit H-ionen.

In de eerste plaats blijkt op frapante wijze het grote verschil in karakter tussen de E.S.-conc.-curven der potentiaalbepalende ionen en die der neutrale ionen, hetgeen duidelijk blijkt uit de lijn voor KBr in fig. 31. Een overeenkomstig verloop vertonen de lijnen voor KJ, KCl en KCNS, zoals uit onderstaande tabel is af te leiden. De metingen werden steeds twee dagen na electrolyt-toevoeging verricht.

TABEL 14.

Conc. in mol/L.	KJ ⁹¹⁾	KBr	KCl	KCNS
0 (uitgangssol)	2,99	3,26	3,26	3,20
10^{-6}	3,16	3,30	3,53	3,17
10^{-4}	3,22	3,42	3,73	3,46
10^{-3}	3,40	3,78	3,96	3,73
10^{-2}	4,51	4,83	4,73	4,87

De E.S.-conc.-curven voor neutrale ionen zijn uit fig. 31 af te lezen. Alle metingen werden verricht aan hetzelfde sol en wel onmiddellijk na electrolyttoevoeging (0,25 cc. electrolyt + sol tot 50 cc.).

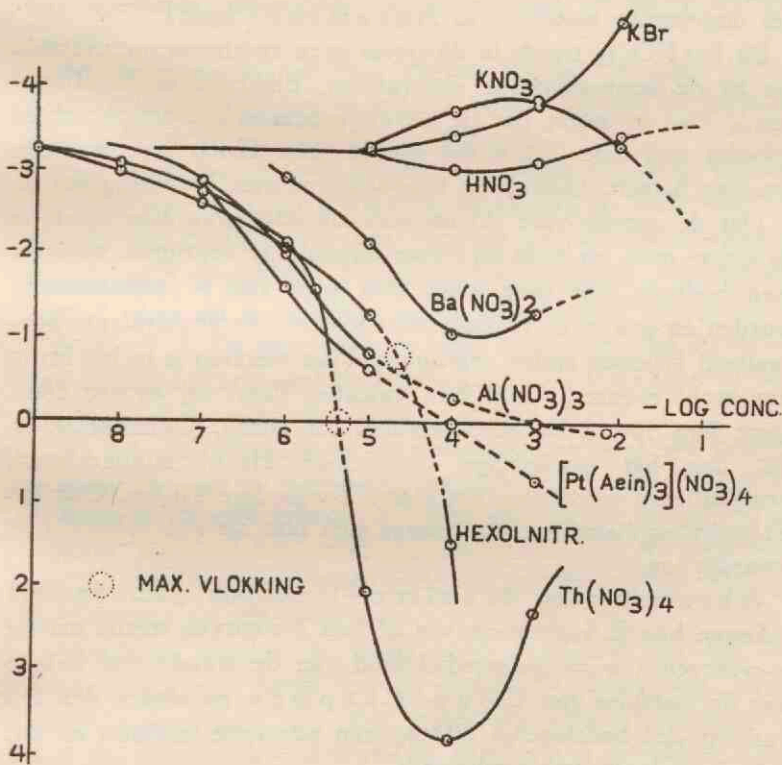


Fig. 31

⁹¹⁾ De bepalingen met KJ zijn verricht aan een ander preparaat, vandaar de verschillende beginwaarde.

Een quantitative verklaring van deze curven is moeilijk te geven, zolang nog niet het verband tussen E.S. en ζ op volkomen bevredigende wijze is vastgelegd.

Qualitatief is het verloop te begrijpen wanneer men aanneemt, dat ζ continu daalt bij electrolyttoevoegingen en dat alleen bij hoge ζ 's en dus kleine electrolytconcentraties de E.S. geremd zal worden, in de eerste plaats, doordat in de formule van Henry f (κa) < 1 en in de tweede plaats, doordat dan ook de relaxatiekrachten in werking treden (Bikerman). Het gevolg is, dat de E.S. in het begin klein zal zijn om vervolgens door een maximum te gaan en daarna te dalen.

Aldus wordt het verloop van de KNO_3 -curve duidelijk, welk verloop overigens karakteristiek is voor 1—1 electrolyten. (Zie het uitgebreide materiaal in Abramson's boek).

Bij $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ treedt in dit geval geen maximum op, evenmin als bij de hogewaardige electrolyten. Blijkbaar is de afname van ζ hier zo sterk, dat de bovengenoemde remmingskrachten spoedig niet meer tot uiting komen. Het H-ion ligt, wat zijn werking betreft, tussen een 1-waardig en een 2-waardig ion in.

Dat de curven voor Al en voor de hogewaardige ionen in de kleine conc. zo dicht bij elkaar liggen is te begrijpen, wanneer men bedenkt, dat deze ionen dan voor 100 % geadsorbeerd worden en dus in de tegenionenatmosfeer een aequivalente hoeveelheid H-ionen zullen vervangen. Hun werking is in het begin dus recht evenredig met hun valentie. Eerst bij hogere conc. komt hun specifieke adsorbeerbaarheid tot uiting. Opmerkelijk is, dat dan het 6-waardige complexion Hexol minder sterk geadsorbeerd wordt dan het kleine 4-waardige Th-ion. Ook het Pt-aethyleendiamine-ion gedraagt zich niet als een volmaakt 4-waardig ion.

Abramson en Mueller⁹²⁾ en ook Janssen⁹³⁾ rekenen hun E.S.-conc.-curven of hun ζ -c-curven steeds om tot σ -c-curven (σ = ladingsdichtheid van de wand) met behulp van de formules van Gouy—Chapman en vinden dan een verloop, dat bedriegelijk lijkt op een adsorptie-isotherm en dat ook als zodanig verklaard wordt.

Wij hebben tegen deze werkwijze dit bezwaar, dat de door

⁹²⁾ H. A. Abramson, „Electrokinetic Phenomena”, blz. 184.

⁹³⁾ L. W. Janssen, dissertatie Utrecht 1933, blz. 112.

bovengenoemde auteurs berekende waarden niet gelijk gesteld mogen worden met de ladingsdichtheid aan de wand, maar slechts met de lading van het niet-vastzittende gedeelte van de dubbellaag. Bovendien is een verandering van de wandlading door toevoeging van neutrale ionen in strijd met de experimenten.

§ 6. Algemene slotconclusie's.

Wij willen thans een mogelijke verklaring geven voor de in het voorgaande vermelde feiten en willen daartoe een nader uitgewerkt beeld schetsen van de elektrische dubbellaag, zonder ons voorlopig rekenschap te geven van de mathematische finesses.

Allereerst moeten wij dan constateren, dat het door Gouy gegeven beeld in zoverre onvolledig is, dat het ons de omlading door polyvalente ionen niet kan verklaren.

Ook de Schulze—Hardy-regel, zoals die uit de formules van Gouy en Chapman te berekenen is, stemt niet voldoende met de feiten overeen. Verwey berekende namelijk, dat de voor uitvlokking benodigde concentraties respectievelijk voor 1, 2, 3 en 4 waardige ionen zich moeten verhouden als 125 : 25 : 5 : 1. De experimenten leren ons echter, dat de invloed van de valentie nog veel sterker is. Zo vond Vester⁹⁴⁾ voor het AgJ-sol de verhouding 6500 : 125 : 3,2 : 1.

Nu zal waarschijnlijk de overeenstemming beter zijn geweest, wanneer men bij de berekening gebruik had kunnen maken van de formules voor de gekromde dubbellaag, die we helaas nog niet hebben. Toch zal het nodig zijn de formules zo te veranderen, dat de valentie van het tegengesteld geladen ion in nog veel sterker mate tot zijn recht komt.

Voorlopig worden de feiten beter verklaard met het door Stern gegeven beeld van de elektrische dubbellaag. Hierbij wordt aangenomen, dat door specifieke adsorptiekrachten een deel der tegenionen vlak tegen de wand aan is getrokken, terwijl de rest diffuus over de ruimte is verdeeld. Het eerste gedeelte is dus concreet, evenals de dubbellaag in de oude voorstelling

⁹⁴⁾ C. F. Vester, dissertatie Utrecht 1935.

Zie ook: Wo. Ostwald, Kolloid Z. 73, 301 (1935).

volgens Perrin, op het tweede gedeelte mogen de formules van Gouy toegepast worden. Natuurlijk zal er geen abrupte overgang zijn tussen de twee gedeelten, maar een geleidelijke. Ter vereenvoudiging zullen wij in het nu volgende deze scherpe scheiding echter wel aannemen.

De in § 3 beschreven proeven leren ons, dat de *gehele tegenionenatmosfeer* bewegelijk is in die zin, dat alle tegenionen dezelfde thermische bewegelijkheid hebben als de ionen buiten de dubbellaag, in tegenstelling met de ionen van het binnenbelegsel, die „gekristalliseerd” zijn.

Wat de bewegelijkheid betreft in electrokinetische zin, willen we met Stern aannemen, dat het concrete gedeelte aan de wand vast blijft zitten, terwijl het diffuse gedeelte verschuiven kan. De ζ potentiaal zetelt dus op de grens van deze twee gedeelten.

Wanneer we hier afzien van een potentiaalverval in de vaste phase, moeten we het potentiaal vlak aan de wand gelijk stellen aan de electrodepotentiaal ε .

Denken wij ons thans de totale lading der tegenionen geconcentreerd in het ladingszwaartepunt op een afstand λ van de wand, dan geldt voor de gehele dubbellaag de condensatorbetrekking:

$$\varepsilon = \frac{4\pi\lambda e}{D} \dots \dots \dots (33)$$

(e = lading van de wand)

Nu hebben de experimenten ons geleerd, dat de wandlading per eenheid van oppervlak σ en dus ook de totale wandlading e constant blijven bij toevoeging van neutrale electrolyten. (Blijkens de proeven van Verwey over uitwisselingsadsorptie en ook blijkens het niet veranderen der Hexol-getallen bij toevoeging van KNO_3).

Verder weten we, dat ook ε constant blijft, of althans slechts weinig daalt. Wij komen dus tot de belangrijke consequentie, dat ook λ constant moet blijven of slechts zeer weinig veranderen bij toevoeging van neutrale electrolyten.

Dit nu is alleen te begrijpen, wanneer men aanneemt, dat het grootste gedeelte van de dubbellaag concreet is en dat het diffuse gedeelte er slechts een klein deel van uitmaakt.

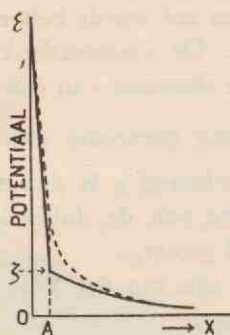


Fig. 32

Met deze voorstelling wordt ook begrijpelijk, waarom ϵ -potentialen altijd enige deci-Volts bedragen, terwijl ζ -potentialen van de grootte-orde zijn van enige centi-Volts en lager.

Het diffuse gedeelte van de dubbellaag bestaat uit een ionen-atmosfeer, waarop we de formules van G o u y mogen toepassen. Ter vereenvoudiging maken we hier echter gebruik van de formules van D e b y e—H ü c k e l, die strikt genomen slechts voor een zeer kleine potentialen geldig zijn, maar die het voordeel hebben, dat ze afgeleid zijn voor een bolvormige dubbellaag.

De potentiaal op een afstand x van de wand (in ons geval op een afstand x van de grens tussen concreet en diffuus gedeelte), wordt gegeven door:

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \dots \dots \dots (28)$$

in ons geval is:

$$\psi_0 = \zeta.$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{4 \pi N e^2}{1000 D k T}} \sqrt{\sum c_i z_i^2} \dots \dots \dots (28a)$$

$\frac{1}{\kappa}$ is in zekere zin een maat voor de dikte van de dubbellaag.

$$\text{Bij } 18^\circ \text{ C. is } \frac{1}{\kappa} = 4,33 \times 10^{-8} \times \frac{1}{\sqrt{\sum c_i z_i^2}}$$

De *stabiliteit* van een sol wordt beheerst door afstotende en aantrekkende krachten. De afstotende krachten zijn van elektrische aard, hebben de dimensie van een veldsterkte en zijn dus bij allereerste benadering evenredig aan $\frac{d\psi}{dx}$. Het verloop van deze krachten met de afstand x is dus eveneens een e -functie. In het concrete gedeelte van de dubbellaag is daarentegen de afstoting plotseling veel groter.

De attractiekrachten zijn van der Waalse krachten, aanwezig op alle plaatsen van het miceloppervlak ⁹⁵).

We weten verder, dat wanneer $\zeta = 0$, iedere botsing van twee deeltjes aanleiding geeft tot verkleving. Toch heeft in dit geval ϵ nog zijn oorspronkelijke waarde behouden en de afstotende krachten, die hiervan het gevolg zijn, zijn nog wel degelijk aanwezig, maar werken slechts over een afstand gelijk aan de dikte van het vastzittend gedeelte van de dubbellaag. Hun werking wordt echter te niet gedaan, doordat ze overlapt worden door de *attractiekrachten*, die in dit geval dus groter zijn en verder reiken dan de afstotende krachten.

Is het deeltje stabiel, dan moeten de *afstotende krachten* groter zijn en verder reiken dan de attractiekrachten en zelfs over de ongeladen plekken van het miceloppervlak heen hun invloed uitstrekken.

Wil een botsing effectief zijn, dan moet de kinetische energie in staat zijn om de „energieberg”, die gevormd wordt door het verschil tussen aantrekkende en afstotende krachten te overwinnen.

⁹⁵) De bindingsenergie, die hiermede correspondeert, voor het geval van twee atomen is evenredig met r^{-6} . L o n d o n, Z. physik. Chem. (B) **11**, 222 (1931), berekende, dat voor een molecule, geadsorbeerd aan een oneindig groot grensvlak, deze energie evenredig is met r^{-3} . Hoe het verloop met de afstand is voor het geval van twee kolloide deeltjes, is moeilijk te zeggen. Waarschijnlijk is, dat hier eveneens een sterke afname met de afstand aanwezig zal zijn (r^{-3} of r^{-4}). We geloven daarom, dat het door Freundlich gegeven beeld, waarbij een zeer langzame afname met de afstand verondersteld wordt, niet juist is. (Zie zijn monografie over Thixotropie, Parijs 1935, blz. 13.)

Het idee van de ver reikende attractiekrachten is in de literatuur reeds herhaalde malen naar voren gebracht. Zie: von Buzágh, Kolloid. Z. **51**, 105 (1930); **52**, 46 (1930); Kallmann en Willstätter, Naturwissenschaften **20**, 952 (1932); Nierstrasz, diss. Utrecht 1933, blz. 39.

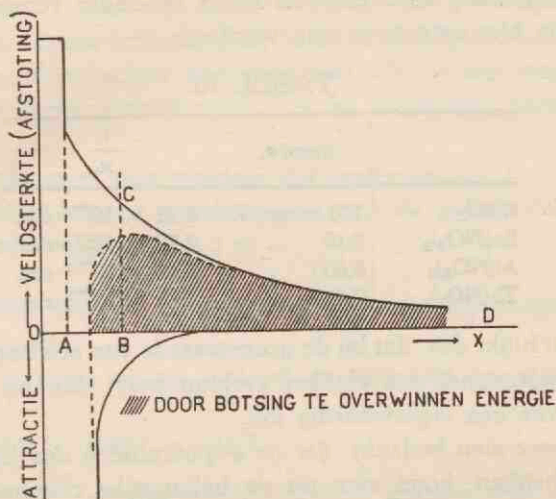


Fig. 33.

Voor het berekenen van de grootte van deze energieberg (X), zouden we precies moeten weten hoe het verloop van veldsterkte en van der Waalse kracht in de dubbellaag is. Voor onze kwalitatieve beschouwingen is het voldoende de inhoud van deze energieberg gelijk te stellen aan het oppervlak begrensd door de punten B, C en D.

Men mag dus schrijven:

$$X = \int_{x=OB}^{x=\infty} \frac{d\psi}{dx} dx \dots \dots \dots (34)$$

$$= \psi_{x=OB} \quad (\text{stel} = \xi)$$

De door de botsing te overwinnen energie, dus de stabiliteit van het sol, wordt bepaald door een potentiaal ξ op een afstand OB in de dubbellaag. Het enige waar we zeker van zijn is dat $OB > OA$.

Gaan we thans na, hoe het potentiaalverloop is op de momenten, dat de grenswaarde net bereikt wordt voor verschillende electrolyten. Daartoe zullen we voor de grenswaardeconcentraties, zoals die door Vester bij het AgJ-sol zijn gevonden, $\frac{1}{z}$ berekenen (zonder rekening te houden met de reeds van te voren

in de dubbellaag aanwezige H-ionen en onder voorbehoud, dat form. 28a hier toegepast mag worden).

TABEL 15.

	grensw.	$\frac{1}{\zeta}$
KNO_3	110 m.mol./L.	$9,22 \times 10^{-8}$ c.m.
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	2,10 ..	$2,72 \times 10^{-7}$ c.m.
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,055 ..	$9,72 \times 10^{-7}$ c.m.
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0,017 ..	$1,17 \times 15^{-6}$ c.m.

Hieruit blijkt dus, dat bij de grenswaarde van een hogerwaardig ion het potentiaal een vlakker verloop heeft dan bij de grenswaarde van een lagerwaardig ion.

Wanneer men bedenkt, dat de ξ -potentialen dezelfde waarde moeten hebben, komt men tot de belangrijke conclusie, dat bij de grenswaarden van ionen van verschillende valentie ζ een andere waarde heeft.

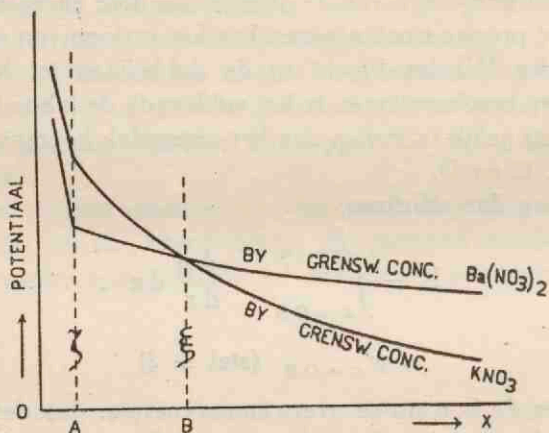


Fig. 34

Anders uitgedrukt, de kritische ζ 's voor 1—1 electrolyten liggen hoger dan die voor 2—1 electrolyten en deze weer hoger voor 3—1 en 4—1 electrolyten. (Bij deze laatste zijn de onderlinge verschillen kleiner.)

Het bovenstaande is dus in tegenspraak met de algemeen gehuldigde opvatting, dat er voor alle electrolyten één kritische potentiaal zou bestaan. Bij de bepaling van E.S.-conc.-curven hebben we echter aanwijzingen gevonden, dat dit niet het geval

is. Briggs⁹⁶⁾ vond ook reeds aan Au-, Se-, en As₂S₃-solen, dat KCl een hogere kritische E.S. had dan BaCl₂ en AlCl₃. Deze laatste verschilden echter onderling niet. Het is niet uitgesloten, dat zijn electrophoresemethodiek hem bij kleine E.S. parten heeft gespeeld.

Opgemerkt moet nog worden, dat bovenstaande beschouwingen ook geldig blijven, wanneer men zich de gehele dubbellaag diffuus denkt volgens G o u y.

Wij willen met de gegeven voorstelling nog enige andere feiten verklaren.

V e s t e r vond bij het AgJ-sol de volgende (eerste) grenswaarden:

voor Th⁺⁺⁺⁺ : 0,017 m.mol./L.

voor Hexol⁺⁺⁺ : 0,012 m.mol./L. ($= \frac{4}{6}$ grensw. voor Th⁺⁺⁺⁺).

Blijkbaar worden deze polyvalente ionen dus practisch voor 100 % geadsorbeerd, zodat voor uitvloking aequivalente concentraties nodig zijn. Uit fig. 31 in § 5 blijkt echter, dat bij de electrophorese van aequivalentie geen sprake is, ja, dat zelfs het Th-ion bij kleinere concentraties omlading bewerkstelligt dan het Hexol-ion.

En herinneren we thans ook aan wat in § 1 gevonden is over de anomalie tussen ladingsnulpunt en stabiliteitsminimum bij Hexol.

Deze feiten worden begrijpelijk, wanneer men bedenkt, dat het Hexol-ion een extraordinair groot ion is, dat zijn 6 ladingsplekken verdeeld draagt over zijn oppervlakte, zodat ook de ionen, die direct tegen het binnenbelegsel aan zitten, bij electrophorese niet geheel en al onbewegelijk zijn, maar voor een deel nog mede worden genomen met het diffuse deel van de dubbellaag. Wanneer men zich het geheel statistisch denkt, kan men ook zeggen, dat in dit geval de diameter van het ion groter is dan de dikte van het vastzittend gedeelte van de dubbellaag.

⁹⁶⁾ D. R. Briggs, J. Phys. Chem. **34**, 1326 (1930); met H. R. K r u y t, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **32**, 384 (1929).

L a g e m a n n, Kolloidchem. Beihefte **32**, 241 (1931), vond zelfs in de reeks van de eenwaardige alcalichloriden verschillende kritische E.S.

Een uitvoerig onderzoek over deze zaak wordt op het moment verricht door Drs. J. K o n i n g.

Voor uitvlokingsverschijnselen speelt de grootte van het ion geen rol.

Wanneer het AgJ een aequivalente hoeveelheid Hexol heeft geadsorbeerd, zal $\xi = 0$ zijn (max. vlokking). Echter is dan ζ nog niet nul. Dit zal eerst het geval zijn, wanneer nog een extra hoeveelheid Hexol is geadsorbeerd.

Het is dus eigenlijk onjuist om het langs elektrokinetische weg bepaalde Hexol-getal op te vatten als een maat voor de wandlading. Hoogstens is het daarmee evenredig. Evenmin is het reciproke Hexol-getal gelijk aan het kolloïdalequivalent. Dit is reeds door Bungenberg de Jong⁸⁷⁾ opgemerkt en kan door het bovenstaande ongedwongen worden verklaard.

Bij het Th-ion treedt geen anomalie op, omdat dit ion een normale afmeting heeft. Waarschijnlijk is het dan ook beter om Thorium-getallen te bepalen dan Hexol-getallen, ook al, omdat het Th-ion sterker wordt geadsorbeerd.

Tenslotte willen wij nog een mogelijke verklaring geven voor de in § 4 beschreven verschijnselen.

Zoals reeds door Kruyt en de Haan⁸⁷⁾ is uiteengezet, zullen bij langzame coagulatie de micellen zich met de ongeladen plekken aaneen hechten, terwijl zij hun geladen plekken naar buiten keren.

Het resultaat is een conglomeraat met meer ladingsplekken,

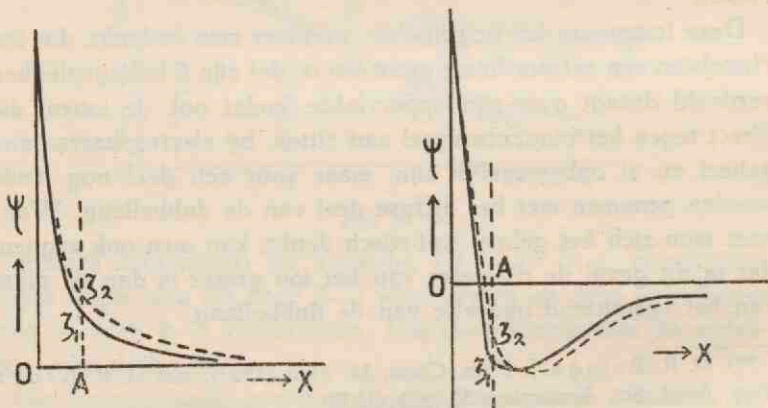


Fig. 35

⁸⁷⁾ H. G. Bungenberg de Jong en P. van der Linde, Biochem. Z. 262, 161 (1933).

die elkaar wederkerig zullen beïnvloeden in die zin, dat hun krachtvelden elkaar onderling versterken, waardoor de aequipotentialvlakken op grotere afstand van de wand komen te liggen.

Het potentiaalverloop in de dubbellaag zal gedurende de coagulatie veranderen, zoals in **nevenstaande** figuur is aangegeven.

Het gevolg is, dat negatieve solen zich sneller gaan bewegen, terwijl van negatief naar positief omgeladen solen een kleinere (positieve) E.S. krijgen.

Voor positieve solen geldt het omgekeerde.

SAMENVATTING.

Hoofdstuk I. Allereerst wordt een beschouwing gegeven over de verdeling van de vloeistofstromingen in een electrophorese-cuvet, die het gevolg zijn van electro-endosmose aan de wanden. De stroomverdelingsformule wordt afgeleid voor cuvetten van ronde en van rechthoekige doorsnede, waarbij de stroming opgevat wordt als een superpositie van een electro-endosmotische stroom, waarbij de gehele vloeistofkolom zich over een bepaalde afstand verschuift en een hydrostatische tegenstroom.

De principes, waarop de constructie van een goede cuvet berust, worden besproken. Speciale aandacht wordt besteed aan het snel zich instellen van de hydrostatische tegenstroom.

De afgeleide formules worden vervolgens experimenteel getoetst.

Een nieuwe electrophorese-cuvet wordt beschreven, een ronde U-buis, geplaatst in een waterimmersie. De verschillende fouten, die bij een meting te maken zijn, worden besproken en de wegen aangegeven om ze te vermijden.

Hoofdstuk II. De verschillende formules, die het verband aangeven tussen E.S. en grensvlakpotentiaal, worden besproken, evenals de experimentele toetsing, in het bijzonder in verband met de invloed van de temperatuur, geleidingsvermogen en deeltjesgrootte.

Hoofdstuk III. Na een uiteenzetting van de tegenwoordige opvatting over de bouw van de dubbellaag om een AgJ-deeltje, worden experimenten beschreven, waarbij Hexol-getallen zijn gemeten aan AgJ-solen. Door toevoeging van neutrale ionen wordt het Hexol-getal niet veranderd, door toevoeging van potentiaalbepalende ionen wel. (Recht evenredig met log J-ionen-

conc.). Een anomalie tussen stabiliteitsminimum en ladingsnulpunt is aanwezig bij Hexol, echter niet bij Thorium.

Vervolgens worden proeven beschreven betreffende de snelheid, waarmede evenwichtsverstoringen in de dubbellaag zich herstellen. Evenwichtsverstoringen, die zich alleen beperken tot de tegenionenatmosfeer, herstellen zich spontaan. Evenwichtsverstoringen, die zich ook uitstrekken tot het adsorptie-evenwicht der potentiaalbepalende ionen, herstellen zich eerst na 20—30 uur.

Bij langzame coagulatie blijken negatieve solen een grotere (negatieve) E.S. te verkrijgen, positieve solen een grotere (positieve) E.S. Solen, die oorspronkelijk negatief waren, maar met $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ positief zijn omgeladen, krijgen bij langzame coagulatie een *kleinere* (positieve) snelheid.

Tenslotte worden een aantal E.S.-conc.-curven gegeven, waarbij speciaal het verschil naar voren wordt gebracht tussen potentiaalbepalende en neutrale ionen.

Van de beschreven verschijnselen wordt een verklaring gegeven. De opvatting wordt verdedigd, dat de stabiliteit van een sol niet beheerst wordt door de ζ -potentiaal, maar door een dieper in de dubbellaag gelegen ξ -potentiaal.

REPORT OF THE BOARD OF TRUSTEES

For the year ending June 30, 1901. The Board of Trustees of the University of Chicago, in its annual report, has the honor to submit to you a statement of the work of the University during the year just closed. It is a statement of the progress of the University in its various departments, and of the financial condition of the University at the close of the year. It is a statement of the work of the University in its various departments, and of the financial condition of the University at the close of the year.

The University of Chicago has during the year just closed, made great progress in its various departments. The Faculty has increased in number, and the number of students has also increased. The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition.

The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments.

The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition.

The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments.

The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition.

The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments.

The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition.

The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments. The University has also made great progress in its financial condition. The Board of Trustees has during the year just closed, made great progress in its various departments.

k5561

INHOUD.

Inleiding	1
HOOFDSTUK I. De methodiek van de micro-electrophorese.	
§ 1. Theoretische beschouwingen betreffende de stroming in de cuvet	3
§ 2. Beschouwingen betreffende de constructie der verschillende cuvetten. Toetsing van de stroomverdelingsformule	14
§ 3. Beschrijving van de ronde cuvet. Bijzonderheden betreffende de methodiek	27
HOOFDSTUK II. Het verband tussen electrophoretische snelheid en grensvlakpotentiaal.	
§ 1. De elektrische dubbellaag	47
§ 2. De electrophorese-formules	48
§ 3. Experimentele „toetsing” van de electrophorese-formules	56
HOOFDSTUK III. Onderzoekingen aan het AgJ-sol.	
§ 1. Tegenwoordige opvatting over de bouw van de dubbellaag om een AgJ-deeltje	63
§ 2. Bepaling van het Hexol-getal van AgJ-solen	65
§ 3. De snelheid, waarmede evenwichtsverstoringen in de dubbellaag zich herstellen	71
§ 4. Verandering van de electrophoretische snelheid als gevolg van langzame coagulatie van het sol	76
§ 5. Verandering van de electrophoretische snelheid door toevoeging van electrolyten	80
§ 6. Algemene slotconclusies	83
Samenvatting	92

STELLINGEN.

I.

Het heeft geen zin om ζ -conc.-curven om te rekenen tot σ -conc.-curven. (σ is de ladingsdichtheid aan de wand.)

De uiterlijke gelijkenis van deze laatste curven met adsorptie-isothermen is misleidend.

Zie echter: H. A. ABRAMSON, „Electrokinetic Phenomena” blz. 184.
en L. W. JANSSEN, diss. Utrecht 1933 blz. 112.

II.

Bij experimenten, waarbij gebruik wordt gemaakt van proteïne geadsorbeerd aan een grensvlak, moet rekening gehouden worden met de mogelijkheid van denaturering van het proteïne.

Zie: A. DUMMET en Ph. BOWDEN, Proc. Roy. Soc. London (A) 142, 382 (1933).

III.

Bij het emulgeren van stoffen met behulp van ultrageluidsgolven is de aanwezigheid van gas van essentiële betekenis.

C. BONDY en K. SÖLLNER, Trans. Faraday Soc. 31, 835 (1935).

IV.

Het is niet geoorloofd om de intensiteit van het door hydrophobe solen verstrooide licht te gebruiken als maat voor de stabiliteit van dat sol.

Hoogstens kan men uit de toename van dit verstrooide licht met de tijd kwalitatief een indruk krijgen over de *uitvlokkings-snelheid*.

G. N. GOROCHOWSKI en J. R. PROTASS, Z. physik. Chem. (A) 174, 122 (1935).

H. SCHNELLER, Kolloid Z. 71, 180 (1935).

V.

Ook sterke electrolyten kunnen in *verdunde* oplossing voor een deel ongedissocieerd aanwezig zijn.

PLAKE, Z. physik. Chem. (A) 162, 257 (1932).
en 172, 113 (1935).

VI.

Voor het meten van het geleidingsvermogen van sterk verdunde electrolytoplossingen kan men soms met voordeel gebruik maken van gelijkstroom.

J. N. BRÖNSTED en R. F. NIELSEN, Trans. Faraday Soc. 31, 1478 (1935).

VII.

De conclusie van FRIEDMANN betreffende het verband tussen chemische constitutie en physiologische werkzaamheid bij de oestrogene stoffen is aan bedenkingen onderhevig.

E. FRIEDMANN, Nature 135, 622 (1935).

Zie ook: J. W. COOK en C. E. DODDS, *ibid.* 135, 793 (1935).

VIII.

Nu men op grond van Röntgenopnamen heeft moeten aannemen, dat delen van de structuur van de onderzochte stof in onophoudelijke beweging zijn (niet warmtebeweging), doet zich de vraag voor of de bedoelde bewegingen gehoorzamen aan de regels der tijd-ruimte-symmetrie.

Het is van belang deze zaak met Röntgenstralen te onderzoeken.

N. H. KOLKMEYER, Physik. Z. 22, 457 (1922).

IX.

Voor het bepalen van sporen goud in biologische objecten, kan men met voordeel gebruik maken van de methode van MEREJKOWSKI, mits in de werkwijze een kleine verandering wordt aangebracht.

B. K. MEREJKOWSKI, Bull. Soc. chim. biol. 15, 1336 (1933).

Rijksasyls voor Psychopathen
te Avereest.



19